

**Entwicklung und Optimierung von mikro-
und nanopartikulären Katalysatoren mit
Perowskitstruktur für den Einsatz in
Zink-Luft-Batterien**

Dissertation

**zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes**

von

**Diplom-Chemikerin
Vinoba Vijayaratnam**

**Saarbrücken
2017**

Tag des Kolloquiums:	30. November 2017
Dekan:	Prof. Dr. Guido Kickelbick
Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Hempelmann PD Dr. Ralf Kautenburger
Vorsitz:	Prof. Dr. Michael Springborg
Akademischer Beirat:	Dr. Christian Weyler

*Für meine Schwester Vithuba
und
meine Mutter Santhanaluxme*

Kurzzusammenfassung

Zur Stromproduktion werden zunehmend erneuerbare Energiequellen genutzt. Als Speichermöglichkeit für die diskontinuierlich anfallende elektrische Energie gehört unter den Batteriesystemen die Zink-Luft-Batterie zu den vielversprechendsten Kandidaten. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Entwicklung von Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Perowskit-Basis, die eine kostengünstige Alternative zu den etablierten Edelmetall-Katalysatoren darstellen. Geeignete Syntheserouten, Element- und Stöchiometrie-Variationen der Perowskit-Zusammensetzung sowie Kohlenstoffträgermaterialien werden bezüglich der Performance der damit hergestellten Elektroden untersucht und mit einem Silber-Referenzkatalysator verglichen. Dazu werden TEM-, XRD- und RDE-Messungen durchgeführt und analysiert. Für einen Praxistest beim Projektpartner wird zur Bemusterung ein Synthese-Upscaling realisiert. Zur Überprüfung der Bifunktionalität werden die besten Katalysatoren zusätzlich auf Aktivität für die Sauerstoffentwicklung hin untersucht. Es werden erfolgreich Perowskit-Katalysatoren mit ähnlich guter Sauerstoffreduktion wie die Referenz hergestellt und die Katalyse der Rückreaktion wird ebenfalls belegt. Schließlich wird die Bildung von metallischen Abscheidungen an den Stromableitern der Batterie mittels diverser elektronenmikroskopischer Methoden untersucht. Dabei wird elementares Zink eindeutig identifiziert und es wird ein Reaktionsmechanismus als Ursache für die stromlose Abscheidung vorgeschlagen.

Abstract

Renewable sources of energy are increasingly used to produce electricity. As an option for the storage of the discontinuous accruing electrical energy, the zinc-air battery is one of the most promising candidates among battery systems. In this work the focus is on the development of oxygen reduction catalysts with perovskite crystal structure, which present a cost-effective alternative to the established noble metal catalysts. Suitable synthesis routes, element and stoichiometry variations of the perovskite composition and different carbon carrier materials are investigated regarding the performance of the electrodes produced with this materials and the results are compared with a reference silver catalyst. Therefore TEM, XRD and RDE measurements are performed and analysed. For a realistic practice test at a project partner, a synthesis upscaling is realized for the sampling with sufficient amounts. To investigate the bifunctionality, the activity for the oxygen evolution is additionally examined with the best catalysts. Perovskite catalysts with similar oxygen reduction activity as the reference are successfully produced and the catalysis of the reverse reaction is also confirmed. Finally, the formation of metallic deposits on the battery current collectors is investigated by means of various electron microscopy methods. Elemental zinc is clearly identified and a reaction mechanism is proposed as the cause for the currentless deposition.

1. Einleitung	1
1.1 BMWi-Projekt „ZnPlus“	1
1.2 Zielsetzung	3
2. Theoretischer Teil	5
2.1 Zink-Luft-Batterie	5
2.1.1 Zink-Luft-Batterien in der Energiewirtschaft und im Elektromobilbereich	5
2.1.2 Klassifizierung von Zink-Luft-Batterien	7
2.1.3 Aufbau und Funktionsweise von Zink-Luft-Batterien.....	8
2.1.4 Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR)	13
2.1.5 Sauerstoffevolutionsreaktion (OER)	16
2.2 Perowskite.....	17
2.2.1 Kristallstruktur	17
2.2.2 Katalytische Eigenschaften	18
2.2.3 Mögliche Syntheserouten.....	19
2.3 Elektrochemische Messmethoden.....	22
2.3.1 Rotierende Scheibenelektrode (RDE)	22
2.3.2 Tafel-Plot	24
2.3.3 Koutecky-Levich-Plot	25
3. Experimenteller Teil	27
3.1 Materialien.....	27
3.2 Synthese der Perowskite.....	27
3.2.1 Tropfenpyrolyse	27
3.2.2 Inverse Mikroemulsion	27
3.2.3 Citrat-Route.....	28
3.2.4 Pechini-Route	29
3.2.5 Zusammenfassung der Perowskit-Substitutionen.....	29
3.3 Verzinkung	32
4. Charakterisierungsmethoden	33
4.1 Teststandmessungen	33
4.1.1 Testzelle	33
4.1.2 Chronopotentiometrische Messung.....	34
4.1.3 Galvanostatische Entladung.....	35

4.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)	35
4.3 Rotierende Scheibenelektrode (RDE)	35
4.3.1 RDE-Messung.....	35
4.3.2 Präparation der Scheibenelektroden.....	36
4.3.3 Präparation mit Kohlenstoff-Trägermaterialien.....	38
4.4 Elektronenmikroskopie	38
4.4.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	39
4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	39
4.4.3 Focused-Ion-Beam-Mikroskopie (FIB).....	39
4.4.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	40
5. Ergebnisse und Diskussion	41
5.1 Voruntersuchung der Testzelle	41
5.1.1 Chronopotentiometrische Messung.....	41
5.1.2 Galvanostatische Entladung.....	43
5.2 Auswerteverfahren zur Charakterisierung der Elektrokatalysatoren	46
5.2.1 Strukturelle Charakterisierung.....	46
5.2.1.1 Phasen-Analyse.....	46
5.2.1.2 Kristallitgrößenbestimmung.....	47
5.2.1.3 Rietveld-Analyse.....	48
5.2.2 Elektrochemische Charakterisierung.....	48
5.2.2.1 Tafel-Plot.....	49
5.2.2.2 Koutecky-Levich-Plot.....	50
5.3 Einfluss der Syntheseroute auf die Katalysatoraktivität	53
5.3.1 Tropfenpyrolyse.....	53
5.3.2 Mikroemulsion.....	55
5.3.3 Citrat-Route.....	57
5.3.4 Pechini-Verfahren.....	61
5.3.5 Kristallitgröße.....	64
5.3.6 RDE-Messung.....	64
5.3.7 Tafel-Plot.....	65
5.3.8 Zusammenfassung.....	66
5.4 Einfluss der Elementsubstitution auf die Katalysatoraktivität	67
5.4.1 Substitution der A-Position ($\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$).....	69
5.4.2 Substitution der B-Position ($\text{LaMn}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$).....	75
5.4.3 Substitution von A- und B-Position ($\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$).....	78

5.4.4	Zusammenfassung.....	87
5.5	Einfluss der Kohlenstoff-Trägermaterialien auf die Katalysatoraktivität	89
5.5.1	Kohlenstoff-Trägermaterialien	89
5.5.2	RDE-Messung.....	90
5.5.3	Tafel-Plot	93
5.5.4	Koutecky-Levich-Plot	95
5.5.5	Zusammenfassung.....	97
5.6	Großsynthese des Perowskit-Katalysators.....	98
5.6.1	Vorversuche.....	98
5.6.2	Optimierung	99
5.6.3	RDE-Analyse	105
5.6.4	TEM-Analyse	106
5.6.5	Zusammenfassung.....	107
5.7	Bifunktionalität der Perowskit-Katalysatoren	108
5.7.1	RDE-Messung.....	108
5.7.2	Tafel-Plot	109
5.7.3	Zusammenfassung.....	110
5.8	Stromlose Verzinkung von Edelmetall-Stromableitern	112
5.8.1	Probenherstellung.....	112
5.8.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	113
5.8.3	Focused-Ion-Beam-Mikroskopie (FIB).....	114
5.8.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	115
5.8.5	Möglicher Reaktionsmechanismus.....	118
5.8.6	Zusammenfassung.....	119
6.	Zusammenfassung und Ausblick	121
6.1	Zusammenfassung	121
6.2	Ausblick.....	125
7.	Literaturverzeichnis	127
8.	Anhang	136
8.1	Chemikalienliste.....	136
8.2	Veröffentlichungen	138

Abkürzungen

Å	Ångström	ORR	(<u>o</u> xygen <u>r</u> eduction <u>r</u> eaction) Sauerstoffreduktionsreaktion
A	Ampere	OER	(<u>o</u> xygen <u>e</u> volution <u>r</u> eaction) Sauerstoffentwicklungsreaktion
AEM	(anion exchange membrane) Anionenaustauschermembran	PEG	Polyethylenglykol
BSE	Bifunktionale Sauerstoffelektrode	PEM	Polyelektrolytmembran
°C	Celsius	pm	Pikometer
C	Coulomb	PTFE	Polytetrafluorethylen
cm	Zentimeter	PVC	Polyvinylchlorid
CMC	Carboxymethylcellulose	RDE	Rotating disk electrode
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid	REM	Rasterelektronenmikroskopie
DLS	Dynamische Lichtstreuung	RHE	reversible Wasserstoffelektrode
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure	rpm	(<u>r</u> otations <u>p</u> er <u>m</u> inute) Umdrehungen pro Minute
EG	Ethylenglykol	s	Sekunde
FIB	(<u>f</u> ocused <u>i</u> on <u>b</u> eam) Fokussierter Ionenstrahl, Ionenfeinstrahlanlage	SEE	Sauerstoffentwicklungselektrode
FKM	Fluorkautschuk	Std	Stunde
g	Gramm	SVE	Sauerstoffverzehrelektrode, Sauerstoffverzehrkatode
GDE	Gasdiffusionselektrode	SVK	Sauerstoffverzehrkatode, Sauerstoffverzehrelektrode
GDL	Gas diffusion layer	TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
GC	Glascarbon	TG-MS	Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektrometrie
i.V.z.	im Vergleich zu	THF	Tetrahydrofuran
iR	iR-Korrektur	torr	Torr
L	Liter	V	Volt
LSV	Linear sweep voltammetrie	W	Watt
MFC	Mass flow controller	wt%	(<u>w</u> eight <u>p</u> ercent) Gewichtsprozent
mg	Milligramm	XPS	(<u>X</u> -ray <u>p</u> hotoelectron <u>s</u> pectroscopy) Röntgenphotoelektronenspektroskopie
min	Minute	XRD	X-ray diffraction
mL	Milliliter	ZLB	Zink-Luft-Batterie
mol	Mol		
MPa	Megapascal		
mV	Millivolt		
n. n.	nicht nachweisbar		
NHE	Normalwasserstoffelektrode		
nm	Nanometer		
Ω	Ohm		

Symbole

A	Fläche
α	Durchtrittsfaktor
C_{O_2}	Sauerstoffkonzentration in der Lösung
D_{O_2}	Sauerstoffdiffusionskoeffizient
da_{rel}, db_{rel} und dc_{rel}	relative Abweichungen der jeweiligen Gitterparameter a, b und c
E	Elektrodenpotential
E_0	Gleichgewichtspotential
η	Durchtrittsüberspannung
F	Faraday-Konstante
FWHM (full width at half maximum)	Halbwertsbreite, volle Breite bei halbem Maximum
i	Stromdichte
i_0	Austauschstromdichte
i_{dl}	diffusionslimitierte Stromdichte
i_k	kinetisch limitierte Stromdichte
i_f	filmdiffusionslimitierte Stromdichte
K	Scherrer-Konstante
k	Reaktionskonstante
L	Nafion-Filmdicke
L_{XRD}	Säulenlänge
n_α	Anzahl der übertragenen Elektronen
ν	kinematische Viskosität des Elektrolyten
ω	Elektrodenrotationsrate
R	Gaskonstante
r	Ionenradius
t	Toleranzfaktor
θ	Streuwinkel
U	Spannung
x_c	Peakzentrum
y_0	y-Verschiebung

1. Einleitung

1.1 BMWi-Projekt „ZnPlus“

Das Verbund-Projekt mit dem Titel “Wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien zur industriellen Energiespeicherung (ZnPlus)” ist ein Förderprojekt (FKZ: 03ESP217) des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi). Nach der in Deutschland beschlossenen Energiewende werden neben dem Ausbau der Stromproduktion aus erneuerbaren Energiequellen geeignete und kosteneffiziente Speichermöglichkeiten für die diskontinuierlich anfallende elektrische Energie aus Solar-, Wind- und Wasserkraftanlagen benötigt. Dazu zählen auch Batterien, unter denen die Zink-Luft-Batterie (ZLB) bezüglich der Aspekte spezifische Energiedichte, Rohstoffverfügbarkeit, Produktionskosten, Gefahrenpotential und Umweltverträglichkeit viele Vorteile gegenüber anderen elektrochemischen Systemen bietet. Daher sollen im ZnPlus-Projekt Konzepte für stationäre, wiederaufladbare ZLBs zur elektrochemischen Speicherung von großen Energiemengen erforscht werden, wobei folgende Projektpartner am Verbund beteiligt sind:

- Bayer MaterialScience AG (BMS, Konsortialführer)
- Grillo-Werke AG (GRI)
- Hochschule Niederrhein - Institut für Modellbildung und Hochleistungsrechnen (HNR)
- TU Clausthal - Chemische Verfahrenstechnik (TUC)
- Universität Duisburg-Essen - Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik (UDE)
- Universität des Saarlandes - Institut für Physikalische Chemie (UdS)
- Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

Das Projekt ist in sechs Arbeitspakete aufgeteilt, die von verschiedenen Projektpartnern übernommen werden:

- AP1: Projektkoordination, Technologiebewertung und -transfer (BMS, GRI)
- AP2: Zinkelektroden (GRI, TUC)
 - AP2.1: Herstellung und Charakterisierung von Zinkanoden
 - AP2.2: Vermeidung von Dendritbildungen
 - AP2.3: Legierungen für Hochstromzinkanoden
- AP3: Sauerstoffelektroden (BMS, TUC, UDE, UdS)
 - AP3.1: Sauerstoffverzehrelektroden
 - AP3.2: Sauerstoffentwicklungselektroden
 - AP3.3: Bifunktionale Gaselektroden

- AP4: Zink-Slurry (GRI, UDE, UdS, ZBT)
 - AP4.1: Zink-Slurry-Formulierung, Charakterisierung und Optimierung
 - AP4.2: Entwicklung, Optimierung und Charakterisierung des Stromableiters
 - AP4.3: Zink-Slurry-Regeneration und -Recycling
- AP5: Zelloptimierung (BMS, UDE, UdS, ZBT)
 - AP5.1: Strömungssimulation und -messung von Zink-Slurry-Zellen
 - AP5.2: Konstruktion und Aufbau Zink-Slurry- und Zink-Platten-Zellen
 - AP5.3: Anwendungstechnische Prüfung der Zellen
 - AP5.4: Langzeit-Tests
 - AP5.5: Untersuchung der Stromdichteverteilung mit einer segmentierten Zelle
- AP6: Robust-Design-Optimierung und Modellvalidierung von stationären wiederaufladbaren Zink-Luft-Energiespeichern (HNR, TUC, UDE, ZBT)
 - AP6.1: Statistische Versuchsplanung und -auswertung
 - AP6.2: Physikalisch-chemische Modellierung
 - AP6.3: Reduktion numerischer Modelle zur Simulation der strömungsmechanischen und elektrochemischen Prozesse
 - AP6.4: Stochastische Modellvalidierung

Die Hauptaufgabe für die Universität des Saarlandes besteht in der Herstellung und Optimierung von effizienten und kostengünstigen Elektrokatalysatoren für den Entlade- sowie den Ladevorgang der ZLB (AP3).

In der vorliegenden Doktorarbeit soll dazu ein Screening zur Identifizierung von Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion an der Sauerstoffverzehrkatode (SVK) im Arbeitskreis der Physikalischen Chemie von Prof. Dr. Rolf Hempelmann am Transferzentrum Nano-Elektrochemie (seit 2017 fortgeführt als Transferzentrum Nachhaltige Elektrochemie, TSE) durchgeführt werden. BMS setzt für kommerzielle SVKs teure Silber-Partikel als Katalysator ein. Daher soll ein wirtschaftlich attraktiver Edelmetall-freier und chemisch beständiger Katalysator gefunden werden und in größerem Maßstab hergestellt werden, um diesen bei BMS unter realen Bedingungen zu testen und mit der Silber-Referenz zu vergleichen (AP3.1).

Da der Silber-Katalysator beim Laden der ZLB oxidiert wird und somit seine katalytische Aktivität verliert, ist auch eine Katalysator-Entwicklung für die Sauerstoffentwicklungselektrode (SEE) erforderlich, die im Rahmen der Doktorarbeit von Dipl.-Chem. Bernd Schley aus dem gleichen Arbeitskreis umgesetzt werden soll.

Schließlich können die beiden neuentwickelten Katalysatoren dann kombiniert werden in einer ZLB mit einem 3-Elektroden-System aus Zink-Slurry-Elektrode, SVE und separater SEE im Elektrolyt-Raum. Unter der Voraussetzung, dass eine Lösung für das Problem der Dendritbildung beim Aufladevorgang gefunden werden kann, könnten auch beide Katalysato-

ren in einer einzigen bifunktionalen Sauerstoffelektrode (BSE) in einer ZLB mit 2-Elektroden-System eingesetzt werden. Da in diesem Fall ein Katalysator mit Aktivität für Entladung und Ladung ideal wäre, soll schließlich noch die Bifunktionalität der hergestellten Katalysatoren untersucht werden (AP3.3).

Außerdem soll die unerwünschte Bildung von metallischen Abscheidungen an den Stromableitern untersucht (AP4.2) sowie die Eignung der im Arbeitskreis für die Brennstoffzellenforschung eingesetzten Testzelle für den Aufbau einer Zink-Slurry- und Zink-Platten-Zelle geprüft werden (AP5.2).

1.2 Zielsetzung

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Entwicklung von Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. ORR = oxygen reduction reaction) an der Sauerstoffverzehrelektrode beim Entladevorgang der Zink-Luft-Batterie. Perowskite haben sich als gute und preiswerte Alternative für Edelmetall-Katalysatoren, die konventionell für die ORR verwendet werden, herausgestellt.^[1] Dabei spielen die Elemente, die in das Perowskit-Gitter (ABX_3) eingebaut werden, eine wichtige Rolle. Perowskite der Zusammensetzung ABO_3 mit Lanthanoiden oder Erdalkalimetallen auf der A-Position und Übergangsmetallen auf der B-Position vereinen gute elektrokatalytische Eigenschaften mit einer breiten Substituierbarkeit der A- und/oder B-Kationen.^[2-4] Der $LaMnO_3$ -Perowskit ist in der Literatur gut beschrieben und kann auf verschiedenen Syntheserouten vergleichsweise einfach hergestellt werden.^[5] In der vorliegenden Arbeit wird dieser daher als Grundgerüst gewählt, um den Einfluss verschiedener Substitutionen des A- und B-Kations nach dem Schema $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$ auf die katalytische Aktivität für die ORR zu untersuchen. Dazu wird sowohl entweder das A- oder B-Kation als auch beide Kationen zugleich teilweise substituiert, wobei unter Beachtung des Perowskit-Toleranzfaktors Substitutionselemente mit jeweils ähnlichem Ionenradius aus gesucht werden. Neben den Einflüssen auf die Katalysatoraktivität wie Zusammensetzung, Kristallstruktur und Partikelgröße sowie verschiedene Herstellungsverfahren mit Perspektive für ein Upscaling werden außerdem auch die Beiträge von Kohlenstoffträgermaterialien zur Gesamtperformance der ORR-Elektrode untersucht. Da Perowskite auch eine katalytische Aktivität für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. OER = oxygen evolution reaction) an der Sauerstoffentwicklungselektrode beim Ladevorgang der Zink-Luft-Batterie aufweisen^[6], werden die besten hergestellten Katalysatoren abschließend auch auf diese Eigenschaft hin untersucht, um so mögliche bifunktionale Katalysatoren zu identifizieren.

Hauptziel dieser Arbeit ist also die Untersuchung der verschiedenen Einflussfaktoren auf die elektrokatalytische Aktivität, die in die folgenden Gruppen eingeteilt werden können:

- Einflüsse durch die Syntheseroute

- Einflüsse durch die Elementvariation
- Einflüsse durch die Trägermaterialien

In diesem Zusammenhang werden die Proben strukturell mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) sowie insbesondere elektrochemisch mittels rotierender Scheibenelektrode (RDE) charakterisiert.

Im ersten Schritt werden Perowskit-Katalysatoren durch verschiedene Syntheserouten hergestellt. Die Auswahl der geeigneten Route wird im Hinblick auf Phasenreinheit und eine mögliche Herstellung im Großmaßstab getroffen. Im folgenden Schritt werden die Perowskit-Kationen mit geeigneten Elementen substituiert, und die phasenrein erhaltenen Produkte werden elektrochemisch analysiert, um die ORR-Aktivität zu bestimmen und mit der Silber-Referenz von BMS zu vergleichen. Vom besten Katalysator wird dann eine Großsynthese durchgeführt, um bei BMS die Praxistauglichkeit zu überprüfen. Danach werden verschiedene Kohlenstoffträgermaterialien untersucht, und schließlich werden die besten Katalysatorsysteme zusätzlich noch durch Analyse der OER-Aktivität mittels RDE auf Bifunktionalität hin überprüft.

Da von verschiedenen Projektpartnern von einer unerwünschten metallischen Abscheidung an den Stromableitern berichtet wird, die auch bei den eigenen Voruntersuchungen bezüglich der Eignung einer im Arbeitskreis etablierten Testzelle als Zink-Luft-Batterie zu beobachten ist, wird diese Abscheidung abschließend mittels elektronenmikroskopischer Methoden eingehend untersucht.

2. Theoretischer Teil

Nach einer kurzen Einführung bezüglich der wirtschaftlichen Nutzung von Zink-Luft-Batterien werden die Besonderheiten und der Aufbau der Batterie beschrieben. Anschließend werden die Eigenschaften der Perowskit-Katalysatoren und die verschiedenen Syntheserouten zu deren Herstellung dargestellt. Schließlich werden die Grundlagen der elektrochemischen Messmethode erläutert, die für die Bestimmung der katalytischen Aktivität angewendet wird.

2.1 Zink-Luft-Batterie

2.1.1 Zink-Luft-Batterien in der Energiewirtschaft und im Elektromobilbereich

Aufgrund des unvermeidlichen Übergangs von einer auf fossilen Rohstoffen basierten Energiewirtschaft zu ökonomisch und ökologisch nachhaltigeren regenerativen Energiequellen ist eine kosteneffektive Technologie erforderlich, um die Probleme der diskontinuierlichen Energieerzeugung bei Solar-, Wind- und Wasserkraftanlagen durch geeignete Möglichkeiten der Energiespeicherung zu lösen. Neben Pumpspeicherkraftwerken, Druckluftspeichern, Schwungrädern oder stofflichen Speichern eignen sich elektrochemische Systeme wie Batterien besonders für flexible und skalierbare Energiespeicher im industriellen Maßstab.^[1, 7-16] Darunter ist die Zink-Luft-Batterie einer der vielversprechendsten Kandidaten aufgrund hoher spezifischer Energiedichte (sowohl volumen- als auch massenbezogenen, da der benötigte Sauerstoff aus der Umgebungsluft entnommen wird) bei geringen Materialkosten, guter Rohstoffverfügbarkeit und Recyclebarkeit sowie sicherheitstechnischer und toxikologischer Unbedenklichkeit im Vergleich zu herkömmlichen Batterien, Natrium-Schwefel-Batterien, Redox-Flow-Batterien, anderen Metall-Luft-Batterien oder gar Lithium-Ionen-Batterien.^[17] Die ZLB kann zwischen konventionellen Batterien und Brennstoffzellen eingeordnet werden, da diese aus einer Zinkanode und einer luftatmenden Sauerstoffkathode besteht, die durch einen geeigneten Elektrolyt wie Kaliumhydroxid-Lösung gekoppelt sind.^[7] Die ZLB ist zwar schon seit Ende des 19. Jahrhundert bekannt,^[18] mit einer theoretischen Energiedichte von $1086 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ einschließlich Sauerstoff (ca. 5-fach höher als bei Lithium-Ionen-Batterien) und Herstellungskosten von $< 10 \text{ \$}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (etwa zwei Größenordnungen niedriger als bei Lithium-Ionen-Batterien) ist diese aber weiterhin ein interessantes Forschungsobjekt für zukünftige Energiespeicheranwendungen.^[19] Zudem diskutieren viele Regierungen aufgrund der steigenden Umweltprobleme die Möglichkeit, ab 2030 Neuzulassungen von Benzinmotoren zu verbieten und nur noch Neuanmeldungen von Elektrofahrzeugen zuzulassen.^[20] Angesichts dieses starken globalen Anreizes zur Entwicklung der Elektromobilität ist in den letzten Jahren die Nachfrage nach entsprechenden Batterien mit der Möglichkeit zur Massenproduk-

tion stark gestiegen.^[21] In Tabelle 2-1 sind die praktisch umsetzbaren Energiedichten der verschiedenen Batterie-Systeme angegeben.

Tabelle 2-1: Überblick über die realen Energiedichten der verschiedenen Batterien.^[22-24]

Batterie-System	Energiedichte / Wh·kg ⁻¹
Blei-Säure und Ni-Cd	25-55
Ni-MH	50-70
Li-Ionen	150-210
Zn-Luft	300-350
Li-S	250-350
Li-Luft	1700

Aufgrund der höheren Energiedichte gegenüber Nickel-Metallhydrid-Batterien gelten zunächst Lithium-Ionen-Batterien als interessante Kandidaten. Jedoch ist die maximale praktisch erreichbare Energiedichte der gegenwärtigen Lithium-Ionen-Batterien niedrig, da diese durch die Lithium-Einlagerung in der Interkalationselektrode begrenzt wird, und die Batterie so für den Einsatz in Elektrofahrzeugen nicht zufriedenstellend ist.^[25] Daher haben Metall-Luft-Batterien viel Aufmerksamkeit als mögliche Alternative zur Lithium-Ionen-Technologie gewonnen, die sie in naher Zukunft ersetzen könnten (Abbildung 2-1).

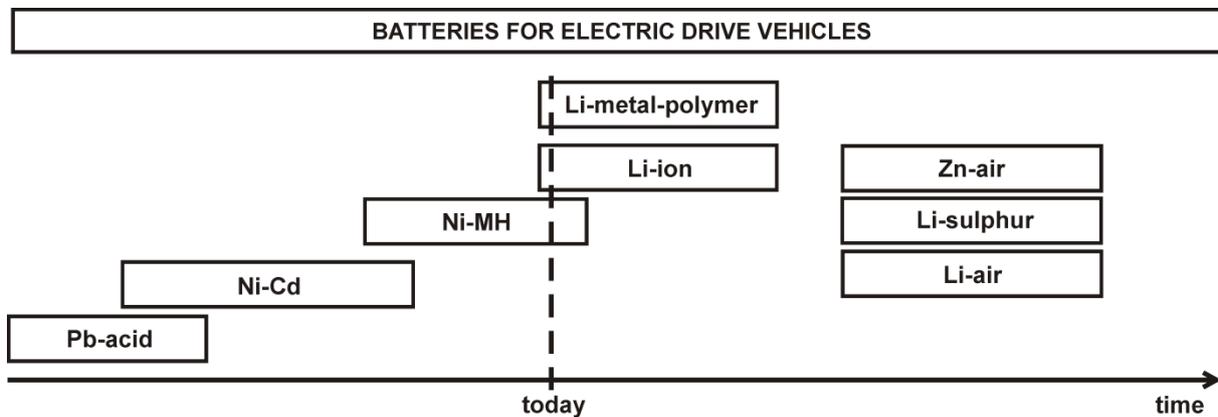


Abbildung 2-1: Voraussichtliche Entwicklung der Batterietechnologie im Bereich der Elektromobilität.^[26]

Bei Lithium-Luft-Batterien ist die Energiedichte besonders groß wegen der geringen molaren Masse gegenüber Zink. Bei den Punkten Kosten und technischer Umsetzung liegt dagegen die Zink-Luft-Batterie wesentlich besser. Lithium ist teurer als Zink und benötigt ebenfalls teure nicht-wässrige Elektrolyte wohingegen bei Zink wässrige Elektrolyte verwendet werden können.^[17] Die technische Umsetzung der Batterie ist bei Lithium wesentlich aufwendiger, da es sehr feuchtigkeits-empfindlich ist und daher unter absolut trockener Atmosphäre

verarbeitet werden muss. Zink ist stabil gegenüber Luftfeuchtigkeit und kann an der Umgebungsluft eingebaut werden. Zink ist im Vergleich zu Lithium also wesentlich sicherer und es sind weltweit hohe Reserven verfügbar wie z.B. in China, Australien, Kanada oder den USA. Daher wird die Zink-Luft-Batterie gegenüber der Lithium-Luft-Batterie bevorzugt.^[17, 27] Bei der technischen Umsetzung des Akkus gibt es bei Zink im Gegensatz zu Lithium jedoch noch Forschungsbedarf. Trotz der frühen Entwicklung schon im vorletzten Jahrhundert und des hohen Potentials sind einige technische Probleme nämlich noch nicht gelöst, wie die langsame Bildung von Kaliumcarbonat, das die Poren der Gaselektrode verstopfen kann, die Entwicklung von Wasserstoff durch allmähliche Zinkkorrosion, die Ineffizienz der verfügbaren kostengünstigen Katalysatoren für die Sauerstoffelektrode, die ungleichförmige Zinkauflösung während der Entladung, das Wachstum von Zinkdendriten während des Aufladens und das Fehlen von zufriedenstellenden bifunktionalen Sauerstoffkatalysatoren.^[28-33]

2.1.2 Klassifizierung von Zink-Luft-Batterien

Die Unterteilung der Zink-Luft-Batterie erfolgt in drei Klassen: primäre, sekundäre und mechanisch wiederaufladbare Zellen.^[34]

Primärbatterien

Die primären Zink-Luft-Batterien sind für den einmaligen Gebrauch entwickelt worden, z.B. als Knopfzellen in Hörgeräten. Die Vorteile dieser Batterien sind geringe Preise, hohe Energiedichte und die geringe oder ganz entfallende Wartung.^[7, 34]

Mechanisch wiederaufladbare Batterien

Bei der mechanisch wiederaufladbaren Batterie kann Zink und der Elektrolyt in der Zelle durch eine austauschbare Anodenkassette ersetzt werden. Die Lebensdauer ist daher von der Sauerstoffkathode abhängig. Durch die austauschbare Anodenseite werden die Probleme in Bezug auf die Morphologie und die Formänderungen umgangen, die während der elektrischen Aufladung und Entladung stattfinden, die für Sekundärbatterien typisch sind.^[35]

Sekundärbatterien (elektrisch wiederaufladbare Batterie)

Sekundärbatterien, auch als Akkumulatoren bezeichnet, sind die in der Lage durch Anlegen einer Spannung wieder aufgeladen zu werden. Jedoch sind für diese Anwendung noch weitere Optimierungen notwendig. Erstens müssen reversible Zinkanoden entwickelt werden, bei denen beim Aufladevorgang die Dendritenbildung vermieden wird, die zur Beschädigung der Membran zur Sauerstoffkathode hin führen kann. Zweitens sind für ein 3-Elektroden-System chemisch stabile OER-Katalysatoren bzw. für ein 2-Elektroden-System stabile bi-

funktionale Katalysatoren mit Aktivität sowohl für ORR als auch für OER erforderlich, mit denen die Überspannung beim Ladevorgang verringert und somit Beschädigungen an der Kathode verhindert werden.^[7, 36]

2.1.3 Aufbau und Funktionsweise von Zink-Luft-Batterien

In den folgenden Abschnitten wird der Aufbau und die Funktionsweise der Zink-Luft-Batterie^[23] ausführlicher beschrieben. Abbildung 2-2 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus einer ZLB, die im Wesentlichen aus den vier Teilen Sauerstoffkathode (als Gasdiffusionselektrode), Separator, Elektrolyt und Zinkanode besteht.

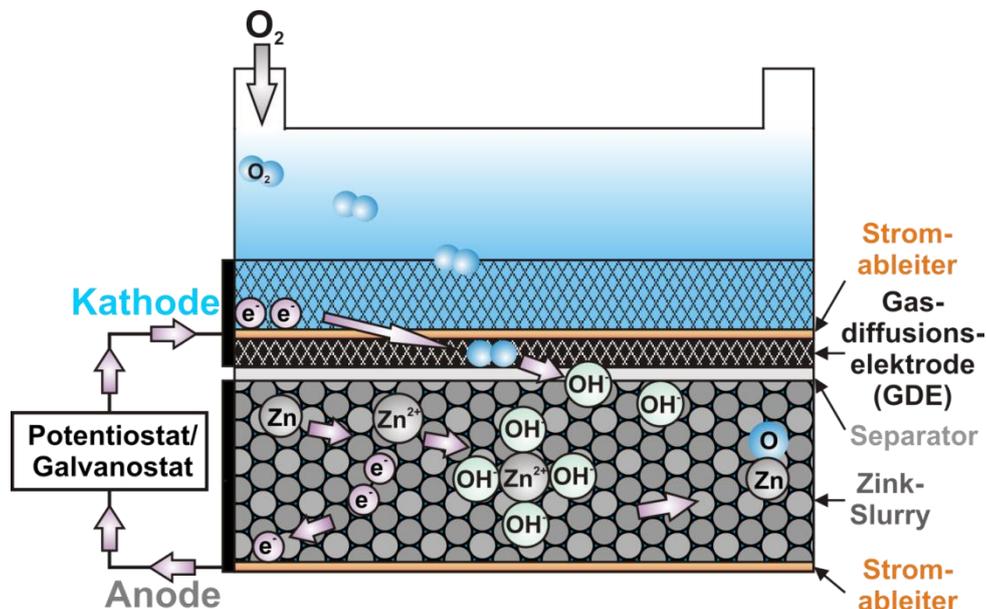


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Zink-Luft-Batterie.

Elementares Zink in Form einer Platte oder einer Zink-Slurry wird als Anodenseite verwendet. Die Zink-Slurry besteht aus Zinkpartikeln im Mikrometer-Bereich, die mit 30 wt%-iger Kaliumhydroxidlösung versetzt ist. Als Kathode wird eine Gasdiffusionselektrode (GDE) eingesetzt, die zur Luftseite hin aus einer Gasdiffusionsschicht (GDL, gas diffusion layer) und zur Elektrolytseite hin aus einer katalytisch aktiven Schicht besteht. Zwischen den Elektroden befindet sich der Separator. Die Elektronen werden durch die Oxidation von Zink erzeugt und werden durch einen äußeren elektrischen Leiter zur Kathode transportiert. Dort werden die Elektronen zur Reduktion von Sauerstoff aus der Luft zu Hydroxidionen im alkalischen Elektrolyten verwendet. Dieser Vorgang findet an der Drei-Phasen-Grenze statt, mit Sauerstoff als Gasphase, dem Elektrolyt als Flüssigphase und dem Katalysator als Festphase (Abbildung 2-3). Durch den mit Elektrolyt getränkten Separator wandern die Hydroxidionen zur Anode, wo sie mit den gebildeten Zink-Kationen zu Zinkhydroxid, Zinkoxid und Zinkhydroxokomplexen reagieren und die Zellreaktion zur Produktseite hin verschieben.^[29, 37]

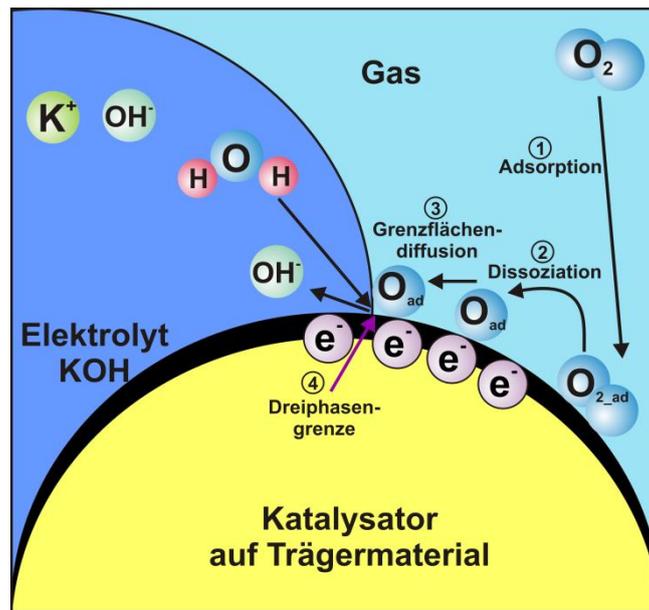
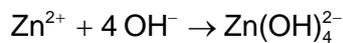


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Drei-Phasen-Grenze zwischen Gas, Elektrolyt und Katalysator an der katalytisch aktiven Schicht der Gasdiffusionselektrode.

Die Prozesse, die während der Zellentladung auftreten, können bei einem pH-Wert von 14 mit den folgenden elektrochemischen Reaktionen beschrieben werden:^[29]

Anode: Zinkoxidation



Elektrolyt:



Kathode: Sauerstoffreduktion (ORR)



Zellreaktion:



Die entsprechenden Stromdichte-Spannungs-Kurven^[29] sind in Abbildung 2-4 dargestellt. Die stromlos gemessene Gleichgewichtsspannung von 1,65 V (schwarzer Pfeil) fällt bei Stromentnahme stark ab (roter Pfeil), wohingegen bei der Aufladung eine wesentliche höhere Spannung (blauer Pfeil) als die Gleichgewichtsspannung angelegt muss. Ursache sind die Überspannungen der oben aufgeführten Teilreaktionen an den beiden Elektroden, wobei die Überspannungen für die Reaktionen des Sauerstoffs (ORR und OER) wesentlich höher ausfallen als für die Reduktion und Oxidation des Zinks. Daher müssen für hohe Zellspannungen beim Entladen bzw. für niedrige Spannungen bei der Aufladung vor allem geeignete ORR-

bzw. OER- oder bifunktionale Katalysatoren eingesetzt werden, um diese Überspannung zu verringern.^[29]

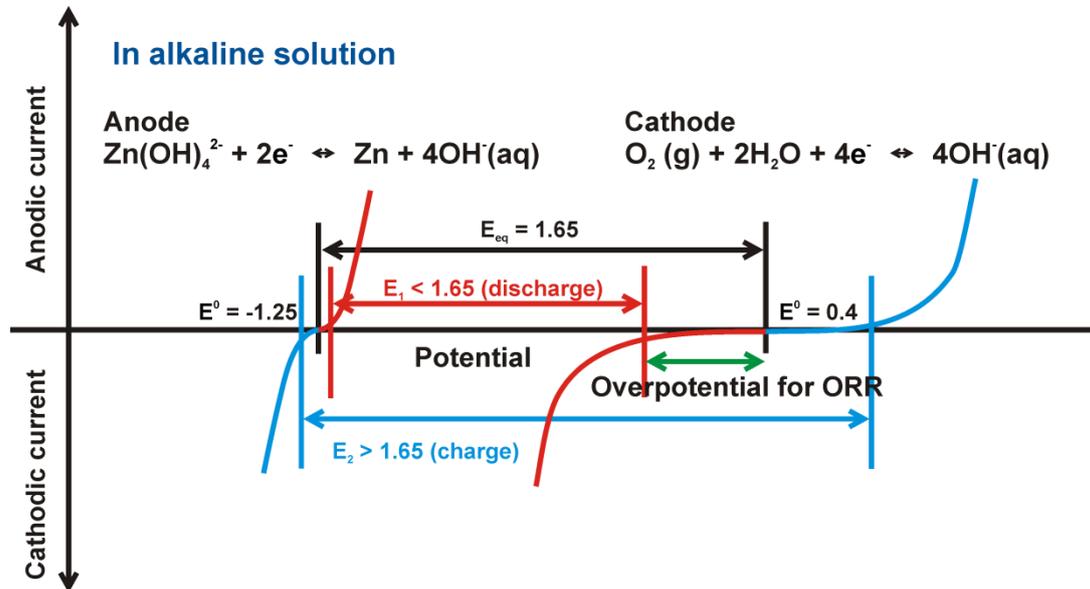
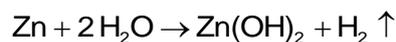


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Polarisationskurven der ZLB mit der Gleichgewichtsspannung (schwarzer Pfeil) als Differenz des Kathoden- und Anodenpotentials, der Entladungsspannung (roter Pfeil) und der Aufladungsspannung (blauer Pfeil).^[29]

Nachfolgend wird genauer auf die einzelnen Komponenten der Zink-Luft-Batterie eingegangen und deren Besonderheiten werden erläutert.

Zink-Anode

In der Zink-Luft-Batterie wird gewöhnlich elementares Zink in Form einer Zink-Slurry, also eine Aufschlämmung von Zink-Pulver im Elektrolyt, als Anodenmaterial eingesetzt. Durch die Pulverform wird die Zink-Oberfläche erheblich vergrößert und dadurch die Leistung der Zinkanode deutlich verbessert. Als unerwünschte Nebenreaktion wird im alkalischen Elektrolyten jedoch Wasserstoff durch allmähliche Zink-Korrosion gebildet, die Reaktionsgleichung lautet wie folgt:



Dadurch wird nicht nur die Kapazität der ZLB verringert, sondern es kommt auch zu einer Erhöhung des Innendrucks in der Zelle und zu Feuchtigkeitsverlust durch die Wasserelektrolyse, wodurch bei sekundären Zellen die Zykluslebensdauer beeinträchtigt wird.^[38] Mögliche Maßnahmen zur Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung sind z.B. der Zusatz von Nickel, Indium oder Bismut zum Zinkmetall oder das Beschichten des Zinkmetalls mit Lithiumboroxid, das den direkten Kontakt von Zink zum alkalischen Elektrolyten verhindert und somit

die Wasserstoffentwicklung unterdrückt.^[39-41] Eine weitere Möglichkeit, um die Zinkanode zu stabilisieren ist der Einsatz von Zusatzstoffen wie Polyethylenglykol (PEG) und Phosphorsäureester (GAFAC RA600) als organischer Korrosionsinhibitor im Elektrolyten. Studien belegen auch, dass durch die Verwendung von Anionen organischer Säuren, Phosphorsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure oder Zitronensäure positive Effekte bezüglich der Unterdrückung der Gasentwicklung und insbesondere der Dendritenbildung erhalten werden.^[38, 39, 42] Bei der Dendritenbildung kommt es zu einem tannenbaumartigen Kristallwachstum des Zinks, wodurch der Separator durchstoßen werden kann und die Batterie kurzgeschlossen wird. Neben geeigneten Katalysatoren mit OER-Aktivität sind also auch reversible Zinkanoden von großer Bedeutung für die Entwicklung von elektrisch wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien. Das bedeutet, dass die Verhinderung von Formänderungen des Zinkmetalls wie die Bildung von Dendriten beim Aufladungsprozess durch die Bündelung der elektrischen Feldlinien an Kanten und Ecken etwa die gleiche Stellung einnimmt wie die Entwicklung von geeigneten Katalysatoren, um die ZLB mit möglichst niedriger Spannung aufzuladen.^[29]

Separator

Die grundlegenden Anforderungen an einen Separator, der eine wichtige Funktion beim Transport der Hydroxidionen von der Sauerstoffelektrode zur Zink-Anode übernimmt, sind Stabilität in alkalischer Lösung, geeignete Porengröße und Porosität, hohe Ionenleitfähigkeit und elektrische Nichtleitfähigkeit.^[43] Für die Migration von Hydroxidionen werden Separatoren eingesetzt die aus Polyethylen, Polyvinylalkohol, Polyolefin und Polypropylen hergestellt werden.^[29, 44-48] Durch die Porosität des Separators besteht allerdings auch für die Zink-Kationen die Möglichkeit, von der Anode zur Kathode wandern und so die Kapazität der ZLB zu verringern. Dies kann z.B. durch Zusatz von anorganischen Materialien wie Manganhydroxid $Mn(OH)_2$ zu der mikroporösen Membran verhindert werden, da so die Permeabilität des Zinkkations kontrolliert werden kann.^[49] Desweiteren kann die Zink-Permeation auch durch Verwendung von Anionenaustauschermembranen (AEM, anion exchange membrane) wirksam verhindert werden^[50] wie z.B. nach Dewi et al.^[48] mit einer Polyelektrolytmembran (PEM), die Sulfonium-Kationen als funktionelle Gruppen besitzt, oder nach Grew et al.^[51] mit Trimethylammonium-Gruppen. Eine weitere Möglichkeit ist die Sulfonierung von mikroporösen Membranen nach Wu et al.^[52] Neben Konvektion und Diffusion verläuft dabei der Transportmechanismus für die Hydroxidionen über den Grotthuss-Mechanismus (Abbildung 2-5) analog zu zum Protonen-Transport durch die Kationenaustauschermembranen bei Brennstoffzellen.

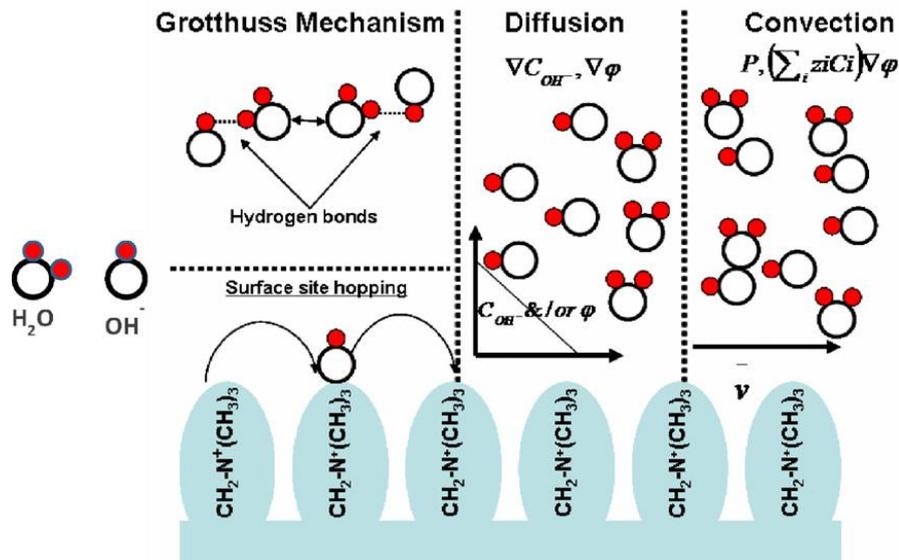


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der möglichen Transportmechanismen für die Hydroxidionen eines alkalischen Elektrolyten in einer Anionenaustauschermembran mit Trimethylammonium-Gruppen.^[50]

Für sekundäre Zink-Luft-Batterien gelten noch weitere Anforderungen. So müssen die Separatoren gegenüber den oxidativen Bedingungen bei der Aufladung inert sein. Außerdem wird zwar eine hohe Absorptionseigenschaft für den Elektrolyten durch eine feine poröse Membranstruktur benötigt, um die Elektrolytbenetzung in den Poren aufrechtzuerhalten; auf der anderen Seite muss die Membran jedoch auch robust genug sein, um einer Beschädigung durch das Wachstum von Zinkdendriten widerstehen zu können.^[29, 34]

Elektrolyt

In der Zink-Luft-Batterie werden basische Elektrolyte wie Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid und Lithiumhydroxid eingesetzt, da Zink in diesem Milieu relativ stabil ist, oberflächliche Zinkoxide zu Hydroxo-Komplexen gelöst werden und die Korrosion des Katalysator wesentlich niedriger als in sauren Elektrolyten ist.^[53, 54] Kaliumhydroxid ist durch seine geringere Viskosität, bessere Ionenleitfähigkeit und höhere Sauerstoffdiffusionskoeffizient der am weitesten verbreitete Elektrolyt.^[29, 54] Für die Konzentration des Elektrolyten wird eine 30 wt% Kaliumhydroxid-Lösung verwendet. Diese Konzentration stellt den optimalen Kompromiss dar aus möglichst hoher Ionenleitfähigkeit sowie Löslichkeit von Zinkoxid als Hydroxo-Komplexe und noch möglichst geringer Zink-Korrosion unter Wasserstoff-Entwicklung. Eine weitere Steigerung der Hydroxid-Konzentration führt zu einer zu starken Erhöhung der Viskosität, so dass die Ionenleitfähigkeit wieder abnimmt. Außerdem kommt es dadurch zu einer vermehrten Bildung von Carbonaten durch Kontakt der alkalischen Lösung mit Kohlendioxid aus der Luft, wodurch die Poren des Separators verstopft werden, und die Zellkapazität und -Lebensdauer verringert werden.^[55-59]

Sauerstoffkathode

Die Anforderung für die Gestaltung der Sauerstoffelektrode der Zink-Luft-Batterie ist, dass sowohl ausreichende Mengen eines geeigneten Katalysators für die Sauerstoffreaktionen vorhanden sind als auch eine hochporöse Struktur mit Kontaktstellen für die Ausbildung der 3-Phasen-Grenze gewährleistet ist.^[60-65] Durch den Katalysator werden die hohen Aktivierungsenergien für die ORR und OER verringert, und die Struktur beeinflusst die Leistung der Zink-Luft-Zelle. Die einzigen Materialien, die in der Batterie verbraucht werden, sind Zinkmetall und Sauerstoff. Da Sauerstoff aus der Umgebungsluft entnommen wird, hat die Sauerstoffelektrode, solange es zu keinen physikalischen Schädigungen kommt, eine praktisch uneingeschränkte Kapazität und kann prinzipiell unbegrenzt verwendet werden. Die Sauerstoffelektrode besteht normalerweise aus einer GDL und einer katalytische aktiven Schicht und beides wird zusammen mit einem Metallgitter als Stromableiter laminiert und bildet so die GDE. Die Gasdiffusionsschicht besteht dabei aus einem Kohlenstoffmaterial wie Aktivkohle-Partikeln oder Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT), die zusammen eine poröse Struktur bilden, und einem hydrophoben Bindemittel wie Polytetrafluorethylen (PTFE), wodurch die Hydrophobizität und somit die Durchlässigkeit für Luft gewährleistet ist. Auf dieses Substrat wird schließlich der Katalysator aufgebracht, und an dieser katalytischen aktiven Schicht findet die ORR bzw. OER statt.^[29, 66] Bei sekundären Zink-Luft-Batterien muss an der Sauerstoffelektrode auch die Oxidation des Katalysators und des Kohlenstoffsubstrats beachtet werden. Denn während der Aufladung kann die große Oberfläche des Kohlenstoffsubstrats durch den hochreaktiven Sauerstoff, der bei der OER erzeugt wird, stark angegriffen werden.^[59, 67] Nach Ross et al.^[68] kann die Korrosionsgeschwindigkeit unter anodischen Bedingungen in alkalischen Lösung durch den Einsatz von graphitiertem Kohlenstoff reduziert werden.^[68]

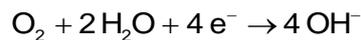
2.1.4 Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR)

Die ORR ist die Reaktion, die während der Entladung der Zelle an der Sauerstoffverzehrkatode stattfindet. Dabei wird der Sauerstoff für die Zink-Luft-Batterie der Umgebung entnommen. Selbst bei sehr aktiven Katalysatoren wie Platin oder Silber werden schon bei kleinen Stromdichten von circa $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ große Überspannungen im Bereich von 100 bis 400 mV beobachtet. Die Gründe liegen in den geringen Austauschstromdichten, bei Platin ist es ca. $10^{-06} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.^[69, 70] Der komplette Reaktionsmechanismus dieser Sauerstoffreduktion ist sehr komplex. In der Literatur werden generell zwei verschiedene Reaktionswege^[59, 71, 72] angegeben, die vor allem bei Elektrokatalysatoren wie Platin, Silber und Nickel sowohl im sauren als auch im basischen stattfinden können, wobei Silber und Nickel besonders in alkalischen Me-

dien hohe Aktivitäten zeigen. Die Mechanismen unterscheiden sich durch eine direkte bzw. indirekte Reduktion über eine Zwischenstufe und werden im Folgenden näher erläutert.

Direkte Reduktion (4-Elektronenmechanismus)

Bei der direkten Reduktion wird der Sauerstoff im alkalischen Medium direkt zu Hydroxidionen reduziert. Dieser Mechanismus findet im alkalischen Milieu bevorzugt an Nickel, Silber, Metalloxiden und Übergangsmetallen statt. Bei der Reaktion werden pro O₂-Molekül vier Elektronen übertragen. Die Sauerstoffreduktion kann wie folgt beschrieben werden:



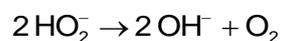
Für die Aufspaltung der O=O-Doppelbindung muss eine Chemisorption der O₂-Moleküle an der aktiven Fläche der Elektrode stattfinden. Die Anforderung dafür ist eine saubere und aktive Metalloberfläche, die frei von einer Oxidschicht oder adsorbierten Verbindungen ist. Es gibt trotzdem die Möglichkeit, dass es bei der direkten Reduktion zu einer Bildung eines adsorbierten Peroxid-Zwischenprodukts kommen kann, jedoch geht dieses nicht in Lösung.

Indirekte Reduktion (2-Elektronenmechanismus, Peroxidmechanismus)

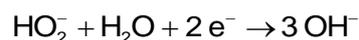
Neben der direkten Reduktion kann auch eine indirekte Reduktion stattfinden, bevorzugt an Graphiten, Gold und auch an mit Oxidschichten bedeckten Metallen.^[73-75] Bei der indirekten Reduktion wird der Sauerstoff zuerst zum Hydrogenperoxid-Ion (HO₂⁻) reduziert entsprechend der Reaktionsgleichung:



Dieses kann entweder in Hydroxid und Sauerstoff disproportionieren, der wiederum für die Reduktion bereit steht:



oder bei Edelmetallen weiter zu Hydroxid reduziert werden:



Der Mechanismus besteht dann aus zwei 2-Elektronen-Übertragungsschritten und kann daher als Gesamtreaktion ebenfalls als 2+2-Elektronenmechanismus bezeichnet werden.

Modelle der Sauerstoffadsorption

Ausschlaggebend für die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen sind die Oberflächeneigenschaften des Katalysators, die zu unterschiedlichen Adsorptionen des Sauerstoffs führt. Die meisten veröffentlichten Untersuchungen beziehen sich auf Platin, das in der Regel mit Kohlenstoff als Elektrode in sauren Medien eingesetzt wird.^[76] In Abbildung 2-6 werden die drei verschiedenen Adsorptionskonfigurationen von Sauerstoff am Beispiel von Platin dargestellt.

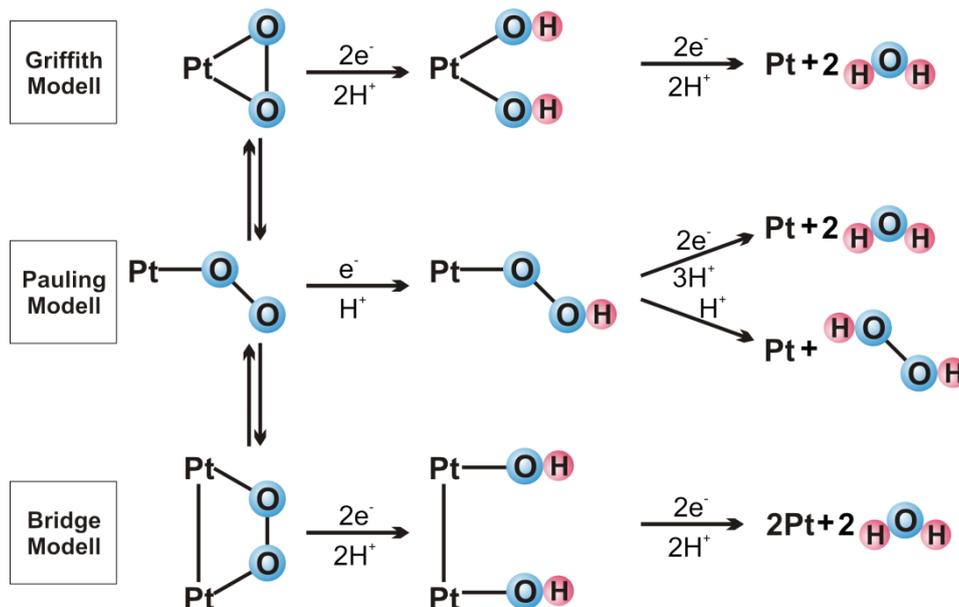


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der drei möglichen Adsorptionskonfigurationen von Sauerstoff auf einer Platin-Oberfläche und der nachfolgenden Reduktionsreaktionen im sauren Milieu.^[76]

Beim Griffith- und Bridge-Modell findet die Adsorption über beide Sauerstoffatome statt. Dadurch wird die O-O-Bindung gedehnt, wodurch die Dissoziation des O_2 -Moleküls begünstigt wird. Dabei werden die Bindungen hauptsächlich durch Wechselwirkung zwischen den σ -Orbitalen des Sauerstoffs und leeren d_{z^2} -Orbitalen der Metalloberflächenatome sowie durch σ -Rückbindungen von teilweise gefüllten d_{xy} - oder d_{yz} -Metallorbitalen zu antibindenden π^* -Orbitalen des Sauerstoffs gebildet.^[77] Dies führt zum 4-Elektronen-Mechanismus, der bei Platin auch der bevorzugte Mechanismus ist. Dahingegen findet beim Pauling-Modell die Adsorption von Sauerstoff nur über ein Atom statt, dadurch dass von σ -Orbitalen des Sauerstoffs Elektronen an d_{z^2} -Metallorbitale abgegeben werden. Die O-O-Bindung bleibt dabei nahezu unverändert, und dies führt zum Peroxid-Mechanismus.^[71, 76] Die möglichen Reduktionsreaktionen im sauren Milieu sind ebenfalls in Abbildung 2-6 dargestellt. Das beim Pauling-Modell gebildete adsorbierte Wasserstoffperoxid zerfällt nachfolgend in Wasser und Sauerstoff.

Vulkan-Plot

Für metallische Katalysatoren kann die Aktivität für die ORR in gewissem Maße theoretisch simuliert werden, wodurch Zeit und Kosten bei der Entwicklung reduziert werden können.^[78-86] Dazu wird auch der bekannte Vulkan-Plot von Norskov et al.^[78] genutzt, bei dem durch Auftragung der Bindungsenergie von Sauerstoff auf der Metalloberfläche gegen die Katalysatoraktivität ein vulkanförmiger Verlauf erhalten wird (Abbildung 2-7). An dessen Spitze steht Platin, bei dem es ein Optimum gibt und der Sauerstoff nicht zu stark und nicht zu schwach angebunden wird.

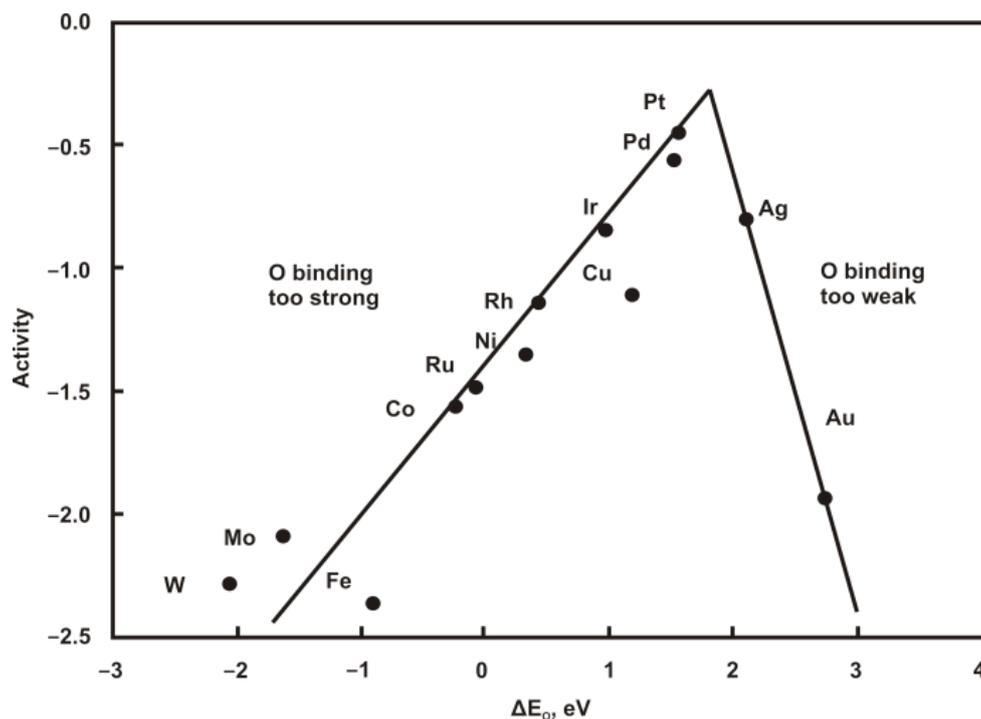
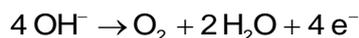


Abbildung 2-7: Aktivität metallischer Katalysatoren für die ORR als Funktion der Sauerstoff-Bindungsenergie.^[78]

Edelmetallkatalysatoren wie Platin, Palladium oder Silber weisen also eine hohe Aktivität für die ORR auf. Jedoch verhindern solche Katalysatoren aufgrund hoher Herstellungskosten den Einsatz von wirtschaftlich nutzbaren Elektroden. Im Gegensatz zu Brennstoffzellen ist man bei Zink-Luft-Batterien aber auch nicht auf reine Edelmetallkatalysatoren beschränkt, da die ORR hier im alkalischen Medium stattfindet. Durch diesen Vorteil können auch typische Übergangsmetalloxide wie Perowskite, Pyrochlore, Spinelle, singuläre Oxide und deren Gemische für die Sauerstoffkathode eingesetzt werden.^[29, 59, 87-89]

2.1.5 Sauerstoffevolutionsreaktion (OER)

Zur ORR als Entladereaktion bei der Zink-Luft-Batterie stellt die OER den entgegengesetzten Prozess für die Aufladung dar. Die Reaktionsgleichung wird wie folgt beschrieben:



Auch hier können Metalloxide als Katalysatoren eingesetzt werden. Dabei weisen elektrisch leitfähige Metalloxide, die mehrere Oxidationsstufen annehmen können und somit Sauerstoff-Leerstellen im Gitter enthalten, eine hohe Aktivität auf, wobei Ruthenium-Oxid und Iridium-Oxid besonders aktiv sind.^[74, 90] Auch Perowskite sind attraktiv diesbezüglich geworden, da diese prinzipiell als geeignete Kandidaten für bifunktionale Elektrokatalysatoren für Metall-Luft-Batterien gelten und aufgrund der hohen Variationsfähigkeit in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung noch viel Forschungspotential bieten.^[91]

2.2 Perowskite

2.2.1 Kristallstruktur

Die Perowskit-Struktur besitzt allgemein ABX_3 als Summenformel, wobei die A- und B-Atome Kationen und X-Atome Anionen sind. Die A-Atome sind in der Regel größer als die B-Atome und die ideale Kristallstruktur von Perowskit ist kubisch. Für die Darstellung der idealen Struktur ist nach Koponen et al.^[92] der LaMnO_3 -Perowskit in der kubischen Struktur mit der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ in Abbildung 2-8 dargestellt.

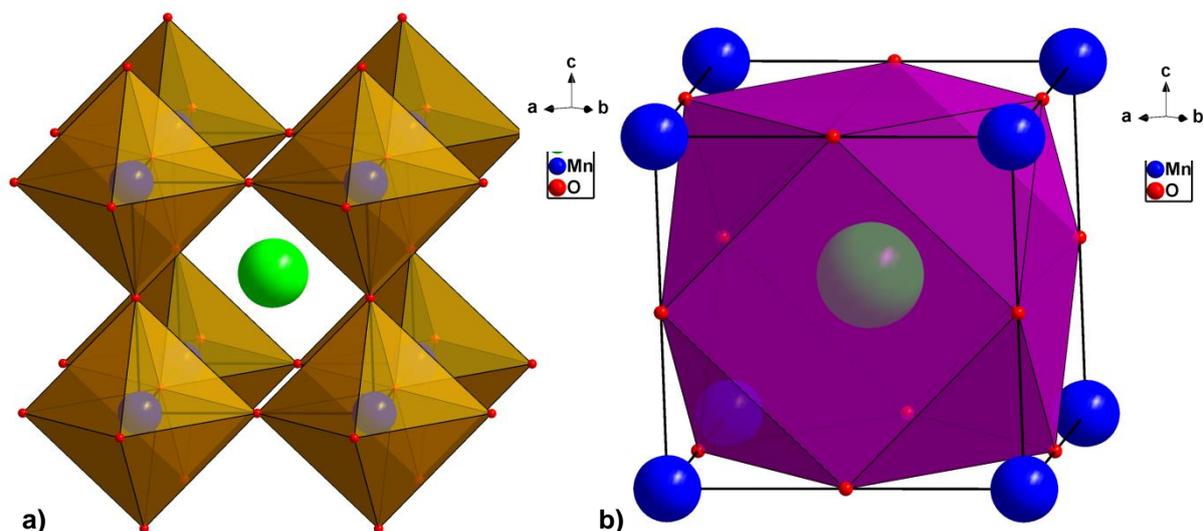


Abbildung 2-8: Ideale kubische Elementarzelle des LaMnO_3 -Perowskits, wobei die grünen Kugeln die A-Kationen (Lanthan), die blauen Kugeln die B-Kationen (Mangan) und die roten Kugeln die X-Anionen (Sauerstoff) repräsentieren. In a) werden die B-Kationen in Oktaederlücken und in b) wird das A-Kation im Kuboktaeder gezeigt.

Die Mangan-B-Kationen befinden sich an den Ecken und koordinieren mit 6 Sauerstoffatomen zu einem Oktaeder (Abbildung 2-8 a). Das A-Kation befindet sich im Zentrum und bildet mit 12 Sauerstoffatomen einen Kuboktaeder (Abbildung 2-8 b). Für Perowskit-Strukturen

wird oft ein Toleranzfaktor t nach Goldschmidt verwendet, der ein Maß für die Abweichung von der idealen Struktur Fall darstellt und zur Abschätzung der strukturellen Stabilität wie folgt berechnet wird:^[93]

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_X)} \quad (2.1)$$

wobei r_A , r_B und r_X die Ionenradien der jeweiligen Kationen und des Anions sind. Die Perowskit-Struktur bleibt bei kleineren Abweichung erhalten ($0,75 < t \leq 1$). Im Idealfall beträgt der B-O-Abstand $a/2$, mit a als Seitenlänge der kubischen Elementarzelle, und der A-O-Abstand beträgt $a/12$ und es ergibt sich ein Toleranzfaktor von 1.

2.2.2 Katalytische Eigenschaften

Substitutionen von Perowskit-Oxiden ABO_3 mit Lanthanoiden oder Erdalkalimetallen als A-Kation und Übergangsmetallen als B-Kationen werden oft als Katalysatoren verwendet.^[91, 93-96] Die Perowskite werden meist bei katalysierbaren Reaktionen wie der Hydrierung und Hydrogenolyse von Kohlenwasserstoffen, der Oxidation von Kohlenmonoxid und Ammoniak sowie bei der katalytischen Verbrennung eingesetzt. Vor allem sind Perowskit-Oxide als Alternative für Edelmetalle interessant wegen der geringen Kosten bei noch guter ORR-Aktivität. Im Gegensatz zu Metall-Katalysatoren, die in starker Säure die beste katalytische ORR-Aktivität zeigen, ist die ORR-Aktivität bei Perowskit-Oxiden, die als Basiskation Lanthan und/oder Alkalimetalle besitzen, in alkalischer Umgebung effizienter.^[59, 85, 97] Weitere Vorteile von Perowskiten sind, dass sich eine Vielzahl von metallischen Elementen zu stabilen Perowskiten kombinieren lassen und sich auch Mehrkomponenten-Perowskite durch partielle Substitution von Kationen in A- und/oder B-Position synthetisieren lassen mit der Summenformel $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$, wobei x und y die Substitutionsgrade angeben.^[93, 98-102] Die katalytischen Eigenschaften werden oft von B-Kationen beeinflusst und die thermische Stabilität sowie Sauerstoff-Leerstellen ($ABO_{3-\delta}$) und die damit verbundene Ionenleitfähigkeit im Gitter hängen sehr stark von den A-Kationen ab.^[4, 103, 104] Durch die Vielzahl von möglichen substituierten Perowskit-Oxiden bietet ein systematisches Katalysator-Screening daher eine sehr gute Chance, dass die katalytische Performance soweit verbessert werden kann, dass die Edelmetallkatalysatoren schließlich ersetzt werden können. Bei den Perowskiten wird in der Literatur folgender Mechanismus für die Sauerstoffreduktion vorgeschlagen (vgl. Abbildung 2-9).

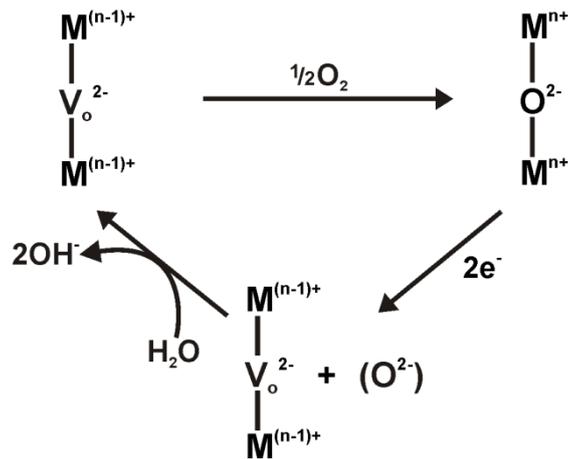


Abbildung 2-9: Reaktionsmechanismus für die Sauerstoffreduktion an ABO_3 -Perowskiten über Sauerstoffleerstellen.^[105]

Es wird angenommen, dass in den Perowskiten Sauerstoff-Leerstellen vorhanden sind, bei denen die B-Nachbarmetallatome zum Ladungsausgleich in einer niedrigeren Oxidationsstufe vorliegen (z.B. $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$). In diese hochenergetische Defektstelle kann ein Sauerstoffatom eines im wässrigen Elektrolyten gelösten Sauerstoffmoleküls aufgenommen werden. Durch Aufnahme von zwei Elektronen von der Zinkelektrode reagiert zunächst ein Sauerstoffatom zu zwei Hydroxidionen. Durch zwei weitere Elektronen reagiert schließlich das zweite Sauerstoffatom auf die gleiche Weise und es wird wieder die hochenergetische Fehlstelle erhalten, die erneut mit Sauerstoff reagieren kann.^[105]

2.2.3 Mögliche Syntheserouten

Perowskit-Oxide können abhängig von der Syntheseroute unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen. Denn durch die Synthese kann z.B. die Kristallitgröße, Struktur oder Morphologie beeinflusst werden. Daher ist die Wahl der Route abhängig vom späteren Einsatzgebiet des Produktes.^[106]

Festkörperreaktion

Bei der Festkörperreaktion, auch bekannt als keramisches Verfahren, liegen sowohl die Edukte als auch das Produkt als Feststoff vor. Die Ausgangsmaterialien wie Metallcarbonate, -hydroxide oder -oxide werden gemischt und durch Mahlprozesse weiterverarbeitet. Am Ende wird das Produkt bei sehr hoher Temperatur ($> 1000^\circ\text{C}$) kalziniert. Jedoch weisen die Syntheseprodukte starke Inhomogenitäten aufgrund von unvollständigen Reaktionen von Edukten auf und besitzen wegen der hohen Kalzinierungstemperatur geringe spezifische Oberflächen.^[2, 107-109]

Explosions-Pyrolyse-Synthese

Bei dieser Synthese wird zusätzlich zu den Edukten, die für den Perowskit benötigt werden, eine Substanz zugegeben, die kleine Explosionen bzw. das Aufplatzen von eingespritzten Tropfen in einen aufgeheizten Ofen verursachen. Dadurch wird die spezifische Oberfläche des Perowskits stark vergrößert. Als Ausgangslösungen für verschiedene Perowskit-Zusammensetzung werden die jeweiligen Metallnitratre eingesetzt. In dieser Arbeit wird die Tropfenpyrolyse-Variante mit Glucose als Explosionsmittel eingesetzt.^[110]

Fällungsreaktion mittels Mikroemulsion

Die chemische Fällung besteht aus zwei Schritten: Keimbildung und Wachstum. Als Edukte werden leicht lösliche Metallsalze wie Nitratre oder Oxalate sowie ein basisches Fällungsmittel verwendet. Die Metallionen werden als Lösungen eingesetzt, und bei einer starken Übersättigung bzw. Überschreitung der kritischen Keimbildungskonzentration entstehen die ersten Keime. Nach der Keimbildung findet unter Verbrauch der restlichen Precursorlösung das Kristallwachstum statt. Die Feststoffbildungsprozesse wie Keimbildung und Kristallwachstum verlaufen dabei sehr schnell und die Übersättigung wird sehr stark zeit- und ortsabhängig. Die schnelle und vor allem gleichmäßige Vermischung der Edukte ist daher essentiell für eine reproduzierbare Partikelgröße und eine schmale Größenverteilung. Zusätzlich spielen wegen der erhöhten Oberflächenenergie dieser kleinen Partikel auch die Sekundärprozesse wie Aggregation und Alterung eine große Rolle. So wird die Fällung durch den schnellen und simultanen Ablauf all dieser Vorgänge sehr komplex und die optimalen Syntheseparameter müssen vorwiegend auf empirischem Wege ermittelt werden. In dieser Arbeit wird daher die Perowskit-Synthese durch basische Fällung mittels einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsion unter Verwendung von zwei Mikroemulsionen durchgeführt.^[111, 112] Dabei wirken die Mizellen der Mikroemulsion als Templat und bilden so kleine Mikroreaktoren, die eine gleichmäßige und reproduzierbare Partikelbildung gewährleisten.

Sol-Gel

Dieses Verfahren ist attraktiv für die Herstellung von Mehrkomponentenoxiden. Denn die Synthese bietet die Möglichkeit verschiedene Komponenten miteinander zu mischen. Das Verfahren besteht aus vier Schritten:

- Gelierung: Umformung der Eduktlösung zu einem Gel durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, die zu Metall-Oxid-Metall-Bindungen führen
- Alterung des Gels: Vervollständigung der Kondensation
- Trocknung: Entfernung des Lösungsmittels
- Kalzinierung: Feststoffbildung

Weitere Vorteile dieses Verfahren sind gute stöchiometrische Kontrolle, schmale Partikelgrößenverteilungen und niedrige Temperaturen.^[5, 113, 114]

Citrat-Route

Das Sol-Gel-Verfahren kann auch unter Verwendung eines Chelatbildners wie Hydroxypolycarbonsäuren mit Metallsalzen wie Nitraten oder Chloriden unter Bildung von Chelat-Brücken durchgeführt werden. Dieses Verfahren ist besonders attraktiv für die Herstellung von mehrfach substituierten Perowskit-Oxiden. Denn die Synthese bietet die Möglichkeit, die homogene Verteilung der verschiedenen Kationen nach der Mischung der Eduktlösungen zu fixieren und so die Separierung in unterschiedliche Kristallphasen, die bei der Feststoffbildung während des Temperprozesses auftreten kann, zu unterdrücken. Eine Variante davon ist die Citrat-Route. Dabei wird Citronensäure als Chelatbildner eingesetzt und die Reaktion findet unter Bildung von verbrückten Metall-Citrat-Komplexen statt (Abbildung 2-10). Beim Erwärmen der Eduktgesamtlösung gehen die Anionen der eingesetzten Metallsalze nämlich durch Reaktion mit den Protonen der Citronensäure als nitrose Gase oder Salzsäure in die Gasphase über, und es bildet sich ein Gel, in dem die Metallkationen fest in ein Netzwerk aus Citratbrücken eingebaut sind, ohne dass bereits Hydroxid- oder Oxidphasen ausgebildet werden. Durch weitere Erwärmung und Trocknung wird so schließlich ein festes Precursorgemisch erhalten, aus dem die Citratbrücken dann durch ein geeignetes Temperaturprogramm beim Kalzinieren simultan zersetzt und frei gesetzt werden, und es wird schließlich der Perowskit in sehr hoher Phasenreinheit in geringer Partikelgröße erhalten. Diese Route hat sich als wirksames Verfahren zur Synthese von mehrkomponentigen Oxidmaterialien bewährt^[5, 113, 114] und daher wird in dieser Arbeit die Citrat-Sol-Gel-Route als ein Herstellungsverfahren für die Synthese von Perowskiten untersucht.

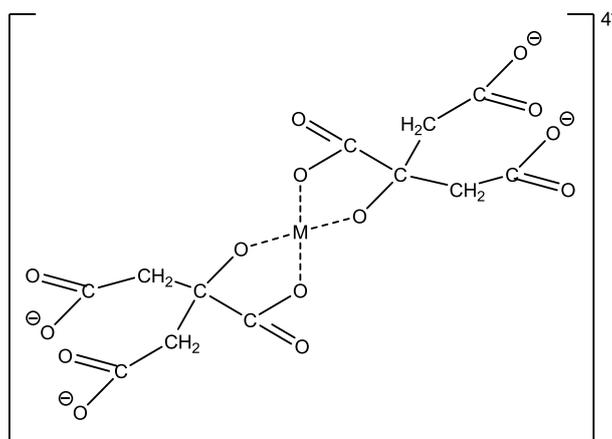


Abbildung 2-10: Metall-Citrat-Komplex, der über die freien Koordinationsstellen an weitere Metallkationen anbinden kann, wodurch ein Netzwerk von verbrückten Metallkationen entsteht.^[115]

Pechini-Route

Die Pechini-Methode ist eine Erweiterung der Citrat-Route. Bei diesem Verfahren wird nach der Zugabe von Citronensäure zu den Metallionen zur Bildung der Metall-Citrat-Komplexe, ein Polyhydroxyalkohol, meist Ethylenglykol, zugegeben. Der Metall-Citrat-Komplex reagiert beim Tempern mit dem Ethylenglykol unter Bildung organischer Esterverbindungen, die die Ausbildung der Netzstruktur weiter verstärken sollen. Auch das Pechini-Verfahren wird für die Herstellung von Perowskiten eingesetzt.^[116, 117]

2.3 Elektrochemische Messmethoden

2.3.1 Rotierende Scheibenelektrode (RDE)

Eine weit verbreitete Untersuchung zur Messung der katalytischen Aktivität und Selektivität bei der heterogenen Katalyse ist die Methode der rotierenden Scheibenelektrode (engl.: RDE, rotating disk electrode) mit der typischen 3-Elektrodenanordnung (Abbildung 2-11 a) mit Gegen- und Referenzelektrode (GE bzw. RE) und der rotierenden RDE-Arbeitslektrode.^[118] Dabei wird bei linear ansteigender Spannung (engl. LSV = Linear Sweep Voltammetry) die durch die Sauerstoffreduktion erhaltene Stromdichte der Scheibenelektrode gemessen und die Messung wird bei unterschiedlichen Elektroden-Umdrehungen wiederholt. Dazu wird der zu untersuchende Katalysator auf eine geeignete Elektrode wie Glaskohlenstoff (GC) überführt, die in ein isolierendes Material wie Teflon oder Epoxidharz eingebettet ist und auf der Rückseite mit dem Potentiostat kontaktiert wird. Das Auftragen des Katalysators wird normalerweise über Drop Coating (Auftropfen einer Suspension) realisiert. Bei der Messung wird die mit Sauerstoff gesättigte Elektrolytlösung durch die Rotation der Elektrode angesaugt und an deren Stirnfläche radial weggeschleudert (Abbildung 2-11 b). Somit wird der Transport von Sauerstoff an die Elektrode durch Konvektion gesteuert. Je höher die Rotationsgeschwindigkeit, desto größer der Sauerstofftransport. Allerdings bildet sich dieses Konvektionsprofil nur bis zu einer bestimmten Entfernung aus. Denn in der Nähe der Elektrode rotiert der Elektrolyt aufgrund von Reibungen und Viskosität mit. Es bildet sich eine unbewegliche Schicht, durch die der Sauerstoff, der durch Konvektion dorthin transportiert worden ist, diffundieren muss. Diese Diffusionsschicht ist während der gesamten Messung gleich dick und weist einen quasistationären Konzentrationsgradienten auf, im Gegensatz zum restlichen Elektrolyten, wo die Konzentration durch kontinuierliche Sauerstoffeinleitung und Konvektion konstant bleibt. Bei der Messung ist eine exakte Ausrichtung der Scheibe mit der Ummantelung besonders wichtig und auch die gleichmäßige und ebene Auftragung des Katalysators spielt eine große Rolle. Denn bei der Rotation kann es bei Unebenheiten zur Turbulenz- und Wirbelbildung kommen, wodurch die Messung ge-

stört wird. Außerdem muss darauf geachtet werden, dass es zu keiner Leckage zwischen dem Elektrodenmaterial und dem Isolator kommt, wo der Elektrolyt eindringen kann und mit der Elektrodenrückseite oder der Kontaktierung zum Potentiostat reagiert.^[118-120]

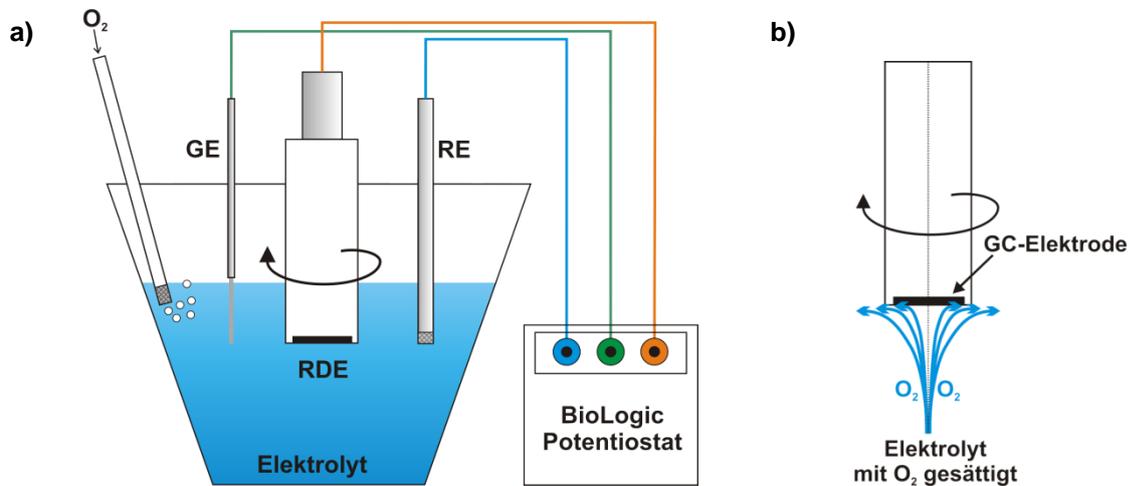


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung a) des gesamten Messaufbaus der RDE-Apparatur und b) des Konvektionsprofils an der rotierenden Scheibenelektrode.

Während der Messung findet durch Anlegen von Potential die Sauerstoffreduktion an der RDE-Elektrode statt. Die aus den RDE-Messungen erhaltenen Stromdichte-Spannungskurven (Abbildung 2-12) setzen sich zusammen aus dem kinetisch limitierten Bereich bei niedrigen Stromdichten (Low-Current), dem gemischt kinetisch und diffusionslimitierten Bereich bei mittleren Stromdichten (Middle-Current) und dem diffusionslimitierten Bereich bei hoher Stromdichte (Stromplateau). Nach Messbeginn findet die ORR erst bei Erreichen eines ausreichenden Potentials statt, das als Onset-Potential bezeichnet wird. Die Stromdichte ist durch die langsame Reaktionsgeschwindigkeit noch sehr niedrig. Bei Erhöhung des Potentials erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit langsam und somit auch die Stromdichte. Dieser Bereich, in dem die Stromdichte nur von der Potentialänderung abhängig ist, wird als kinetisch limitierter Bereich bezeichnet. Denn durch die noch langsame Kinetik der Reaktion kann der benötigte Sauerstoff für die ORR in ausreichender Menge durch Diffusion aus dem Elektrolyten durch die unbewegte Schicht in der Nähe der Elektrode hindurch nachgeliefert werden. Bei weiterer Erhöhung des Potentials kommt es allmählich zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten und der Sauerstoffbedarf kann nicht mehr vollständig durch die Diffusion gedeckt werden. Dieser Bereich wird als Übergangsbereich bezeichnet, in dem die Reaktion kinetisch und diffusionslimitiert vorliegt und die Messungen bei unterschiedlichen Umdrehungsraten bereits unterschiedliche Kurvenverläufe ausbilden. Bei noch weniger positiven Potentials nimmt die Stromdichte im Idealfall einen Plateau-Verlauf an, der als Grenzstromdichte bezeichnet wird. Dieser Bereich ist der diffusionslimitierte Bereich, in dem die Stromdichte nur noch von der Elektroden-Umdrehung weiter beeinflusst werden kann.

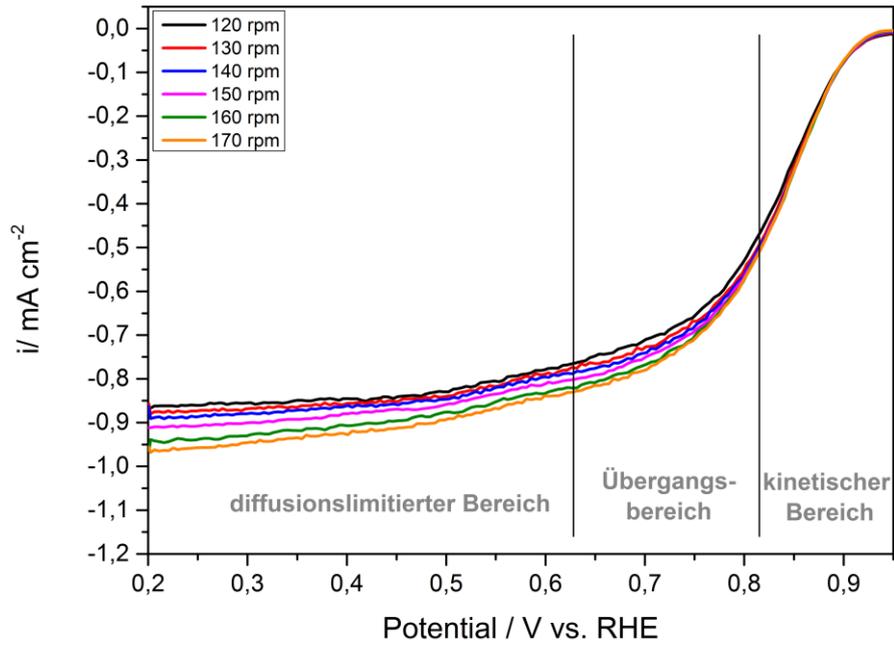


Abbildung 2-12: Auftragung der Ergebnisse der RDE Messungen mit dem $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ -Perowskit als Elektrokatalysator bei verschiedenen Umdrehungen der rotierenden Scheibenelektrode mit dem kinetisch bzw. diffusionslimitierten Bereich sowie dem dazwischen befindlichen Übergangsbereich.

Die aus der RDE-Messung erhaltenen Stromdichte-Spannungs-Kurven können zur Bestimmung von kinetischen Parametern der ORR, wie z.B. der kinetisch und diffusionskontrollierten Ströme, der Anzahl der übertragenen Elektronen pro Formeleinheit, der Geschwindigkeitskonstanten und der Austauschstromdichte verwendet werden.

2.3.2 Tafel-Plot

Im kinetisch kontrollierten Bereich kann die i - V -Kurve mit Hilfe der Tafel-Plot-Methode analysiert werden.^[118, 121-124] Für die kathodische Reaktion ist die Tafel-Gleichung^[122] wie folgt definiert:

$$\eta = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n_a \cdot F} \cdot \log\left(i_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0\right) - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n_a \cdot F} \cdot \log(i) \quad (2.2)$$

wobei η die Durchtrittsüberspannung, i^0 die Austauschstromdichte, n_a die Anzahl der übertragenen Elektronen und α der Durchtrittsfaktor im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der ORR, F die Faraday-Konstante ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), R die Gaskonstante ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) und i die Stromdichte ist. Für die Auswertung wird die folgende abgewandelte Form der Tafel-Gleichung verwendet:

$$\text{mit } \eta = E - E^0 \quad (2.3)$$

$$E = E^0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n_a \cdot F} \cdot \log \left(i_{O_2/OH}^0 \right) - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n_a \cdot F} \cdot \log (i) \quad (2.4)$$

wobei E das Elektrodenpotential bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE) und E^0 das Gleichgewichtselektrodenpotential der ORR (0,408 vs. NHE) ist. Bei der Tafel-Auftragung von $\log(i)$ gegen E werden durch lineare Anpassung dann die Steigung und der Ordinatenabschnitt wie folgt erhalten:

$$\text{Steigung} : - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n_a \cdot F} \quad (2.5)$$

$$\text{Ordinatenabschnitt} : E^0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n_a \cdot F} \cdot \log(i^0) \quad (2.6)$$

Unter der Voraussetzung, dass der erste Elektronenübergang der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist ($n_\alpha = 1$)^[123, 124] kann aus der Steigung der Durchtrittsfaktor bestimmt werden. Er ist ein Maß für die Lage des katalytischen Übergangszustandes zwischen Elektrode und Elektrolyt, kann Werte von 0 bis 1 annehmen und liegt für die meisten Reaktionen zwischen 0,2 und 0,5. Mit ihm kann aus dem Ordinatenabschnitt schließlich die Austauschstromdichte bestimmt werden, die ein charakteristisches Maß für die Katalysatoraktivität darstellt. Eine Elektrode mit hoher elektrochemischer Aktivität und niedriger Aktivierungsenergie besitzt eine hohe Austauschstromdichte.

2.3.3 Koutecky-Levich-Plot

Die fließende Stromdichte kann über die Koutecky-Levich-Gleichung (K-L-Plot) beschrieben werden.^[97, 122, 123, 125-127] Diese beruht auf der Theorie, dass die ORR als eine Reaktion erster Ordnung angenommen werden kann und damit für den gemessenen Scheibenstrom bzw. die Scheibenstromdichte i folgende Beziehung gilt:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_f} + \frac{1}{i_{dl}} \quad (2.7)$$

wobei i_k die kinetisch limitierte Stromdichte, i_f die filmdiffusionslimitierte Stromdichte und i_{dl} die diffusionslimitierte Stromdichte ist. Die Ausdrücke i_k , i_f und i_{dl} können wiederum durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$i_k = n \cdot F \cdot k \cdot C_{O_2} \quad (2.8)$$

$$i_f = n \cdot F \cdot C_{O_2}^f \cdot D_{O_2}^f \cdot L^{-1} \quad (2.9)$$

$$i_{dl} = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot C_{O_2} \cdot D_{O_2}^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{\frac{1}{6}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}} = B \cdot n \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

wobei C_{O_2} die Sauerstoffkonzentration in der Lösung (verschiedene Konzentrationen bei verschiedenen pH-Werten), D_{O_2} der Sauerstoffdiffusionskoeffizient, ν die kinematische Viskosität des Elektrolyten, ω die Elektrodenrotationsrate, L die Nafion-Filmdicke und k die Reaktionskonstante der ORR ist. Im diffusionskontrollierten Bereich kann dann nach Gleichung (2.10) durch Auftragung von i^1 gegen $\omega^{\frac{1}{2}}$ eine Gerade erhalten werden, aus deren Steigung, bei Kenntnis von C_{O_2} , D_{O_2} und ν , die Anzahl der übertragenen Elektronen und aus deren Ordinatenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden kann.

3. Experimenteller Teil

3.1 Materialien

Alle in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind in Tabelle 8-1 zusammen gefasst. Alle Chemikalien werden wie erhalten und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit wird jeweils immer dasselbe Produkt vom selben Hersteller mit einer Reinheit von mindestens 99,5 % eingesetzt.

3.2 Synthese der Perowskite

Zur Herstellung der Perowskit-Elektrokatalysatoren werden ausgehend vom LaMnO_3 -Perowskit mit der allgemeinen Zusammensetzung ABO_3 nach dem Schema $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ bzw. $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ sowohl entweder das A- oder B-Kation als auch beide Kationen zugleich teilweise substituiert (Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2). Gemäß der jeweiligen Reaktionsstöchiometrie werden dafür von Stammlösungen der Edukte (Tabelle 8-1) entsprechende Volumina entnommen, zu einer Precursorlösung vermischt und der Synthese von z.B. 1 mmol Perowskit zugeführt (etwa 0,2 g im Fall von LaMnO_3). Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit werden das Ansetzen der Stammlösungen sowie die Entnahme der Eduktvolumen bei Standardbedingungen durch Thermostatisierung auf 20 °C durchgeführt. Nachfolgend werden die verschiedenen durchgeführten Synthese-Routen beschrieben.

3.2.1 Tropfenpyrolyse

Der Vorgehensweise von Milt et al.^[110] folgend wird der LaMnO_3 -Perowskit mittels Tropfenpyrolyse hergestellt. Dazu werden jeweils 1 molare wässrige Lösungen von Lanthan(III)nitrat-Hexahydrat, Mangan(II)nitrat-Tetrahydrat und Glukose im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 : 1 gemischt. In einem Tiegelofen wird bei 650 °C ein Tiegel aufgeheizt und das Eduktgemisch (6 mL) wird bei 650 °C mit einer Spritze in den Tiegel gespritzt und noch 5 min im Ofen stehen gelassen. Es wird ein fein verteiltes schwarzes Pulver erhalten, mit einer Ausbeute von LaMnO_3 -Perowskit von ca. $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bezogen auf die Eduktgesamtlösung.

3.2.2 Inverse Mikroemulsion

Für die Mikroemulsionssynthese werden basierend auf der Methode von Giannakas et al.^[112] zunächst zwei separate Mikroemulsionen mit einem Ölphase/Wasserphase-Verhältnis von 9 : 1 hergestellt. Die erste Mikroemulsion enthält die Metallnitratre für das A- bzw. B-Kation in einer Konzentration von jeweils 0,048 mol/L bezogen auf das Emulsionsvolumen und die

zweite Mikroemulsion enthält Ammoniak (1,23 mol/L) als Fällungsreagenz. Das molare Verhältnis der Metallionen zum Fällungsreagenz beträgt ca. 1 : 13, entspricht also etwa dem 2-fachen stöchiometrischen Verhältnis der benötigten Hydroxidionen zur Oxidbildung. Als Tensid wird jeweils Hexadecyltrimethylammoniumbromid CTAB (0,61 mol/L) eingesetzt und als Ölphase dient eine Oktan/n-Butanol-Mischung (4,2 mol/L bzw. 2,1 mol/L). Zur Fällung werden beide Mikroemulsionen vereinigt und für 30 Minuten unter starkem Rühren gehalten. Die Produktbildung ist durch den Farbumschlag von farblos zu schwarz deutlich zu erkennen. Anschließend werden die erhaltenen Partikel bei 4500 rpm für 20 min zentrifugiert, 3 mal mit Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 40°C für 48 h getrocknet. Nach Kalzinierung des gemörserten Precursorgemisches bei 800 °C für 6 h wird schließlich der Perowskit als schwarzes Pulver erhalten, mit einer Ausbeute an LaMnO_3 -Perowskit von ca. $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bezogen auf die Eduktgesamtlösung.

3.2.3 Citrat-Route

Basierend auf der Methode von Weidenkaff et. al.^[128] werden Metallnitrate für die wässrigen Lösungen der A- bzw. B-Kationen eingesetzt (jeweils 1 mol/L) und im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 : 2,2 mit Citronensäurelösung (2,2 mol/L) gemischt. Die Lösungen werden einen Tag zur Vorgelierung gerührt, anschließend im Muffelofen zunächst eingedampft und dann kalziniert. In Abbildung 3-1 ist das entsprechende Ofentemperaturprogramm dargestellt. Das Ofenprogramm enthält zwei Haltepunkte und anschließend die Kalzinierungsstufe. Der erste Haltepunkt bei 80 °C für 6 h dient der Vernetzung der Kationen über Citratbrücken. Dabei entweichen die Nitrationen als nitrose Gase aus der Lösung. Um ein wasserfreies Precursorgemisch zu erhalten, wird der zweite Haltepunkt bei 110 °C für 6 h eingeführt.^[129] Anschließend wird auf die notwendige Kalzinierungstemperatur erhitzt und für 6 h getempert. Die genaue Kalzinierungstemperatur ist dabei abhängig von den jeweiligen Elementen, die in den Perowskit eingebaut werden, und von deren Kombination. Daher ist an dieser Stelle ein Temperaturbereich angegeben. Zur Bestimmung der einzelnen Temperaturstufen werden Thermogravimetrie/Massenspektrometrie-Untersuchungen verschiedener Perowskite heran gezogen.^[128, 129] Es werden geblähte schwarze Sinterkörper erhalten, die leicht in die Primärpartikel zerfallen. Die Ausbeute von LaMnO_3 -Perowskit beträgt ca. $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bezogen auf die Eduktgesamtlösung.

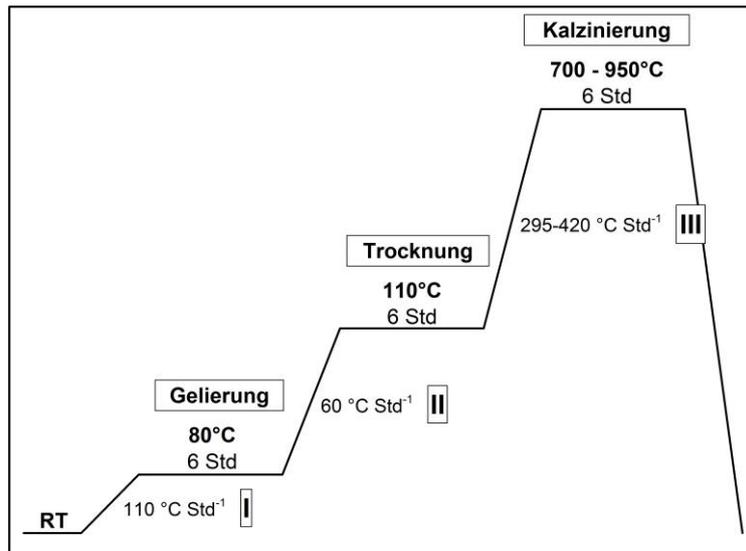


Abbildung 3-1: Temperaturprogramm des Muffelofens für die Synthese der Perowskite über die Citrat-Route mit der Gelierungs-, Trocknungs- und Kalzinierungsstufe und den jeweiligen Aufheizraten (I: für die Gelierung, II: für die Trocknung und III: für die Kalzinierung).

3.2.4 Pechini-Route

Bei der Pechini-Route wird zur Citronensäure-Lösung zusätzlich noch ein weiteres organisches Vernetzungsreagenz zugegeben. Hier werden zwei verschiedene Varianten nach der Beschreibung von Kakihana et al.^[130] bzw. von Gu et al.^[131] durchgeführt. Bei der ersten wird zusätzlich Ethylenglykol (EG) und bei der zweiten Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zugegeben. Die stöchiometrischen Verhältnisse der Routen werden im Folgenden zusammengefasst:

- A-Metallnitrat : B-Metallnitrat : Citronensäure : Ethylenglykol = 1 : 1 : 2 : 2
- A-Metallnitrat : B-Metallnitrat : Citronensäure : EDTA = 1 : 1 : 2 : 1

Ansonsten wird verfahren wie bei der Citrat-Route (Kapitel 3.2.3) und das Produkt wird ebenfalls als geblähte schwarze Sinterkörper erhalten, die leicht in die Primärpartikel zerfallen, mit einer Ausbeute von LaMnO₃-Perowskit von ca. 80 g·L⁻¹ bezogen auf die Eduktgesamtlösung.

3.2.5 Zusammenfassung der Perowskit-Substitutionen

Nachfolgend sind alle hergestellten Katalysatoren mit der entsprechenden Zusammensetzung zusammen gefasst.

In den Tabelle 3-1 sind A'- und B'-Kationen der Einfach-Substitutionen mit dem stöchiometrischen Anteil im LaMnO₃-Perowskit und dem Ionenradius aufgelistet. In Tabelle 3-1 sind die Elementzusammensetzungen der Doppel-Substitutionen zusammen mit der erforderlichen Kalzinierungstemperatur aufgelistet.

Die Elementsubstitutionen mit Kalium, Barium und Bismuth wurden in Rahmen der Bachelorarbeit von Daniel Göhl durchgeführt.

Tabelle 3-1: Substitutionselemente für die a) A-Kationen und b) B-Kationen mit den entsprechenden t-Faktoren, stöchiometrischen Verhältnissen (x für $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ und y für $\text{LaMn}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$) sowie Kalzinierungstemperaturen.

a)	A'-Elemente	t-Faktor (A'MnO ₃)	x	Kalzinierungstemperatur / °C
	K	0,96	0,2 / 0,4	900
	Ca	0,83	0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1	700
	Sr	0,89	0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1	750
	Ba	0,95	0,2 / 0,4	900
	Y	0,79	0,2 / 0,4 / 0,6	900
	Ce	0,83	0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,2 / 0,4 / 0,6	900
	Nd	0,82	0,2 / 0,4 / 0,6	800
	Sm	0,81	0,2 / 0,4 / 0,6 / 1	800
	Gd	0,81	0,2 / 0,4 / 0,6	800
	Bi	0,84	0,2 / 0,4	900

b)	B'-Elemente	t-Faktor (LaB'O ₃)	y	Kalzinierungstemperatur / °C
	Cr	0,85	0,2 / 0,4 / 0,5 / 0,6 / 0,8 / 1	800
	Fe	0,84	0,5 / 1	700
	Co	0,88	0,2 / 0,4 / 0,5 / 0,6 / 0,8 / 1	900
	Ru	0,83	0,5 / 1	700

Tabelle 3-2: Elementkombinationen der eingesetzten A'- und B'-Kationen mit den entsprechenden t-Faktoren, stöchiometrischen Verhältnissen x bzw. y für $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ sowie Kalzinierungstemperaturen.

Elementkombination	t-Faktor (A'B'O ₃)	Stöchiometrie		Kalzinierungstemperatur / °C
		x	y	
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$	0,84	0,2 / 0,4 / 0,6	0,5 0,2 - 0,2 / 0,4 0,4 0,2 / 0,4	900
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$	0,90	0,2 / 0,4 / 0,6	0,5 0,2 - 0,2 / 0,4 0,4 0,2 / 0,4	950
$\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	0,96	0,2 / 0,4 - 0,5		900

Experimenteller Teil

Element- kombination	t-Faktor (A'B'O ₃)	Stöchiometrie		Kalzinierungs- temperatur / °C
		x	y	
La _{1-x} Ca _x Mn _{1-y} Fe _y O ₃	0,83	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1	0,5 - 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4 1	700
La _{1-x} Sr _x Mn _{1-y} Fe _y O ₃	0,89	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4 / 0,6	0,5 0,2 0,4 1	700
La _{1-x} Ba _x Mn _{1-y} Fe _y O ₃	0,95	0,2 / 0,4	- 0,5	900
La _{1-x} Ce _x Mn _{1-y} Fe _y O ₃	0,83	0,2 / 0,4	- 0,5	950
La _{1-x} Sm _x Mn _{1-y} Fe _y O ₃	0,81	0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,2 0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,2	- 0,2 0,8	900
La _{1-x} Bi _x Mn _{1-y} Fe _y O ₃	0,84	0,2 / 0,4	- 0,5	900
La _{1-x} Ca _x Mn _{1-y} Co _y O ₃	0,87	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4 0,1 0,2 0,4	0,5 0,2 / 0,4 - 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4 / 0,5 0,2 / 0,4 / 0,5 0,2 / 0,4 / 0,5	800
La _{1-x} Sr _x Mn _{1-y} Co _y O ₃	0,94	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4 0,1 0,2 0,4	0,5 0,2 / 0,4 - 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4 / 0,5 0,2 / 0,4 / 0,5 0,2 / 0,4 / 0,5	900
La _{1-x} Y _x Mn _{1-y} Co _y O ₃	0,83	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4	1 - 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4	950
La _{1-x} Ce _x Mn _{1-y} Co _y O ₃	0,87	0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,2 / 1	- 1	950
La _{1-x} Nd _x Mn _{1-y} Co _y O ₃	0,86	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4	1 - 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4	850
La _{1-x} Sm _x Mn _{1-y} Co _y O ₃	0,86	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4 0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,2 0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,2	1 0,2 / 0,4 - 0,2 / 0,4 0,2 0,8	850
La _{1-x} Gd _x Mn _{1-y} Co _y O ₃	0,85	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4	1 - 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4	850

3.3 Verzinkung

Für die Untersuchung der ungewollten Metallabscheidung auf dem Stromabnehmer in der Zink-Luft-Batterie werden Probelättchen verschiedener Materialien mit einer Dicke von ca. 1 mm und einer Fläche von ca. 1 cm² in jeweils 2 mL einer kommerziell erhältlichen Zink-Slurry von Grillo-Werke bzw. einer selbst hergestellten Zink-Slurry eingelegt (Abbildung 3-2). Für die Herstellung der Zink-Slurry wird Zink-Pulver im Verhältnis 1 : 1 in einer wässrigen Lösung von 30 wt% Kaliumhydroxid aufgeschlämmt. Nach 24 h werden die Probelättchen entnommen, mit Wasser, Ethanol und Aceton gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. In Abbildung 3-3 sind die Materialien nach der Einlagerung in der Zink-Slurry abgebildet.

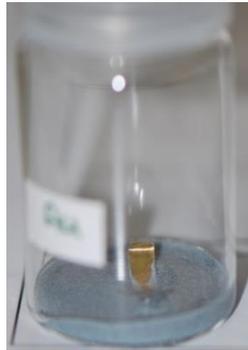


Abbildung 3-2: Gold-Probe eingelagert im Zink-Slurry.

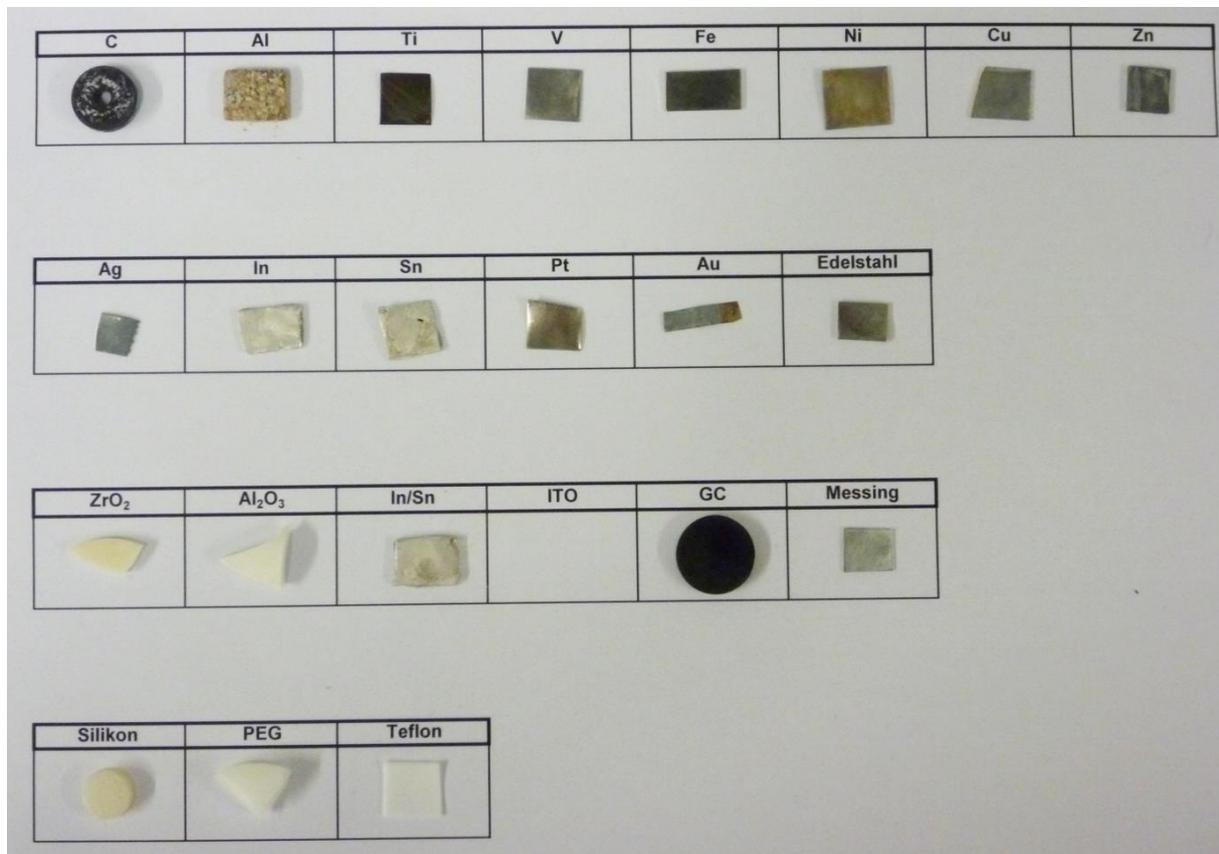


Abbildung 3-3: Proben nach Einlagerung in der Zink-Slurry.

4. Charakterisierungsmethoden

4.1 Teststandmessungen

Für Voruntersuchungen an einer modifizierten Testzelle werden Messungen an einem Teststand durchgeführt, der von Dr. Francesco Arena im Arbeitskreis für die Brennstoffzellen-Forschung aufgebaut wurde.^[132] Es werden zwei unterschiedliche Messungen durchgeführt, die chronopotentiometrische Messung und die galvanostatische Entladung (Abbildung 4-1).

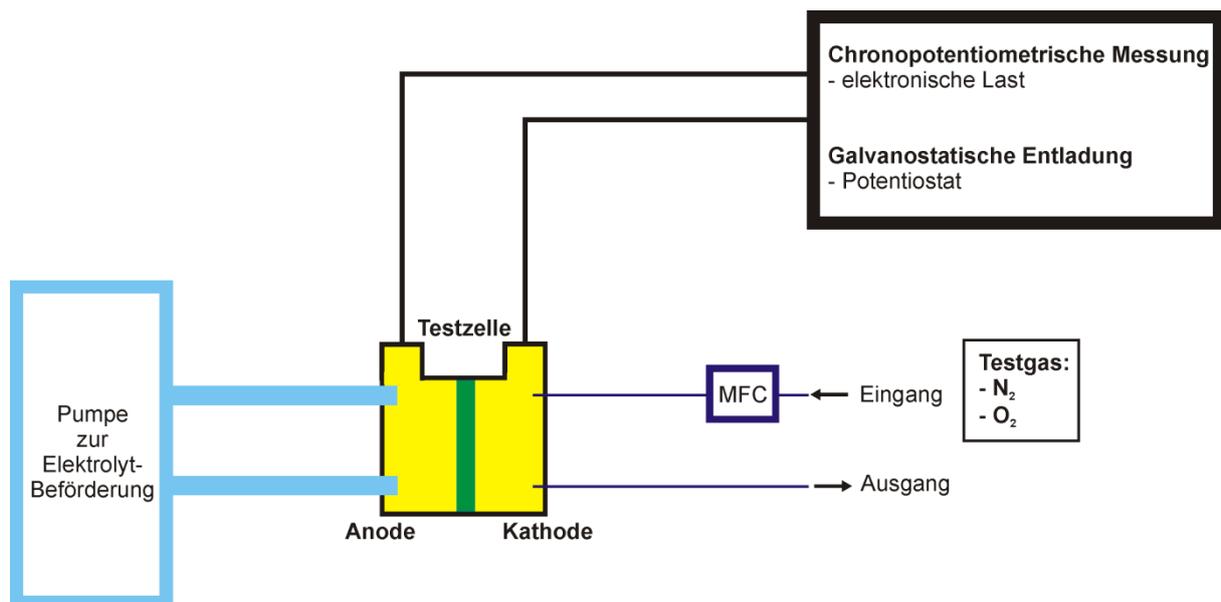


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des Aufbaus des Testzellenmessstands mit der umgebauten Testzelle, der Peristaltikpumpe zur Förderung des Elektrolyten, dem Massenflussregler für die Sauerstoffversorgung (MFC) und der Elektronischen Last für die chronopotentiometrische Messung bzw. dem Potentiostat für die galvanostatische Entladung.

4.1.1 Testzelle

Zur Überprüfung der Eignung einer modifizierten Form der im Arbeitskreis standardmäßig eingesetzten Brennstofftestzelle für eine Zink-Luft-Testbatterie wird eine Sauerstoffverzehrkathode (SVK, 25 cm² aktive Elektrodenoberfläche) mit Silber-Katalysator vom Projektpartner BMS und eine Zinkplatte vom Projektpartner Grillo Werke als Anode (50 cm² aktive Elektrodenoberfläche) eingesetzt. Das Kathoden-Design der Testzelle mit Flow-Field wird von der Brennstoffzelle übernommen und auf der Anoden-Seite wird eine Flachdichtung aus Viton zur Einlagerung der Zink-Platte verwendet. Als Separator wird eine Anionenaustauscher-Membran VX-20 von Fumatec eingesetzt, die mit der SVK unter einem Druck von 1,5 bar für 6 min bei 50 °C zusammen gepresst wird. Der experimentelle Aufbau der Testzelle für die Batteriemessungen ist in Abbildung 4-2 dargestellt.

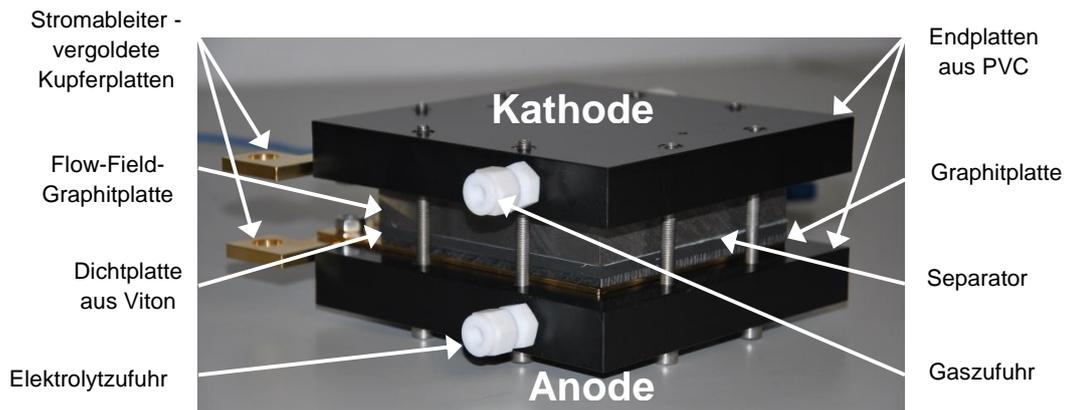


Abbildung 4-2: Aufbau der Testzelle von oben nach unten. Kathoden-Seite: Endplatte aus PVC, goldbeschichtete Kupferplatte als Stromableiter, Graphitplatte mit Flow-Field, SVK mit Silberkatalysator (25 cm^2) und Separator. Anoden-Seite: Dichtplatte aus FKM Viton, Graphitfilz mit Rayon-Polymer, Zinkplatte (40 cm^2), Graphitfilz mit Rayon-Polymer, Graphitplatte, goldbeschichtete Kupferplatte als Stromableiter, Endplatte aus PVC.

In Abbildung 4-3 wird die Einlagerung der Zinkplatte in der Zelle gezeigt. Dabei wird die Platte innerhalb der Flachdichtung zwischen zwei Graphitfilzen platziert. Der Elektrolyt besteht aus einer 30 wt%-igen (6 M) Kaliumhydroxid-Lösung und wird mit einer MS REGLO Peristaltikpumpe von Ismatecsa mit 10 mL/min durch die Anodenhalfzelle gepumpt. Für die O_2 -Spülung auf der Kathodenseite wird mit einem MTS-A-150 O_2 -Massenflussregler (MFC) von Electrochem Inc eine konstante Durchflussrate von 50 mL/min eingestellt.

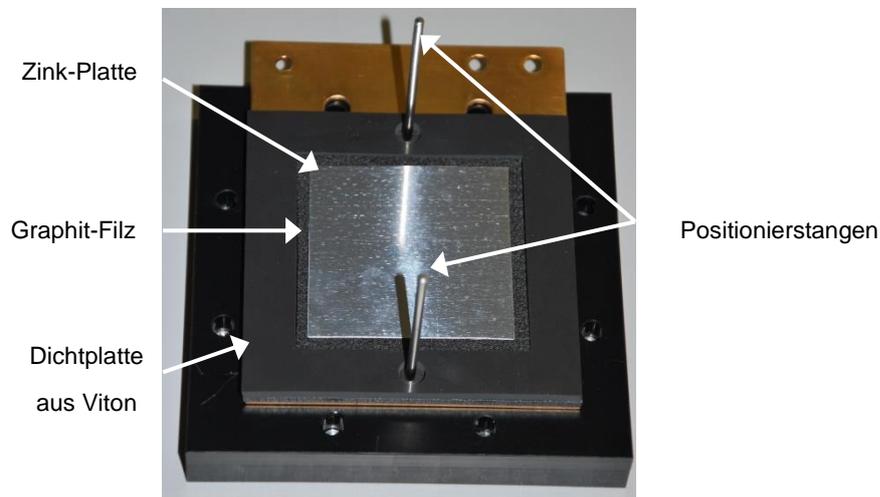


Abbildung 4-3: Geöffnete Zelle mit dem Zinkblech auf dem unteren Graphit-Filz.

4.1.2 Chronopotentiometrische Messung

Für die Charakterisierung der Testzelle wird eine chronopotentiometrische Messung bei Raumtemperatur mit einem Stufenprogramm mit einem Entladestromschritt von 0,25 A für jeweils 10 min durchgeführt. Dazu wird eine Elektronische Last 100A/3V von Emilon eingesetzt, die über ein Labview-Programm gesteuert und ausgelesen wird.

4.1.3 Galvanostatische Entladung

Für die Messung der galvanostatischen Entladung der Testzelle bei Raumtemperatur mit einem Entladestrom von 10 mA wird ein VMP3 Potentiostat von BioLogic verwendet, die Steuerung erfolgt über die Software EC-Lab.

4.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die XRD-Messungen werden mit einem PANanalytical X`Pert Diffraktometer durchgeführt. Dazu werden die Elektrokatalysator-Proben gemörsert und anschließend in die Vertiefung eigens hergestellter Glasprobenträger plan eingestrichen. Durch Ätzen der teilweise maskierten Glasoberfläche mit Flusssäure werden Vertiefungen mit gewünschter Länge und Breite sowie sehr geringer Tiefe realisiert, so dass auch geringste Probenmengen zuverlässig und reproduzierbar gemessen werden können. Die Bestrahlung der Probe erfolgt mit Cu-K_α-Strahlung einer Wellenlänge von 1,54 Å.

4.3 Rotierende Scheibenelektrode (RDE)

4.3.1 RDE-Messung

Zur Charakterisierung der katalytischen Aktivität der Elektrokatalysatoren für die ORR wird bei linear ansteigendem Potential die Stromstärke (LSV; linear sweep voltammetry) an einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE, rotating disc electrode) gemessen (Abbildung 4-4). Dazu wird ein VMP3 Potentiostat von BioLogic und eine RDE-Apparatur Modell 616 von Princeton Applied Research benutzt. Als Arbeitselektrode dient eine mit dem Katalysator beschichtete Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode von Sigradur, als Gegenelektrode ein Platin-Draht und als Referenzelektrode eine HydroFlex-H₂-Referenzelektrode von Gaskatel. Die Messungen werden in einer auf 25 °C thermostatisierten Glaszelle von Pine Research Instrumentation in 150 mL einer 1 M KOH-Lösung als Elektrolyt durchgeführt (pH=14).

Für jede Messung wird zunächst eine iR-Korrektur durchgeführt und dann die Scheibenelektrode bei einer konstanten Umdrehung gehalten während das kathodische Potential mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV·s⁻¹ von 1,2 V bis 0,2 V gefahren wird. Zur Bestimmung elektrochemischer Kennzahlen wird die Messung bei verschiedenen Umdrehungen im Bereich von 50 bis 250 rpm wiederholt. Zur Bestimmung des Untergrunds wird vor jeder ORR-Messung zusätzlich noch eine Messung im N₂-gesättigten Milieu durchgeführt. Zur Sicherstellung der Gassättigung wird die KOH-Lösung vor der Messung zunächst 30 min mit Stickstoff bei einem Durchfluss von 200 mL·min⁻¹ gespült. Die Messung erfolgt dann bei einer Flussrate von 100 mL·min⁻¹, wobei durch Einleitung knapp unterhalb der Elektrolytoberfläche

verhindert wird, dass es zu Störungen durch Gasblasen an der Arbeitselektrode kommt. Außerdem wird der Stickstoffzuleitung zur sicheren Abtrennung von Sauerstoff eine Oxisorb Nachreinigungspatrone von Messer Griesheim vorgeschaltet. Die ORR-Messung erfolgt dann im O₂-gesättigten Milieu mit der gleichen Vorgehensweise und den gleichen Parametern wie bei der Messung mit Stickstoff.

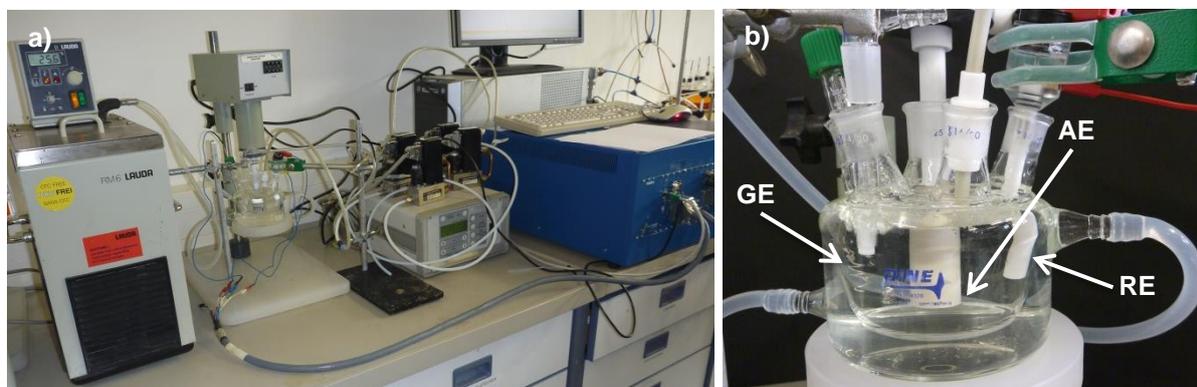


Abbildung 4-4: a) Apparativer Messaufbau und b) Elektroden-Anordnung in der thermostatisierten Glaszelle (GE: Gegenelektrode, AE: Arbeitselektrode, RE: Referenzelektrode).

4.3.2 Präparation der Scheibenelektroden

Für die Beschichtung der Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode ($A = 1,77 \text{ cm}^2$) werden 27,2 mg des Katalysators mittels Ultraschallsonde im geschlossenen Gefäß für 10 min in 10 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) dispergiert. THF wird gewählt, weil sich die Perowskit-Partikel darin gut dispergieren lassen. Die Elektrodenoberfläche wird dann mit 110 μL der erhaltenen Katalysator-Tinte geflutet und nach Trocknung mit 44 μL einer wasserfreien Nafion-Lösung (0,5 wt% perfluoriertes Ionenaustauscherharz in einer 1 : 1-Mischung von i-Propanol und n-Propanol) geflutet. Auf diese Weise wird nach erneuter Trocknung und Tempern der Elektrode bei 80 °C für 1 h im Trockenschrank eine gleichmäßige Schicht mit einer Katalysatorbeladung von 0,17 mg/cm^2 erhalten, die mit einer Nafion-Schicht mit einer Dicke von theoretisch 0,63 μm versiegelt ist.^[123]

Durch die sich bei der Verdampfung von THF entwickelnde starke Verdunstungskälte kann sich allerdings eine beträchtliche Menge Kondenswasser auf der Elektrodenoberfläche niederschlagen. Dieses Wasser führt in der Folge zu einer starken Agglomeration der Katalysatorpartikel und an diesen Agglomeraten kommt es dann wiederum zum Abplatzen der Nafion-Schicht (Abbildung 4-5 a).

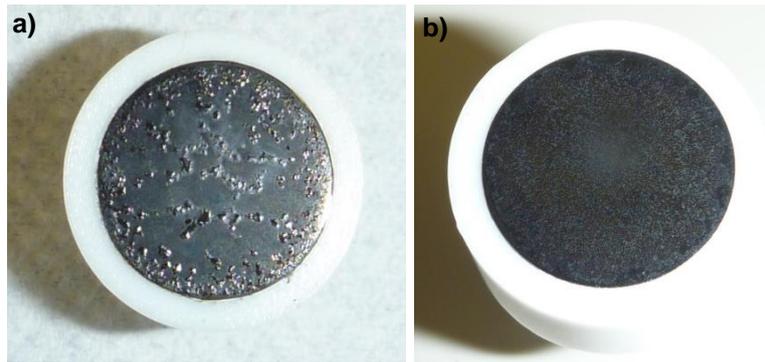


Abbildung 4-5: Elektroden-Beschichtung a) ohne Exsikkator und b) im Exsikkator.

Um reproduzierbar eine gleichmäßige Schicht zu erhalten, wurde deshalb eigens eine Methode zur kontrollierten Eintrocknung der Katalysator-Tinte und der Nafion-Lösung entwickelt (Abbildung 4-6), bei der jeweils unter wasserfreier THF-Atmosphäre bzw. wasserfreier Propanolmischung-Atmosphäre gearbeitet wird. Dazu wird ein Exsikkator mit einem Gefäß des entsprechenden Lösemittels sowie mit Molekularsieb mit einer Porengröße von 3 \AA verwendet, das nur Moleküle in der Größe von Wasser oder kleiner aufnimmt. THF und Propanol werden nicht aufgenommen und bilden so eine wasserfreie Lösemittel-Atmosphäre. Bei geöffnetem Belüftungshahn wird der Exsikkator dann bei geringer Flussrate mit Stickstoff gespült, wobei der Stickstoff auch durch Molekularsieb geleitet wird, um eine wasserfreie Atmosphäre zu gewährleisten. So wird schließlich durch langsame und kontrollierte Trocknung eine gleichmäßig verteilte Partikelbeladung mit einer homogenen Nafion-Schicht erhalten (Abbildung 4-5 b).

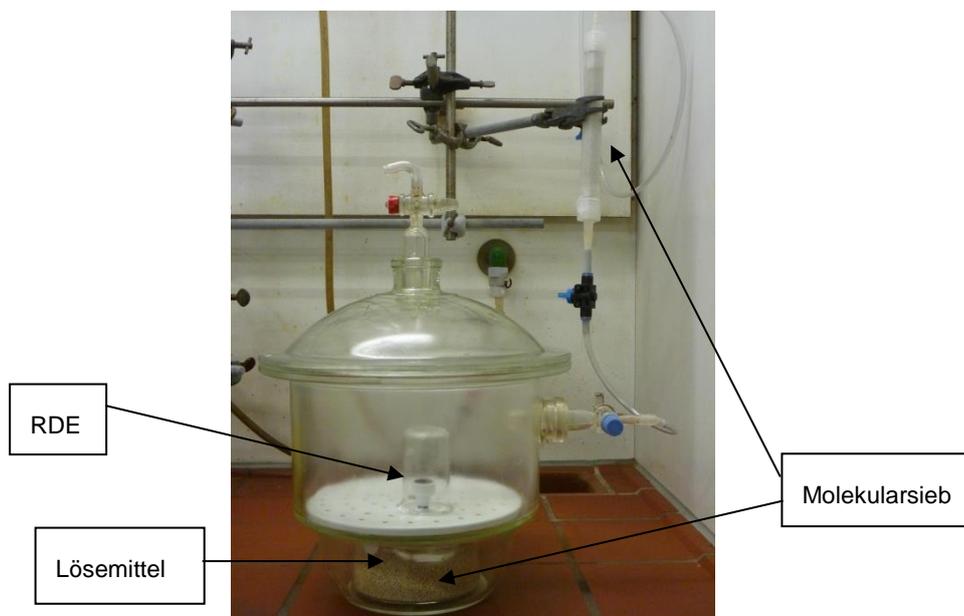


Abbildung 4-6: Exsikkator für die RDE-Beschichtung mit 3-\AA -Molekularsieb und einem Behälter des entsprechenden Lösemittels im Reservoir, der Scheibenelektrode auf der Trocknungsplatte mit zusätzlicher Glasglocke und der Stickstoffzuleitung mit vorgeschaltetem Trocknungsrohr.

Für die Beschichtung mit dem Referenz-Katalysator Silber von Projektpartner BMS wird Ethylenglykol als Dispersionsmittel verwendet, da sich dieser Katalysator nur schlecht in THF dispergieren lässt.

4.3.3 Präparation mit Kohlenstoff-Trägermaterialien

Zur Untersuchung des Einflusses auf die katalytische Aktivität durch verschiedene Kohlenstoff-Pulver als Trägermaterial in der Scheibenelektroden-Beschichtung werden von zwei verschiedenen Herstellern jeweils zwei Kohlenstoffträgermaterialien verwendet (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Kohlenstoffträgermaterialien mit Partikelgröße.

Hersteller	Kohlenstoff-partikel	Partikelgröße / nm
Kyushu	NFM 415	40
	CM 55	10
Cabot Corporation	Vulcan® XC72	20-50
	Black Pearls® 2000	15

Die Beschichtung erfolgt genau wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, mit dem Unterschied, dass zur Herstellung der Katalysator-Tinte jeweils immer der Perowskit $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ aus einem Großansatz verwendet wird und zusätzlich 38,4 mg der jeweiligen Kohlenstoffpartikel zugesetzt werden. So wird eine Beladung der Arbeitselektrode mit $0,17 \text{ mg/cm}^2$ Katalysator und $0,24 \text{ mg/cm}^2$ Kohlenstoffpartikeln erhalten. Ein Teil dieser Versuche wurde in Rahmen der Bachelorarbeit von Daniel Göhl durchgeführt.

4.4 Elektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopische Abbildungen der Elektrokatalysator-Partikel sowie rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Verzinkungs-Probenplättchen wurden am Leibniz-Institut für Neue Materialien in Saarbrücken von Dipl.-Ing. Sylvia Kuhn aus unserem Arbeitskreis durchgeführt. Die Focused-Ion-Beam-Mikroskopie zur Untersuchung der Zusammensetzung und Kristallstruktur der Verzinkungs-Probenplättchen wurde am Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe der Universität des Saarlandes durchgeführt. Die röntgenphotoelektronenspektroskopischen Untersuchungen zur Aufklärung der Bindungszustände in den Verzinkungs-Probenplättchen wurden von Samuel Grandthyll, Jens Neurohr und Dr. Frank Müller aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Karin Jacobs am Institut der Experimentalphysik der Universität des Saarlandes durchgeführt.

4.4.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen werden mit einem Jeol JEM 2010 Mikroskop angefertigt. Dazu werden die Proben in Ethanol dispergiert und auf Kupfernetze, die mit Kohlenstoff besputtert sind, aufgebracht und getrocknet.

4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Aufnahmen von Probenquerschnitten werden mit einem Jeol JSM 7000F Mikroskop angefertigt. Um eine Elementverteilungskarte (Elementmapping) zu erhalten wird gleichzeitig eine Energiedispersive Analyse der emittierten Röntgenstrahlung (EDAX) durchgeführt. Dazu werden die Probenplättchen mit Gold besputtert und anschließend an einer Seite angeschliffen.

4.4.3 Focused-Ion-Beam-Mikroskopie (FIB)

Die Ionenfeinstrahlmikroskopie (FIB, focused ion beam) wird mit einem REM/FIB Dualsystem von FEI HELOIS NanoLab 600 durchgeführt. Für die Untersuchung wird ein Einschnitt in die Probenoberfläche hergestellt und anschließend werden von der Einschnittsfläche REM-Aufnahmen mit Elementmapping durchgeführt. Zusätzlich wird unter Ausnutzung des Gitterführungseffekts (ion channelling) bei der Galliumionenbestrahlung die Kristallstruktur und -orientierung mit erhöhtem Kontrast bestimmt. Dazu wird die Probe zunächst um 52 ° gekippt und an der Stelle der zukünftigen Einschnittskante wird die Oberfläche mit Platin beschichtet (Abbildung 4-7). Die Platinierung dient zum Schutz vor strukturellen Veränderungen der Probenoberfläche und Verunreinigungen der Schnittfläche und gewährleistet eine scharfe Schnittkante. Die Platinabscheidung erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird durch Elektroplattieren (electron plating) mittels Elektronenstrahl abgeschieden. Dies schonet die Probenoberfläche, führt aber nur zu einer instabilen Platinschicht. Danach wird durch Ionenplattieren (ion plating) mittels Ionenstrahl abgeschieden, was dann zu einer stabilen Platinschicht führt. Schließlich wird dort die Probe mit einem Galliumionenstrahl eingeschnitten (Abbildung 4-8).

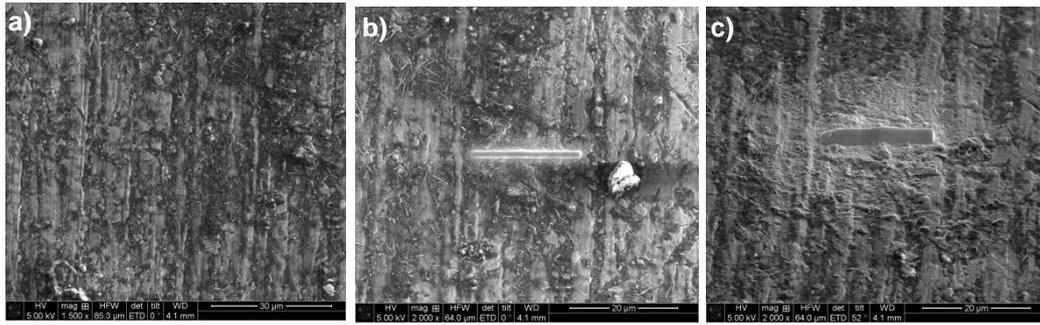


Abbildung 4-7: REM der Kupfer-Probe a) unbehandelt, b) nach Platin-Abscheidung durch Elektroplattieren und c) nach Platin-Abscheidung durch Ionenplattieren.

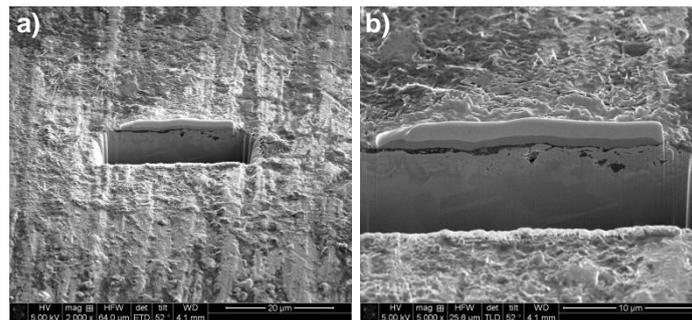


Abbildung 4-8: a) REM des Einschnitts mit geschützter Schnittkante nach dem Ionenstrahlätzen mit dem Galliumionenstrahl b) vergrößerter Ausschnitt.

4.4.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, x-ray photoelectron spectroscopy, oder auch ESCA, electron spectroscopy for chemical analysis) wird mit einem VG ESCA Mk II Spektrometer mit Al-K_α-Strahlung ($\hbar\omega = 1486,6 \text{ eV}$) durchgeführt. Dazu wird die Oberfläche der Kupfer-Probe mit einem Argonstrahl (4,8 keV) schichtweise abgetragen und dabei durch Analyse der XPS-Linien ein Tiefenprofil mit dem jeweiligen Anteil und der Oxidationsstufe der enthaltenen Elemente erstellt. Zur quantitativen Analyse der Elementzusammensetzung werden die Peakflächen der Zn2p_{3/2}-, Cu2p_{3/2}- und O1s-Linien um die jeweiligen Wirkungsquerschnitte^[133] korrigiert. Die Kalibrierung des Argonionenstrahls erfolgt nach der Prozedur von Müller et. al.^[134].

5. Ergebnisse und Diskussion

Schwerpunkt der durchgeführten Arbeiten, deren Ergebnisse nachfolgend dargestellt werden, ist die Untersuchung der verschiedenen Einflussfaktoren wie Syntheseroute (Kapitel 5.3), Elementvariation (Kapitel 5.4) und Trägermaterial (Kapitel 5.5) auf die elektrokatalytische Aktivität der hergestellten Perowskite für die ORR mit Hinblick auf eine aufskalierbare Herstellungsmethode (Kapitel 5.6) und die Möglichkeit zum Einsatz als bifunktionaler Katalysator (Kapitel 5.7). Die dazu erforderlichen Auswerteverfahren zur Charakterisierung der Elektrokatalysatoren werden in Kapitel 5.2 erläutert. Zusätzlich wird das in den Voruntersuchungen an der modifizierten Testzelle (Kapitel 5.1) beobachtete Phänomen der stromlosen Zinkabscheidung an den Stromabnehmern beschrieben und analysiert (Kapitel 5.8).

5.1 Voruntersuchung der Testzelle

Zur Überprüfung der Eignung einer modifizierten Form der im Arbeitskreis standardmäßig eingesetzten Brennstofftestzelle für eine Zink-Luft-Testbatterie werden, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, chronopotentiometrische Messungen und galvanostatische Entladungsversuche an einem Teststand durchgeführt, der von Dr. Francesco Arena im Arbeitskreis für die Brennstoffzellen-Forschung aufgebaut wurde.^[132] Für die Testzelle wird das Design der Kathodenhalbzelle übernommen und eine Sauerstoffverzehrkathode vom Projektpartner BMS eingesetzt. Die Anoden-Seite wird so angepasst, dass ein Zinkblech vom Projektpartner Grillo Werke als Anode eingesetzt werden kann und vom Elektrolyten umspült wird, der im Durchfluss durch die Halbzelle geleitet wird.

5.1.1 Chronopotentiometrische Messung

Bei der chronopotentiometrischen Messung wird die Veränderung des Potentials in Abhängigkeit von der Zeit bei vorgegebener Stromstärke gemessen. In Abbildung 5-1 ist der jeweilige Spannungsabfall bei Erhöhung der Stromstärke und der Übergang in den quasistationären Zustand erkennbar.

Die Polarisationskurve, die sich aus den jeweiligen Spannungswerten im quasistationären Zustand ergibt, ist in Abbildung 5-2 (schwarze Kurve) dargestellt. Auch hier ist der Abfall der Spannung mit steigender Stromstärke ersichtlich mit dem typischen Verlauf einer Stromspannungskurve. Die Polarisationskurve zeigt den für das getestete Setup charakteristischen Spannungsabfall bei Stromentnahme. Zuerst der exponentielle Abfall bei geringen Strömen, gefolgt vom linearen Abfall im Ohmschen Bereich, der vom Elektrolytwiderstand und der

Summe der Kontaktwiderstände bestimmt wird und schließlich der starke Abfall durch Massenlimitierung.

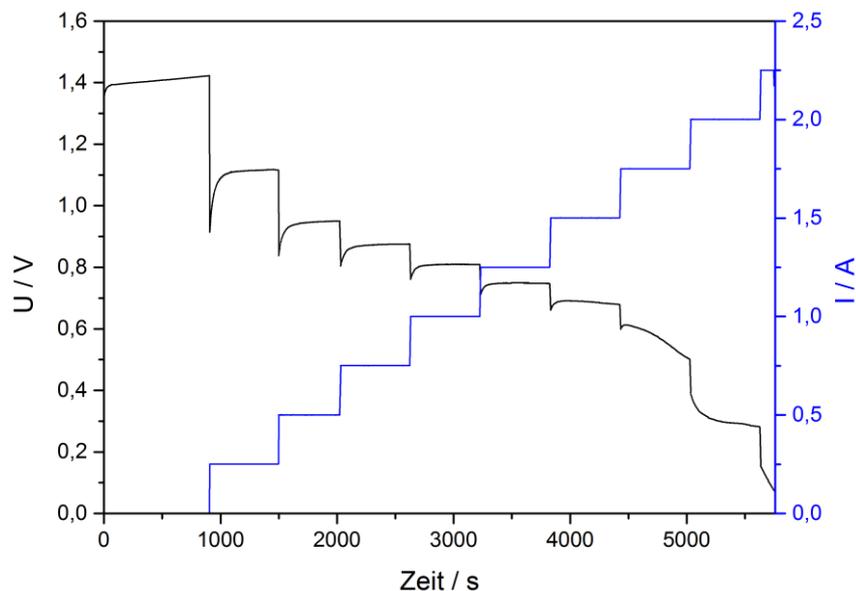


Abbildung 5-1: Auftragung der Messwerte der chronopotentiometrischen Messung.

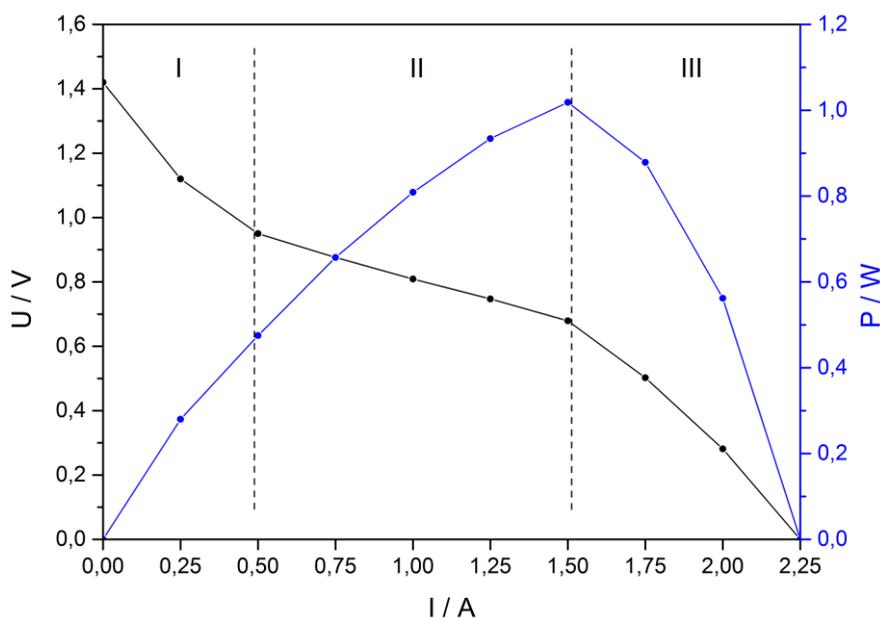


Abbildung 5-2: Auftragung der aus der chronopotentiometrischen Messung erhaltenen Polarisationskurve (schwarz) und Leistungskennlinie (blau).

Theoretisch kann die Zink-Luft-Zelle 1,65 V als Ruhespannung unter (idealen) Standardbedingungen erreichen, jedoch wird durch Verluste aufgrund verschiedener Arten von (Polarisation) nur 1,4 V als OCV (Leerlaufspannung, open-circuit voltage) gemessen. Die Messung kann in drei Bereiche unterteilt werden: I. Aktivitäts-Überspannung, II. Ohmsche Überspannung und III. Massentansfer Überspannung. Überspannung ist die Abweichung der Span-

nung von dem theoretischen Wert. Im Bereich I ist durch die langsame elektrochemische Reaktion an der Elektrode durch die benötigte Aktivierungsenergie des Katalystors ein starker Abfall der Spannung bei geringen Strömen erkennbar. Anschließend folgt der lineare Abfall im Ohmschen Bereich der vom Elektrolytwiderstand und der Summe der Kontaktwiderstände bestimmt wird. Im dritten Bereich wird die Massenlimitierung durch die Veränderung des Zinkblechs durch Zinkoxidbildung auf der Oberfläche bei höherer Stromstärke dominierend. Die Spannung sinkt stärker als im Ohmschen Bereich, da die Zelle überlastet wird weil nicht genug Zinkoberfläche für die Reaktion nachgeliefert werden kann bis die Zellspannung schließlich bis zum Nullpunkt absinkt. Die Spannung setzt sich wie folgt zusammen:

$$E_{Zelle} = E_{Nernst} - \eta_{Aktivität} - \eta_{Ohm} - \eta_{MT} \quad (5.1)$$

mit E_{Nernst} die Spannung nach Nernst-Gleichung und der jeweiligen Spannung der Aktivitäts-Überspannung $\eta_{Aktivität}$, Ohmsche Überspannung η_{Ohm} und Massentansfer Überspannung η_{MT} .

Neben der Polarisationskurve wird auch die Leistungskennlinie (Abbildung 5-2 blaue Kurve) dargestellt. Die Leistung P wird anhand der Spannung U und der Stromstärke I wie folgt definiert:

$$P = U \cdot I \quad (5.2)$$

Der Verlauf der Leistungskennlinie ähnelt der Parabelform, wobei die Leistung zu einem Maximum von 1 W ansteigt und anschließend wieder abfällt. Anhand der Analyse sollte die Stromstärke des Leistungsmaximums 1,5 A für eine effiziente Nutzung nicht überschritten werden, da die Zellspannung bei höherer Belastung stark abfällt.

5.1.2 Galvanostatische Entladung

Zur Aufnahme der Entladungscharakteristik wird eine galvanostatische Methode angewendet, bei der ein konstanter Strom von 10 mA vorgegeben wird und das Potential in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen wird (Abbildung 5-3). Die Entladungskurve zeigt im Bereich von 0 bis 4 h eine Entladung von 2,3 auf 0,75 V gefolgt von einem erneuten Potentialanstieg der ca. 20 h konstant bei etwa 1 V bleibt. Diese Messung entspricht nicht dem optimalen Verlauf einer Zink-Luft-Batterie.

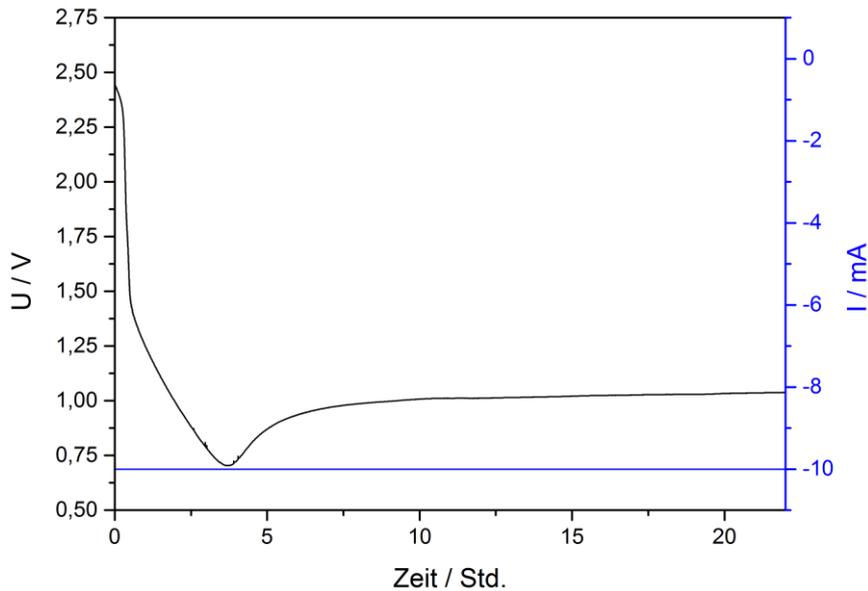


Abbildung 5-3: Auftragung der Messwerte der galvanostatischen Entladung.

Eine mögliche Erklärung dafür, dass keine höheren stationären Energiedichtenerhalten werden, als sie normalerweise bei Zink-Luft-Zellen vorliegen, ist die beobachtete Passivierung der Zink-Platte durch Zinkoxid. In der Abbildung 5-4 ist die Zink-Platte vor und nach der Entladungsmessung abgebildet.

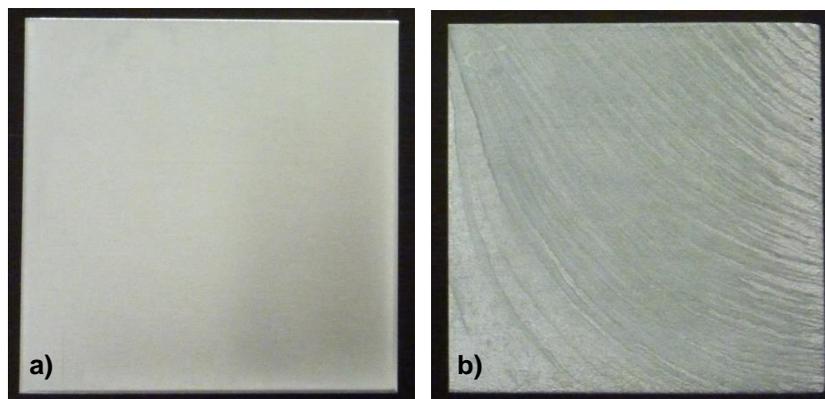


Abbildung 5-4: a) Zink-Platte vor der Entladung und b) nach der Messung.

Auf der Oberfläche der Platte ist die Zinkoxidbildung als weiße Bereiche zu erkennen. Die Ausbildung der passivierenden ZnO-Schicht ist der Grund für die schnelle anfängliche Entladung. Diese Oxidschicht wird mit der Zeit dann wieder abgelöst bis sich ein quasi stationärer Zustand zwischen Zinkoxidbildung und Zinkablösung einstellt, wodurch sich die Potentialantwort wieder erholt und dann konstant bleibt. Des Weiteren sind auf der Zinkplatte rillenartige Vertiefungen zu erkennen, welche auf einen nicht optimierten Fluss der KOH-Lösung durch die Anoden-Seite zurückzuführen sind. Eine Bypass-Zone (links unten), die offensichtlich nicht von dem Elektrolyten erreicht wird, ist ebenfalls zu erkennen. Zudem wird der für das Projekt geplante Pumpvorgang der gesamten Zink-Slurry mit diesem Aufbau als schwierig

rig eingestuft. Daher wird eine Optimierung des Zelldesign mit Fokus auf Durchflussoptimierung und Kontaktflächen-Maximierung von den Projektpartnern des Projekts übernommen und es wird mit der Herstellung der Perowskit-Elektrokatalysatoren begonnen. Anstelle der Teststandmessungen mit der Testzelle wird zur elektrochemischen Charakterisierung der Katalysatoren die Methode der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) genutzt. Das dazu erforderliche Auswerteverfahren wird im folgenden Kapitel beschrieben.

5.2 Auswerteverfahren zur Charakterisierung der Elektrokatalysatoren

Die genaue Vorgehensweise bei der Auswertung der Messwerte bei den für die Elektrokatalysatoren wichtigsten Charakterisierungsmethoden, nämlich die strukturelle und elektrochemische Analyse mittels XRD bzw. RDE, werden im Folgenden näher diskutiert.

5.2.1 Strukturelle Charakterisierung

Die XRD-Messung zur strukturellen Charakterisierung der Katalysatoren wird wie in Kapitel 4.2 beschrieben durchgeführt.

5.2.1.1 Phasen-Analyse

Im ersten Schritt werden die hergestellten Katalysatoren auf Phasenreinheit überprüft. Die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme werden für die eindeutige Zuordnung der Reflexe mit JCPDF-Referenzwerten verglichen.

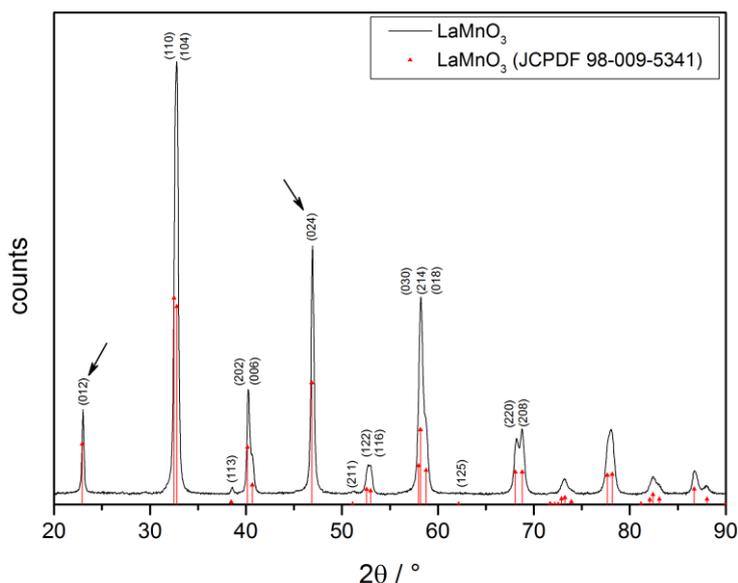


Abbildung 5-5: Diffraktogramm eines LaMnO₃-Perowskits (schwarze Linie) mit den entsprechenden JCPDF-Referenzwerten (rote senkrechte Linien) und der kristallographischen Orientierung der Reflexe als Miller'sche Indizes. Die beiden zur Kristallitgrößenbestimmung nach Scherrer verwendeten Reflexe sind jeweils mit einem Pfeil markiert.

In Abbildung 5-5 sind die Referenzwerte ihrer Intensität entsprechend als unterschiedlich hohe senkrechte Linien dargestellt. Die gemessenen Reflexe können somit eindeutig der hexagonalen Perowskit Struktur zugeordnet werden.

5.2.1.2 Kristallitgrößenbestimmung

Zur Kristallitgrößenbestimmung werden die Monoreflexe mit den Miller'schen Indizes (012) und (024) mit einer Lorentz-Funktion (Formel (5.3)) angepasst und die kumulative Anpassungsfunktion, die das gesamte Diffraktogramm beschreibt, wird durch Aufsummierung der einzelnen Lorentz-Anpassungen erhalten. Die für die Lorentz-Anpassungsfunktion wichtigen Konstanten sind die y-Verschiebung y_0 , die Fläche A , die Halbwertsbreite $FWHM$ und das Peakzentrum x_c .

$$y = y_0 + \frac{2 \cdot A}{\pi} \frac{FWHM}{4 \cdot (x - x_c)^2 + FWHM^2} \quad (5.3)$$

Die aus den Lorentz-Anpassungen bestimmten Halbwertsbreiten der Reflexe werden dann in die Scherrer-Gleichung^[135] eingesetzt. Unter Annahme sphärischer Partikel^[136] ergibt sich die Kristallitgröße D_{XRD} zu

$$D_{XRD} = \frac{4}{3} \cdot L_{XRD} = \frac{4}{3} \cdot \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)}, \quad (5.4)$$

wobei L_{XRD} die Säulenlänge der betreffenden Netzebenenschar, θ der Streuwinkel des Bragg-Reflexes und K die Scherrer-Konstante (als 1 angenommen) darstellen. Zur Berechnung der Kristallitgröße werden die Reflexe (012) und (024) verwendet, da diese Reflexe als Einzelreflexe vorliegen und somit nicht von anderen Reflexen beeinflusst werden. In Abbildung 5-6 wird die Peak-Anpassung anhand des (024)-Reflexes beispielhaft dargestellt.

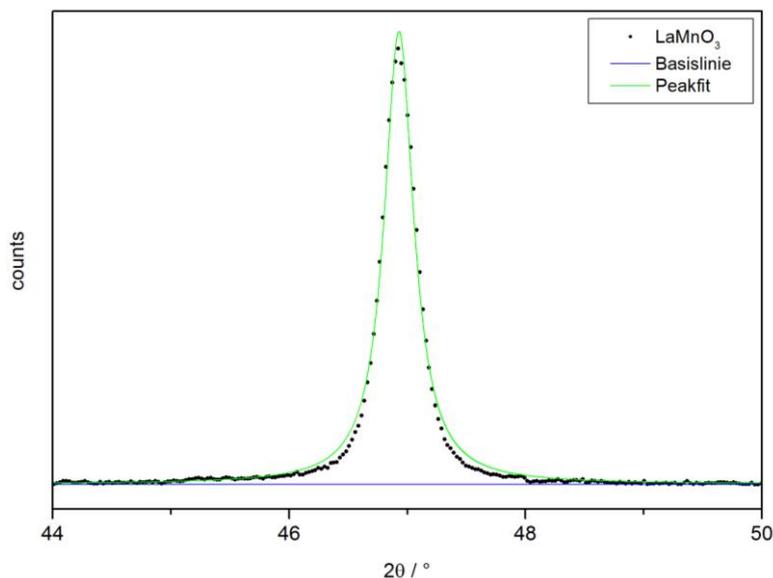


Abbildung 5-6: Anpassung der Lorentz-Funktion (grün) an die Messwerte des (024)-Reflexes von LaMnO_3 (schwarz) mit der entsprechenden Basislinie (blau) zur numerischen Bestimmung der Reflex-Halbwertsbreite.

Bei dem hier gezeigten Beispiel wird eine durchschnittliche Kristallitgröße D_{XRD} von 43 nm ermittelt.

5.2.1.3 Rietveld-Analyse

Um den Einfluss der substituierten Elemente auf die Kristallstruktur zu überprüfen, wird zusätzlich eine Rietveld-Verfeinerung mit der Software TOPAS durchgeführt. Der ideale Perowskit sollte eine kubische Kristallstruktur besitzen, jedoch kommt der LaMnO_3 -Perowskit in der Realität meistens in orthorhombischer Struktur vor und wird dem GdFeO_3 -Typ zugeordnet.^[137, 138] Neben der orthorhombischen Struktur werden in der vorliegenden Arbeit außerdem noch Perowskite mit rhomboedrischer Struktur erhalten. Bei der TOPAS-Analyse wird nun die Abweichung von der idealen kubischen Struktur bestimmt. Dazu werden von den Perowskit-Proben die Symmetrie und die Gitterparameter bestimmt und diese Parameter werden dann entsprechend der Symmetrie auf eine pseudo-kubische Überstruktur umgerechnet. Aus dem Volumen der so erhaltenen pseudokubischen Elementarzelle kann die Seitenlänge der entsprechenden kubischen Elementarzelle mit gleichem Volumen bestimmt werden. Die relativen Abweichungen da_{rel} , db_{rel} und dc_{rel} von der idealen Struktur werden dann durch Vergleich der pseudokubischen Gitterparameter a' , b' und c' mit der kubischen Seitenlänge a erhalten und in Prozent angegeben. Diese Abweichungen können dann als Gleichung (5.5) bzw. (5.6) für die orthorhombische bzw. rhomboedrische Symmetrie zusammengefasst werden und werden als Verzerrung der Metrik *rel* bezeichnet:

$$rel_o = \sqrt{\frac{da_{rel}^2 + db_{rel}^2 + dc_{rel}^2}{3}} \quad (5.5)$$

$$rel_r = \sqrt{\frac{2 \cdot da_{rel}^2 + dc_{rel}^2}{3}} \quad (5.6)$$

5.2.2 Elektrochemische Charakterisierung

Die RDE-Messung zur elektrochemischen Charakterisierung der Katalysatoren wird wie in Kapitel 4.3 beschrieben durchgeführt. Dazu wird eine im Arbeitskreis vorhandene Apparatur mit rotierender Scheibenelektrode (RDE) wieder in Betrieb genommen und optimiert. Dabei wird die ORR-Aktivität der Katalysatoren durch Messung der Stromdichte bei linear ansteigendem Potential (engl. LSV = Linear Sweep Voltammetrie) und bei verschiedenen Umdrehungen der Scheibenelektrode bestimmt (Abbildung 5-7).

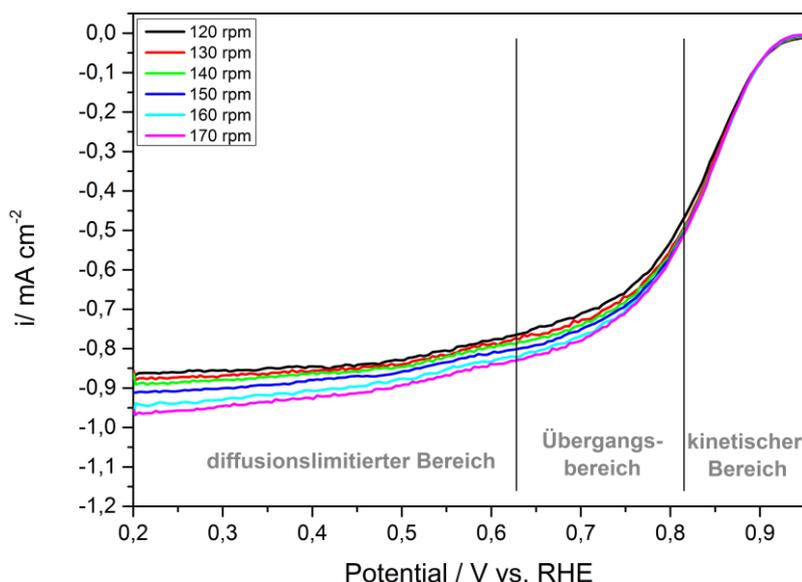


Abbildung 5-7: i - V -Auftragung der RDE Messungen mit $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ -Perowskit als Elektrokatalysator bei verschiedenen Umdrehungen der rotierenden Scheibenelektrode mit dem kinetisch bzw. diffusionslimitierten Bereich sowie dem dazwischen befindlichen Übergangsbereich.

Die RDE-Methode wird verwendet, da so ein kontrollierter und reproduzierbarer Massentransport der elektrochemisch aktiven Spezies im Elektrolyten (Sauerstoff) zum Katalysator gewährleistet ist. Auf diese Weise werden neben dem Onset-Potential und der Grenzstromdichte auch die rein kinetisch limitierte Stromdichte sowie die diffusionslimitierte Stromdichte erhalten, aus denen die Kennzahlen ermittelt werden können, die in der Literatur gemeinhin zum Vergleich der katalytischen Aktivität für die ORR genutzt werden.^[97, 118, 121-127] Dazu werden die in Kapitel 2.2 eingeführten allgemeinen Konzepte im Folgenden weiter ausgeführt und auf die durchgeführten Messungen angepasst.

5.2.2.1 Tafel-Plot

Mit der Tafel- Auftragung können aus dem kinetisch limitierten Bereich der RDE-Messung der Durchtrittsfaktor α und die Austauschstromdichte i_0 bestimmt werden. Wie in Abbildung 5-7 ersichtlich, deuten die Stromdichten bei kleineren Potentialen (ca. 0,8-0,9 V vs. RHE) darauf hin, dass die Stromdichte annähernd unabhängig von der Umdrehungsgeschwindigkeit der RDE ist, und somit die rein kinetisch kontrollierte Stromdichte vorliegt. In diesem Bereich kann also die Analyse mittels Tafel-Plot nach Gleichung (2.4) durch Auftragung des gemessenen Potentials E gegen den Logarithmus der Stromdichte $\log(i)$ erfolgen (Abbildung 5-8).

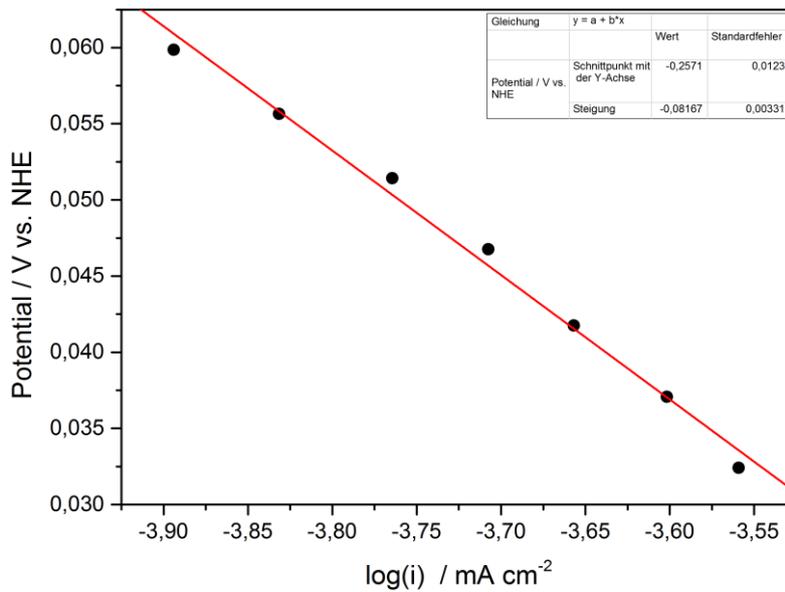


Abbildung 5-8: Tafel-Plot im kinetischen kontrollierten Bereich durch Auftragung des gemessenen Potentials E gegen den Logarithmus der Stromdichte $\log(i)$.

Die aus der Steigung erhaltene Austauschstromdichte i^0 und des Onset-Potential können dann zur Bewertung der Katalysatoraktivität heran gezogen werden. Das Onset-Potential wird direkt aus der RDE-Messung aus dem Schnittpunkt der angepassten Geradengleichungen im linearen Bereich der kinetischen Stromdichte und dem Anfangsbereich ohne Stromfluss bestimmt.

5.2.2.2 Koutecky-Levich-Plot

Mit der Koutecky-Levich-Auftragung (K-L-Plot) können aus dem diffusionslimitierten Bereich der RDE-Messung bei verschiedenen Elektrodenumdrehungen die kinetisch und diffusionslimitierte Stromdichte i_k und i_{dl} , die Geschwindigkeitskonstante k der ORR-Reaktion und die nach Reaktionsmechanismus variierende Anzahl der insgesamt übertragenen Elektronen n bestimmt werden. Aus Abbildung 5-7 ist ersichtlich, dass mit abnehmendem Elektrodenpotential die kathodische ORR-Stromdichte zunimmt. Bei ausreichend negativem Potential wird ein Plateau in der Stromdichte erreicht, was darauf hindeutet, dass die Stromdichte nahezu nur noch durch die O_2 -Diffusion aus der Lösung an die Elektrodenoberfläche, also durch die Elektrodenumdrehung weiter beeinflusst werden kann. Bei einer gegebenen Spannung wird dort durch Änderung der Elektrodenumdrehung also nur die diffusionslimitierte Stromdichte beeinflusst, wohingegen sich die kinetische Stromdichte dadurch nicht signifikant ändert. In diesem Bereich kann die Analyse mittels Koutecky-Levich-Auftragung nach Gleichung (2.7) angewendet werden, nach der sich die gemessene Stromdichte aus kinetisch limitierter, filmdiffusionslimitierter und diffusionslimitierter Stromdichte zusammensetzt. Bei einer ebenen und dünnen Katalysatorschicht, wie bei den in dieser Arbeit hergestellten Elektroden

(vgl. Kapitel 4.3.2), ist der Beitrag durch den Filmwiderstand vernachlässigbar klein und Gleichung (2.7) kann vereinfacht werden zu^[139-141]

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{dl}} \quad (5.7)$$

mit den bereits eingeführten Ausdrücken für die kinetisch und diffusionslimitierte Stromdichte

$$i_k = n \cdot F \cdot k \cdot C_{O_2} \quad (2.8)$$

$$i_{dl} = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot C_{O_2} \cdot D_{O_2}^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}} = B \cdot n \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

Der Vorfaktor 0,62 rührt von den eingesetzten Einheiten für die Parameter $[i_{dl}] = A \cdot cm^{-2}$, $[F] = A \cdot s \cdot mol^{-1}$; $[D_{O_2}] = cm^2 \cdot s^{-1}$, $[\nu] = cm^2 \cdot s^{-1}$, $[\omega] = s^{-1}$ und $[C_{O_2}] = mol \cdot cm^{-3}$. In der Literatur^[118, 142] wie auch in dieser Arbeit wird jedoch für die Einheit der Elektrodenumdrehung auch rpm also min^{-1} angegeben. Dadurch ändert sich der Vorfaktor zu

$$i_{dl} = 0,201 \cdot n \cdot F \cdot C_{O_2} \cdot D_{O_2}^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}} = B \cdot n \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \quad (5.8)$$

Für die verwendete KOH-Konzentration von $1 mol \cdot L^{-1}$ werden die Werte $C_{O_2} = 0,83 \cdot 10^{-6} mol \cdot cm^{-3}$, $D_{O_2} = 1,65 \cdot 10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$ und $\nu = 0,95 \cdot 10^{-02} cm^2 \cdot s^{-1}$ eingesetzt.^[125, 143, 144] Durch Kombination von Gleichung (5.7) und (2.10) wird

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B \cdot n} \cdot \frac{1}{\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (5.9)$$

erhalten, entsprechend der Koutecky-Levich-Auftragung von i^{-1} gegen $\omega^{-\frac{1}{2}}$. Aus der Steigung wird die Anzahl n der übertragenen Elektronen und aus deren Ordinatenabschnitt wird die kinetisch limitierte Stromdichte erhalten, aus der mit Gleichung (2.8) wiederum die Geschwindigkeitskonstante k der ORR ermittelt werden kann. In Abbildung 5-9 ist beispielhaft die Koutecky-Levich-Auftragung einer Platin-Probe (in 30 wt% KOH gemessen) mit den berechneten Auftragungen für einen 2- bzw. 4-Elektronenübergang zusammen mit den entsprechenden Werten für die Steigungen dargestellt. Die experimentell bestimmte Steigung für Platin, die durch Auswertung der gemessenen Werte bestimmt wird, beträgt $33,9 cm^2 \cdot rpm^{1/2} \cdot mA^{-1}$ und weicht damit nur unwesentlich vom theoretischen Wert $35,6 cm^2 \cdot rpm^{1/2} \cdot mA^{-1}$ für einen 4-Elektronenübergang ab. Somit kann hier der in der Literatur^[69] bei Platin beschriebene 4-Elektronen-Mechanismus exakt bestätigt werden. Dies be-

statigt, dass die RDE-Messung sehr gut als exakte Methode zur elektrochemischen Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren verwendet werden kann.

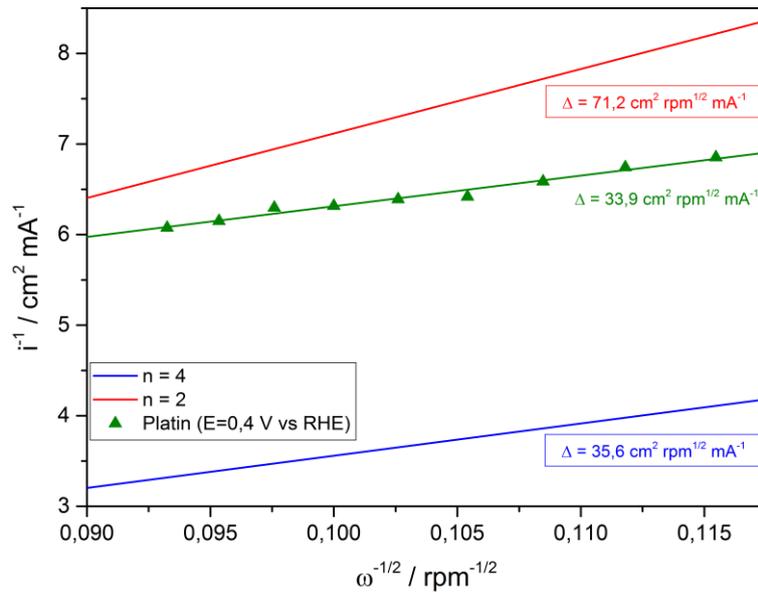


Abbildung 5-9: K-L-Plot der theoretisch berechneten Stromdichte ($n = 2$ und 4) und der experimentell erhaltenen Werte von Platin fur die ORR.

5.3 Einfluss der Syntheseroute auf die Katalysatoraktivität

Die Art der Syntheseroute und die Details der jeweiligen Durchführung haben entscheidenden Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der hergestellten Perowskite, wie Phasenreinheit, Kristallit- und Partikelgröße sowie Agglomerationsgrad und die damit verbundene elektrokatalytische Aktivität. Die Synthese sollte idealerweise neben hoher Phasenreinheit und guter Reproduzierbarkeit ebenfalls die Möglichkeit zum Upscaling aufweisen. Upscaling ist wichtig um Katalysatoren, mit einer guten ORR-Aktivität, in industriellem Maßstab herstellen zu können. Mittels Versuchsreihen auf Grundlage verschiedener in der Literatur veröffentlichten Herstellungsverfahren wird das optimale Verfahren für die gefragten Anforderungen identifiziert. Hierbei werden Phasenreinheit, Kristallit- und Partikelgröße der jeweiligen Proben sowie deren elektrokatalytische Aktivität für die Reduktion von Sauerstoff bestimmt.

Für die Synthese werden folgende Verfahren verwendet:

- Tropfenpyrolyse
- Mikroemulsion
- Citrat-Route
- Pechini-Verfahren
 - mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)
 - mit Ethylenglykol (EG)

5.3.1 Tropfenpyrolyse

Durch Tropfenpyrolyse, basierend auf wässrigen Lösungen von Metallnitraten und Acetaten, können Perowskite mit reiner und homogener Phase hergestellt werden.^[145, 146] Bei dieser Methode werden Metallnitratsalze als Ausgangsmaterialien und Glucose als Verbrennungsmaterial verwendet. Zuerst wird ein wässriges System mit dem entsprechenden molaren Verhältnis der Metallnitratsalze hergestellt. Diese Suspension wird dann in einen heißen Tiegel getropft. Das Besondere an dieser Methode ist, dass bereits beim ersten Kontakt des Tropfens mit der Tiegeloberfläche die Umwandlung in den Perowskit stattfindet. Somit wird nur durch einen einzigen Verfahrensschritt das Produkt erzeugt. Außerdem werden durch die Zugabe von Glucose im Lösungsgemisch beim Einspritzen der Lösung in den heißen Tiegel kleine Explosionen bzw. ein starkes Aufschäumen der Lösungstropfen erzielt. Dadurch wird ein sehr poröses Reaktionsprodukt bestehend aus sehr kleinen Partikeln mit hoher spezifischer Oberfläche gebildet. Die eingesetzten Metallnitratsalze zersetzen sich oberhalb von 70°C unter NO_x -Entwicklung, das Verbrennungsmaterial Glucose zersetzt sich oberhalb von 140°C zu Koh-

lendioxid und Wasser und wird somit rückstandslos aus dem Reaktionsgemisch entfernt.^[147]

Aufgrund der Vorteile dieser Methode

- kleine Partikel mit schmaler Größenverteilung
- fein verteiltes, rußartiges Pulver als Produkt
- kann direkt weiterverarbeitet werden

wird sie im Rahmen des Screenings der Herstellverfahren priorisiert.^[146] Ein weiteres Kriterium für diese Wahl ist die Möglichkeit der Überführung der diskontinuierlichen Synthese (Tiegelofen) in die kontinuierliche Produktion (Rohrofen). Die Methode wird zuerst zur Herstellung des einfachen LaMnO_3 -Perowskit qualifiziert. In Abbildung 5-10 sind die TEM-Aufnahmen dargestellt, dabei sind die Hohlkugeln der Mini-Explosionen und ihre Fragmente sehr gut zu erkennen. Die fragile Schale der Hohlkugeln besteht aus den aggregierten Perowskit-Partikel, die durch geringste Krafteinwirkung separiert werden können.

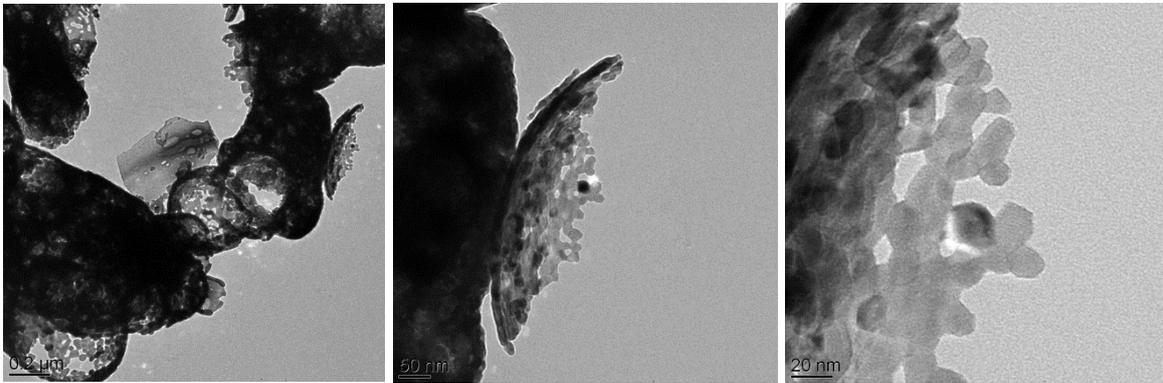


Abbildung 5-10: TEM-Aufnahmen der mittels Tropfenpyrolyse hergestellten LaMnO_3 -Perowskit-Partikel, die in der Schale der Hohlkugeln der Miniexplosionen aggregiert sind.

Das Produkt wird zusätzlich mittels XRD analysiert, dabei ist neben der LaMnO_3 -Hauptphase auch ein beträchtlicher Anteil Lanthanoxid als Nebenphasen vorzufinden (Abbildung 5-11).

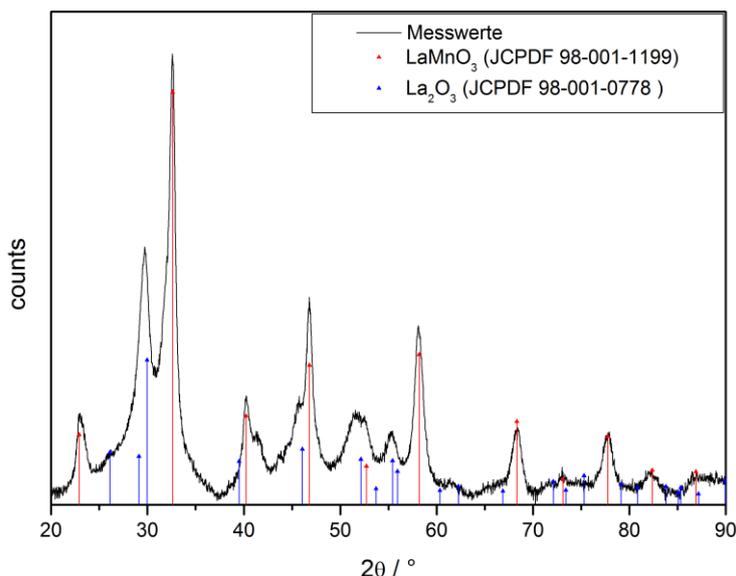


Abbildung 5-11: XRD der mittels Tropfenpyrolyse hergestellten LaMnO_3 -Perowskit-Partikel.

Auch in ausgedehnten Versuchsreihen kann die Phasenreinheit mit den vorhandenen Mitteln nicht wesentlich besser gesteuert werden. Durch den Einspritzvorgang der Edukt-Lösung kann die optimale Zusammensetzung nicht erreicht werden, weil sich bei dem ersten Kontakt der Lösung mit der Tiegeloberfläche thermodynamisch günstigere Reaktionsprodukte bevorzugt gebildet werden. Ein weiteres Problem stellt das enorme Aufquellen des Produkts als rußartige Flocken im Tiegelofen dar, was zur Bildung von Verunreinigungen führen kann. Des Weiteren ist die exakte und gleichmäßige Temperatureinstellung für die explosionsartig statt findenden Reaktionen nur schwer realisierbar. Und auch die exakte Menge des Verbrennungsmaterials ist entscheidend, da bei einem Unterschuss nicht genügend Glucose für die Pyrolysereaktion zur Verfügung steht, und sich bei einem Überschuss die Viskosität erhöht und somit die Pyrolysereaktion hemmt. Beides führt zur Verringerung der spezifischen Oberfläche und somit zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität.^[146]

Da die optimalen Synthesebedingungen für diese schwer zu kontrollierende Reaktion mit den vorhandenen Mitteln und in der vorgegebenen Zeit wahrscheinlich nicht erreicht werden können, und der Focus der Arbeit auf dem Katalysatorscreening liegt, wird dieses Herstellungsverfahren an dieser Stelle zurück gestellt.

5.3.2 Mikroemulsion

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Perowskiten stellt die Wasser-in-Öl (w/o) Mikroemulsion, auch bekannt als die inverse Mikroemulsion, dar. Dieses Verfahren wird unter anderem zur Herstellung von Nanopartikeln für den Einsatz als Katalysatoren für die heterogene katalytische Reaktion angewendet. Dabei können durch die inverse Mikroemulsion verschiedene Typen von Materialien wie Metalle, Metalloxide oder gemischte Metalloxide her-

gestellt werden.^[148] Ein weiterer wichtiger Faktor ist das mit der Hilfe der Mikroemulsion als Templat durch das Vorliegen monodisperser Mizellen nahezu monodisperse Partikel hergestellt werden können.^[149]

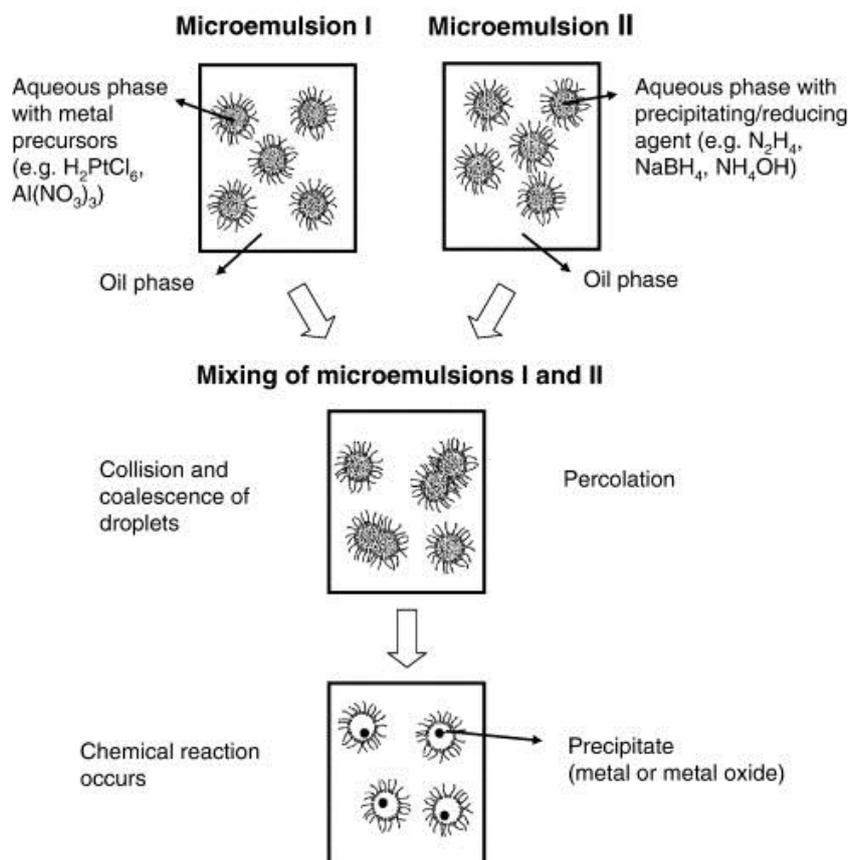


Abbildung 5-12: Inverse Mikroemulsion als Syntheseroute zur Ausfällung von Partikeln aus wässriger Lösung.^[150]

In Abbildung 5-12 ist die Syntheseroute mittels Mikroemulsion schematisch dargestellt. Prinzipiell werden zur Herstellung zwei Mikroemulsionen benötigt. Eine enthält den Metall-Precursor, beispielsweise in Form eines Metallnitrats. Die Zweite enthält das Fällungsreagenz wie zum Beispiel Ammoniak in hohem Überschuss, um eine schnelle und quantitative Fällung und damit ein möglichst phasenreines Produkt zu erhalten. Zur Mikroemulsion Bildung kommen als Ölphase in der Regel Oktan/n-Butanol-Mischungen zum Einsatz. Zusätzlich wird als Emulgator CTAB eingesetzt. Zur Synthese werden beide Mikroemulsionen gemischt. In einem Perkulationsprozess reagieren die Reaktanten durch Kollision und Koaleszenz der Mizellen sehr schnell miteinander innerhalb der Mizellen als eine Art Mikroreaktor.^[149-152] Die Mizellengröße kann einfach durch Variationen des Emulgator/Wasser-Verhältnisses oder des Öl/Wasser-Verhältnisses eingestellt werden. Außerdem kann die Partikelgröße zusätzlich durch Art und Dauer der nachfolgenden Kalzinierung beeinflusst werden. Zur Evaluierung der Syntheseroute wird die Untersuchung mit dem einfachsten Ka-

talysatorsystem LaMnO_3 durchgeführt. Die Synthese ist bei dieser Zusammensetzung erfolgreich, wie aus Abbildung 5-13 a ersichtlich ist.

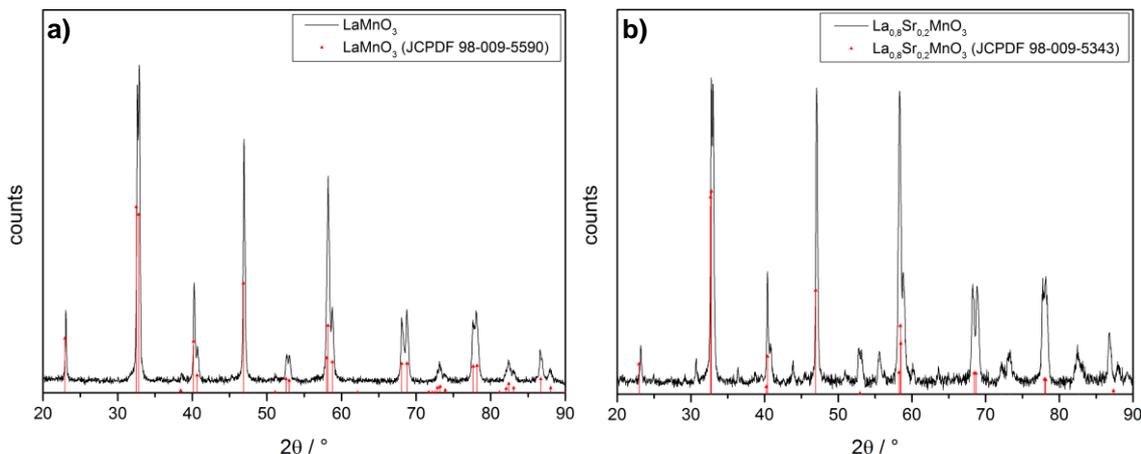


Abbildung 5-13: XRD der hergestellten Perowskite nach der Methode der inversen Mikroemulsion. a) LaMnO_3 (ohne Nebenphasen) und b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (mit Nebenphasen).

Im zweiten Schritt wird die Methode zur Herstellung substituierter $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Katalysatoren verwendet. Dabei zeigt die XRD-Analyse der Produkte (Abbildung 5-13 b) das Vorhandensein unerwünschter Nebenphasen auf. Auch die Ausbeute ist trotz der umfangreichen Arbeitsschritte sehr gering (ca. 4 g LaMnO_3 -Perowskit bezogen auf 1 L Eduktgesamtlösung). Somit ist die Umsetzung für Mehrfachsubstitutionen und die Überführung in eine industrielle Herstellung schwierig zu erreichen. Daher wird von einer Optimierung aufgrund der prinzipiell niedrigen Ausbeute und der damit geringen Skalierbarkeit abgesehen.

5.3.3 Citrat-Route

Eine weitere im Gegensatz zu Festkörperreaktionen als weich eingestufte („soft chemistry“ / „chimie douce“) Route zur Herstellung von anorganischen Materialien mit geringer Partikelgröße ist die Sol-Gel-Route.^[116] Eine Form der Sol-Gel-Methode zur Herstellung von Perowskiten ist die Citrat-Route, die auf einer wasserbasierten Methode ohne Precursoren in Alkoxidform basiert.^[114] Dabei wird die Tatsache genutzt, dass die Citronensäure als Polysäure mit Hydroxidgruppen stabile und verbrückte Chelat-Komplexe mit Metallnitraten aufbauen können und somit eine homogene Verteilung der Elemente bewirken.^[116] Diese homogene Verteilung bleibt durch die verbrückende Citronensäure bei der Kalzinierung mit einem geeigneten Temperaturprogramm erhalten und so werden homogen verteilte Perowskit-Partikel ohne Nebenphasen gebildet. In Abbildung 5-14 ist die Bildungsreaktion eines Metall-Citrat-Komplexes durch Koordination der Carbonsäure- und Hydroxid-Gruppe an das Metallkation dargestellt.

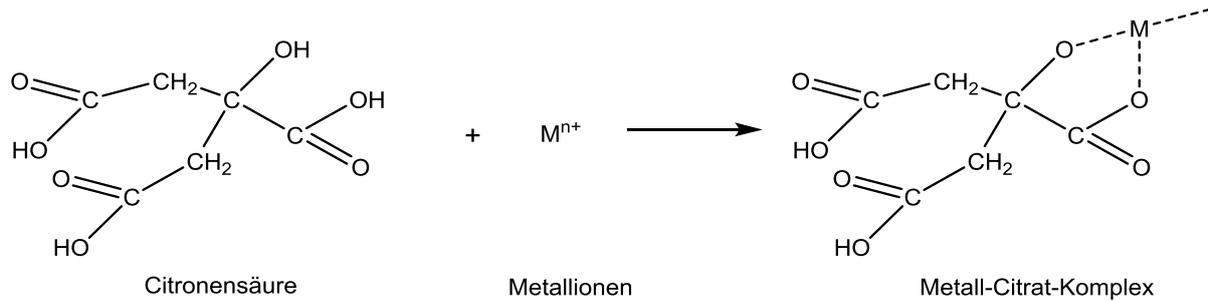


Abbildung 5-14: Bildungsreaktion des Metall-Citrat-Komplexes.^[115]

Zum besseren Verständnis der einflussnehmenden Parameter wird die Herstellungsrouten im Detail erläutert. Bei 80 °C kommt es unter Ausgasung des Nitrats als nitrose Gase durch Kondensationsreaktionen der Citronensäure zur Ausbildung eines stabilen Netzwerks aus gleichmäßig verteilten Metallionen, die über Citrat-Moleküle miteinander verbrückt sind. Diese Vergelung gleicht die Differenzen des individuellen Verhaltens der Ionen in der Lösung aus. Dadurch wird die Mischung homogener und verhindert beim Kalzinieren die Separation einzelner Elemente zu Oxiden und damit die Ausbildung von störenden Nebenphasen und führt so beim Tempern zu einer Monophase (Abbildung 5-15 a-c). Ohne dieses Netzwerk können auch Nebenphasen entstehen, die sich gegenüber der Perowskitphase bevorzugt bilden können (Abbildung 5-15 a und d).

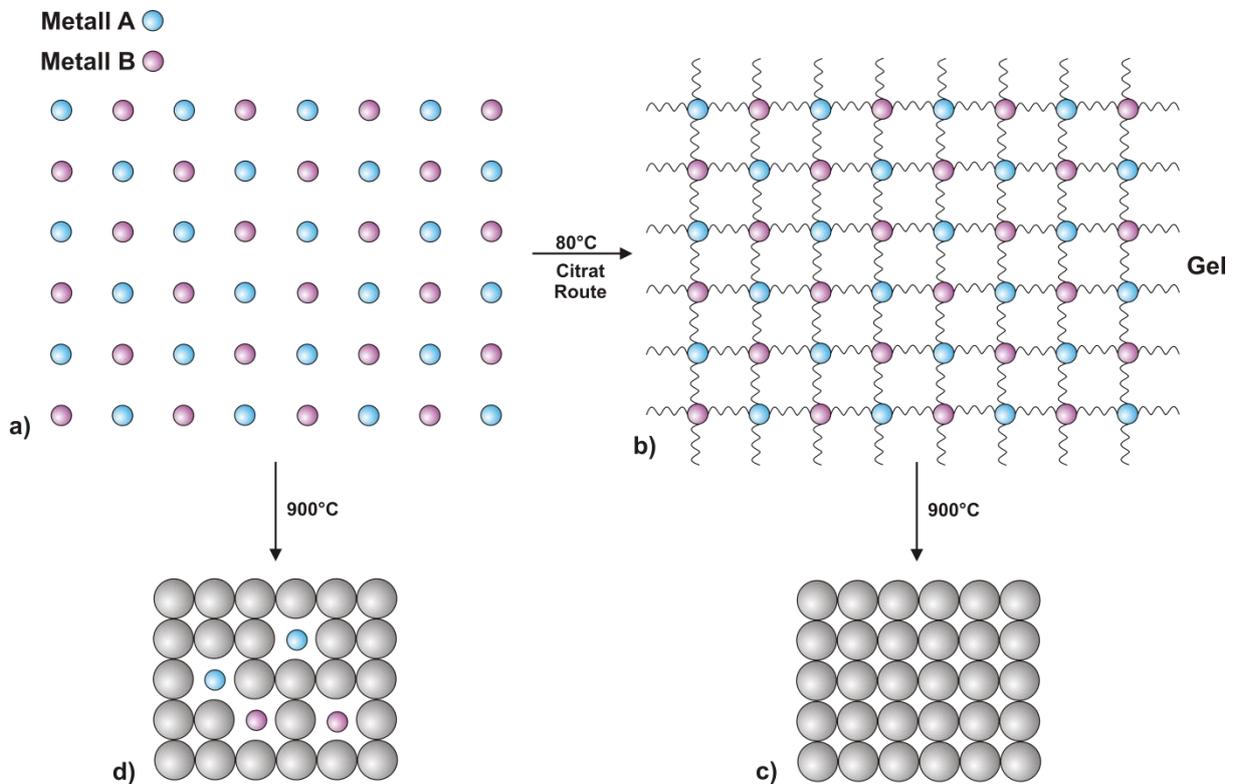


Abbildung 5-15: Citrat-Route mit a) der dynamischer Metallionen-Verteilung in der Lösung, b) der fixierten Metallionen-Verteilung durch Vernetzung über Citrat-Moleküle, c) der Bildung einer Monophase und d) der Bildung von Nebenphasen.

Dabei wird einer der wichtigsten Einflussfaktoren näher betrachtet, die Aufheizrate und die Temperatur im Kalzinierungsschritt, die auf die unterschiedlichen Stabilitätsbereiche der Perowskit-Phase und der unerwünschten Nebenphasen für die jeweilige Perowskit-Zusammensetzung angepasst werden müssen. Im idealen Fall zersetzen sich alle Citrat-Brücken gleichzeitig bei der Bildungstemperatur des Perowskits und es bildet sich dadurch eine homogene Phase mit der gewünschten Zielzusammensetzung aus (Abbildung 5-16).

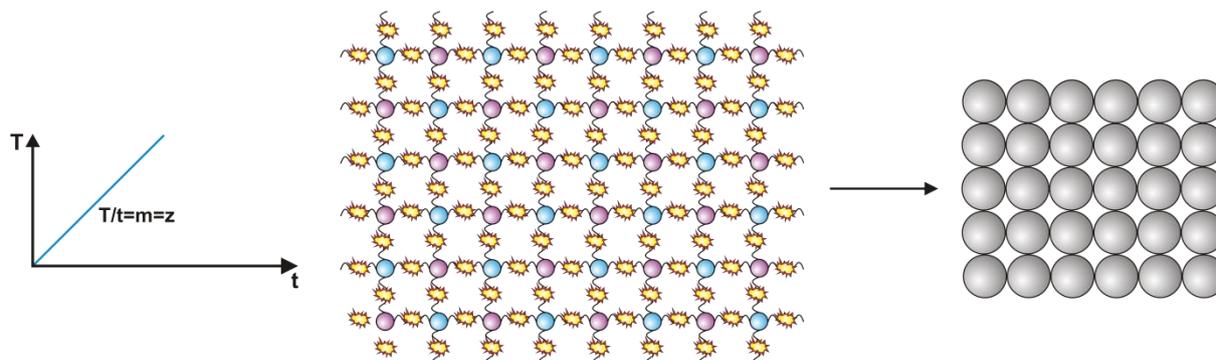


Abbildung 5-16: Citrat-Route mit optimaler Aufheizrate beim Temperprozess, simultaner Zersetzung der Citratbrücken im homogen verteilten Precursorgemisch und dadurch schmalere Kristallitgrößenverteilung ohne Nebenphasen.

Für den Fall, dass die Aufheizrate zu gering gewählt wird, zersetzen sich die Citrat-Brücken erst allmählich und nicht simultan. Durch Diffusion und Ostwald Reifung entstehen dann Fremdphasen im Produkt und Kristallite mit sehr unterschiedlicher Größe (Abbildung 5-17).

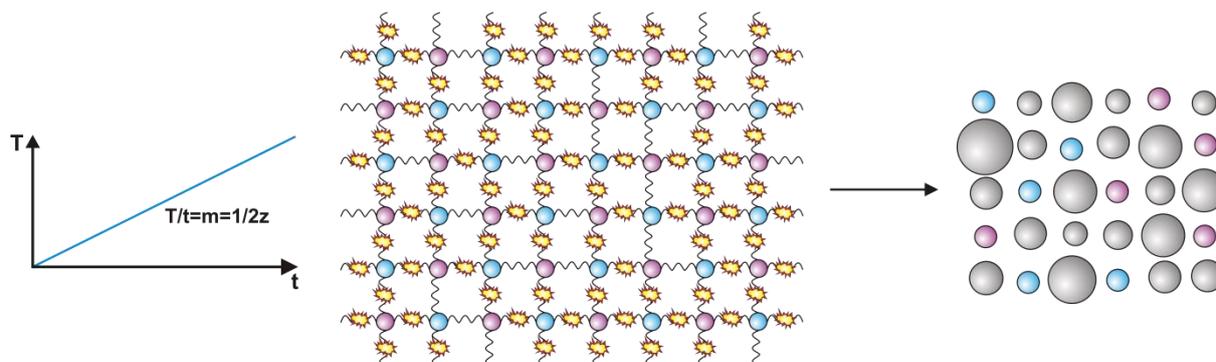


Abbildung 5-17: Citrat-Route mit zu niedriger Aufheizrate beim Temperprozess, ungleichmäßiger Zersetzung der Citratbrücken im homogen verteilten Precursorgemisch und dadurch breitere Kristallitgrößenverteilung mit Nebenphasen.

Bei zu schnellem Aufheizen zersetzen sich die Citrat-Brücken von außen nach innen und durch Diffusion werden dann ebenfalls ungewünschte Nebenphasen und eine breite Kristallitgrößenverteilung erhalten (Abbildung 5-18).

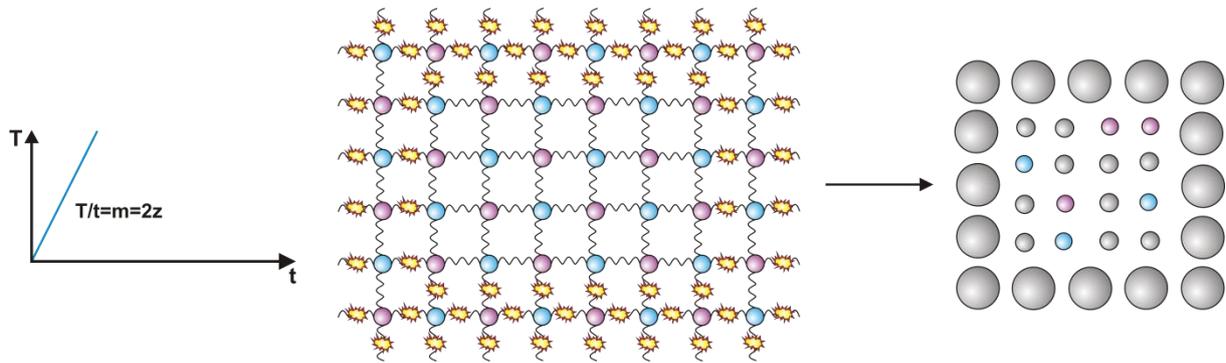


Abbildung 5-18: Citrat-Route mit zu hoher Aufheizrate beim Temperprozess, ungleichmäßiger Zersetzung der Citratbrücken im homogen verteilten Precursorgemisch und dadurch breiter Kristallitgrößenverteilung mit Nebenphasen.

Unter Berücksichtigung dieser Einflussfaktoren werden die Aufheizraten optimiert und ein schonender Gelierungs- und Trocknungsschritt bei 80 bzw. 110 °C für jeweils 6 h gewählt, um das Citrat-Netzwerk möglichst gut auszubilden und in eine feste Precursormasse zu überführen. Diese wird dann im nachfolgenden Kalzinierungsprozess bei der auf die jeweilige Zusammensetzung abgestimmten Kalzinierungstemperatur zu den Perowskit-Partikeln umgesetzt (Abbildung 5-19).

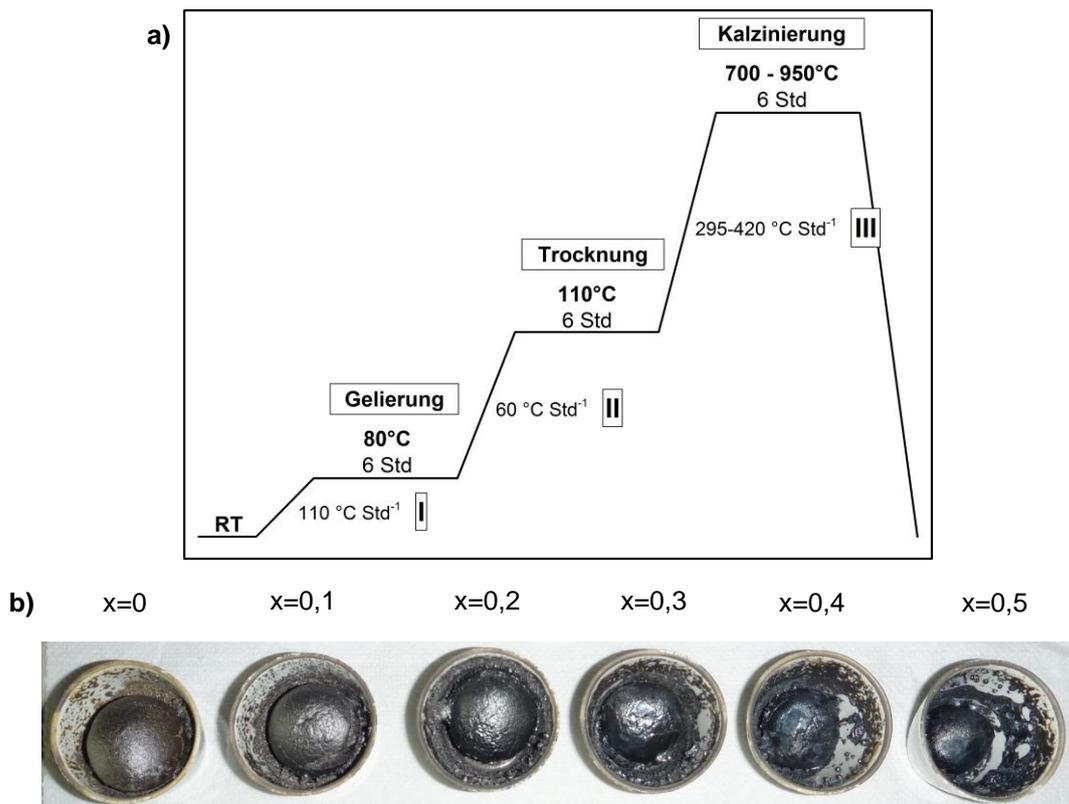


Abbildung 5-19: a) Temperaturprogramm des Muffelofens für die Synthese der Perowskite über die Citrat-Route mit der Gelierungs-, Trocknungs- und Kalzinierungsstufe und den jeweiligen Aufheizraten I, II und III sowie b) Produkte der $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Synthese mit x von 0 bis 0,5.

Sowohl der LaMnO_3 -Perowskit als auch die mit Strontium substituierte Variante weisen keine signifikanten Anteile an Nebenphasen auf (Abbildung 5-20 a und b). Und auch bei anspruchsvolleren Mehrfachsubstitutionen werden reine Produkte ohne Nebenphase erhalten (Abbildung 5-20 c und d). Im Vergleich zur Methode der inversen Mikroemulsion werden bei der Citrat-Methode reinere Produkte in einer wesentlich höheren Ausbeute erhalten (ca. 80 g LaMnO_3 -Perowskit bezogen auf 1 L Eduktgesamtlösung). Aufgrund der zusätzlich besseren Skalierbarkeit der Methode ist sie der inversen Mikroemulsion daher klar überlegen.

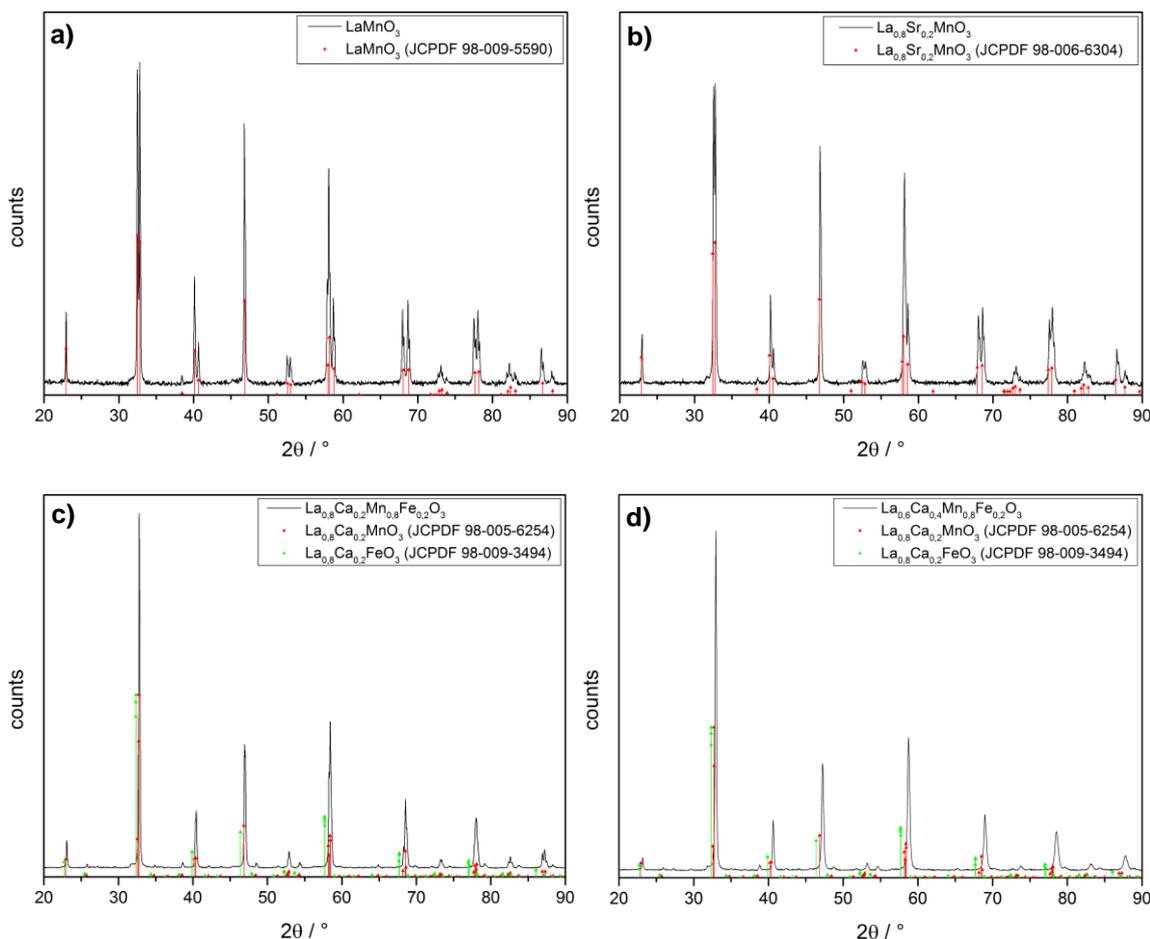


Abbildung 5-20: XRD der hergestellten Perowskite nach der Citrat-Route. a) LaMnO_3 , b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ c) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ und d) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (alle ohne Nebenphasen).

5.3.4 Pechini-Verfahren

Neben der Citrat-Route ist die Pechini-Route auch als ein gutes Verfahren für die Herstellung von Perowskiten bekannt.^[116] Das Pechini-Verfahren ist eine Weiterentwicklung der Citrat-Route. Bei diesem Verfahren wird zusätzlich zur Citronensäure Ethylenglykol (EG) oder Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zugesetzt. Durch deren Zugabe und anschließende Erhitzung wird die Vernetzung noch weiter erhöht, da der Citrat-Metall-Chelat-Komplex durch Veresterung zu einem Polymer-Metall-Citrat-Komplex transformiert. Abbildung 5-21 zeigt dies am Beispiel von EG als Additiv.^[115] Dieser Polymer-Metall-Citrat-Komplex wird dann im

weiteren Verlauf durch Oxidation und Pyrolysereaktion zu einer amorphen Oxid-Carbonat-Vorstufe umgewandelt.

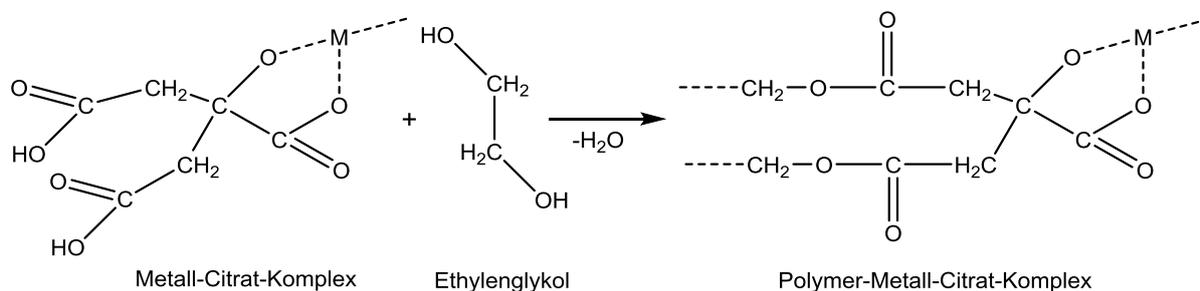


Abbildung 5-21: Bildungsreaktion des Polymer-Metall-Citrat-Komplexes am Beispiel von EG als Additiv.^[115]

Durch weitere Kalzinierungsschritte resultiert aus dem Precursor schließlich das gewünschte Perowskit-Produkt mit einer homogenen Verteilung der Metallkationen. Das zugehörige Temperaturprogramm für den Ofen ist in Abbildung 5-22 dargestellt.

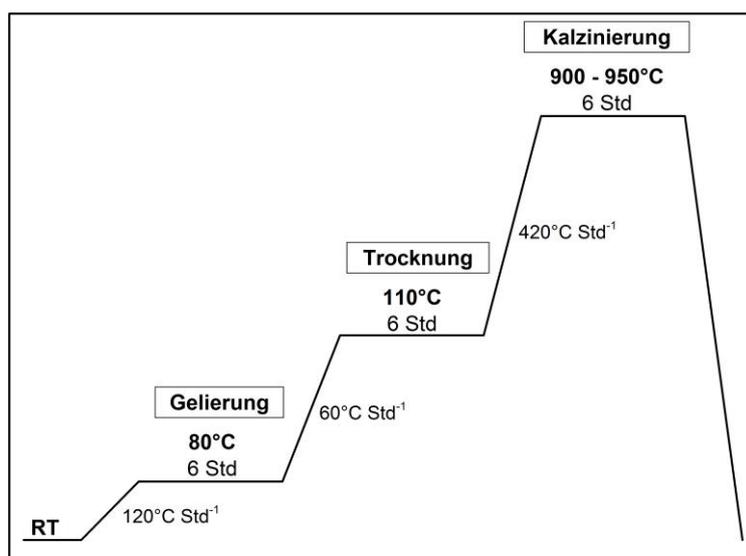


Abbildung 5-22: Temperaturprogramm des Muffelofens für die Synthese der Perowskite über die Pechini-Route mit der Gelierungs-, Trocknungs- und Kalzinierungsstufe und den jeweiligen Aufheizraten.

Citronensäure + EG

Wie im experimentellen Teil (Kapitel 3.2.3) beschrieben, wird für die Synthese ein Verhältnis von Metallnitraten zu Citronensäure zu EG von 1 : 1 : 1 gewählt. Die Route weist gute Ergebnisse bei den einfachen Perowskit-Systemen wie LaMnO_3 und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ auf, wie in Abbildung 5-23 a und b zu erkennen ist. Bei der Herstellung von Perowskiten mit Mehrfachsubstitutionen kommt es jedoch wieder zur Bildung von Nebenphasen (Abbildung 5-23 c und d).

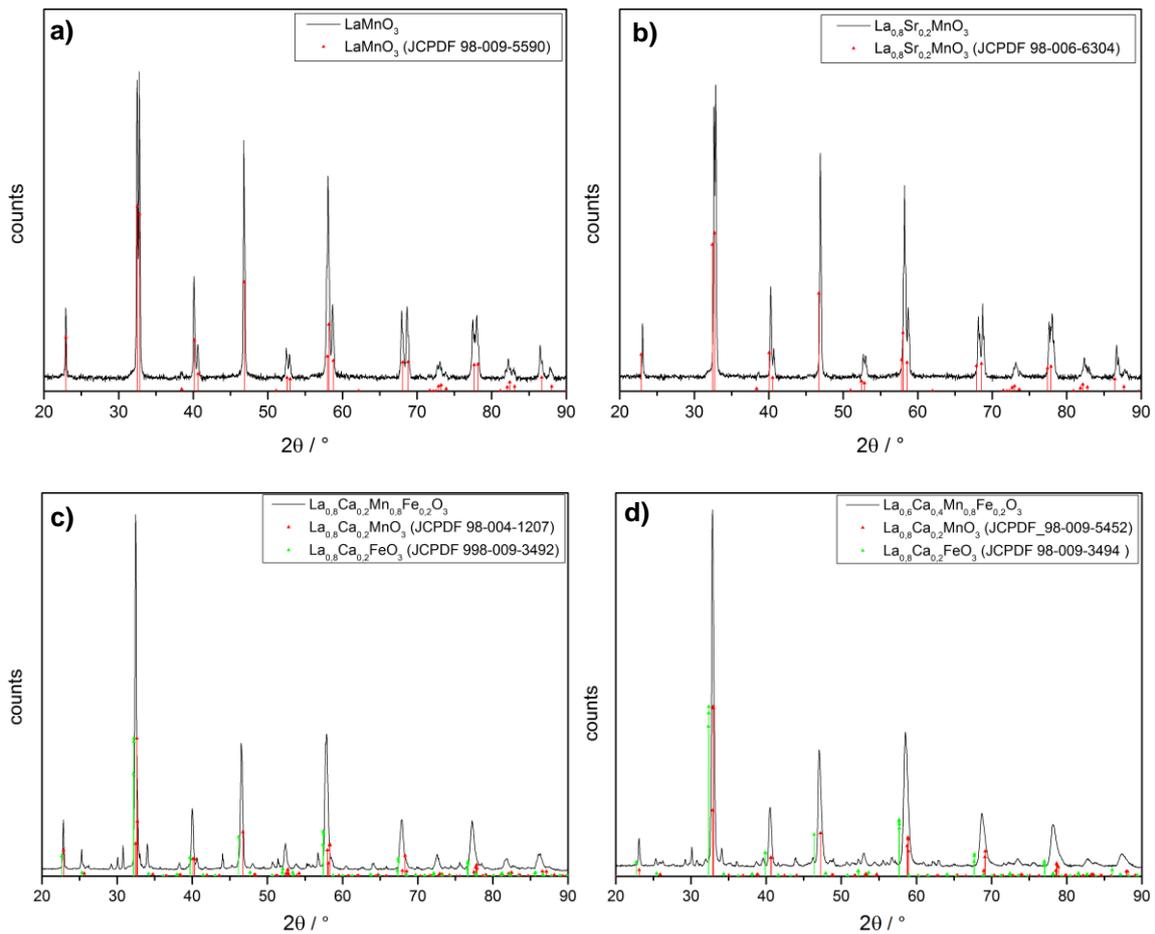
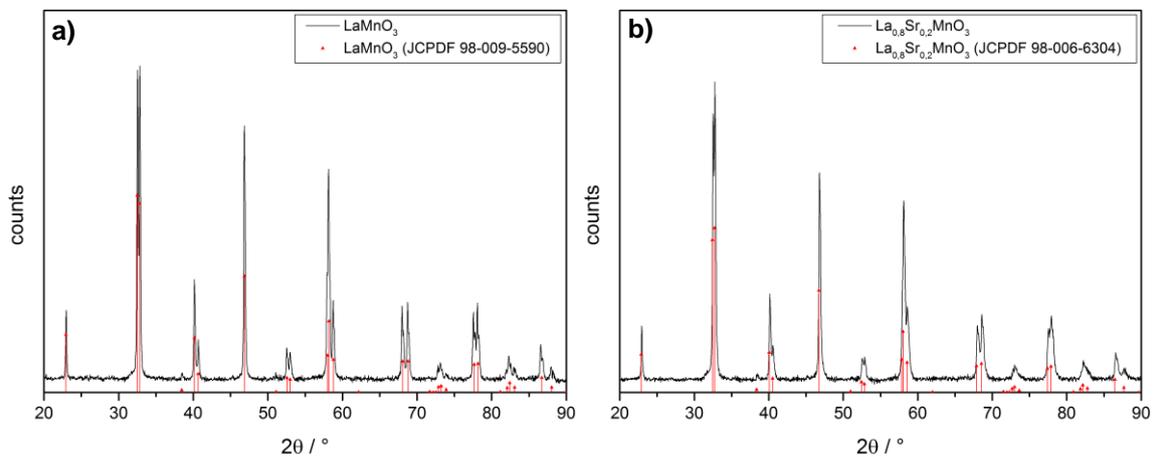


Abbildung 5-23: XRD der hergestellten Perowskite nach der Citrat-Route mit EG. a) LaMnO_3 und b) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (ohne Nebenphasen) sowie c) $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ und d) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (mit Nebenphasen).

Citronensäure + EDTA

Bei Verwendung von EDTA wird das Verhältnis von Metallnitraten zu Citronensäure zu EDTA als 1 : 1 : 0,5 gewählt. Auch hier werden bei den einfachen Perowskiten zwar gute Ergebnisse erreicht (Abbildung 5-24 a und b), aber bei den Mehrfachsubstitutionen kommt es wieder zur Bildung von Nebenphasen (Abbildung 5-24 c und d).



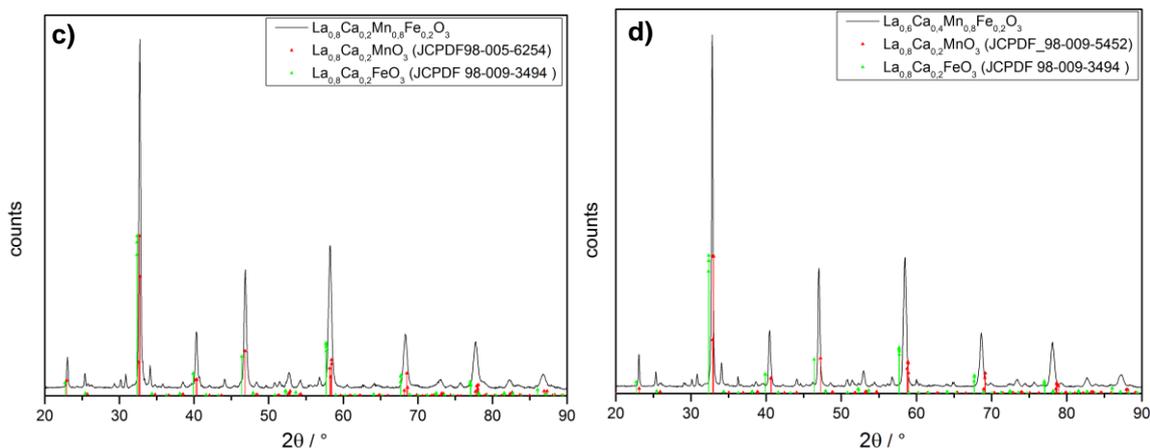


Abbildung 5-24: XRD der hergestellten Perowskite nach der Citrat-Route mit EDTA. a) LaMnO_3 und b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (ohne Nebenphasen) sowie c) $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ und d) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (mit Nebenphasen).

5.3.5 Kristallitgröße

Tabelle 5-1 vergleicht die untersuchten Herstellungsmethoden mit Hinsicht auf die Kristallitgröße der LaMnO_3 -Perowskite, die mit den verschiedenen Syntheserouten hergestellt wurden. In diesem Zusammenhang weist die Mikroemulsion-Route die geringste Kristallitgröße auf. Durch die Wasser-in-Öl-Mikroemulsion kann die Mizellengröße sehr gut und einfach kontrolliert werden, die wiederum die Kristallitgröße beeinflusst. Die mittels Pechini-Methode hergestellten Perowskite zeigen ähnliche Kristallitgröße, die im Rahmen des Messverfahrens als nicht signifikant unterschiedlich angesehen werden können. Bei den Citrat-Routen liegen die Kristallitgrößen mit EDTA und EG in ähnlichen Bereich. Die klassische Citrat-Route zeigt die größten Kristallite auf.

Tabelle 5-1: Überblick der Kristallitgrößen der mittels der verschiedenen Herstellungsmethoden erhaltenen Perowskite.

Zusammensetzung	Syntheseroute	Kristallitgröße / nm
LaMnO_3	Citronensäure	85
	Citronensäure + EG	78
	Citronensäure+ EDTA	74
	Mikroemulsion	54

5.3.6 RDE-Messung

Neben der Strukturanalyse der Produkte der vorgestellten Syntheserouten werden ebenfalls elektrochemische Untersuchungen der jeweils erhaltenen LaMnO_3 -Perowskite zur Charakterisierung der Katalysatoren herangezogen. In diesem Zusammenhang werden RDE-

Versuche (Kapitel 4.3) durchgeführt und ausgewertet (Kapitel 5.2.2), um die ORR-Kinetik zu untersuchen. In Abbildung 5-25 sind die Werte der entsprechenden Messungen aufgetragen. Dabei zeigt das Pechini-Verfahren mit EG eine deutlich geringere katalytische Aktivität im Vergleich zur reinen Citrat-Route. Bei der Pechini-Synthese mit EDTA ist die katalytische Aktivität zwar besser als mit EG, aber auch immer noch schlechter als bei der Citrat-Route. Die Mikroemulsion weist eine bessere ORR-Aktivität auf, gekennzeichnet durch den schnellen Anstieg der Stromdichte.

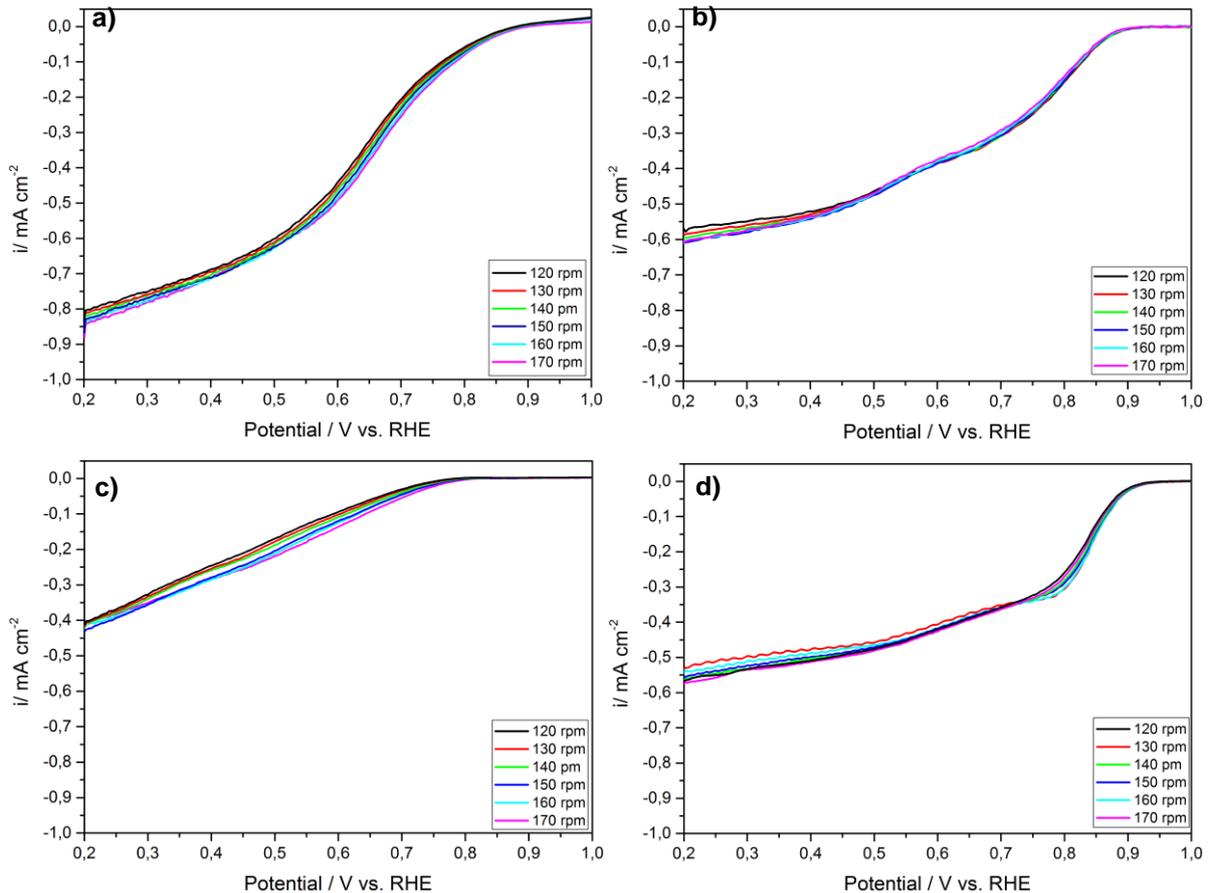


Abbildung 5-25: LaMnO_3 -Perowskit hergestellt mittels a) Mikroemulsion, b) Citrat-Route und Pechini-Route mit c) EG bzw. d) EDTA.

5.3.7 Tafel-Plot

Die RDE-Messungen der verschiedenen Syntheserouten werden ausgewertet, wobei die Messung von der Pechini-Route mit EG nicht ausgewertet werden, da die Aktivität sehr gering ist. Beim Vergleichen der Werte, die in Tabelle 5-2 zusammengefasst sind, weist die Mikroemulsion die bessere ORR-Aktivität auf. Hier wird der Einfluss der geringen Kristallitgröße, die bei der Mikroemulsion erhalten wird, deutlich erkennbar. Die Citrat-Route weicht bei der Austauschstromdichte nur leicht von der Mikroemulsion-Route ab. Daher kann die Aussage gemacht werden, dass die Synthesen mit Mikroemulsion und Citronensäure annäh-

rend gleich gut aktive LaMnO₃-Katalysatoren ergeben. Jedoch können mit der Citronensäure bessere Mehrfachsubstitutionen erzielt werden als mit der Mikroemulsion.

Tabelle 5-2: Zusammenfassung der Potentialintervalle im kinetisch limitierten Bereich für die Bestimmung der Austauschstromdichte mit den Onset-Potentialen als Startwert, der Grenzstromdichten von LaMnO₃-Perowskiten erhalten aus den verschiedenen Syntheserouten.

Probe	Potential / V vs. RHE	i_{O_2/H_2O}^0 / A·cm ⁻²	Grenzstrom- dichte / mA·cm ⁻²
LaMnO ₃ -Mikroemulsion	0,88 - 0,83	$1,5 \cdot 10^{-10}$	-0,84
LaMnO ₃ -Citrat-Route	0,80 - 0,75	$8,4 \cdot 10^{-11}$	-0,61
LaMnO ₃ -Pecchini EDTA	0,85 - 0,76	$2,9 \cdot 10^{-11}$	-0,57

5.3.8 Zusammenfassung

Durch inverse Mikroemulsion können einerseits sehr kleine Partikel hergestellt werden, die durch das so erhaltene hohe Oberflächen/Volumen-Verhältnis die beste ORR-Aktivität aufweisen. Auf der anderen Seite kann der einfache Perowskit LaMnO₃ zwar phasenrein hergestellt werden, jedoch ist das Herstellungsverfahren ungeeignet in Bezug auf Mehrfachsubstitution und die Herstellungsschritte sind im Vergleich sehr aufwendig. Trotz der umfangreichen Arbeitsschritte erzielt dieses Verfahren zudem nur eine geringe Ausbeute. Daher ist dieses Verfahren für ein Upscaling zur industriellen Herstellung nicht geeignet.

Bei der Citrat-Route weisen sowohl die einfach als auch die mehrfach substituierten Perowskite keine signifikanten Anteile an Nebenphasen auf. Aufgrund der vergleichsweise hohen Ausbeute und Arbeitsschritte ist die Methode besser aufskalierbar. Und auch die ORR-Aktivität ist zwar geringer als bei der Mikroemulsion, aber immer noch in einem Bereich, der als gute Ausgangsbasis für die weitere Optimierung angesehen werden kann.

Die Pechini-Routen, mit EG bzw. EDTA als Erweiterung der Citrat-Route, eignen sich auch sehr gut für Einfachsubstitutionen^[116], jedoch weisen diese Verfahren Schwierigkeiten bei der Herstellung von Mehrfachsubstitutionen bei bestimmten Elementen auf und die elektrochemischen Kennzahlen sind bei dieser Methode die schlechtesten.

Daher wird die Citrat-Methode als ein geeignetes Verfahren für die Herstellung und Optimierung von elektrokatalytisch aktiven Perowskiten gewählt, die durch geringe Anpassungen bei der Kalzinierung vergleichsweise einfach in einer großen Bandbreite an Elementen und Stöchiometrien substituiert werden können.

5.4 Einfluss der Elementsubstitution auf die Katalysatoraktivität

Bei Katalysatoren mit Perowskit-Struktur ABX_3 können durch vollständige oder teilweise Substitution der Kationen neben den strukturellen Eigenschaften auch die elektrochemischen Eigenschaften verändert werden. Dabei ist die katalytische Aktivität für die ORR sowohl von der Menge als auch von der Art der substituierten Fremdkationen abhängig.^[106, 145, 153, 154] Außerdem können die Kationen A und B einzeln oder gleichzeitig ersetzt werden und so die Katalysatoreigenschaften durch die Wahl der Substitutionselemente beeinflussen.

Im nachfolgenden Herstellungsprozess wird der LaMnO_3 -Perowskit als Ausgangszusammensetzung mit verschiedenen Elementen verschieden stark substituiert (vgl. Kapitel 3.2.5) und es werden die jeweiligen Einflüsse auf die katalytische ORR-Aktivität überprüft. Dabei werden zuerst nur A-Kationen, dann nur B-Kationen im weiteren Verlauf beide Kationen gleichzeitig nach dem Schema $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ ersetzt. Die Auswahl der Kationen wird anhand des Toleranzfaktors^[93, 155] eingegrenzt (vgl. Kapitel 2.2.1). Der Toleranzfaktor t wird bei Kenntnis der Ionenradien^[156] anhand der folgenden Formel bestimmt

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (5.10)$$

hierbei ist r_A , r_B und r_O der Ionenradius der entsprechenden Atome. Für die ideale kubische Perowskit-Struktur soll der t-Faktor im Bereich $0,75 < t < 1,0$ liegen.^[155] Eine Vorauswahl der Kationen erfolgt vor dem Hintergrund ihrer in der Literatur beschriebenen katalytischen Aktivität bei gleichzeitig passendem Toleranzfaktor. Gemischte Metalloxide mit Perowskit-Struktur und der Zusammensetzung ABO_3 (A = Lanthanoide oder Erdalkalimetalle und B = Übergangsmetalle) finden eine breite Anwendung als Katalysatoren.^[2-4] Daher werden aus diesen Elementgruppen Elemente ausgewählt und kombiniert.

Anhand der Ergebnisse der Voruntersuchungen im vorangegangenen Kapitel wird die Citrat-Route als die geeignete Synthesvariante für die Perowskite qualifiziert. Dabei muss die Kalzinierungstemperatur und Heizrate jeweils an jede Elementkombination angepasst werden, um möglichst wenig Nebenphase zu erhalten (vgl. Kapitel 5.3.3). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nachfolgend jeweils nur die ermittelten optimalen Kalzinierungstemperaturen und Heizraten in den entsprechenden Übersichtstabellen zusammen gefasst.

Bei jeder Elementsubstitution wird durch Analyse der entsprechenden XRD-Messung auf signifikante Nebenphasen geprüft (Kapitel 5.2.1.1). Bei guter katalytischer Aktivität wird zusätzlich die Kristallitgröße bestimmt (Kapitel 5.2.1.2). Außerdem wird für jedes Substitutionselement die Kristallverzerrung des erhaltenen Perowskits mittels Rietveld-Verfeinerung berechnet und dargestellt (Kapitel 5.2.1.3).

Die Änderungen in den katalytischen Eigenschaften durch die Elementsubstitutionen werden mittels RDE-Messungen analysiert (Abschnitt 5.2.2). Dazu werden unter anderem das Onset-Potential, die Austauschstromdichten und die Grenzstromdichte bestimmt. Hierzu werden Proben ausgewählt die keine signifikanten Nebenphasen und gute bis sehr gute katalytische Aktivität aufweisen. Eine gute katalytische Aktivität ist dabei durch hohe Onset-Potentiale sowie eine schnelle Zunahme der Stromdichte bei der RDE-Messung erkenntlich. Anhand der Analysen und der daraus erhaltenen Kennzahlen für die katalytische ORR-Aktivität werden geeignete Elemente für weitere Substitutionskombinationen identifiziert. Alle Proben werden mit der gleichen RDE-Methode charakterisiert, um die Proben somit besser untereinander vergleichbar zu machen.

Als Referenz dient ein Silber-Katalysator vom Kooperationspartner BMS, der dort als kommerzieller Katalysator in den Sauerstoffverzehrkathoden verarbeitet wird. Abbildung 5-26 zeigt die entsprechende RDE-Messung der Silber-Referenz.

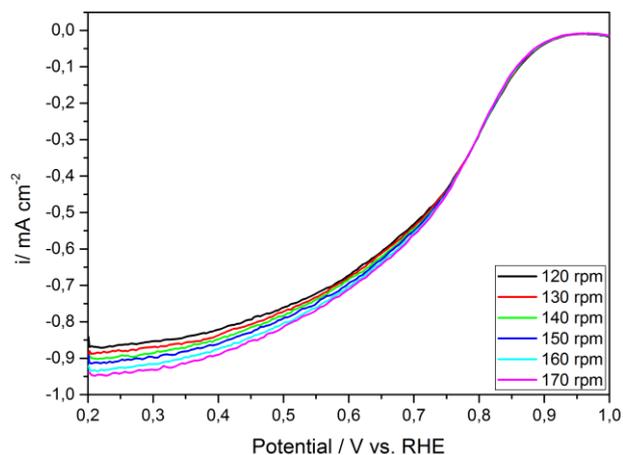


Abbildung 5-26: RDE-Messungen der Silber-Referenz.

Die Werte aus der RDE-Analyse sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst. Der Silber-Katalysator startet die Sauerstoffreduktion bei einem hohen Onset-Potential und die Stromdichte zeigt eine schnelle Zunahme (große Steigung). Vor allem die Grenzstromdichte weist einen sehr hohen Wert auf, der mit den bisher hergestellten Perowskiten noch nicht erreicht wurde. Die Austauschstromdichte ist sogar annähernd so gut wie bei einem Platin-Katalysator^[69] ($10^{-06} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Tabelle 5-3: RDE-Analyse der Silber-Referenz.

Probe (bei $\omega = 170\text{rpm}$)	Potential / V vs. RHE	$i_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$ / $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Grenzstrom- dichte / $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
Silber (BMS)	0,87 - 0,75	$1,5\cdot 10^{-07}$	-0,95

5.4.1 Substitution der A-Position ($\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$)

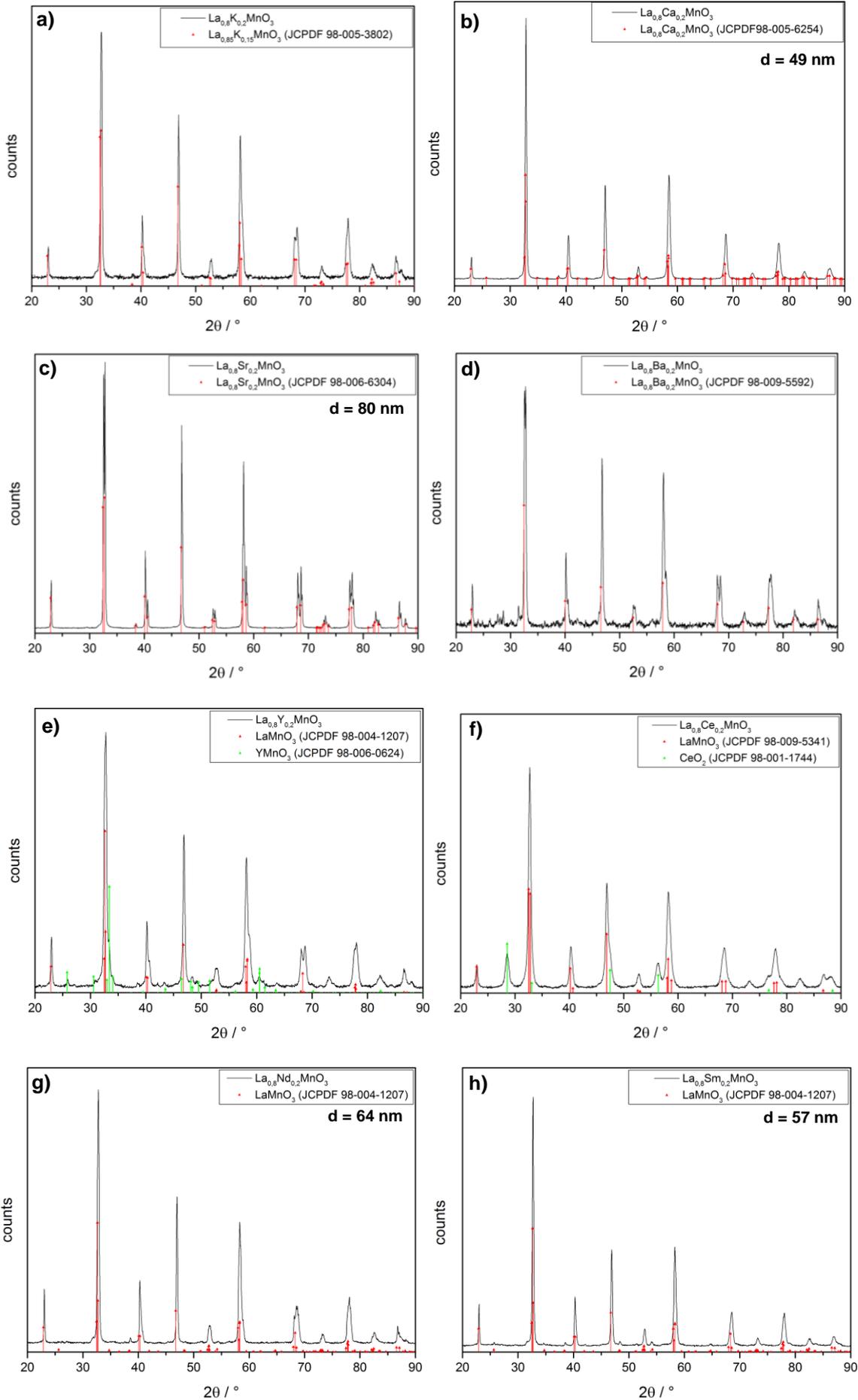
Zuerst werden bei dem LaMnO_3 -Perowskit die A-Kationen ersetzt. Hierzu werden Elemente mit einem ähnlichem Ionenradius wie der von Lanthan ausgesucht. Dabei werden Elemente mit größeren und auch mit kleinerem Ionenradius ausgewählt. Bei den Oxidationszahlen sind die Werte gleich oder kleiner als bei Lanthan. In Tabelle 5-4 sind die Elemente aufgelistet, die für die Untersuchung eingesetzt werden. Neben dem Ionenradius und dem Toleranzfaktor sind auch alle stöchiometrischen Substitutionsanteile x für $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ angegeben, die den eingesetzten Edukt-Verhältnissen entsprechen.

Tabelle 5-4: Elemente, die zur Substitution der A-Position eingesetzt werden, mit den entsprechenden t-Faktoren, stöchiometrischen Anteilen x für $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ sowie Kalzinierungstemperaturen.

A'-Elemente	t-Faktor (A'MnO ₃)	x	Kalzinierungstemperatur / °C
K	0,96	0,2 / 0,4	900
Ca	0,83	0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1	700
Sr	0,89	0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1	750
Ba	0,95	0,2 / 0,4	900
Y	0,79	0,2 / 0,4 / 0,6	900
Ce	0,83	0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,2 / 0,4 / 0,6	900
Nd	0,82	0,2 / 0,4 / 0,6	800
Sm	0,81	0,2 / 0,4 / 0,6 / 1	800
Gd	0,81	0,2 / 0,4 / 0,6	800
Bi	0,84	0,2 / 0,4	900

Phasen-Analyse

Mittels XRD-Analyse wird überprüft, ob signifikante Nebenphasenanteile vorzufinden sind. Der Übersichtlichkeit halber wird hier von jeder A-Substitution jeweils nur die Zusammensetzung $\text{La}_{0,8}\text{A}'_{0,2}\text{MnO}_3$ ($x = 0,2$) in Abbildung 5-27 dargestellt. Da in der zur Verfügung stehenden Datenbank nicht für alle Elemente und Stöchiometrien die entsprechenden Referenzkarten vorhandenen sind, wird in diesen Fällen eine Referenz mit möglichst ähnlichen kristallographischen Eigenschaften benutzt und überprüft ob zusätzliche Reflexe vorliegen.



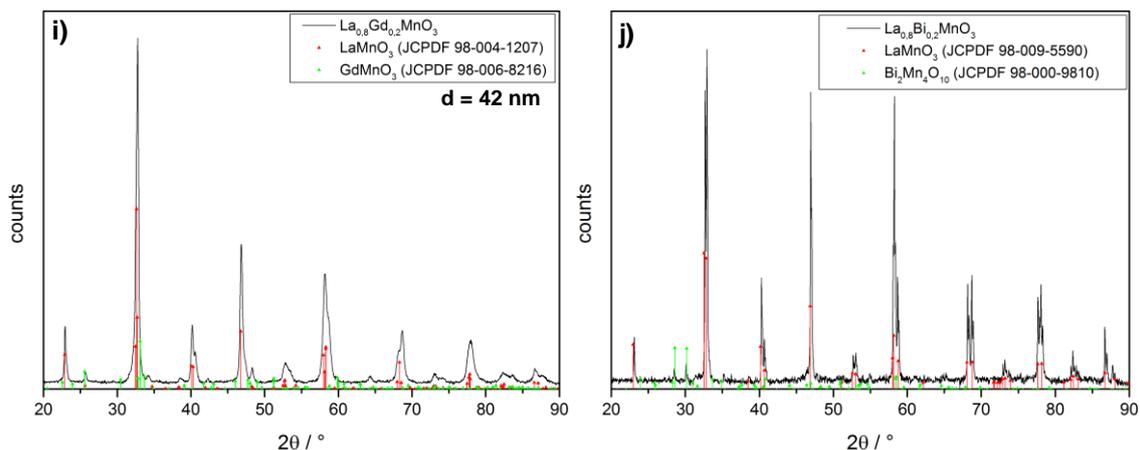


Abbildung 5-27: XRD von $\text{La}_{0,8}\text{A}'_{0,2}\text{MnO}_3$ mit $\text{A}' =$ a) Kalium, b) Calcium, c) Strontium, d) Barium, e) Yttrium, f) Cer, g) Neodym, h) Samarium, i) Gadolinium und j) Bismut.

Nicht jedes Element konnte vollständig in die Perowskit-Struktur eingebaut werden. Folgende Elemente zeigen neben der Perowskit-Phase noch hohe Nebenphasenanteile: Kalium, Barium, Yttrium, Cer und Bismut. Bei Kalium und Barium weichen die Ionenradien am stärksten von Lanthan (103 pm) ab. Mit ihrem großen Ionenradius können diese Kationen nur in geringer Menge in den Perowskit LaMnO_3 eingebaut werden und der Rest wird als unsubstituierter $\text{A}'\text{MnO}_3$ -Perowskit, A' -Oxid und/oder sonstiges Mischoxid abgeschieden. Yttrium besitzt von den ausgewählten Elementen den kleinsten Ionenradius, bei diesem Element wird als Nebenphase YMnO_3 vorgefunden. Somit liegen zwei verschiedene Perowskite vor und kein reiner substituierter Perowskit. Cer bildet bei Kalzinierung bevorzugt Ceroxid, daher wird bei diesem Element der stöchiometrische Substitutionsanteil auch nur in kleinen 0,05-Schritten erhöht.^[157-159] Dadurch soll die Ceroxid-Bildung als Nebenphase durch den geringen Substitutionsanteil verhindert werden. Jedoch kann der Einbau, trotz des geringen Anteils von Cer, nicht erfolgreich ohne CeO_2 -Nebenphasen durchgeführt werden. Auch bei Bismut sind Nebenphasen durch die Bildung von $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ und Bismutoxid vorzufinden. Für Neodym, Samarium und Gadolinium sind in der JCPDF-Datenbank keine Perowskit-Referenzen vorhanden, daher wird LaMnO_3 als Referenz eingesetzt und überprüft ob zusätzliche signifikante Reflexe vorhanden sind. Die Auswertung ergibt, dass die Substitution mit diesen Elementen erfolgreich ist.

Somit ist die vollständige Substitution des A-Kations mit den Elementen Calcium, Strontium Neodym, Samarium und Gadolinium erfolgreich. Bei der vorgegebenen Grundzusammensetzung mit Mangan als B-Kation kann Strontium als das größte A' -Kation (118 pm) und Gadolinium als das kleinste A' -Kation (94 pm) ohne signifikante Nebenphase eingebaut werden. Nach Weidenkaff et. al.^[106] haben die Elementkombinationen einen starken Einfluss auf die Perowskit-Struktur, somit sind manche Substitutionen nur mit bestimmten Elementen gut realisierbar. In manchen Fällen kann die bevorzugte Kristallbildung von A' -Oxiden durch die

Einbindung zusätzlicher Elemente in den zu substituierenden Perowskit unterdrückt werden. Bei der folgenden Doppelsubstitution werden trotzdem wieder alle A'-Elemente aus Tabelle 5-4 eingesetzt, da neben dem A- auch das B-Kationen ersetzt wird, wodurch eine bessere Substituierbarkeit mit A-Kationen bewirkt werden kann.

Rietveld-Analyse

Für die TOPAS-Analyse wird jeweils eine Probe der erfolgreich substituierten Elemente mit gleicher Zusammensetzung ($x = 0,2$) verglichen. Die Elementzusammensetzung mit dem dazugehörigen Verzerrungsanteil in der Metrik ist in der Tabelle 5-5 dargestellt.

Tabelle 5-5: Ionenradiusdifferenzen der A'-Kationen und Abweichungen von der Metrik bei der Substitution des A-Kations.

Element- zusammen- setzung	Ionenradiusdifferenz i.V.z. Lanthan / pm^[156]	Verzerrung der Metrik / %
La _{0,8} Ca _{0,2} MnO ₃	-3	0,25
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	15	0,53
La _{0,8} Nd _{0,2} MnO ₃	-5	0,31
La _{0,8} Sm _{0,2} MnO ₃	-7	0,35
La _{0,8} Gd _{0,2} MnO ₃	-9	0,46

Beim Vergleich der Werte wird wie erwartet die Abhängigkeit von den Ionenradien auf die Perowskit-Struktur ersichtlich. Strontium weicht mit 118 pm Ionenradius am stärksten von Lanthan mit 103 pm Ionenradius ab. Dies führt dazu, dass die Strontium-Substitution den größten Einfluss auf die Metrik hat. Der Calcium-Ionenradius weicht am geringsten von Lanthan ab und führt somit auch zu der geringsten Abweichung in der Metrik der idealen Perowskit-Struktur. Calcium kann im Vergleich zum großen Strontium-Kation besser in das Gitter eingebaut werden, da die Gitterstruktur nur halb so stark verzerrt wird. Auch bei den Elementen Neodym, Samarium und Gadolinium ist erkennbar, dass mit steigender Abweichung vom Lanthan-Ionenradius die Verzerrung im Gitter von Neodym zu Gadolinium hin zunimmt. Für eine genaue Darstellung der Verzerrung ist in den Abbildung 5-28 von der Probe La_{0,8}Ca_{0,2}MnO₃ das gemessene Kristallgitter (orthorhombisch) mittels der Software Diamond dargestellt.

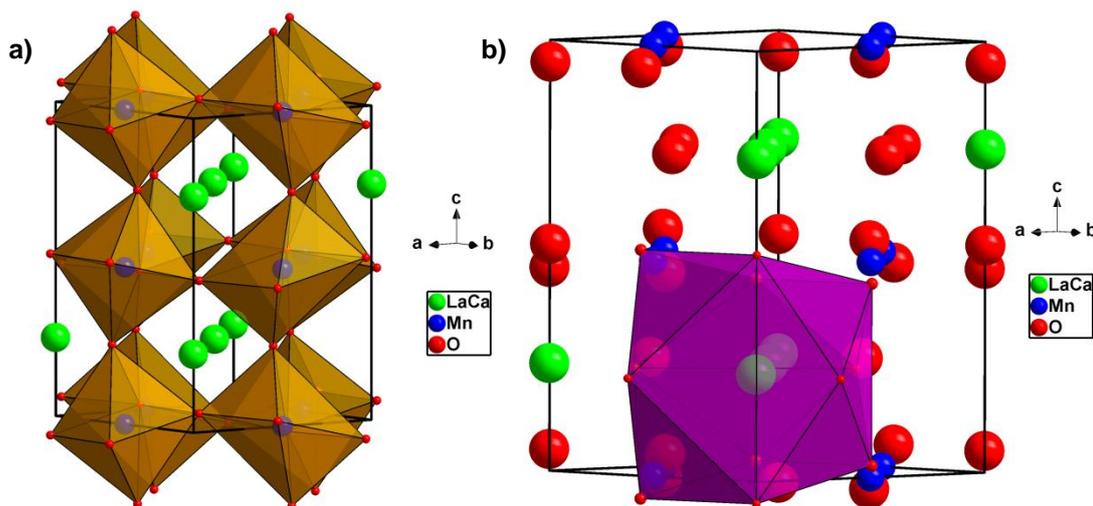


Abbildung 5-28: Graphische Darstellung der Kristallstruktur, erhalten aus den XRD-Messwerten der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Probe mittels der Software Diamond.

In Abbildung 5-28 a sind in der Gitterstruktur die Oktaeder, in denen sich die Mangan-Atome befinden, dargestellt und es ist deutlich erkennbar, dass diese Oktaederlücken verkippt angeordnet sind, im Gegensatz zu der gleichmäßigen Ausrichtung im idealen kubischen System (vgl. Abbildung 2-8 a). Auch der Kuboktaeder in Abbildung 5-28 b, mit dem Lanthan- oder Calcium-Kation als Zentrum, weist eine starke Verzerrung gegenüber der idealen Struktur auf (vgl. Abbildung 2-8 b).

RDE-Analyse

Die RDE-Messungen werden mit Proben durchgeführt, die keine signifikante Nebenphase aufweisen. Bei den RDE-Messungen weisen die Katalysatoren je nach Art und Menge der Substitution unterschiedliche Aktivitäten auf. In den Abbildung 5-29 sind beispielhaft die RDE-Messungen des besten Perowskits $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ und des $\text{La}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{MnO}_3$ -Perowskits mit der geringsten katalytischen Performance dargestellt.

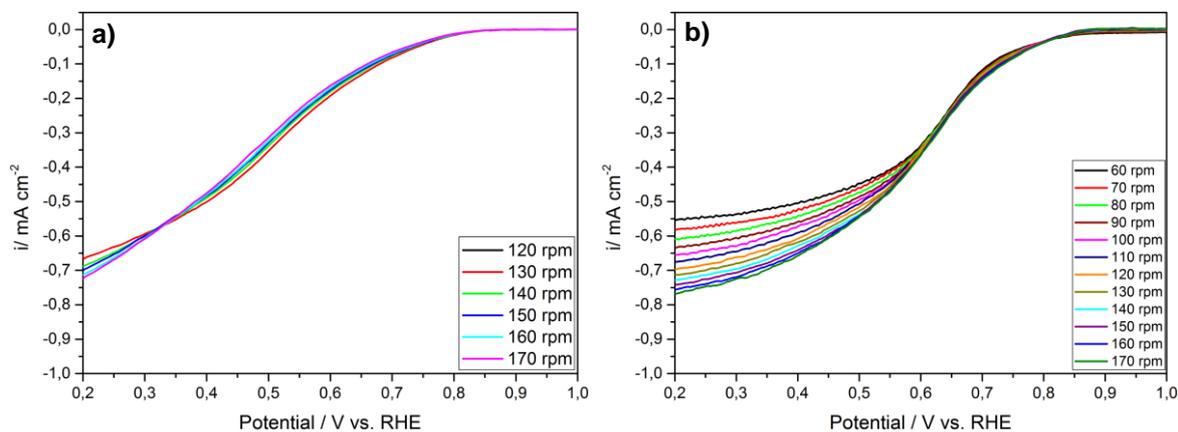


Abbildung 5-29: RDE-Messungen von a) $\text{La}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{MnO}_3$ und b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (geringste und höchste katalytische Performance bei der A-Substitutionsreihe).

Der Neodym-substituierte Perowskit zeigt im Vergleich zum $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Perowskit ein wesentlich späteres Onset-Potential sowie eine langsamere Zunahme der Stromdichte. Auch die Grenzstromdichte liegt bei $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ höher als bei $\text{La}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{MnO}_3$. In Tabelle 5-6 sind die elektrochemischen Kennzahlen aller A-substituierten Katalysatoren mit guten katalytischen Eigenschaften zusammengefasst.

Tabelle 5-6: Zusammenfassung der Ionenradiusdifferenzen der A'-Kationen, der Kristallitgrößen, der Potentialintervalle im kinetisch limitierten Bereich für die Bestimmung der Austauschstromdichte mit den Onset-Potentialen als Startwert und der Grenzstromdichten der A-substituierten $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ -Perowskite.

Probe	Ionenradius-differenz i.V.z. Lanthan / pm ^[156]	Kristallitgröße / nm	Potential / V vs. RHE	$i_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$ / A·cm ⁻²	Grenzstromdichte / mA·cm ⁻²
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	-3	49	0,72 - 0,67	$4,4 \cdot 10^{-10}$	-0,71
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$	-3	37	0,78 - 0,69	$1,2 \cdot 10^{-10}$	-0,55
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	15	80	0,81 - 0,72	$2,0 \cdot 10^{-09}$	-0,77
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	15	48	0,87 - 0,82	$2,5 \cdot 10^{-10}$	-0,78
$\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{MnO}_3$	-5	64	0,86 - 0,70	$5,2 \cdot 10^{-12}$	-0,85
$\text{La}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{MnO}_3$	-5	60	0,80 - 0,76	$8,1 \cdot 10^{-13}$	-0,72
$\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$	-7	57	0,83 - 0,58	$1,2 \cdot 10^{-09}$	-0,86
$\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$	-7	49	0,84 - 0,66	$1,0 \cdot 10^{-10}$	-0,76
$\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$	-9	58	0,83 - 0,67	$7,4 \cdot 10^{-11}$	-0,84
$\text{La}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{MnO}_3$	-9	54	0,87 - 0,71	$2,8 \cdot 10^{-12}$	-0,86

Die Perowskite mit Strontium und Samarium zeigen die besten ORR-Aktivitäten gefolgt von Calcium. Diese Reihenfolge stimmt auch mit der Abfolge in der Verzerrung der Metrik dieser Elemente überein. Vermutlich führt die Gitterverzerrung zu einer erleichterten Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen, über die dann der Reaktionsmechanismus der ORR mit erniedrigter Aktivierungsenergie ablaufen kann (vgl. Kapitel 2.2.2). Außerdem kann auch eine Verkleinerung der Kristallitgröße mit zunehmender Substituierung festgestellt werden. Nach Kumar et al.^[160] kann dies durch eine Erhöhung der Übersättigung aufgrund der erschwerten Keimbildung bei unterschiedlichen Ionenradien und konkurrierenden Kristallsymmetrien erklärt werden. Eine Abhängigkeit zwischen Kristallitgröße und katalytischer Aktivität kann jedoch nicht beobachtet werden. Für die besten Proben $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ wurde eine Austauschstromdichte von $2,0 \cdot 10^{-09}$ bzw. $1,2 \cdot 10^{-09}$ A·cm⁻² und eine Grenzstromdichte von -0,77 bzw. -0,86 mA·cm⁻² ermittelt. Im Vergleich zur Silber-Referenz von BMS, mit einer Austauschstromdichte von $1,5 \cdot 10^{-07}$ A·cm⁻², sind die Werte der substituierten Proben zwar

noch niedriger, jedoch liegen die Grenzstromdichten der Perowskite schon relativ nahe beim Referenz-Wert von $-0,95 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Die katalytischen Eigenschaften sollten durch weitere Substituenten-Kombinationen verbessert werden können. Daher werden im nächsten Schritt geeignete B'-Kationen zur Substitution des B-Kations Mangan identifiziert.

5.4.2 Substitution der B-Position ($\text{LaMn}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$)

Auf die gleiche Weise wie bei den A-Kationen werden nun auch die B-Kationen ersetzt, wobei hier Mangan als Grundelement ausgetauscht wird. Auch hier dürfen die Ionenradien keine signifikante Abweichungen von Mangan (65 pm) besitzen, da bei einer zu großen Abweichung keine stabile Perowskit-Struktur aufgebaut werden kann, so wie es schon bei der Substitution von A-Kationen im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde. Die eingesetzten B'-Elemente sowie die Ionenradien, stöchiometrischen Substitutionsanteile und Toleranzfaktoren sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 5-7: B'-Elemente, die zur Substitution der B-Position eingesetzt werden, mit den entsprechenden t-Faktoren, stöchiometrischen Anteilen y für $\text{LaMn}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$, t-Faktoren sowie Kalzinierungstemperaturen.

B'-Elemente	t-Faktor ($\text{LaB}'\text{O}_3$)	y	Kalzinierungstemperatur / °C
Cr	0,85	0,2 / 0,4 / 0,5 / 0,6 / 0,8 / 1	800
Fe	0,84	0,5 / 1	700
Co	0,88	0,2 / 0,4 / 0,5 / 0,6 / 0,8 / 1	900
Ru	0,83	0,5 / 1	700

Phasen-Analyse

Auch hier werden die Proben mittels Röntgendiffraktometrie analysiert, um mögliche Nebenphasen zu identifizieren. In Abbildung 5-30 sind die XRD-Messungen der Zusammensetzung $\text{LaMn}_{0,5}\text{B}'_{0,5}\text{O}_3$ für $y = 0,5$ gezeigt. Da in der XRD-Datenbank nicht für alle avisierten Zusammensetzungen Referenzen vorhanden sind, wird mit in diesen Fällen mit der Referenz von LaMnO_3 und $\text{LaB}'\text{O}_3$ gearbeitet und überprüft, ob zusätzliche signifikante Reflexe, die auf Nebenphasen hindeuten, vorhanden sind. Unter den B'-Kationen weist dabei Ruthenium einen hohen Anteil von RuO_2 als Nebenphase auf. Die Elemente Chrom, Eisen und Cobalt hingegen zeigen keine signifikanten Nebenphasenanteile.

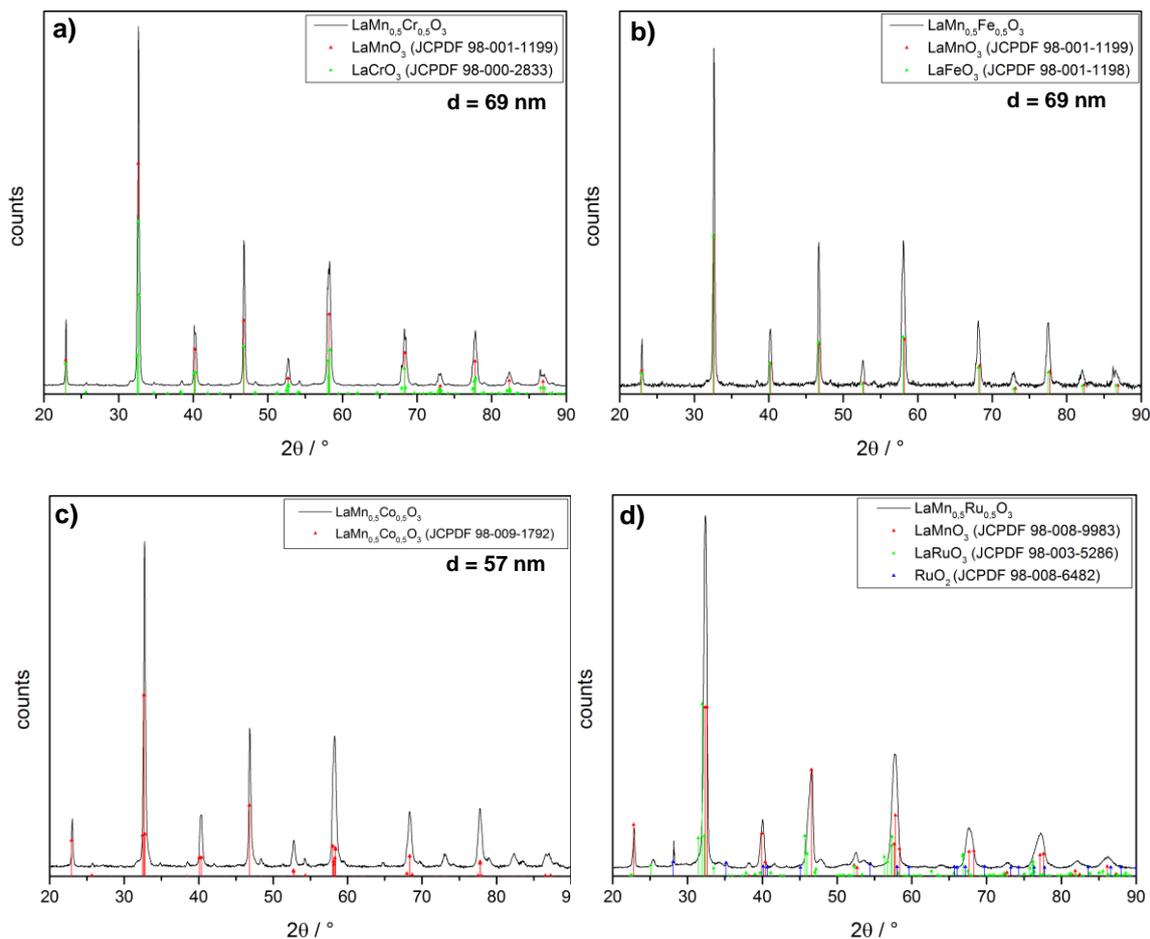


Abbildung 5-30: XRD von LaMn_{0,5}B'_{0,5}O₃ mit B' = a) Chrom, b) Eisen, c) Cobalt und d) Ruthenium.

Rietveld-Analyse

Für die TOPAS-Analyse wird jeweils eine Probe der erfolgreich substituierten Elemente mit gleicher Zusammensetzung ($y = 0,5$) verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-8 zusammengefasst.

Tabelle 5-8: Ionenradiusdifferenzen der B'-Kationen und Abweichungen von der Metrik bei der Substitution des B-Kations.

Element-zusammensetzung	Ionenradiusdifferenz i.V.z. Mangan / pm ^[156]	Verzerrung der Metrik / %
LaMn _{0,5} Cr _{0,5} O ₃	-3	0,32
LaMn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃	0	0,26
LaMn _{0,5} Co _{0,5} O ₃	-10	0,29

Die Verzerrung in der Metrik ist proportional zur Abweichung des Ionenradius des B'-Kations vom Ionenradius des Mangan-Kations. Durch die relativ eng beieinander liegenden Werte

der Ionenradien ist die Verzerrung durch die Substitution mit B'-Kationen geringer und schmaler verteilt als bei der A-Substitution mit den A'-Kationen mit großen Ionenradien-Unterschieden.

RDE-Analyse

In Abbildung 5-31 sind beispielhaft die RDE-Messungen des besten Perowskits $\text{LaMn}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$ und des $\text{LaMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ -Perowskits mit der geringsten katalytischen Performance gezeigt. Bei diesem direkten Vergleich ist deutlich erkennbar, dass die Substitution mit Chrom eine schlechtere ORR-Aktivität aufweist als die Substitution mit Eisen.

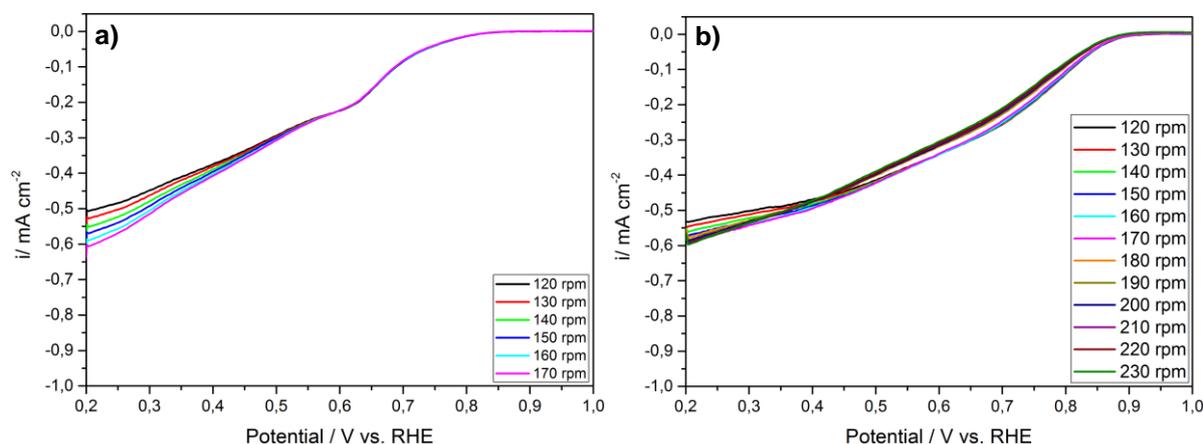


Abbildung 5-31: RDE-Messungen von a) $\text{LaMn}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$ und b) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$. (geringste und höchste katalytische Performance bei der B-Substitutionsreihe)

Die Probe mit Chrom zeigt durch die späteren Onset-Potentiale, die langsameren Anstiege in der Stromdichte und die geringeren Grenzstromdichten eine geringe katalytische Aktivität. Im Gegensatz dazu weist die Probe mit Eisen durch größere Onset-Potentiale, schnellere Anstiege und höhere Grenzstromdichten eine deutlich bessere ORR-Aktivität auf. In Tabelle 5-9 sind die Ergebnisse der Auswertung der RDE-Daten der besten B-substituierten Perowskite aufgelistet.

Tabelle 5-9: Zusammenfassung der Ionenradiusdifferenzen der B'-Kationen, der Kristallitgrößen, der Potentialintervalle im kinetisch limitierten Bereich für die Bestimmung der Austauschstromdichte mit den Onset-Potentialen als Startwert und der Grenzstromdichten der B-substituierten $\text{LaMn}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ -Perowskite.

Probe	Ionenradiusdifferenz i.V.z. Mangan / $\text{pm}^{[156]}$	Kristallitgröße / nm	Potential / V vs. RHE	$i_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 / \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Grenzstromdichte / $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
$\text{LaMn}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$	-3	94	0,76 - 0,63	$9,4\cdot 10^{-13}$	-0,61
$\text{LaMn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$	-3	69	0,77 - 0,70	$2,2\cdot 10^{-12}$	-0,58
$\text{LaMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	0	69	0,86 - 0,68	$4,8\cdot 10^{-11}$	-0,60
$\text{LaMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	-10	33	0,82 - 0,71	$1,1\cdot 10^{-11}$	-0,71
$\text{LaMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	-10	57	0,80 - 0,73	$2,3\cdot 10^{-12}$	-0,65

Die Ergebnisse zeigen, dass die ORR-Aktivität bei Eisen- und Cobalt-Substitution deutlich besser ist als bei der Chrom-Substitution, was sich vor allem in der Austauschstromdichte niederschlägt. Im Vergleich zur A-Kation-Substitution weisen die B-Kation-substituierten Perowskite jedoch eine geringere ORR-Aktivität auf. Sowohl die Grenzstromdichten als auch die Austauschstromdichten erreichen nicht die hohen Werte von bis zu $2,0\cdot 10^{-09} \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bzw. -0,89 V, wie sie bei den A'-Kationen erreicht werden. Auch sind keine eindeutigen Wechselwirkungen zwischen Substitutionsgrad, Kristallverzerrung, und katalytischer Aktivität zu erkennen. Nur die Kristallitgröße scheint einen signifikanten Einfluss auf die ORR auszuüben durch Verbesserung der gemessenen Werte mit abnehmender Kristallitgröße und damit steigender aktiver Katalysatoroberfläche.

Zur weiteren Optimierung werden daher nachfolgend die A- und die B-Kationen gleichzeitig substituiert und überprüft ob durch die Kombination dieser Elemente eine Summierung der jeweiligen ORR-Aktivitäten oder sogar ein synergetischer Effekt erzielt werden kann.

5.4.3 Substitution von A- und B-Position ($\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$)

Die bereits qualifizierten A'-und B'-Elemente für die A-Kation- bzw. B-Kation-Substitution aus den Kapiteln 5.4.1 und 5.4.2 werden nun miteinander zur Doppel-Substitution kombiniert. Dabei werden die stöchiometrischen Verhältnisse je nach der bereits beobachteten Substituierbarkeit der betreffenden Elemente in 0,5-, 0,2- bzw. 0,1-Schritten variiert. Die genauen Zusammensetzungen sind in Tabelle 5-10 zusammengefasst.

Ergebnisse und Diskussion

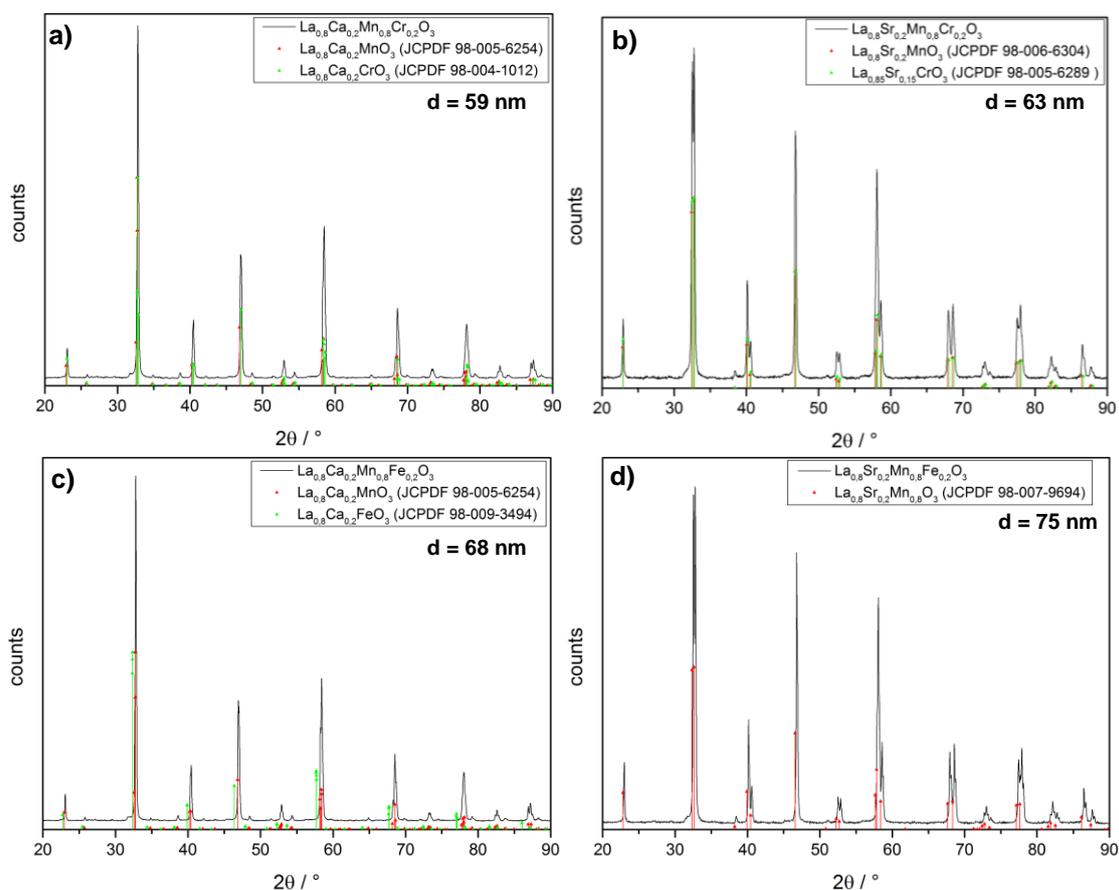
Tabelle 5-10: Elementkombinationen der eingesetzten A'- und B'-Kationen mit den entsprechenden t-Faktoren, stöchiometrischen Anteilen x bzw. y für $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ sowie Kalzinierungstemperaturen.

Element- kombination	t-Faktor (A'B'O ₃)	Stöchiometrie		Kalzinierungs- temperatur / °C
		x	y	
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$	0,84	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4	0,5 - 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4	900
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$	0,90	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4	0,5 - 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4	950
$\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	0,96	0,2 / 0,4	- 0,5	900
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	0,83	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1	0,5 - 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4 1	700
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	0,89	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4 / 0,6	0,5 0,2 0,4 1	700
$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	0,95	0,2 / 0,4	- 0,5	900
$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	0,83	0,2 / 0,4	- 0,5	950
$\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	0,81	0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,2 0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,2	- 0,2 0,8	900
$\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	0,84	0,2 / 0,4	- 0,5	900
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	0,87	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4 0,1 0,2 0,4	0,5 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4 - 0,2 / 0,4 / 0,5 0,2 / 0,4 / 0,5 0,2 / 0,4 / 0,5	800
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	0,94	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4 0,1 0,2 0,4	0,5 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4 - 0,2 / 0,4 / 0,5 0,2 / 0,4 / 0,5 0,2 / 0,4 / 0,5	900
$\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	0,83	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4	1 - 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4	950
$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	0,87	0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,2 / 1	- 1	950

Element-kombination	t-Faktor (A'B'O ₃)	Stöchiometrie		Kalzinierungstemperatur / °C
		x	y	
La _{1-x} Nd _x Mn _{1-y} Co _y O ₃	0,86	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4	1 - 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4	850
La _{1-x} Sm _x Mn _{1-y} Co _y O ₃	0,86	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4 0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,2 0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,2	1 0,2 / 0,4 - 0,2 / 0,4 0,2 0,8	850
La _{1-x} Gd _x Mn _{1-y} Co _y O ₃	0,85	0,2 / 0,4 / 0,6 0,2 0,4	1 - 0,2 / 0,4 0,2 / 0,4	850

Phasen-Analyse

Beispielhaft für die XRD-Auswertungen wird in den Abbildung 5-32 die jeweilige Kombination La_{0,8}A'_{0,2}Mn_{0,8}B'_{0,2}O₃ mit x = 0,2 und y = 0,2 aufgeführt.



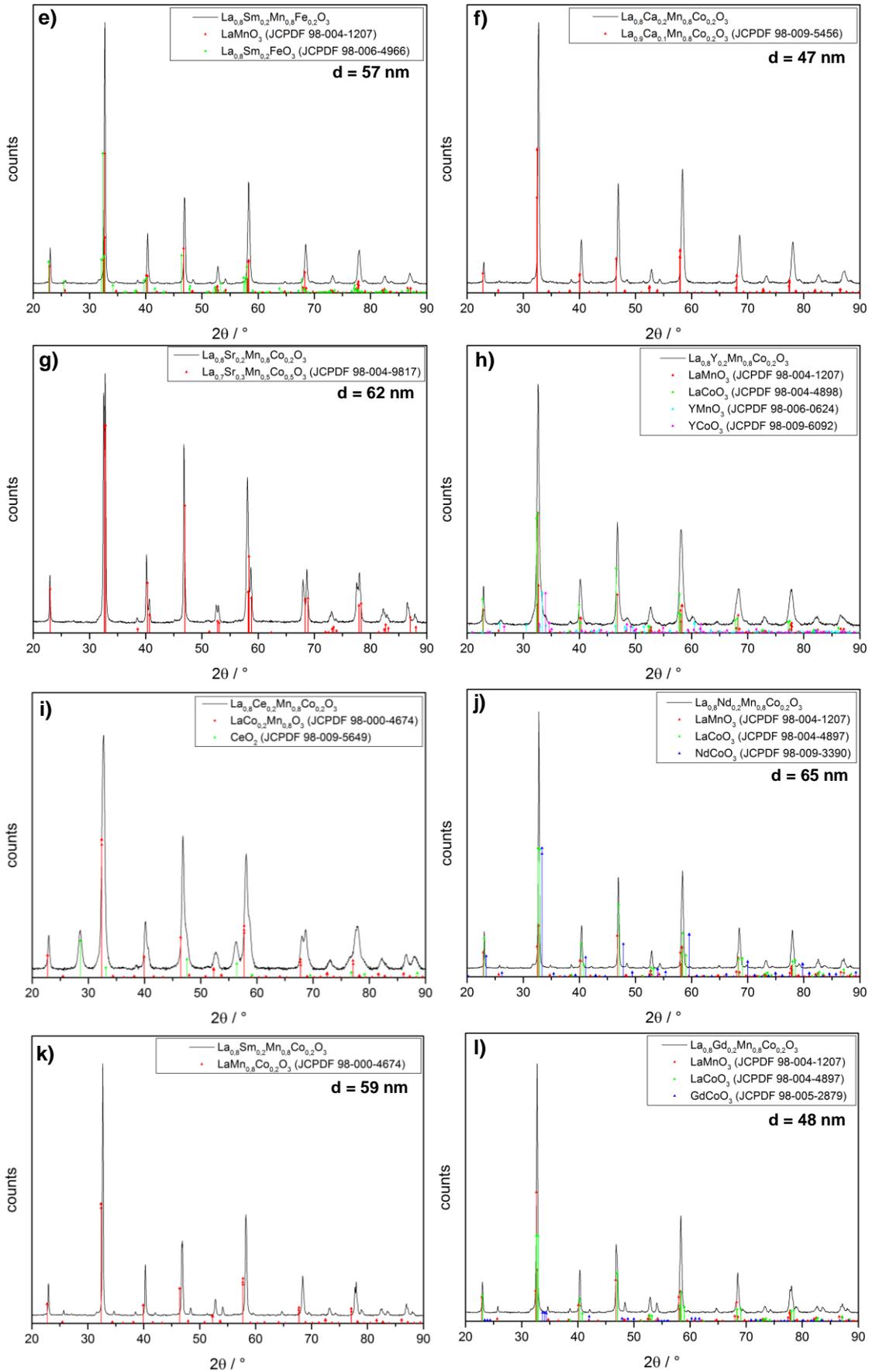


Abbildung 5-32: XRD von $\text{La}_{0.8}\text{A}'_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}'_{0.2}\text{O}_3$ mit $\text{A}'\text{-B}' =$ a) Ca-Cr, b) Sr-Cr, c) Ca-Fe, d) Sr-Fe, e) Sm-Fe, f) Ca-Co, g) Sr-Co, h) Y-Co, i) Ce-Co, j) Nd-Co, k) Sm-Co und l) Ga-Co.

Da nicht für jede Elementkombination die Zusammensetzung $\text{La}_{0,8}\text{A}'_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{B}'_{0,2}\text{O}_3$ vorhanden ist, wird für die Kalium-, Barium-, Cer- und Bismut-Eisen-Kombinationen die Elementzusammensetzung $\text{La}_{0,8}\text{A}'_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{B}'_{0,5}\text{O}_3$ mit $x = 0,2$ und $y = 0,5$ als Beispiel gewählt und in Abbildung 5-33 dargestellt.

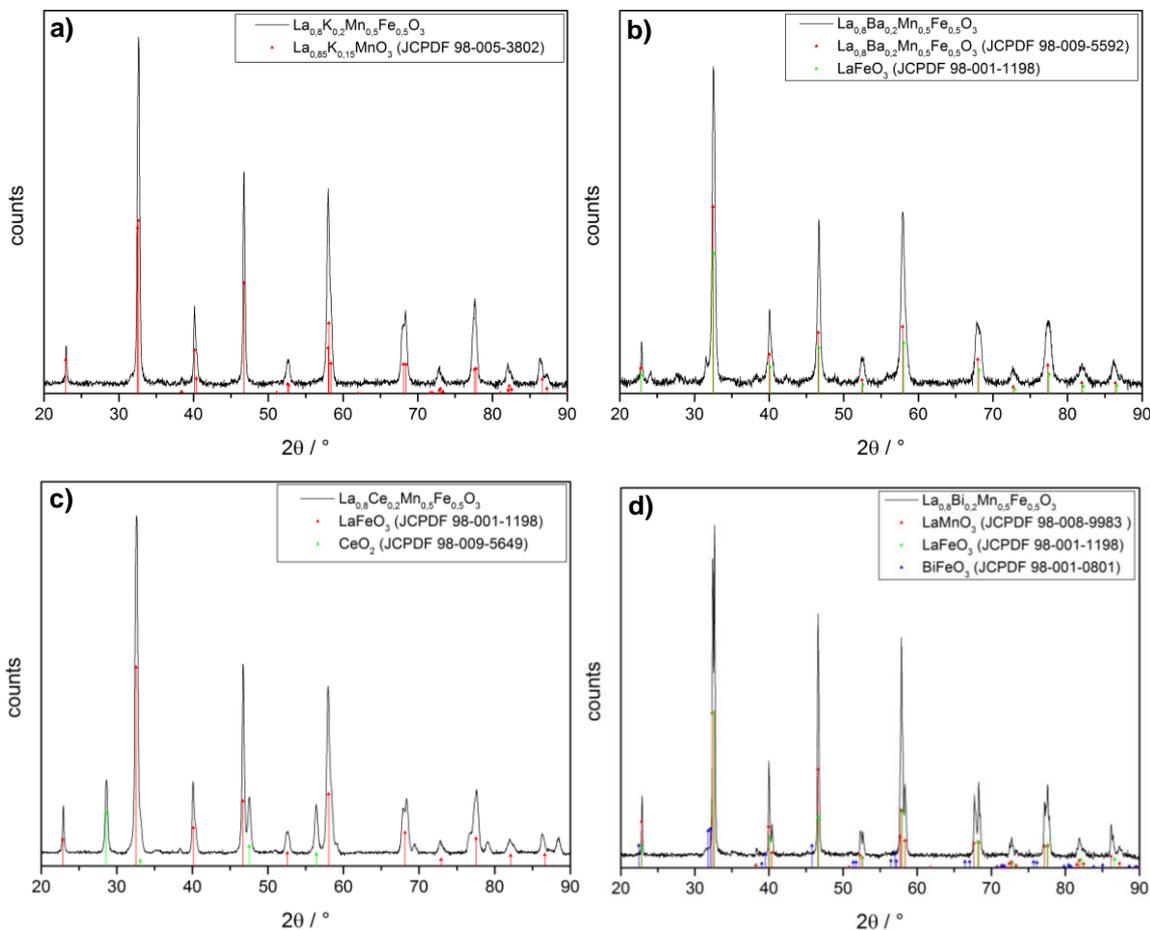


Abbildung 5-33: $\text{La}_{0,8}\text{A}'_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{B}'_{0,5}\text{O}_3$ mit $\text{A}'\text{-B}' =$ a) K-Fe, b) Ba-Fe, c) Ce-Fe, und d) Bi-Fe.

Trotz der Einhaltung des Toleranzfaktorbereichs konnten nicht alle Kombinationen der Elemente ohne hohe Nebenphasenanteile verwirklicht werden. Die Kombinationen, die nicht erfolgreich synthetisiert werden konnten, sind Cer- und Yttrium-Cobalt sowie Kalium-, Barium-, Cer- und Bismut-Eisen. Nebenphasen können trotz homogener Verteilung der Elemente im Kristallgitter der Perowskite entstehen. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Kristallbildungsneigung während des Kalzinierungsprozesses, wobei die Oxide des A' - oder B' -Elements thermodynamisch bevorzugt gebildet werden. Ein weiterer Grund ist, dass durch den Austausch der Elemente zu starke Verzerrungen in der Kristallstruktur entstehen und somit nicht alle Gitterplätze belegt werden können. Die nicht eingebauten Elemente führen bei der Kalzinierung dann zu den Nebenphasen.

Rietveld-Analyse

Für die TOPAS-Analyse wird jeweils eine Probe der erfolgreich substituierten Elementkombination mit gleicher Zusammensetzung ($x = 0,2$ und $y = 0,2$) verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-11 zusammengefasst.

Tabelle 5-11: Ionenradiusdifferenzen der A'- und B'-Kationen und Abweichungen von der Metrik bei der Doppelsubstitution der A- und B-Kationen.

Element- zusammensetzung	Ionenradiusdifferenz des		Verzerrung der Metrik / %
	A'-Kations i.V.z. Lan- than / pm ^[156]	B'-Kations i.V.z. Man- gan / pm ^[156]	
La _{0,8} Ca _{0,2} Mn _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	-3	0	0,20
La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	15	0	0,57
La _{0,8} Sm _{0,2} Mn _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	-7	0	0,16
La _{0,8} Ca _{0,2} Mn _{0,8} Co _{0,2} O ₃	-3	-10	0,22
La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Co _{0,2} O ₃	15	-10	0,59
La _{0,8} Nd _{0,2} Mn _{0,8} Co _{0,2} O ₃	-5	-10	0,23
La _{0,8} Sm _{0,2} Mn _{0,8} Co _{0,2} O ₃	-7	-10	0,14
La _{0,8} Gd _{0,2} Mn _{0,8} Co _{0,2} O ₃	-9	-10	0,25

Die Ergebnisse zeigen hier wieder den gleichen Zusammenhang zwischen den Ionenradien und der Verzerrung wie bei den Einzelsubstitutionen. Der Ionenradius des Strontium-Kations ist am höchsten und führt beim Einbau in Kombination mit Eisen und Cobalt mit 0,57 und 0,59 % zur stärksten Verzerrung des Perowskit-Kristallgitters und somit zu einer rhomboedrischen Struktur. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur, wonach Substitutionen des LaMnO₃-Perowskites mit Strontium bei $0 \leq x \leq 0,125$ zur orthorhombischen Kristallstruktur und bei $0,175 \leq x \leq 0,3$ zur noch stärker verzerrten rhomboedrischen Symmetrie führen.^[161] Für die übrigen Kationen weichen die Ionenradien nur wenig von dem des Lanthan-Kations ab, und diese besitzen daher auch schwächere Verzerrungen von nur maximal 0,25 %. Für die Probe La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Co_{0,2}O₃ ist die rhomboedrische Struktur, die aus den Daten der XRD-Messung erhalten wird, in Abbildung 5-34 gezeigt, mit den Tetraedern, in denen sich die Mangan- bzw. Cobalt-Atome befinden, und dem Kuboktader mit dem Lanthan- bzw. Strontium-Atom im Zentrum.

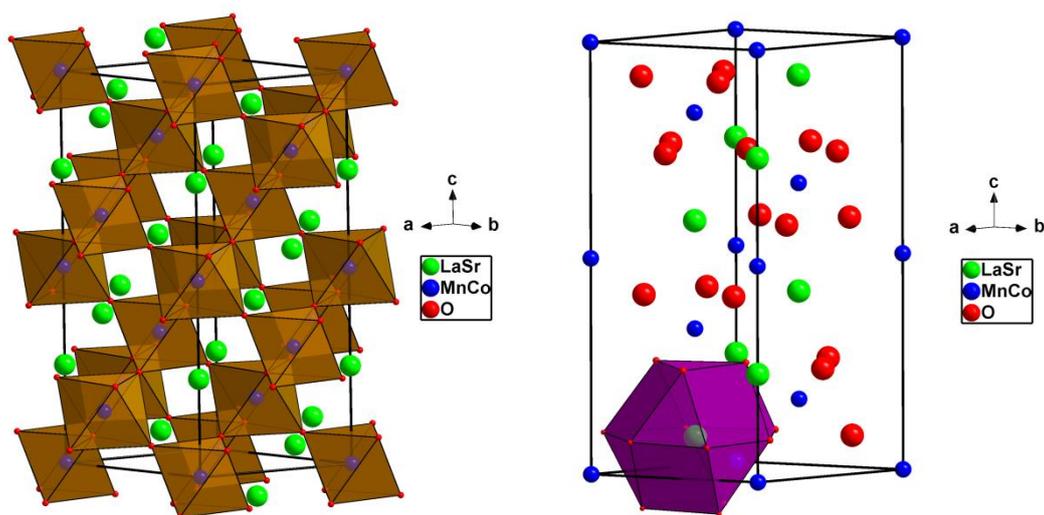


Abbildung 5-34: Graphische Darstellung der Kristallstruktur, erhalten aus den XRD-Messwerten der $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ Probe mittels der Software Diamond.

RDE-Analyse

In Abbildung 5-35 sind beispielhaft die RDE-Messungen des besten Perowskits $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ und des $\text{La}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ -Perowskits mit der geringsten katalytischen Performance gezeigt.

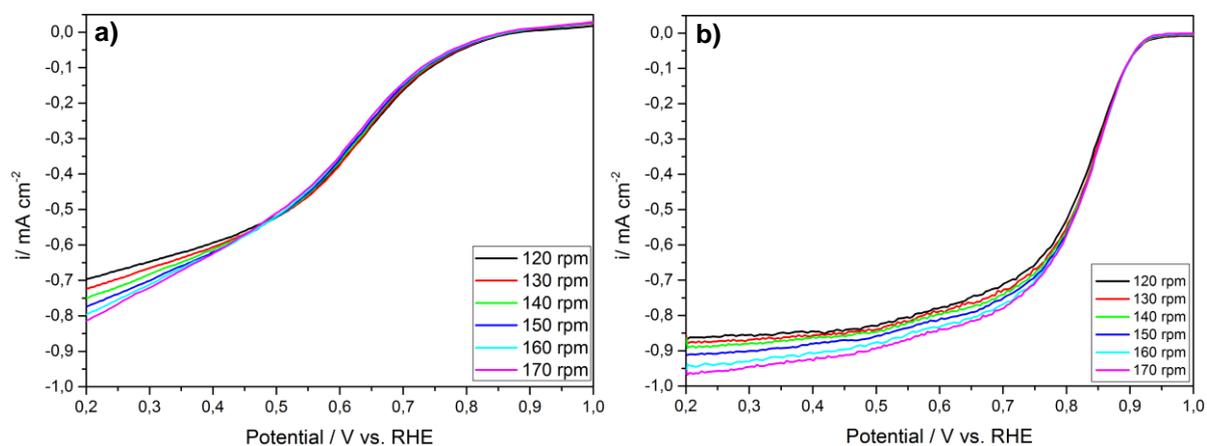


Abbildung 5-35: RDE-Messungen von a) $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ und b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ (geringste und höchste katalytische Aktivität bei der A-B-Substitutionsreihe).

Die Probe $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ weist eine schlechte katalytische ORR-Aktivität auf. Dies wird ersichtlich durch die niedrigeren Onset-Potentiale und die langsamen Anstiege der Stromdichte (niedrige Steigung) und zeigt somit, dass die ORR nur langsam und gering katalysiert stattfindet. Im Vergleich dazu weist $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ bessere Katalysatoreigenschaften auf. Die ORR startet bei höheren Potentialen, erreicht schneller die Grenzstromdichte (höhere Steigung), die auch einen höheren Wert als beim $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ -

Katalysator zeigt. Die RDE-Auswertungen der A'- und B'-Doppelsubstitutionen sind in der nachstehenden Tabelle 5-12 für die guten bis besten Katalysatorsysteme zusammengefasst.

Tabelle 5-12: Zusammenfassung der Ionenradiusdifferenzen der A'-Kationen und B'-Kationen, der Kristallitgrößen der Potentialintervalle im kinetisch limitierten Bereich für die Bestimmung der Austauschstromdichte mit den Onset-Potentialen als Startwert und der Grenzstromdichten der A- und B-substituierten $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ -Perowskite.

Probe	Ionenradiusdifferenz des		Kristallitgröße / nm	Potential / V vs. RHE	$i_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 / \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Grenzstromdichte / $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
	A'-Kations i.V.z. Lanthan / pm ^[156]	B'-Kations i.V.z. Mangan / pm ^[156]				
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	-3	0	68	0,88 - 0,82	$5,8\cdot 10^{-11}$	-0,81
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	15	0	75	0,87 - 0,75	$4,2\cdot 10^{-10}$	-0,80
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	15	0	61	0,80 - 0,74	$8,1\cdot 10^{-10}$	-0,71
$\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	-7	0	57	0,86 - 0,75	$5,9\cdot 10^{-09}$	-0,94
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	-3	-10	65	0,79 - 0,70	$2,5\cdot 10^{-10}$	-0,65
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	-3	-10	47	0,71 - 0,61	$2,0\cdot 10^{-10}$	-0,76
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	-3	-10	36	0,86 - 0,75	$2,5\cdot 10^{-09}$	-0,94
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	15	-10	73	0,91 - 0,87	$1,1\cdot 10^{-10}$	-0,81
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	15	-10	41	0,93 - 0,83	$2,5\cdot 10^{-08}$	-0,97
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	15	-10	41	0,89 - 0,81	$8,7\cdot 10^{-10}$	-0,85
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	15	-10	42	0,70 - 0,58	$1,4\cdot 10^{-09}$	-0,77
$\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	-7	-10	65	0,79 - 0,65	$2,2\cdot 10^{-11}$	-0,82
$\text{La}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	-7	-10	57	0,83 - 0,79	$3,0\cdot 10^{-11}$	-0,79
$\text{La}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	-7	-10	64	0,90 - 0,80	$3,2\cdot 10^{-10}$	-0,85
$\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	-7	-10	59	0,78 - 0,65	$9,8\cdot 10^{-09}$	-1,00
$\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	-7	-10	62	0,87 - 0,55	$4,9\cdot 10^{-10}$	-0,76
$\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	-9	-10	48	0,87 - 0,76	$1,4\cdot 10^{-10}$	-0,77

Die katalytische Aktivität fällt je nach Kombination der Elemente und der jeweiligen Stöchiometrie unterschiedlich aus. Jedoch weisen die Elemente, die auch bei der Einzelsubstitution die besten Ergebnisse geliefert haben, auch bei der Kombination untereinander die besseren Resultate auf. Die Kombinationen von Strontium mit Eisen oder Cobalt sowie Samarium mit Eisen oder Cobalt liefern besonders gute Katalysatoren, wobei $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ und

$\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ sehr ähnliche Ergebnisse liefern und die beste katalytische Aktivität aufweisen.

Im Fall von Strontium wird eine mögliche Ursache in der Literatur^[157, 162-164] beschrieben, wonach die Substitution von La^{3+} durch Sr^{2+} zu einem negativen Ladungsüberschuss im Kristallgitter führt. Mit dieser negativen Ladung können Sauerstoff-Leerstellen, die beim Temperprozess entstehen können, kompensiert werden, so dass diese Leerstellen begünstigt werden und sich vermehrt bilden. Die katalytische Aktivität steigt also, weil mehr Sauerstoff-Fehlstellen für die ORR-Katalyse (vgl. Kapitel 2.2.2) zur Verfügung stehen, und die Sauerstoff-Mobilität erhöht wird.^[165] Mit diesem Mechanismus können auch die guten Ergebnisse bei Samarium erklärt werden. Im Gegensatz zu Lanthan kann nämlich auch Samarium in begrenztem Umfang eine zweiwertige Oxidationsstufe annehmen^[166] und somit die Katalysator-Aktivität durch die vermehrte Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen erhöhen. Gute Ergebnisse werden bei Strontium bzw. Samarium jedoch nur erreicht bei Werten für x von maximal 0,4 bzw. 0,2 und für y von maximal 0,5 bzw. 0,2. Eine Erklärung für die Beschränkung von x und y liefern die Untersuchungen von Kowalczyk et. al.^[167]. Danach kann das dreiwertige A-Kation Lanthan nur in begrenztem Umfang mit dem zweiwertigen A'-Kation Strontium substituiert werden, da der so gebildete Überschuss an negativen Ladungen im Gitter kompensiert werden muss. Neben der Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen wird dies bei Mangan auch durch eine Umverteilung der Ladung über eine Erhöhung der Oxidationsstufe von Mn^{3+} zu Mn^{4+} realisiert. Daher kann auch das B-Kation Mangan nur geringfügig durch das B'-Kation Eisen oder Cobalt substituiert werden, da letztere höchstens eine Oxidationsstufe von drei erreichen können. Es muss also noch ausreichend Mangan vorhanden sein, welches den Überschuss an negativer Ladung durch Oxidation von dreiwertigem zu vierwertigem Mangan ausgleichen kann und so ein stabiles Kristallgitter gewährleistet. Auch die Kombinationen von zweiwertigem Calcium mit dreiwertigem Cobalt weisen gute Aktivitäten für die ORR auf, wobei auch dort gute Ergebnisse erreicht werden, wenn Lanthan und Mangan im Überschuss vorliegen.

Wie schon bei der Substitution der der A-Position alleine (Kapitel 5.4.1) so stimmt auch hier die Reihenfolge der Katalysatoren mit den besten ORR-Aktivitäten weitgehend mit ihrer Abfolge in der Verzerrung der Metrik überein, wobei diese beim besten Katalysator mit Strontium als A'-Kation besonders hoch ausfällt und die Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen zusätzlich forciert. Auch eine Verkleinerung der Kristallitgröße mit zunehmender Substituierung ist wieder zu beobachten, die bei den A'-Kationen jedoch wesentlich deutlicher ist, als bei den B'-Kationen. Und auch beim Vergleich zwischen den unterschiedlichen Elementen ist wieder eine signifikante Zunahme der katalytischen Aktivität mit abnehmender Kristallitgröße er-

kennbar, vor allem beim A'-Kation Strontium und B'-Kation Cobalt, die schließlich zusammen den besten Katalysator bilden.

Durch die Doppelsubstitution der A- und die B-Kationen können also die für die ORR-Aktivität positiven Effekte der A'- und B'-Kationen erfolgreich kombiniert werden und so zu einer weiteren Steigerung der katalytischen Aktivität beitragen. Beim Vergleich der Ergebnisse mit der kommerziellen Referenz weist Silber mit $1,5 \cdot 10^{-07} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ zwar immer noch eine höhere Austauschstromdichte auf als die besten Perowskite $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ mit $2,5 \cdot 10^{-08}$ bzw. $9,8 \cdot 10^{-09} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, jedoch liegt deren Grenzstromdichte mit -0,94 bzw. -1,00 jetzt schon im Bereich oder sogar über dem Silber-Referenz-Wert von $-0,95 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

5.4.4 Zusammenfassung

Die Auswertungen zeigen, dass die Perowskite durch Elementsubstitution nur mit bestimmten Elementen ohne signifikante Nebenphase hergestellt werden können. Durch die unterschiedliche Kristallbildungsneigung bzw. thermodynamische Bevorzugung verschiedener Oxide kommt es bei den Elementkombinationen ab bestimmten Substitutionsgraden zur Nebenphasenbildung. Die Elemente Calcium, Strontium, Neodym, Samarium und Gadolinium als A'-Kationen können bei der Einzel-Substitution gut in den Perowskit eingebaut werden. Der Einbau ist bis zu einem stöchiometrischen Verhältnis von $x = 0,4$ ohne signifikante Nebenphasen möglich. Jedoch sind bei höherem Substitutionsanteil Nebenphasen der Oxide vorzufinden. Bei den B-Kationen können die Elemente Chrom, Eisen und Cobalt gut in der B-Position substituiert werden, wobei stöchiometrische Verhältnisse von bis zu $y = 0,5$ möglich sind. Auch hier führen höhere Substitutionsanteile zu Nebenphasen. Die A'- bzw. B'-Kationen, die bei der Einzel-Substitution erfolgreich eingebaut werden können, ergeben auch bei der Doppelsubstitution einen erfolgreichen Einbau in die Perowskit-Struktur.

Für die Analyse der Einflüsse der Substitutionselemente auf die Metrik werden bei der Untersuchung die erfolgreichen A'- und B'-Kationen bei gleichem Substitutionsverhältnis untersucht. Die Abweichungen in der Metrik reichen von 0,16 - 0,59 %, wobei Strontium mit dem größten Ionenradius und der größten Abweichung vom Lanthan-Ionenradius auch die höchste Verzerrung in der Struktur verursacht. Bei der Kristallitgröße führt bei den A'-Kationen eine zunehmende Substitution zu einer signifikanten Verkleinerung.

Die wichtigsten Ergebnisse für die Einordnung der katalytischen Aktivität werden durch die RDE-Analyse erzielt. Die Untersuchung ergibt, dass nicht alle Elementsubstitutionen trotz einer guten XRD-Analyse auch eine gute katalytische ORR-Aktivität aufweisen. Deshalb werden meist nur die guten Katalysatoren miteinander verglichen (ab etwa $10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ Austauschstromdichte), um die besten Elemente bzw. Elementkombinationen zu bestimmen.

Unter den A'-Kationen weisen die Elemente Calcium, Strontium und Samarium eine gute ORR-Aktivität auf. Dabei sind die Elementkombinationen $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ die besten Katalysatoren in der Gruppe. Die Austauschstromdichten liegen in der Größenordnung $10^{-09} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und liegen damit noch unter der Silber-Referenz von BMS, die im Bereich $10^{-07} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ liegt. Der Samarium-Katalysator weist jedoch schon eine ähnlich hohe Grenzstromdichte auf wie die Referenz. Bei der Einzelsubstitution mit B'-Kationen werden nur mäßige Ergebnisse erreicht, wobei Eisen und Cobalt zwar noch die höchste Austauschstromdichte im Bereich $10^{-11} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ aufweisen, damit jedoch wesentlich geringer als bei den A'-Kationen ausfallen und somit auch schlechter im Vergleich zur Referenz sind. Die besten Katalysatoren werden durch die Kombination der A'- und B'-Kationen erreicht. Folgende Kombinationen erreichen dabei die besten katalytische Aktivitäten: Calcium-Cobalt, Samarium-Eisen/Cobalt und Strontium-Eisen/Cobalt. Die Werte liegen im Bereich 10^{-09} und $10^{-08} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und nähern sich somit immer weiter an die Silber-Referenz an. Auch die Grenzstromdichten erreichen und übersteigen mit $0,85 - 1,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sogar schon den Wert der Referenz. $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ weisen in dieser Arbeit die beste ORR-Aktivität auf.

Das Verfahren der systematischen Kationen-Substitutionen führt also zu einer stetigen Verbesserung der katalytischen Performance und zeigt klar die Möglichkeit zur weiteren Verbesserung der Katalysator-Eigenschaften für die ORR durch zusätzliche Substitutionselemente und stöchiometrische Zusammensetzungen auf.

5.5 Einfluss der Kohlenstoff-Trägermaterialien auf die Katalysatoraktivität

Trägermaterialien können auf die katalytische Gesamtperformance einer Elektrode einen positiven Einfluss nehmen. Bei ORR-Katalysatoren kann eine gute katalytische Aktivität durch eine schlechte elektrische Leitfähigkeit limitiert sein. Dies kann durch den Einsatz von Kohlenstoff-Trägermaterialien behoben werden.^[168] Verschiedene Kohlenstoff-Partikel werden seit langem als gute Trägermaterialien in der Elektrochemie, speziell in der heterogenen Katalyse, eingesetzt. Vorteile von Kohlenstoff sind die gute chemische Stabilität sowohl im sauren als auch alkalischen Milieu, eine hohe Porosität mit großer spezifischer Oberfläche und die Tatsache, dass die Kohlenstoffoberflächenchemie bis zu einem gewissen Grad bei der Herstellung gesteuert und so auf die Anwendung angepasst werden kann.^[169, 170] Durch den Einsatz des Trägermaterials wird zudem eine gute Dispersion und Stabilität der Katalysatorpartikel erzielt, und so wird durch die vielen Kontaktstellen die elektrische Leitfähigkeit in der Elektrodenbeschichtung erhöht.^[171, 172]

5.5.1 Kohlenstoff-Trägermaterialien

Zur Untersuchung des Einflusses der Kohlenstoffpartikel werden verschiedene Kohlenstoff-Pulver als Trägermaterial bei der RDE-Messung eingesetzt (Kapitel 4.3.3). Dabei werden jeweils zwei Produkte der beiden Hersteller Kyushu (NFM 415 und CM 55) und Cabot (Vulcan® XC72 und Black Pearls® 2000) untersucht. Die Cabot-Produkte werden im industriellen Maßstab als Standard-Trägermaterial verwendet.^[173, 174] Bei den Produkten von Cabot handelt es sich um Rußpartikel mit hohem Graphitanteil.^[175] Die eingesetzten Materialien sind in Tabelle 5-13 mit den Herstellerangaben zur Partikelgröße zusammengefasst.

Tabelle 5-13: Kohlenstoffträgermaterialien mit Partikelgröße.

Hersteller	Kohlenstoff-Partikel	Partikelgröße [nm]
Kyushu	NFM 415	40
	CM 55	10
Cabot Corporation	Vulcan® XC72	20-50
	Black Pearls® 2000	15

In Abbildung 5-36 sind TEM-Aufnahmen von den eingesetzten Kohlestoffen zu sehen. Aus den TEM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass in den Kyushu-Produkten neben kleinen und gleichförmigen Partikeln zusätzlich große und lange Nanodrähte enthalten sind, die die elek-

trische Leitfähigkeit verbessern sollen. Im Gegensatz dazu bestehen die Cabot-Produkte ausschließlich aus Partikeln mit breiter Partikelgrößenverteilung.

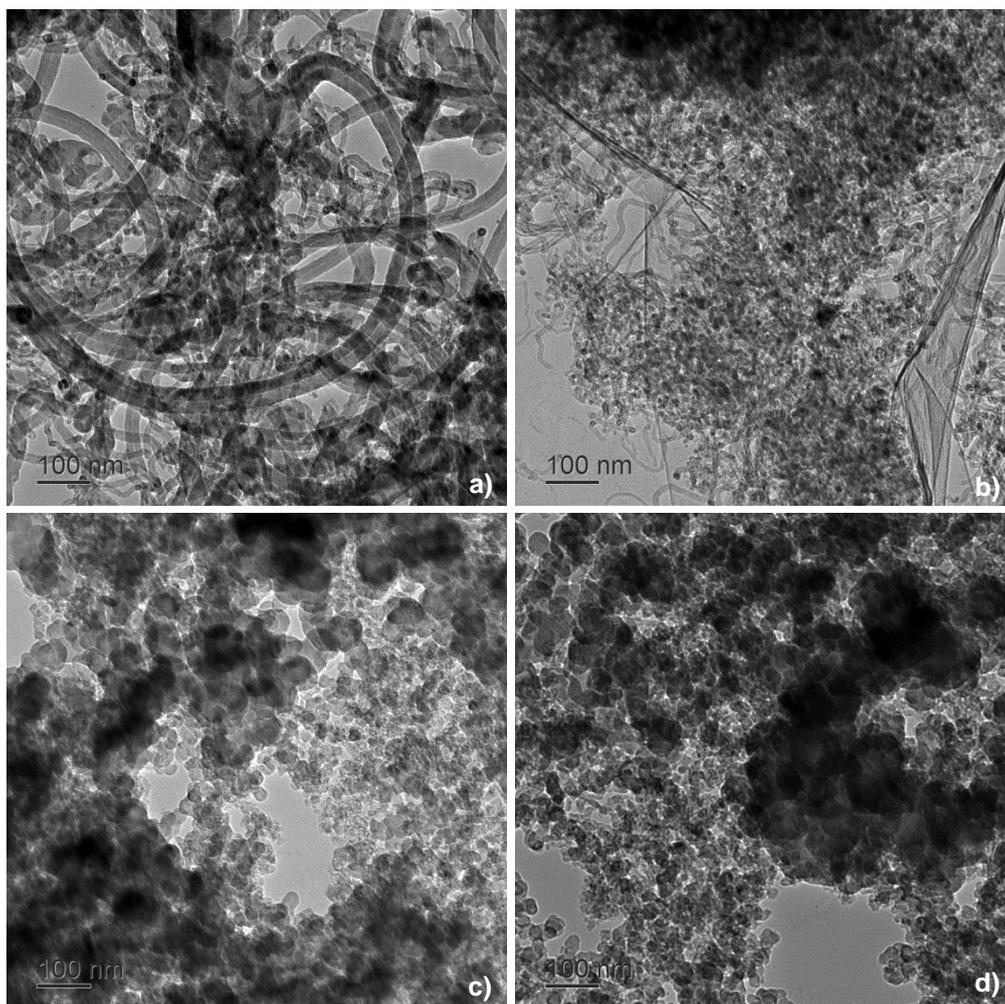


Abbildung 5-36: TEM-Aufnahmen der Kohlenstoffträgermaterialien von Kyushu a) NFM 115, b) CM 55 und von Cabot c) Vulcan XC72 und d) Black Pearls 2000.

5.5.2 RDE-Messung

Als Elektrokatalysator wird der zu diesem Zeitpunkt der Arbeit beste hergestellte phasenreine Perowskit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ aus einer Charge verwendet (Abbildung 5-37). Im ersten Schritt kommt der reine, ungeträgerte Katalysator für die RDE-Messung zum Einsatz. Im zweiten Schritt werden die Trägermaterialien alleine vermessen. Im letzten Schritt erfolgt schließlich die RDE-Messung des Katalysator-Trägermaterial-Gemisches. Die Messungen der Kyushu-Produkte sind in Abbildung 5-38 dargestellt. Im Gegensatz zum Katalysator-NFM 415-Gemisch wird die katalytische Aktivität des auf CM 55 geträgerten Perowskits deutlich verbessert. Dies ist aus der hohen Steigung im kinetisch limitierten Bereich und dem damit verbundenen schnellen Erreichen des diffusionslimitierten Bereichs bei nur geringer Potentialänderung ersichtlich. Hier wird der Einfluss der vielen kleinen Partikel beim CM 55 erkenn-

bar. Denn durch die vielen kleinen Partikel wird das Oberfläche/Volumen-Verhältnis stark vergrößert und es gibt viele Kontaktflächen für die Weiterleitung der Elektronen von der Elektrode zu den Katalysatorpartikeln für die Sauerstoffreduktion. Beim NFM 415 ist dagegen keine Erhöhung der Aktivität zu erkennen, was mit dem geringeren Oberfläche/Volumen-Verhältnis durch die vielen großen Nanodrähte erklärt werden kann.

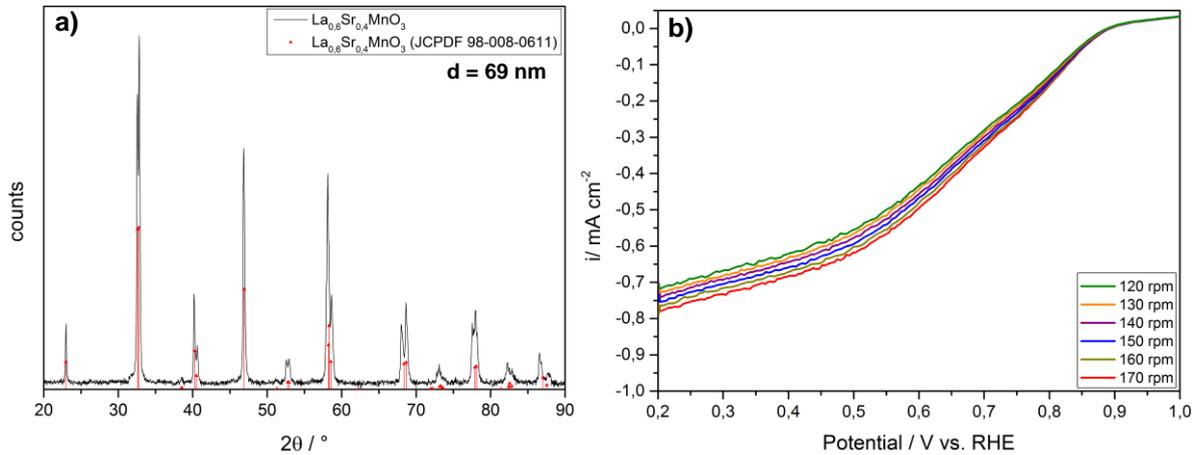


Abbildung 5-37: a) XRD- und b) RDE-Messungen vom ungetragerten $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ -Perowskit aus einer Großansatz-Synthese.

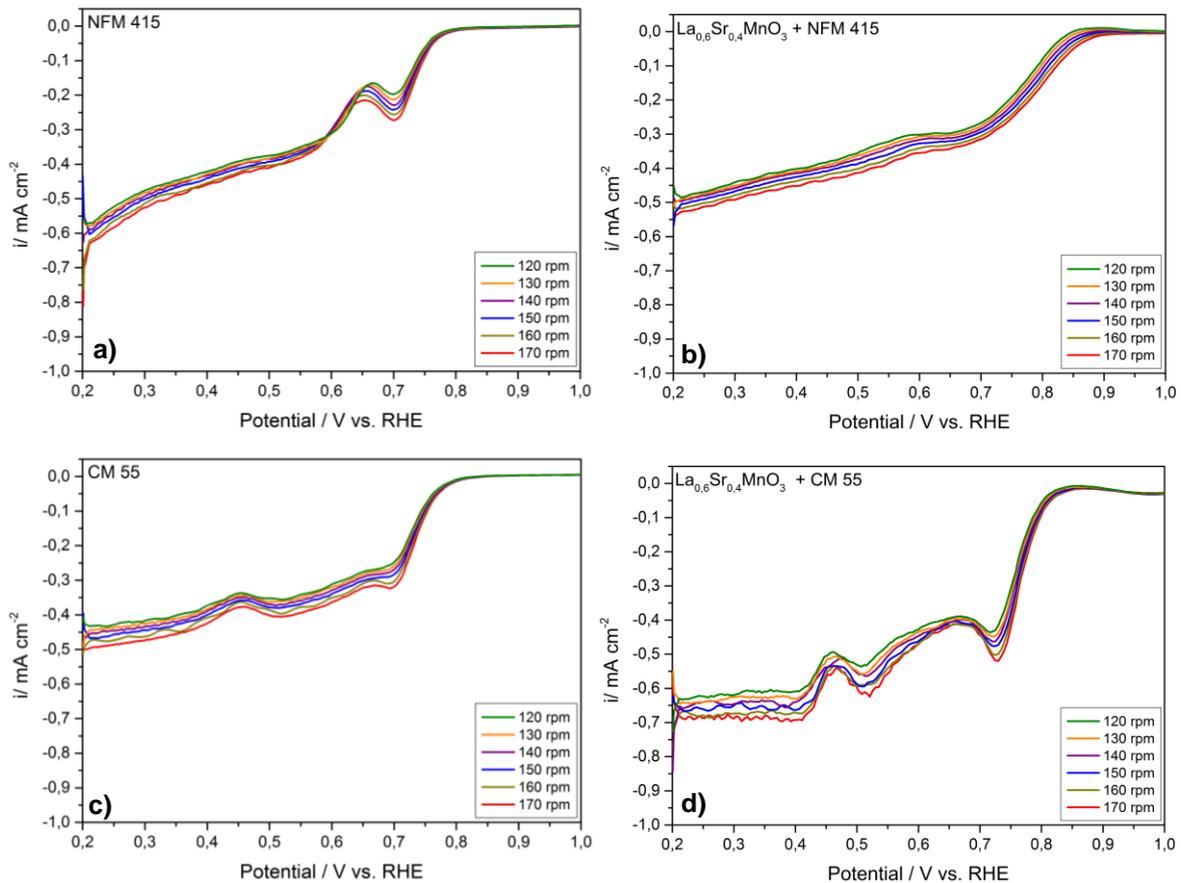


Abbildung 5-38: RDE-Messungen von a) NFM 415 allein, b) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ mit NFM 415, c) CM 55 allein und d) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ mit CM 55.

Bei den Produkten von Cabot (Abbildung 5-39) zeigen beide Kohlenstoffe ein sehr ähnliches Verhalten, wenn diese alleine gemessen werden. Zusammen mit dem Katalysator kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der ORR-Aktivität, die bei beiden Kohlenstoffen auch wieder sehr ähnlich ausfällt. Durch die Zugabe der Trägermaterialien wird die diffusionslimitierte Stromdichte durch die hohe Steigung im kinetischen Bereich viel schneller erreicht.

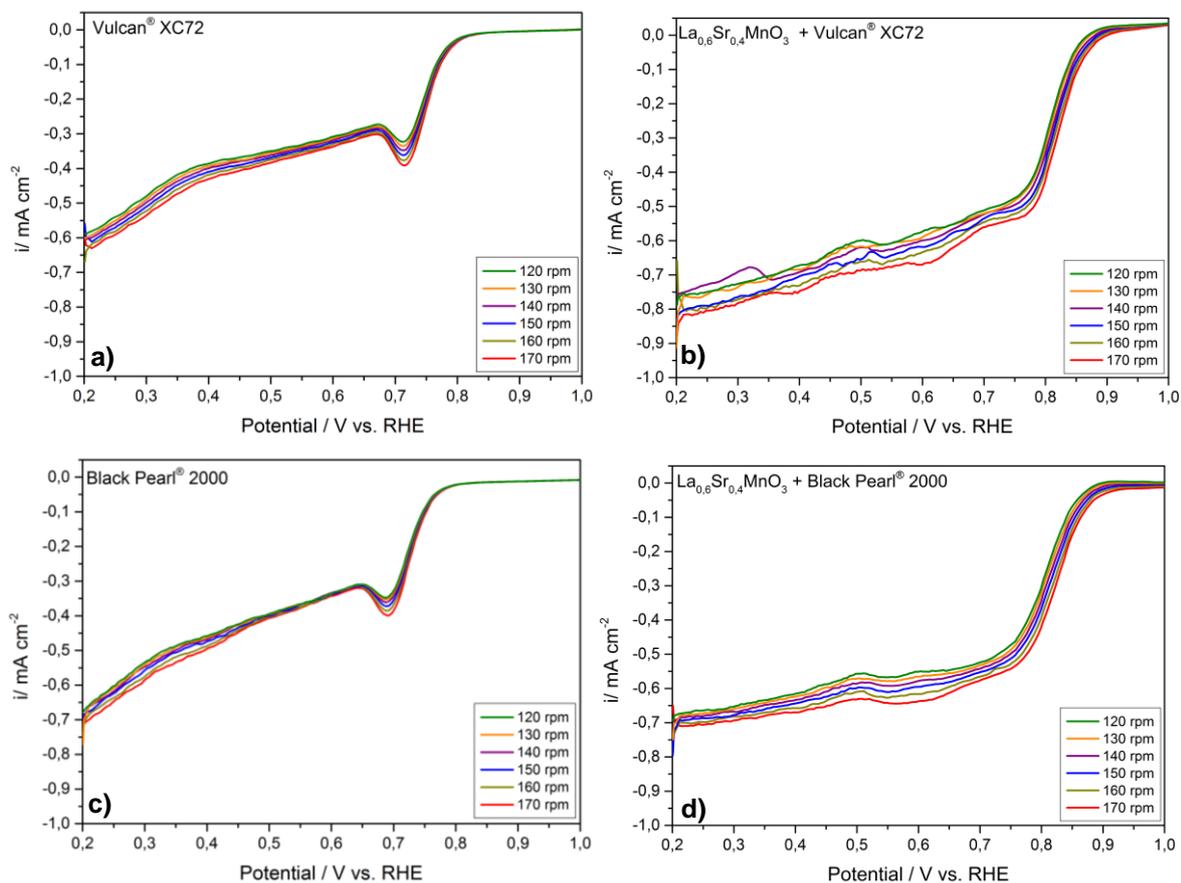


Abbildung 5-39: RDE-Messungen von a) Vulcan XC72 allein, b) La_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃ mit Vulcan XC72, c) Black Pearls 2000 allein und d) La_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃ mit Black Pearls 2000.

Die RDE-Messungen zeigen, dass die Cabot-Kohlenstoff-Pulver die katalytischen Eigenschaften stärker verbessern als die Kyushu-Materialien. Alle Kohlenstoffe alleine gemessen zeigen schon eine deutliche ORR-Aktivität mit einem signifikanten Abwärtspeak am Ende des kinetisch kontrollierten Bereichs. Dieser Peak kommt dadurch zustande, dass auf dem Kohlenstoffmaterial noch Sauerstoff adsorbiert ist, der dann am Beginn des diffusionskontrollierten Bereichs verbraucht wird und so zu einen zusätzlichen kurzzeitigen Stromanstieg führt.^[97, 123] Die darauf folgenden zusätzlichen Peaks bei den Kyushu-Kohlenstoffen können nach Taylor et al.^[176] durch Katalyse der ORR an verschiedenen aktiven Graphitoberflächen, an verschiedenen funktionellen Oberflächengruppen wie z.B. Hydroxid-, Carbonyl- und Carboxylgruppen oder an adsorbierten Verunreinigungen erklärt werden. Diese Peaks gehören jeweils zu einer 2-Elektronen-Transfer-Reduktion von O₂ wobei Hydrogenperoxid-Ionen pro-

duziert werden,^[118] die nachfolgend in Wasser und Sauerstoff disproportionieren, der dann wieder für die ORR zur Verfügung steht (vgl. Kapitel 2.1.4).

In Abbildung 5-40 werden zur Verdeutlichung des Einflusses des Trägermaterials jeweils die Einzelmessungen der reinen Materialien Glaskohlenstoffelektrode, Katalysator und Black Pearls® 2000 mit dem Katalysator-Black Pearls® 2000-Gemisch verglichen (bei 170 rpm Elektroden-Umdrehung). Die ORR-Aktivität steigt vom Kohlenstoff über $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ zum $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ -Kohlenstoff-Gemisch hin an. Deutlich ist der Unterschied zwischen reinem Katalysator und dem Gemisch zu erkennen, indem viel schneller die hohe Stromdichte des diffusionskontrollierten Plateaus erreicht wird. Dies hängt offensichtlich mit dem inhomogenen Elektronentransfer innerhalb der Partikel-Schicht beim Katalysator allein zusammen, der durch den Kohlenstoff im Gemisch deutlich verbessert wird. Dies kann dadurch belegt werden, dass sich der Strom-Spannungs-Verlauf des Gemischs im kinetisch limitierten Bereich nicht einfach nur durch Summation der Kurven der Einzelkomponenten ergibt. Es summieren sich also nicht einfach nur die jeweiligen ORRs des Kohlenstoffs und des Perowskits, sondern es kommt zu einem synergetischen Effekt, der mit der Verbesserung der Leitfähigkeit erklärt werden kann.

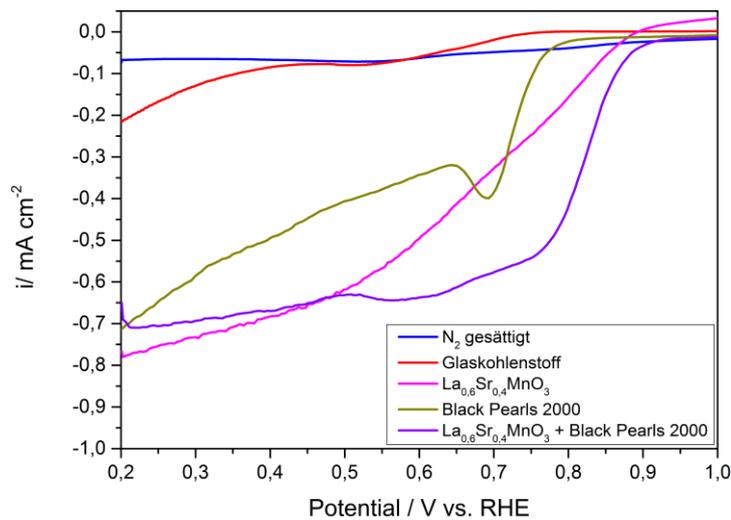


Abbildung 5-40: Überblick der RDE-Einzelmessungen bei 170 rpm von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ bei N_2 -Sättigung, Glaskohlenstoffelektrode, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, Black Pearls 2000 und $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ mit Black Pearls 2000.

5.5.3 Tafel-Plot

Um genauere Aussagen treffen zu können, werden aus den RDE-Messungen des Elektrokatalysators allein und der Katalysator-Kohlenstoff-Gemische jeweils die Grenzstromdichte und mittels Tafel-Auftragung die Austauschstromdichte bestimmt. In Abbildung 5-41 sind die dazu benutzten Messungen bei einer Elektroden-Umdrehung von 170 rpm zusammen dargestellt. Für die NFM 415-basierten Proben wird auf eine Auswertung verzichtet, da dort die katalytische Aktivität nicht verbessert wurde. In Tabelle 5-14 sind die erhaltenen Werte zu-

sammen mit den Potentialgrenzen des kinetischen Bereiches angegeben. Die Austauschstromdichte verbessert sich bei allen untersuchten Kohlenstoffvarianten im Vergleich zum reinen Katalysator. Jedoch ist die Erhöhung der Austauschstromdichte bei den Cabot-Kohlenstoff-Partikeln Vulcan® XC72 und Black Pearls® 2000 mit etwa zwei Größenordnungen deutlich höher als bei den Kyushu-Kohlenstoff-Partikeln. Dies bestätigt die Aussagen bezüglich der Leitfähigkeit, die bereits durch bloßen Vergleich der Strom-Spannungs-Kurven getroffen wurden.

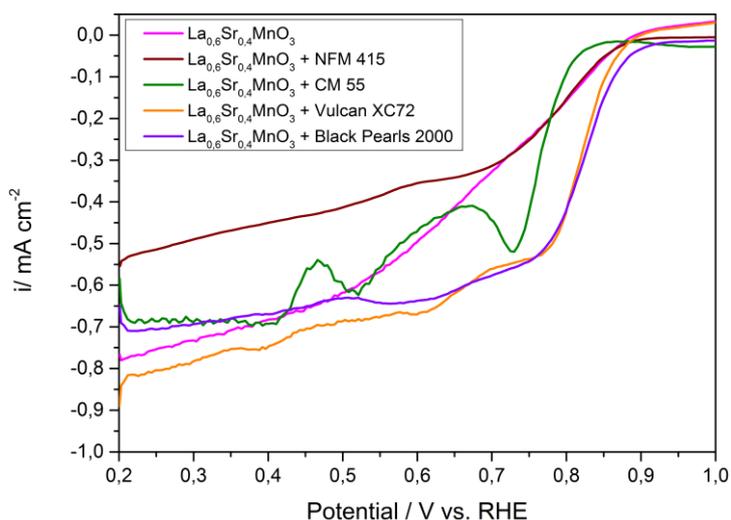


Abbildung 5-41: Überblick der RDE-Einzelmessungen bei 170 rpm von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ allein sowie den jeweiligen Mischungen mit NFM 415, CM 55, Vulcan XC72 und Black Pearls 2000.

Auch bei der Grenzstromdichte liefern die Cabot-Produkte die besseren Ergebnisse. Zwar ist die maximal erreichte Stromdichte bei Black Pearls® 2000 mit $-0,71 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ geringer als beim reinen Katalysator mit $-0,78 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, doch erreicht letzterer diesen Wert erst bei einem Potential von 0,2 V. Bei beiden Cabot-Trägermaterialien wird jedoch schon bei etwa 0,67 V eine hohe Stromdichte von $-0,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht, wohingegen diese beim Katalysator allein dort noch bei $-0,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ liegt und erst bei etwa 0,52 V der Wert von $-0,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht wird.

Tabelle 5-14: Zusammenfassung der Potentialintervalle im kinetisch limitierten Bereich für die Bestimmung der Austauschstromdichte mit den Onset-Potentialen als Startwert, und der Grenzstromdichte des Elektrokatalysators allein und der Katalysator-Kohlenstoff-Gemische.

Probe	Potential / V vs. RHE	$i_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 / \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Grenzstromdichte / $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	0,87 - 0,82	$2,5\cdot 10^{-10}$	-0,78
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3 + \text{CM 55}$	0,80 - 0,74	$5,3\cdot 10^{-10}$	-0,66
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3 + \text{Vulcan XC72}$	0,85 - 0,78	$8,9\cdot 10^{-09}$	-0,83
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3 + \text{Black Pearls 2000}$	0,87 - 0,80	$8,6\cdot 10^{-09}$	-0,71

5.5.4 Koutecky-Levich-Plot

Nach der Analyse im kinetisch kontrollierten Bereich wird zur weiteren Aufklärung des positiven Einflusses der Cabot-Kohlenstoff-Partikel die Auswertung im diffusionslimitierten Bereich fortgesetzt. In diesem Bereich wird die Auswertung zur Abschätzung der allgemeinen Auswirkung der eingesetzten Kohlenstoffe auf die katalytische Aktivität der Katalysatoren und den Reaktionsmechanismus in Bezug auf die ORR durchgeführt. Dazu wird anhand der Koutecky-Levich-Auftragung (vgl. Kapitel 5.2.2.2) zunächst die Anzahl der übertragenen Elektronen bestimmt (Abbildung 5-42).

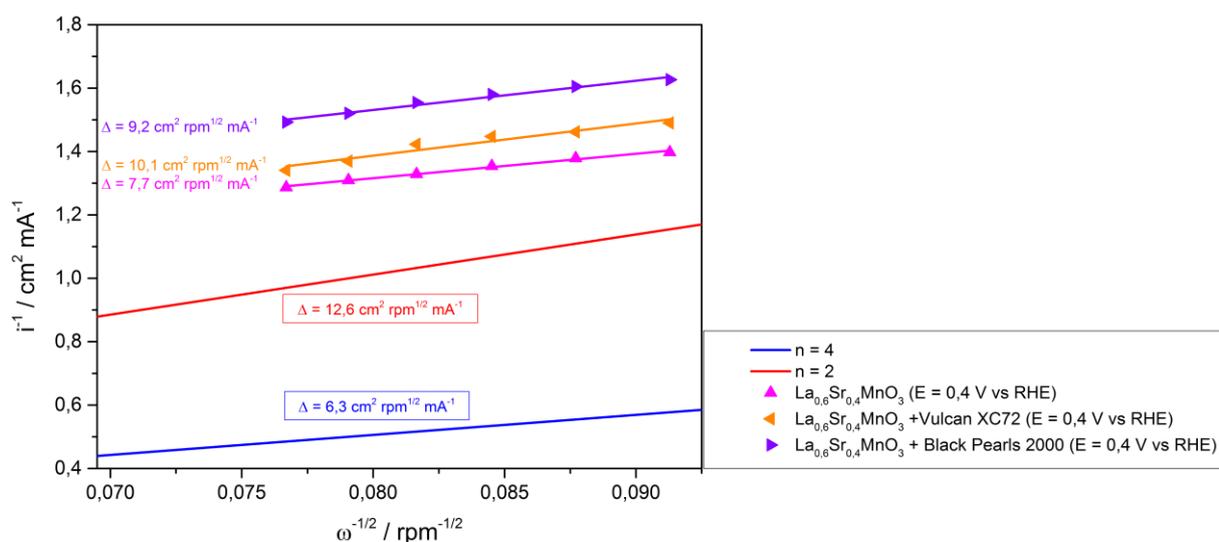


Abbildung 5-42: Koutecky-Levich-Auftragung mit den theoretischen Werten für den Zwei- bzw. Vier-Elektronen-Mechanismus sowie für die RDE-Messungen von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ sowie den jeweiligen Mischungen mit Vulcan XC72 und Black Pearls 2000.

Bei der Auftragung i^{-1} gegen $\omega^{-\frac{1}{2}}$ werden die aus den RDE-Messungen erhaltenen Stromdichten mit den theoretisch berechneten Werten für den Zwei- bzw. Vier-Elektronen-Mechanismus der ORR (vgl. Kapitel 2.1.4) verglichen. Bei letzteren beträgt die Steigung 12,6 bzw. 6,3 $\text{cm}^2 \cdot \text{rpm}^{1/2} \cdot \text{mA}^{-1}$. Die Experimentaldaten von reinem $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ liefern eine Steigung von 7,7 $\text{cm}^2 \cdot \text{rpm}^{1/2} \cdot \text{mA}^{-1}$. Demnach erfolgt die ORR am Perowskit über einen 4-Elektronen-Mechanismus. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur, wonach bei Perowskit-Oxiden der 4-Elektronen-Mechanismus bei der ORR dominiert.^[97, 123, 177, 178] Bei den Messungen mit den Kohlenstoff-Katalysator-Mischungen liegen die Steigungen mit 9,2 bzw. 10,1 $\text{cm}^2 \cdot \text{rpm}^{1/2} \cdot \text{mA}^{-1}$ zwischen den beiden theoretischen Werten. Es ist bekannt, dass bei der ORR mit Kohlenstoff allein der 2-Elektronen-Mechanismus dominiert (vgl. Kapitel 2.1.4), demzufolge ist bei dem Kohlenstoff-geträgerten Perowskit auf eine Mischung aus 2- und 4-Elektronen-Mechanismus zu schließen.^[59, 123, 125] Dieser Umstand liefert neben der Verbesserung der Leitfähigkeit einen zweiten Erklärungsansatz für den beobachteten syner-

getischen Effekt, der in Abbildung 5-40 identifiziert wurde. Die durch den Kohlenstoff im 2-Elektronen-Mechanismus als Zwischenstufe gebildeten Hydrogenperoxidionen können nämlich auch durch den Perowskit weiter zu Hydroxidionen reduziert werden, und so wird insgesamt ein stärkerer Anstieg der Stromdichte erhalten als er sich für die Summe der einzelnen Kohlenstoff- und Perowskit-ORR ergibt.^[97, 123]

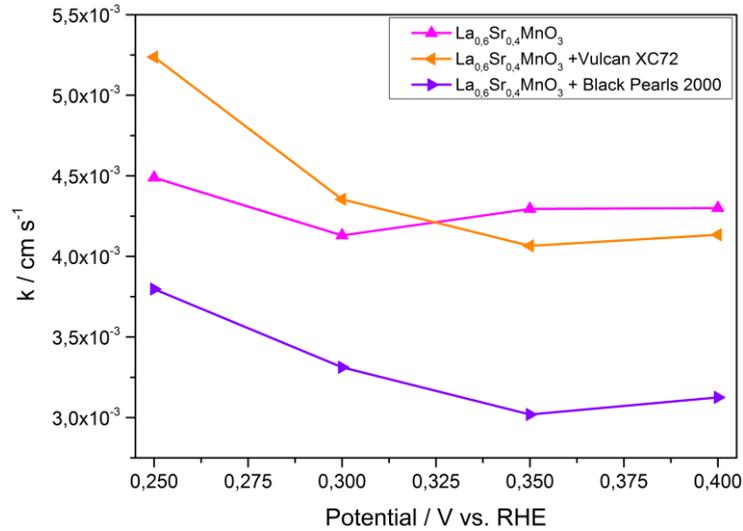


Abbildung 5-43: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen das Potential, erhalten aus den RDE-Messungen von La_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃ sowie den jeweiligen Mischungen mit Vulcan XC72 und mit Black Pearls 2000.

Anhand des Ordinatenabschnitts kann i_k und daraus wiederum die Geschwindigkeitskonstante k bei verschiedenen Potentialen bestimmt werden (Tabelle 5-15). Die Auftragungen der Geschwindigkeitskonstanten gegen das Potential sind in Abbildung 5-43 zusammen gestellt. Auch hier kommt es zumindest im Fall von Vulcan XC72 in dem Bereich ab etwa 0,325 V zu besseren Ergebnissen als beim Perowskit allein.

Tabelle 5-15: Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten k im diffusionslimitierten Bereich.

Probe	$i_k / \text{mA cm}^{-2}$	$k / \text{cm s}^{-1}$	Potential / V vs. RHE
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	1,49	4,5 · 10 ⁻⁰³	0,25
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ + Vulcan XC72	1,74	5,2 · 10 ⁻⁰³	
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ + Black Pearls 2000	1,26	3,8 · 10 ⁻⁰³	
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	1,37	4,1 · 10 ⁻⁰³	0,3
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ + Vulcan XC72	1,45	4,4 · 10 ⁻⁰³	
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ + Black Pearls 2000	1,10	3,3 · 10 ⁻⁰³	
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	1,43	4,3 · 10 ⁻⁰³	0,35
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ + Vulcan XC72	1,35	4,1 · 10 ⁻⁰³	
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ + Black Pearls 2000	1,00	3,0 · 10 ⁻⁰³	

Probe	$i_k / \text{mA cm}^{-2}$	$k / \text{cm s}^{-1}$	Potential / V vs. RHE
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	1,43	$4,3 \cdot 10^{-03}$	0,4
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3 + \text{Vulcan XC72}$	1,37	$4,1 \cdot 10^{-03}$	
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3 + \text{Black Pearls 2000}$	1,04	$3,1 \cdot 10^{-03}$	

5.5.5 Zusammenfassung

Die Kohlenstoffe Vulcan XC72 und Black Pearls 2000 von Cabot als Trägermaterial für den Perowskit führen zu einer deutlichen Verbesserung der Gesamtperformance der ORR. Die hohen Stromdichten im diffusionslimitierten Bereich werden viel schneller durch nur geringere Potentialänderung erreicht und die Austauschstromdichten können deutlich erhöht werden. Im Fall von Vulcan XC72 kann zudem auch die Grenzstromdichte und die Reaktionskonstante signifikant gesteigert werden. Eine Erklärung für die hohen Steigerungen liefert der synergetische Effekt durch die erhöhte Leitfähigkeit aufgrund der fein verteilten Kohlenstoffpartikel sowie die Kooperation der 2- und 4-Elektronen-ORR des Kohlenstoffs bzw. des Perowskits.

Neben dem in dieser Arbeit als Schwerpunkt bearbeiteten Katalysator-Screenings stellt das Kohlenstoff-Trägermaterial also einen weiteren Ansatzpunkt zur Optimierung der Katalysatorperformance dar.

5.6 Großsynthese des Perowskit-Katalysators

Zur Bemusterung der Projektpartner wird ein Upscaling der Synthese mit den besten Katalysatoren durchgeführt, um diese unter praxisnahen Betriebsbedingungen in einer Gasdiffusionselektrode zu testen. Für diese Untersuchungen wird der Perowskit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ ausgewählt, da er zu diesem Zeitpunkt der Arbeit als aussichtsreicher Katalysator identifiziert wurde. Anhand von Reihenversuchen werden die notwendigen Prozessbedingungen für die Herstellung des Katalysators mit den gewünschten Spezifikationen ermittelt. Im ersten Schritt werden die Einflüsse der einzelnen Herstellungsparameter bei der Citrat-Syntheseroute wie Dauer und Temperatur bei der Precursor-Vorbehandlung auf den so erhaltenen Perowskit untersucht.

5.6.1 Vorversuche

Für die Vorversuche wird die bisherige Ansatzgröße der Perowskit-Synthese von 1 mmol auf 10 mmol erhöht. Das Ofen-Temperaturprogramm wird wie in Kapitel 3.2.3 dargestellt übernommen. Die XRD-Analyse zur Überprüfung der Phasenreinheit des so hergestellten Katalysators ergibt, dass neben der Perowskit-Phase zusätzliche Oxidphasen vorzufinden sind (Abbildung 5-44).

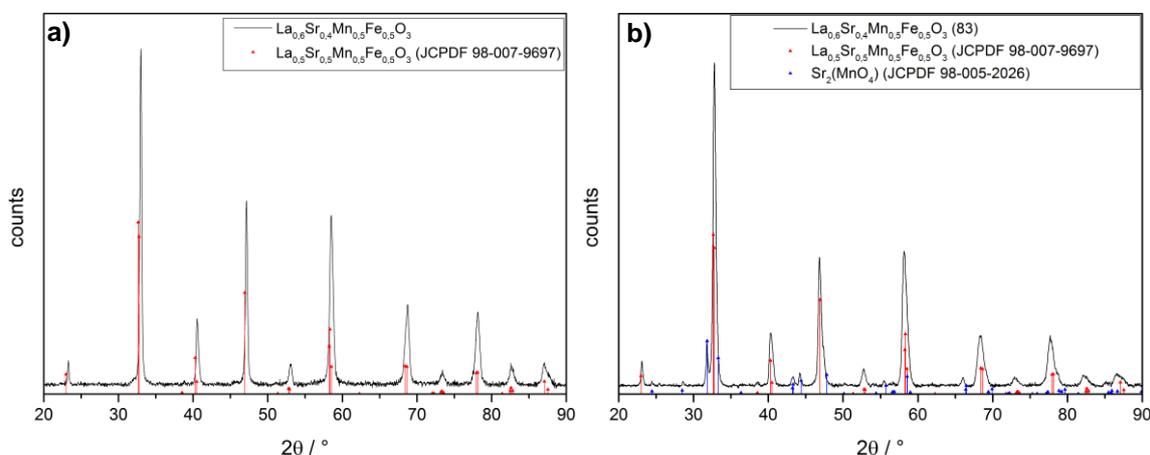


Abbildung 5-44: XRD-Analyse von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ a) aus dem 1-mmol-Ansatz (ohne Nebenphasen) und b) aus dem 10-mmol-Ansatz (mit Nebenphasen).

Diese störenden Nebenphasen bewirken eine Verringerung der katalytischen Performance wie aus den Strom-Spannungskurven in Abbildung 5-45 hervorgeht. Sowohl die Stromdichte als auch die Steigung im kinetisch limitierten Bereich sind niedriger als bei den Proben aus dem kleineren Ansatz.

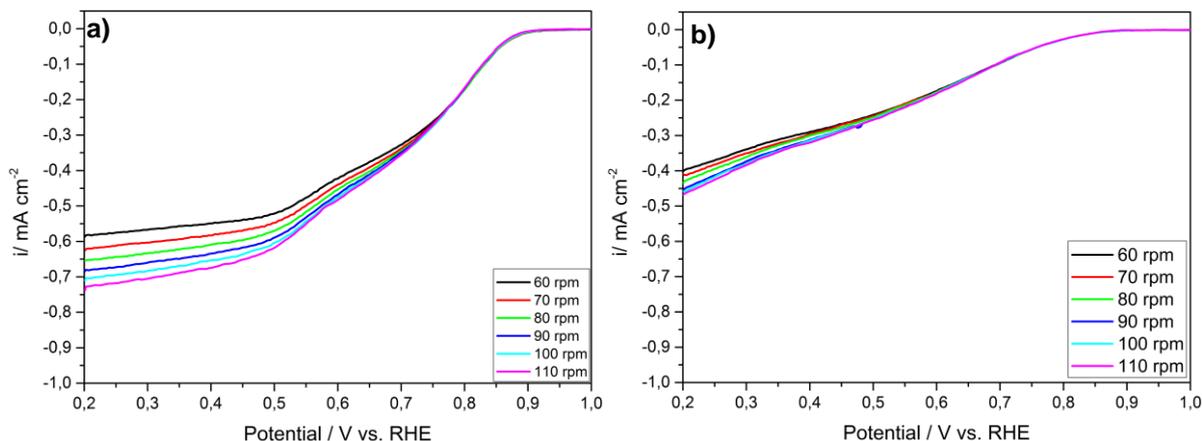


Abbildung 5-45: RDE-Messungen von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ a) aus dem 1-mmol-Ansatz und b) aus dem 10-mmol-Ansatz.

5.6.2 Optimierung

Um das Problem der Nebenphasenbildung bei den größeren Synthese-Ansätzen zu lösen, wird die Herstellungsroutenachfolgend weiter optimiert.

Haltezeiten

Zunächst werden aufgrund der größeren Probenmenge die Haltezeiten (Gelierung bei 80°C , Trocknung bei 110°C und Kalzinierung bei 900°C) während des Temperprozesses verdoppelt (von 6 Std. auf 12 Std.), um eine bessere Homogenität in dem größeren Ansatz zu gewährleisten. Das zugehörige Fließschema und das Ofenprogramm sind in Abbildung 5-46 a und b dargestellt. Eine Verlängerung der Haltezeiten kann das Auftreten nicht erwünschter, oxidischer Nebenphase jedoch nicht verhindern, da in der XRD-Analyse immer noch Nebenphasen identifiziert werden können (Abbildung 5-46 c).

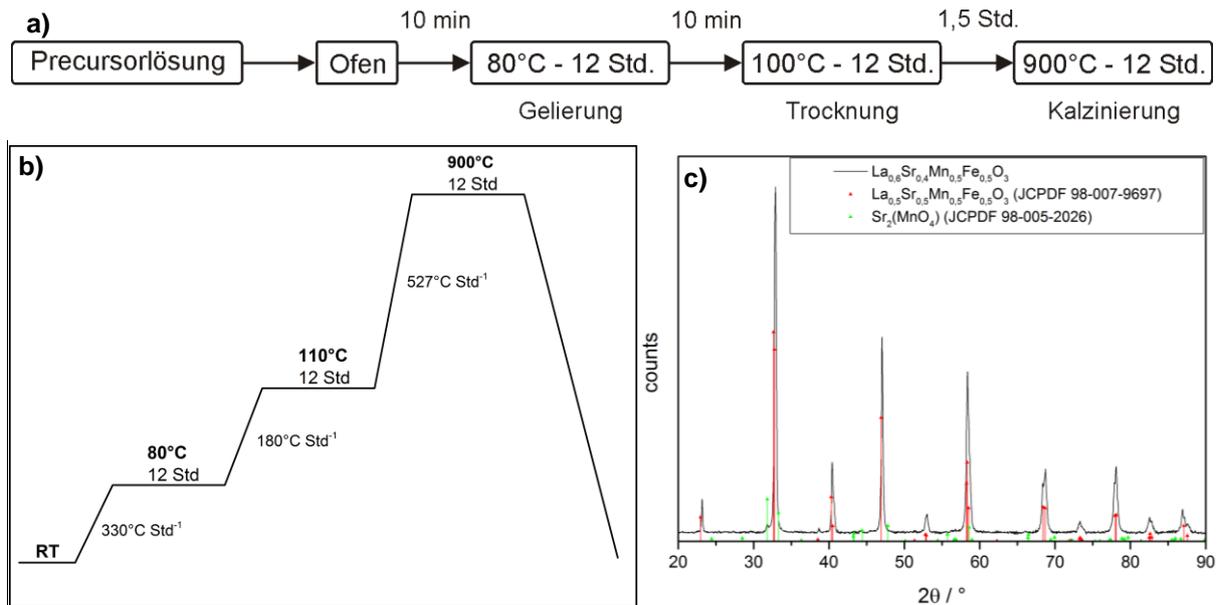
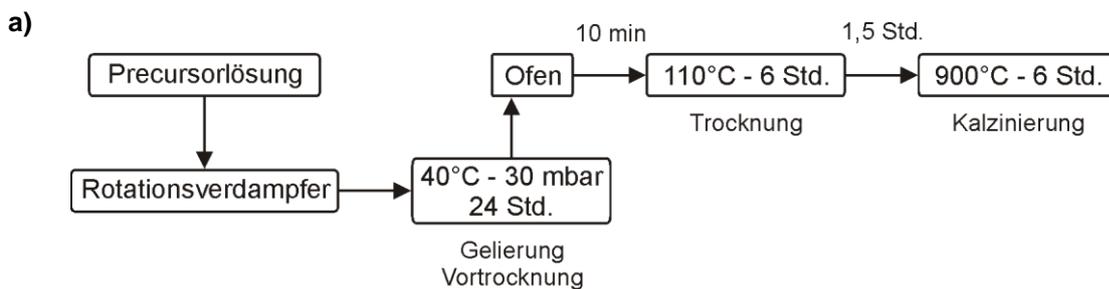


Abbildung 5-46: a) Fließschema und b) Ofenprogramm mit verdoppelten Haltezeiten zur $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ -Herstellung sowie c) entsprechende XRD-Phasenanalyse.

Gelierung und Vortrocknung im Rotationsverdampfer

Da durch Erhöhung der Haltezeiten beim Temperprozess keine guten Ergebnisse erzielt wurden, werden bei weiteren Synthesen die Precursor-Lösungen unter kontrollierten und milden Bedingungen mittels Rotationsverdampfer bei 40 °C und einem Unterdruck von 30 mbar für 24 Stunden geliert und getrocknet und anschließend im Ofen kalziniert. Das zugehörige Temperaturprofil und die XRD-Phasenanalyse sind in Abbildung 5-47 dargestellt. Die Haltezeit bei 110°C wird beibehalten, damit eventuell noch vorhandenes Wasser vollständig entfernt wird. Wie sich zeigt sind auch bei dieser Prozessvariante noch unerwünschte Nebenphasen vorhanden.



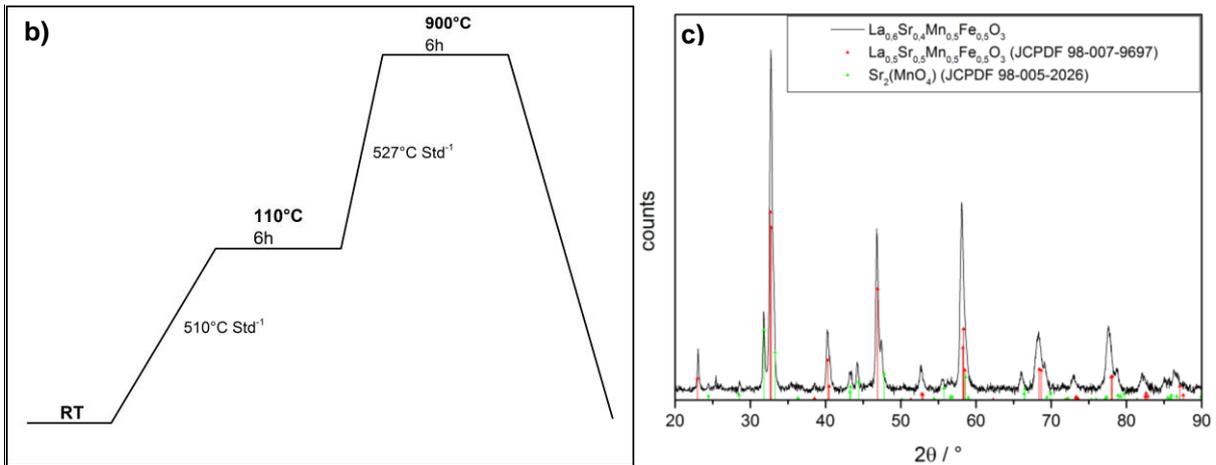


Abbildung 5-47: a) Fließschema und b) Ofenprogramm zur $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ -Herstellung mittels Gelierung und Vortrocknung im Rotationsverdampfer, Nachtrocknung im Ofen und anschließendem Tempern sowie c) entsprechende XRD-Phasenanalyse.

Gelierung im Reaktionskolben

Wie bereits in Kapitel 3.2.3 ausgeführt, spielt der Gelierungsprozess bei der Synthese eine wichtige Rolle. Dieser Prozess sorgt für eine homogene Verteilung der Atome, die über Citrat-Brücken fixiert wird. Daher wird die Precursor-Lösung zunächst für 3 Stunden bei 80 °C im Reaktionskolben unter Rückfluss gehalten, dann für 48 Stunden bei 80 °C langsam und schonend im Ofen getrocknet und anschließend kalziniert (Abbildung 5-48 a und b).

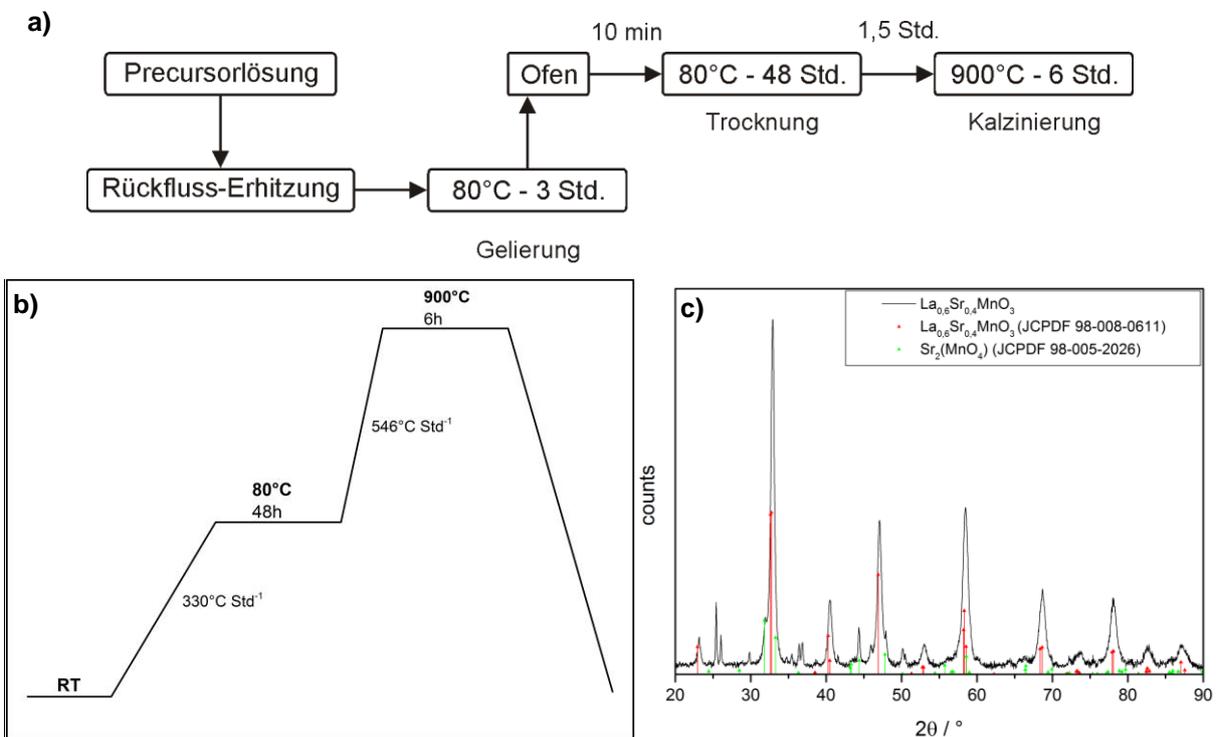


Abbildung 5-48: a) Fließschema und b) Ofenprogramm zur $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ -Herstellung mittels Gelierung unter Rückfluss, langsamer Vortrocknung im Ofen und anschließendem Tempern sowie c) entsprechende XRD-Phasenanalyse.

Die XRD-Analyse zeigt jedoch auch hier, dass neben dem Perowskit zusätzliche Reflexe von Fremdphasen vorhanden sind (Abbildung 5-48 c).

Gelierung im Reaktionskolben und Vortrocknung im Rotationsverdampfer

Da die eine intensive Gelierung schonende oder eine Trocknung alleine noch nicht zum gewünschten Erfolg geführt haben, werden nachfolgend beide Prozesse kombiniert. Dazu wird die Precursor-Lösung zuerst bei 80°C für 3 Stunden unter Rückfluss im Reaktionskolben geliert und anschließend mit dem Rotationsverdampfer bei 40 °C und einem Unterdruck von 30 mbar 24 Std. vorgetrocknet. Das Fließschema und Temperaturprogramm im Ofen sowie das XRD sind in den Abbildung 5-49 a-c dargestellt. Auch bei dieser Syntheseroute werden jedoch noch störende Oxidnebenphasen beobachtet.

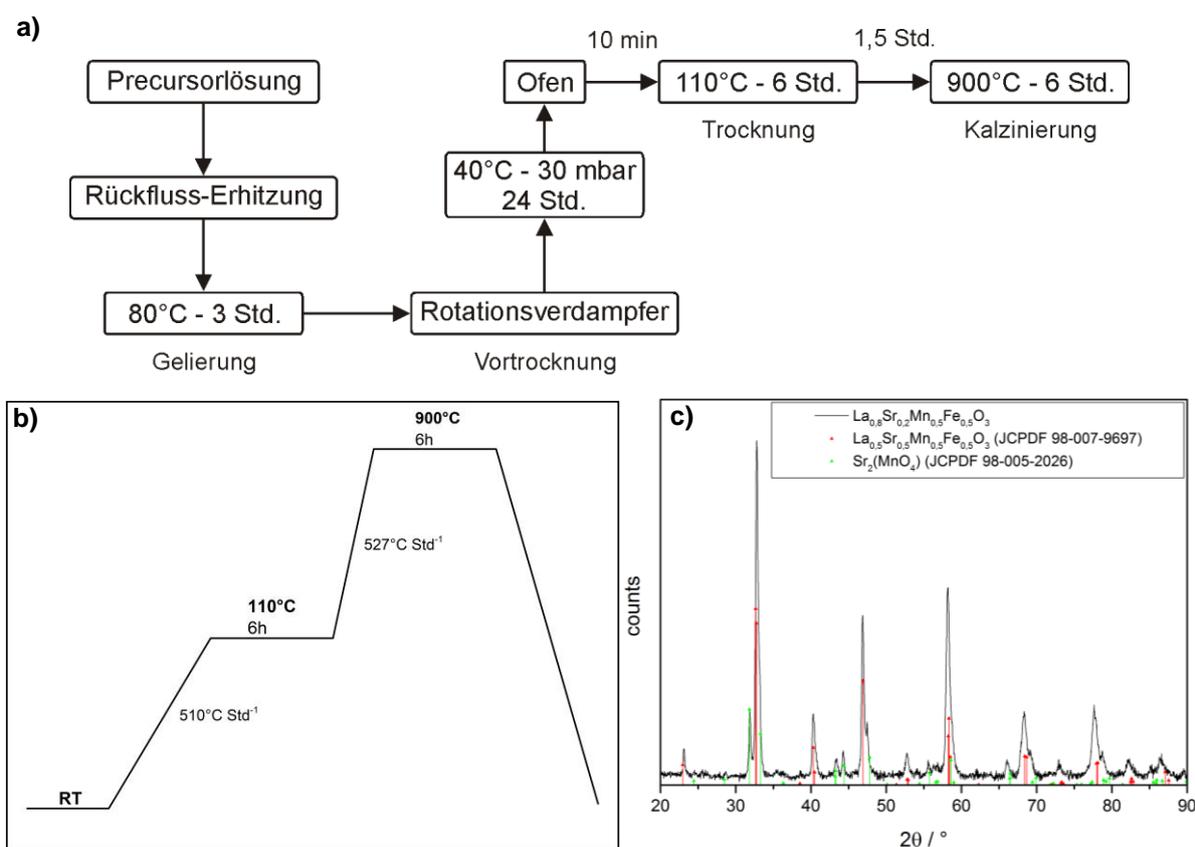


Abbildung 5-49: a) Fließschema und b) Ofenprogramm zur La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₃-Herstellung mittels Gelierung unter Rückfluss, Vortrocknung im Rotationsverdampfer und anschließendem Tempern sowie c) entsprechende XRD-Phasenanalyse.

Gelierung im Reaktionskolben und Vortrocknung im Trockenschrank

Um den Trocknungsvorgang weiter zu optimieren wird eine weitere Prozessvariante für die Vortrocknung durchgeführt. Nach der Gelierung unter Rückfluss bei 80°C für 3 Std. wird das Reaktionsgemisch für 24 Std. bei 80°C im Trockenschrank eingetrocknet. Danach wird die

vorgetrocknete poröse Precursormischung zu einem Pulver gemörsert (Abbildung 5-50) und für den Temperprozess in den Ofen überführt (Abbildung 5-51).

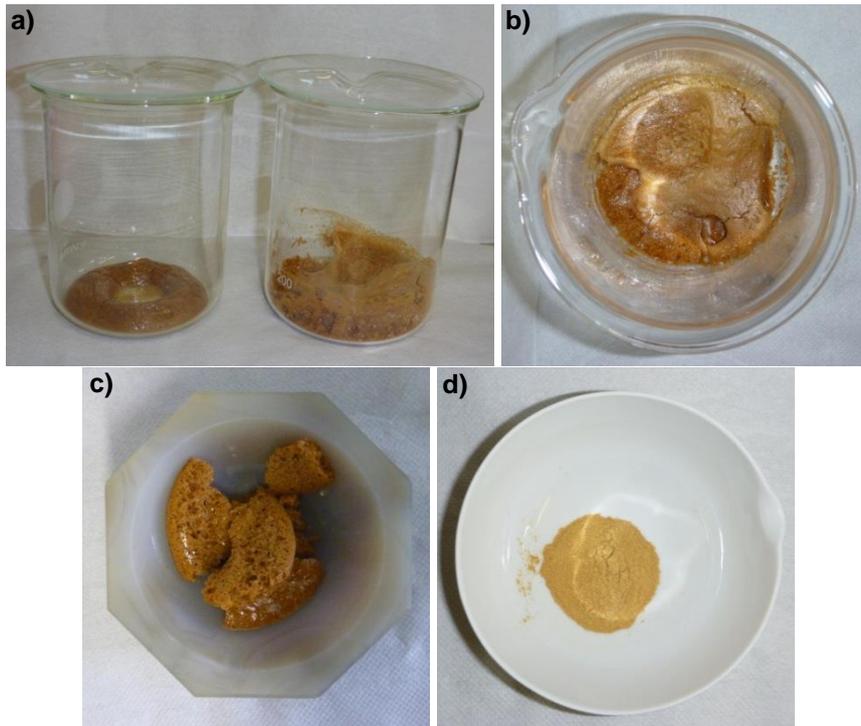


Abbildung 5-50: Vorgetrocknetes Precursor-Gemisch: a) - c) nach Vortrocknung und d) nach dem Mörsern.

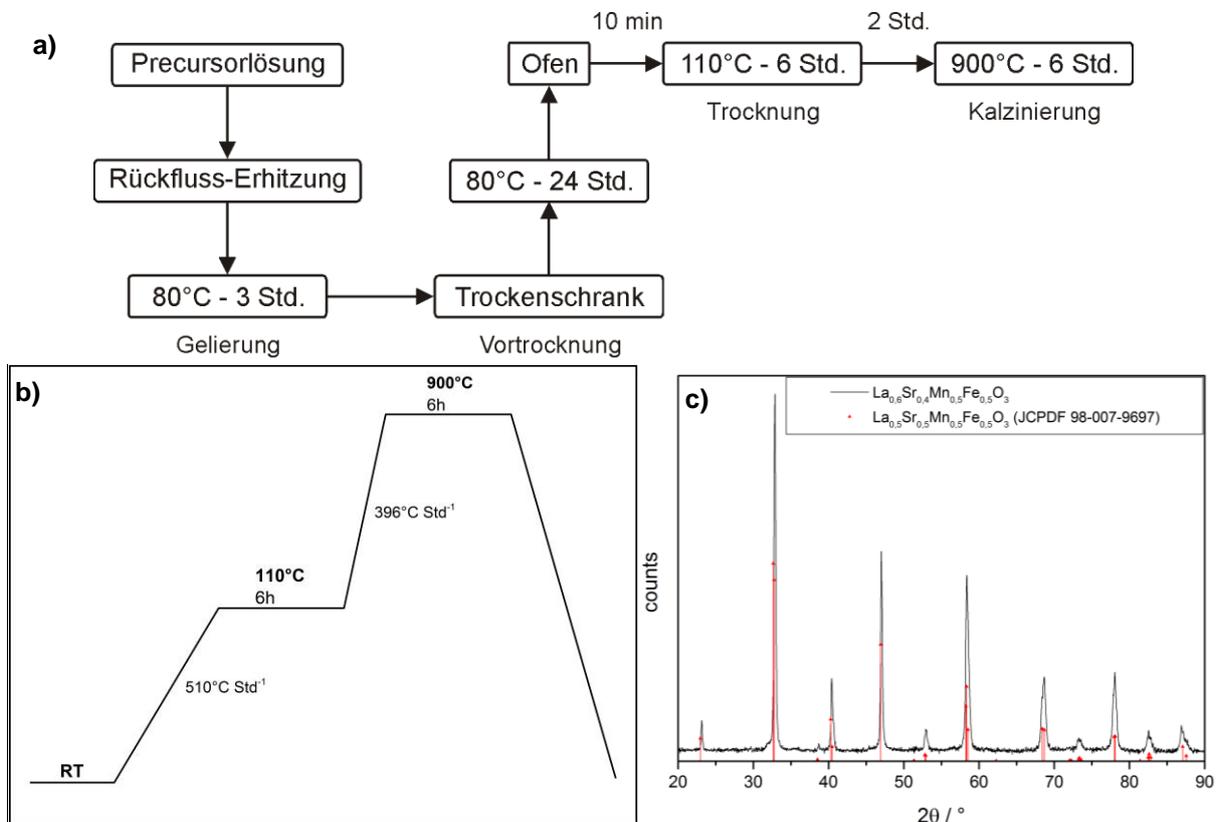


Abbildung 5-51: a) Fließschema und b) Ofenprogramm zur $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ -Herstellung mittels Gelierung unter Rückfluss, Vortrocknung im Trockenschrank und anschließendem Tempern sowie c) entsprechende XRD-Phasenanalyse.

Dieses Verfahren verhindert vollständig die Bildung von Nebenphasen, und die gewünschte Perowskit-Zusammensetzung wird erhalten (Abbildung 5-51 c). Die ORR-Aktivität dieses Produktes wird mittels RDE-Messungen untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5-52 dargestellt.

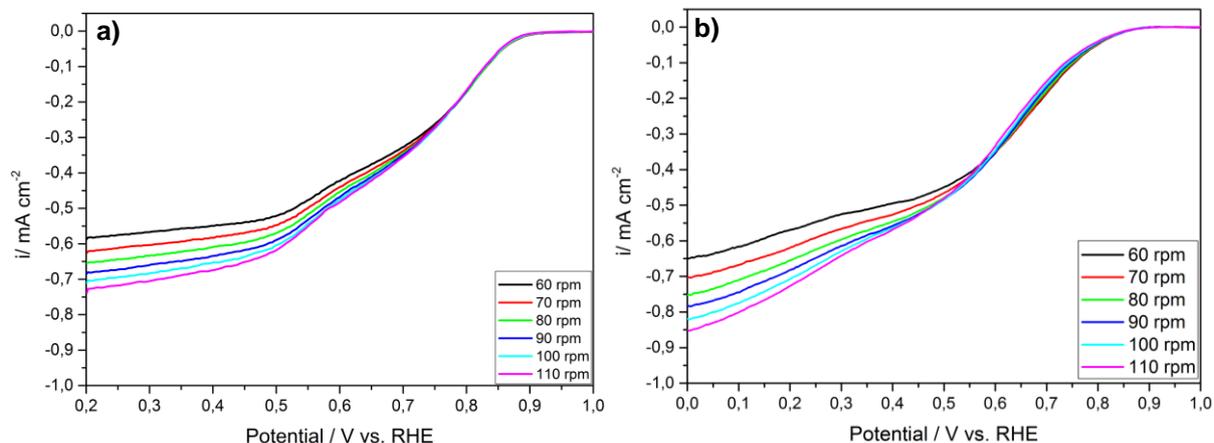
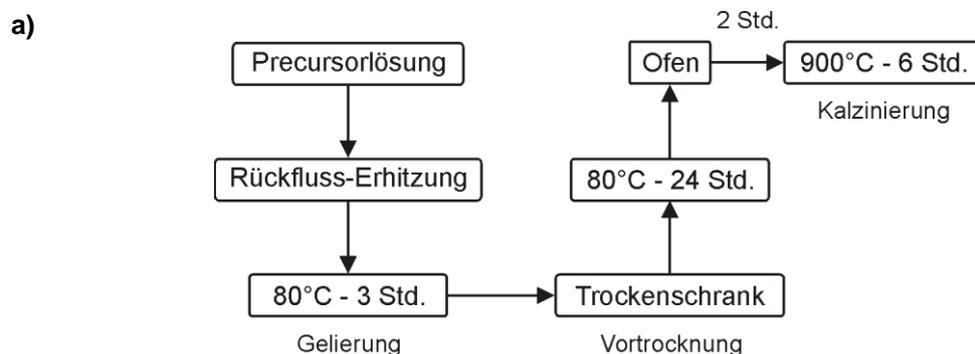


Abbildung 5-52: RDE-Messungen von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ a) aus dem 1-mmol-Ansatz und b) aus dem 10-mmol-Ansatz.

Durch die beschriebenen Maßnahmen konnte eine vergleichbare katalytische Aktivität wie bei der des 1-mmol-Ansatzes erreicht werden.

Gelierung im Reaktionskolben und Trocknung im Trockenschrank

Zur Untersuchung der Auswirkung der Vortrocknungsstufen auf die Strukturbildung des Perowskits, wird die Probe nach der Vortrocknung im Trockenschrank ohne die Trocknungs-Zwischenstufe bei 110 °C direkt auf die Kalzinierungstemperatur von 900 °C erhitzt (Abbildung 5-53 a). Die Perowskit-Struktur (Abbildung 5-53 c) konnte auch mit dieser Route ohne Nebenphase erhalten werden.



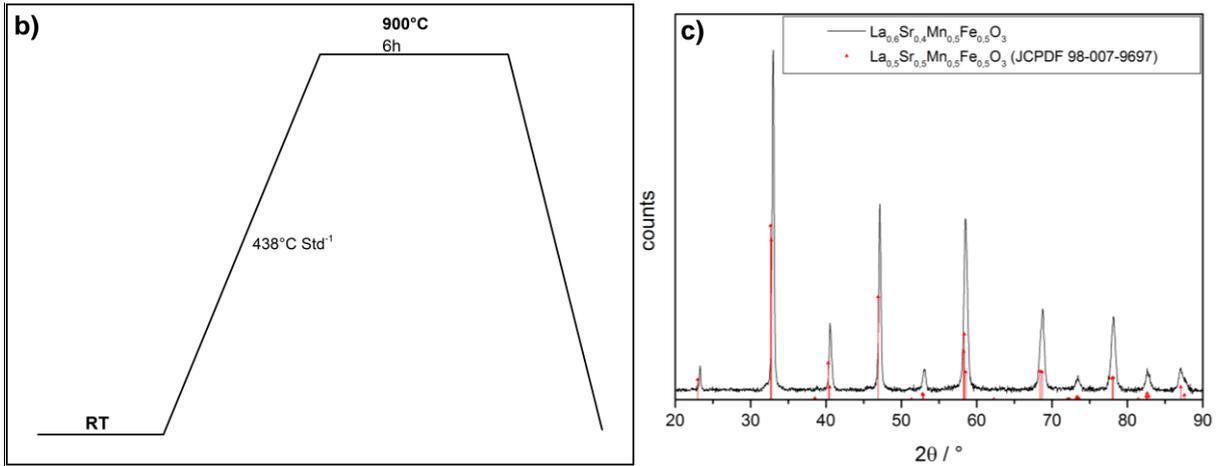


Abbildung 5-53: a) Fließschema und b) Ofenprogramm zur $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ -Herstellung mittels Gelierung unter Rückfluss, Trocknung im Trockenschrank und anschließendem Tempern sowie c) entsprechende XRD-Phasenanalyse.

Wie die RDE-Messungen zeigen, hat diese Probe sogar noch eine bessere katalytische ORR-Aktivität (Abbildung 5-53 c).

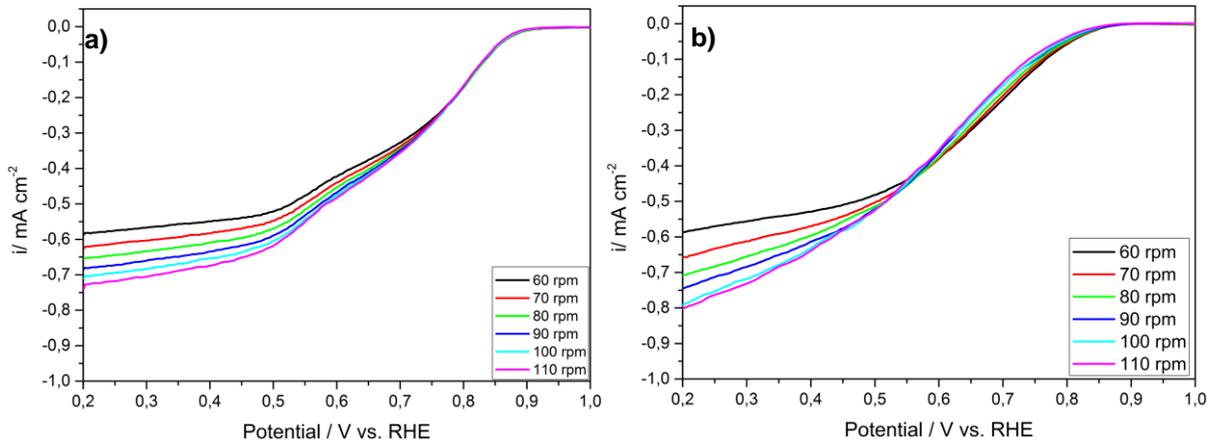


Abbildung 5-54: RDE-Messungen von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ a) aus dem 1-mmol-Ansatz und b) aus dem 10-mmol-Ansatz.

5.6.3 RDE-Analyse

In Tabelle 5-16 sind die Onset-Potentiale, Austausch- und Grenzstromdichten sowie die Kristallitgrößen der $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ -Perowskite zusammengefasst, die mit dem 1-mmol-Ansatz sowie den letzten beiden Syntheserouten bei der Optimierung des 10-mmol-Ansatzes erhalten werden. Durch die Gelierung im Reaktionskolben und der Vortrocknung im Trockenschrank beim 10-mmol-Ansatz werden fast die gleichen Ergebnisse wie beim 1-mmol-Ansatz erhalten. Ohne die Trocknungs-Zwischenstufe des Temperprogramms bei 110 °C wird schließlich sogar eine deutlich höhere Grenzstromdichte erhalten. Bei der Kristallitgröße ist keine eindeutige Abhängigkeit zu erkennen.

Tabelle 5-16: Zusammenfassung der Potentialintervalle im kinetisch limitierten Bereich für die Bestimmung der Austauschstromdichte mit den Onset-Potentialen als Startwert, der Grenzstromdichten und der Kristallitgrößen des $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ -Perowskits aus dem 1-mmol-Ansatz und bei den beiden besten 10-mmol-Ansätzen (mit und ohne Trocknung bei 110 °C).

Probe	Potential / V vs. RHE	$i_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 / \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Grenzstromdichte / $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Kristallitgröße / nm
1-mmol-Ansatz	0,88 - 0,78	$6,7\cdot 10^{-10}$	-0,73	63
10-mmol-Ansatz mit Trocknung bei 110 °C	0,82 - 0,75	$7,5\cdot 10^{-10}$	-0,73	59
10-mmol-Ansatz ohne Trocknung bei 110 °C	0,85 - 0,74	$6,6\cdot 10^{-10}$	-0,80	56

5.6.4 TEM-Analyse

Zur weiteren Charakterisierung werden von den letzten beiden Großansatzproben TEM-Aufnahmen angefertigt (Abbildung 5-55).

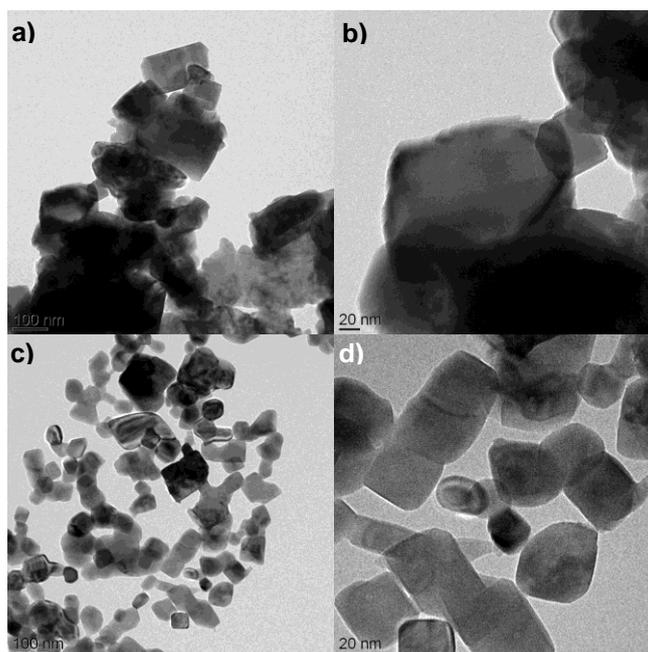


Abbildung 5-55: TEM-Aufnahmen des $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ -Perowskits aus den beiden besten 10-mmol-Ansätzen a)-b) mit und c)-d) ohne Trocknung bei 110 °C.

Mit der Trocknungs-Zwischenstufe des Temperprogramms bei 110 °C sind die Partikel sehr ungleichmäßig und stark agglomeriert (Abbildung 5-55 a bis c). Ohne diese Zwischenstufe werden überwiegend ähnlich große, regelmäßige, gut auskristallisierte Partikel erhalten (Abbildung 5-55 d bis f). Offensichtlich ist die intensive Gelierung unter Rückfluss im Reak-

tionskolben am besten für die Citratbrücken-Fixierung der homogenen Kationen-Verteilung in der Edukt-Mischung geeignet, und die Trocknung im Trockenschrank ist die beste Methode zur Erhaltung dieser Fixierung beim Übergang von der flüssigen zur festen Precursormischung. Außerdem kann auf die Trocknungs-Zwischenstufe im Ofen bei 110 °C verzichtet werden, wobei dadurch sogar bessere Ergebnisse erhalten werden. Vermutlich bleibt dadurch die Citratbrücken-Fixierung noch besser bis zur Perowskit-Bildung im Kalzinierungsschritt bei 900 °C erhalten. Unterstützt wird dies wahrscheinlich auch durch das Mörsern des getrockneten porösen Precursorgemischs zu einem dichten Pulver, das schneller und gleichmäßiger im Ofen aufgeheizt werden kann. So werden keine Nebenphasen erhalten und homogene Partikel mit schmaler Größenverteilung gebildet (vgl. Kapitel 5.3.3), die zu besseren katalytischen Eigenschaften durch das höhere Oberflächen/Volumen-Verhältnis führen.

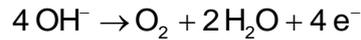
5.6.5 Zusammenfassung

Unter Optimierung der Citrat-Synthese, die zuvor im 1-mmol-Ansatz genutzt wurde, können etwa die gleichen (Phasenreinheit, Kristallitgröße, Austauschstromdichte) bzw. sogar bessere Ergebnisse (Onset-Potential, Grenzstromdichte) im 10-mmol-Ansatz erreicht werden. Dazu werden eine intensive Gelierung und Trocknung im Reaktionskolben unter Rückfluss und im Trockenschrank anstatt im Ofen durchgeführt, und das gemörserte Precursorgemisch wird dann im Ofen ohne Zwischenstufe direkt kalziniert. Der 10-mmol-Ansatz sollte auch noch weiter aufskalierbar sein, so dass durch eine semi-kontinuierliche Prozessführung eine Herstellung in den für einen Katalysator erforderlichen Mengen mit der gewünschten Qualität möglich ist.

8 g $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (hergestellt in drei Chargen) werden an den Projektpartner Bayer MaterialScience versandt zur Charakterisierung unter Bedingungen, die den industriellen Anforderungen entsprechen. Jedoch müssen zur Verarbeitung des Perowskit-Katalysators bei BMS neue Apparaturen angeschafft werden. Die Ergebnisse diesbezüglich stehen noch aus.

5.7 Bifunktionalität der Perowskit-Katalysatoren

Im Hinblick auf eine Perspektive, die untersuchten Katalysatoren auch für sekundäre Zink-Luft-Batterien einzusetzen, wird nachfolgend die Bifunktionalität der besten in dieser Arbeit hergestellten Perowskit-Katalysatoren untersucht. Auch für die bei der Aufladung ablaufende Sauerstoffentwicklungsreaktion stellt die RDE-Messung und -Analyse eine sehr gute Untersuchungsmethode dar.^[179] Die Reaktionsgleichung der OER wird wie folgt beschrieben:



5.7.1 RDE-Messung

Der experimentelle Aufbau für die OER-Untersuchung ist der Gleiche wie bei der ORR-Charakterisierung. Dabei wird die LSV-Messung nicht in kathodischer sondern in anodischer Richtung gefahren, d.h. das angelegte Potential wird nicht erniedrigt, sondern erhöht. Somit findet durch die Erhöhung des Potentials die OER an der Arbeitselektrode statt.^[90, 123, 180, 181] Da bei der Messung Sauerstoff entsteht, wird die Messung nur bis 1,7 V vs. RHE durchgeführt. Bei einer weiteren Erhöhung des Potentials kommt es nämlich zu einer Bedeckung der Elektrode mit Sauerstoffgasbläschen, welche die Messergebnisse verfälschen. Die Messung wird in N₂-gesättigter Kaliumhydroxid-Lösung (1 M) durchgeführt und es werden jeweils der beste Katalysator bei der Aⁱ-Substitution La_{0,8}Sm_{0,2}MnO₃ und bei der Aⁱ- und Bⁱ-Substitution benutzt La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Co_{0,2}O₃. Die entsprechenden RDE-Messungen sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

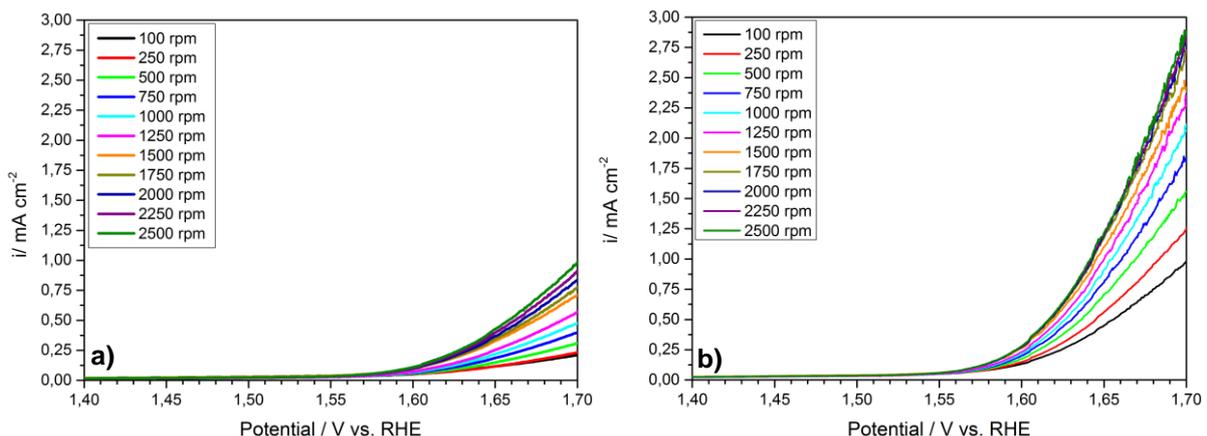


Abbildung 5-56: RDE-Messungen in anodischer Richtung von a) La_{0,8}Sm_{0,2}MnO₃ und b) La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Co_{0,2}O₃ in einem Potentialbereich von 1,4 V bis 1,7 V vs. RHE.

Die OER-Charakterisierungen (Abbildung 5-56) zeigen analog zu dem ORR-Messungen eine steigende Stromdichte mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit. Der Grund ist, dass durch die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit höhere Mengen an Hydroxid-Ionen in der Lösung an die Arbeitselektrode, wo die OER stattfindet, gelangen und somit eine höhere

Stromdichte erreicht wird. Charakteristisch für eine gute katalytische OER-Aktivität sind niedrige Onset-Potentiale und hohe Grenzstromdichten bei geringem Potential.^[179] Die Probe $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ (Abbildung 5-56 b) zeigt ein niedrigeres Onset-Potential und erreicht auch eine höhere Stromdichte als $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ (Abbildung 5-56 a). Zum Beispiel beim Vergleichen der Stromdichte bei 1,65 V vs. RHE bei einer Umdrehung von 1250 rpm weist $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ mit $0,99 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ eine höhere Stromdichte als $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ mit $0,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Somit weist der doppelt substituierte Perowskit eine bessere OER-Aktivität als der einfach substituierte Perowskit auf.

5.7.2 Tafel-Plot

Zur kinetischen Analyse wird wie bei der ORR die Tafel-Plot-Methode (Kapitel 2.3.2) für den anodischen Teil der i-V-Kurve angewendet. Für die lineare Anpassung werden dabei wieder die Werte im kinetisch bestimmten Potentialbereich verwendet, d.h. dort wo die Stromdichte nur vom Potential und nicht von der Geschwindigkeit der Elektrodenrotation abhängig ist (vgl. Kapitel 2.3.1). Für die anodische OER ergibt sich die Tafel-Gleichung zu:^[182]

$$E = E^0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot n_{\alpha} \cdot F} \cdot \log(i_{OH^+/O_2}^0) + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot n_{\alpha} \cdot F} \cdot \log(i) \quad (5.11)$$

Für den $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ -Katalysator ist die entsprechende Tafel-Auftragung von $\log(i)$ gegen E in folgender Abbildung dargestellt.

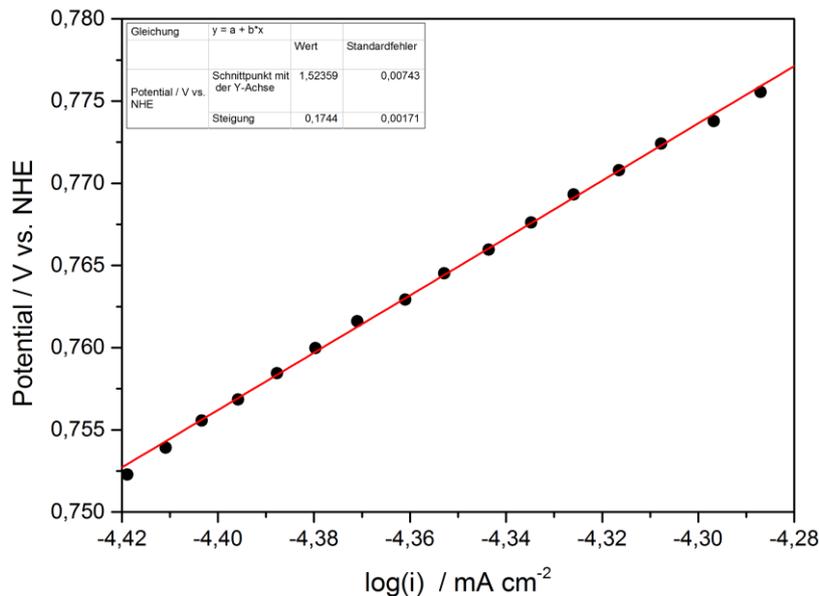


Abbildung 5-57: Tafel-Plot der OER-RDE-Messungen des $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ -Katalysators.

Die Bestimmung der Austauschstromdichte i^0 wird bei der linearen Anpassung durch folgende Gleichungen für die Steigung und den Ordinatenabschnitt erhalten:

$$\text{Steigung} : \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot n_{\alpha} \cdot F} \quad (5.12)$$

$$\text{Ordinatenabschnitt} : E^0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot n_{\alpha} \cdot F} \log(i^0) \quad (5.13)$$

In der Tabelle 5-17 sind die Werte der Tafel-Analyse der jeweiligen RDE-Messungen für die Sauerstoff-Reduktion und die -Oxidation zusammengefasst.

Tabelle 5-17: Zusammenfassung der Potentialintervalle im kinetisch limitierten Bereich für die Bestimmung der Austauschstromdichte mit den Onset-Potentialen als Startwert und der Grenzstromdichten der OER- und OER-Messungen.

	Probe	Potential / V vs. RHE	i_{O_2/H_2O}^0 (ORR) / i_{OH/O_2}^0 (OER) / A·cm ⁻²	Grenzstrom- dichte / mA·cm ⁻²
ORR	La _{0,8} Sm _{0,2} MnO ₃	0,83 - 0,58	1,2·10 ⁻⁰⁹	-0,86
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Co _{0,2} O ₃	0,93 - 0,83	2,5·10 ⁻⁰⁸	-0,97
OER	La _{0,8} Sm _{0,2} MnO ₃	1,55 - 1,57	5,3·10 ⁻¹⁴	-
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Co _{0,2} O ₃	1,57 - 1,60	8,4·10 ⁻¹²	-

Die Katalysatoren zeigen sowohl für die ORR als auch für die OER eine katalytische Aktivität und erfüllen somit die Bifunktionalität. Beim Vergleich der ORR- und OER-Werte weisen beide Katalysatorsysteme höhere Austauschstromdichten bei der ORR auf und wirken dort somit katalytisch aktiver als bei der OER. La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Co_{0,2}O₃ zeigt eine höhere Katalysator-Aktivität als La_{0,8}Sm_{0,2}MnO₃ für die OER und ORR und würde sich daher am besten als bifunktionale Katalysator eignen. Eine entsprechende RDE-OER-Vergleichsmessung mit IrO₂, das im Rahmen dieses Projekts bei der Entwicklung der OER-Katalysatoren als Referenz dient, steht noch aus.

5.7.3 Zusammenfassung

Die Katalysatorsysteme zeigen Aktivität sowohl für die Reaktion bei der Entladung als auch für die Reaktion bei der Aufladung. Da beide Reaktionen nicht gleichstark katalysiert werden, müssen zukünftig noch weitere Optimierungen durchgeführt werden, um eine optimale Zusammensetzung zu finden, bei der die ORR und OER gleichwertig katalysiert werden. Eine weitere Möglichkeit wäre eine getrennte Weiterentwicklung eines ORR- und eines OER-Katalysators, die dann zusammen in einer sekundären Zink-Luft-Batterie mit 3-Elektroden-

System kombiniert werden, wodurch auch die Probleme der Dendriten-Bildung am Separator beim 2-Elektroden-System reduziert werden können.

5.8 Stromlose Verzinkung von Edelmetall-Stromableitern

Bei Voruntersuchungen mit Zink-Luft-Batterietestzellen wird eine silberfarbene, metallische Abscheidung auf den Stromableitern der Anodenseite beobachtet. Dies wird auch von den Projektpartnern TU Clausthal und Bayer MaterialScience bestätigt. Die Abscheidung findet sowohl auf Kupfer- als auch auf vergoldeten Stromableitern statt.

5.8.1 Probenherstellung

Um diese Abscheidung zu untersuchen, werden, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, Proben von verschiedenen (Elektroden-)Materialien sowohl in einer kommerziellen Zink-Slurry als auch in einer Zink-Slurry, die aus Zink-Pulver und KOH-Lösung hergestellt wird, bei Raumtemperatur gelagert. In Abbildung 5-58 sind die Proben nach einer Einlagerungsdauer von zwei Tagen dargestellt.

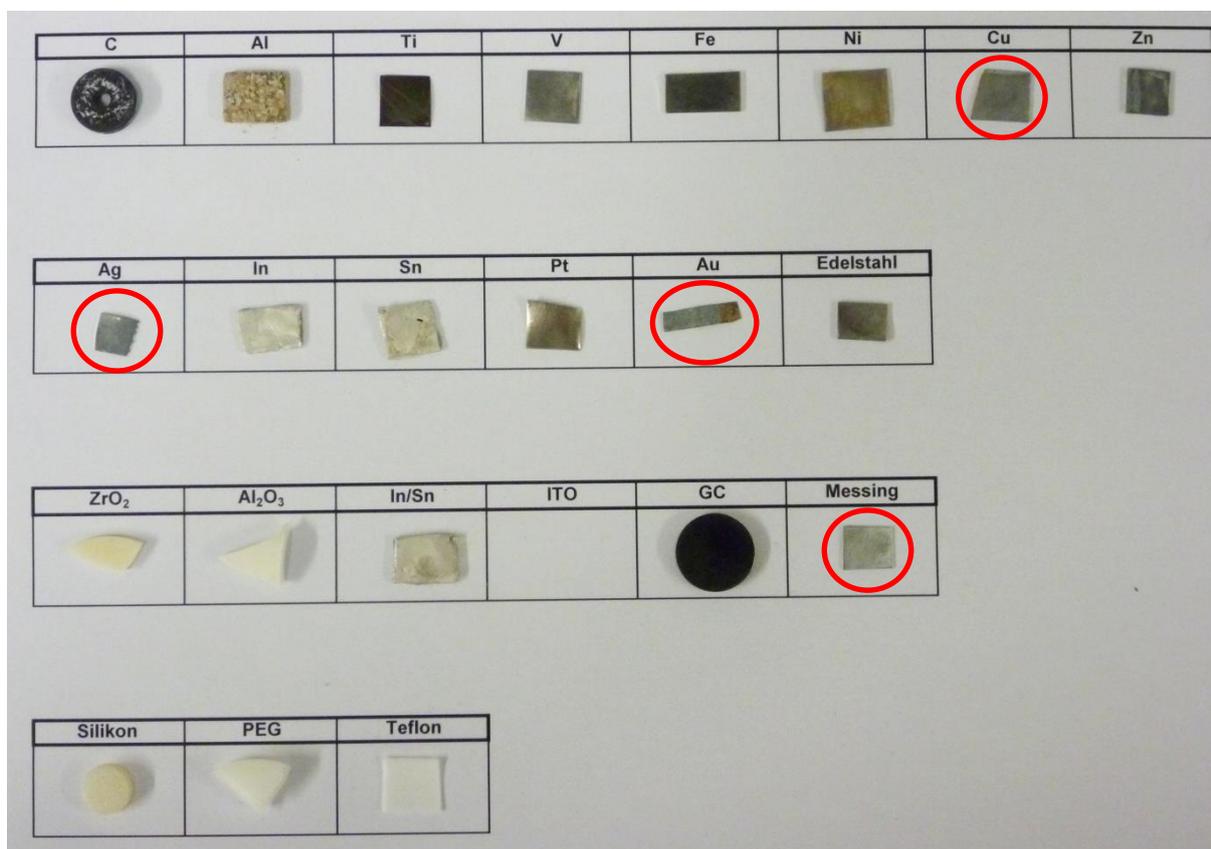


Abbildung 5-58: (Elektroden-)Materialien, die für einen Zeitraum von 2 Tagen in der Zink-Slurry gelagert wurden (Proben mit metallischer Abscheidung sind rot eingekreist).

Sowohl in der kommerziellen als auch in der selbsthergestellten Zink-Slurry bildet sich eine matt-glänzende, silber-metallische Abscheidung auf denjenigen Materialien, die aus edleren Metallen als Zink bestehen, d.h. Kupfer, Silber, Gold und Messing (in Abbildung 5-58 rot eingekreist). Bei Platin ist der der Vorher/Nachher-Vergleich nicht eindeutig. In allen anderen

Fällen, bei denen unedlere Metalle als Zink oder elektrisch nichtleitende Materialien eingesetzt werden, bildet sich keine sichtbare Abscheidung. Für einen genauen Vergleich sind die Kupfer-, Silber- und Goldproben vor und nach der Einlagerung in Zink-Slurry in Abbildung 5-59 dargestellt.

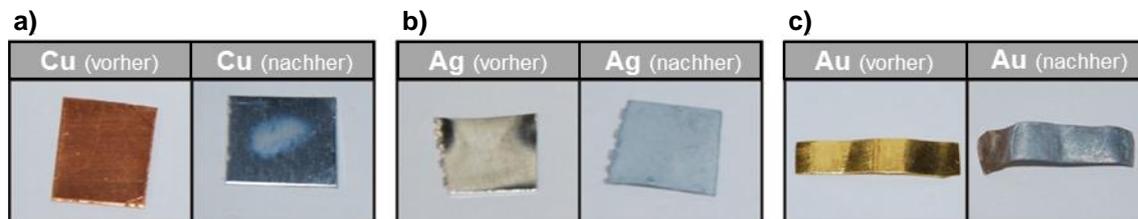


Abbildung 5-59: Metallische Abscheidung auf a) Kupfer, b) Silber und c) Gold nach Einlagerung in der Zink-Slurry für 2 Tage.

Dabei sind die Proben jeweils vor (links) und nach (rechts) der Einlagerung abgebildet. Die Abscheidung auf der Oberfläche der Probenplättchen wird vermutlich durch eine Verzinkungsreaktion zusammen mit der Zink-Slurry verursacht. Um dies zu bestätigen und den Mechanismus der Verzinkung zu analysieren werden, wie in Kapitel 4.4.2 bis 4.4.4 beschrieben, verschiedene Untersuchungsmethoden (REM, EDAX, FIB und XPS) heran gezogen.

5.8.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In den Abbildung 5-60 sind REM-Abbildungen von Querschnitten der Kupfer-, Silber- und Goldprobe (grau) mit den zugehörigen Elementmapping-Ergebnissen (jeweils mit der entsprechenden Farbe eingefärbt) dargestellt. In der jeweils ersten Abbildung ist im Vordergrund der plangeschliffene Querschnitt des Probenplättchens als die dunkelste Oberfläche zu erkennen. Diese Planflächen sind in der jeweils zweiten Abbildung grün eingefärbt, entsprechend der EDAX-Signale, die dort durch die orts aufgelöste Detektion der jeweiligen K-Linie von Kupfer, Silber bzw. Gold erhalten werden. Die blaue Färbung in der jeweils dritten Abbildung beschreibt eine Zinkschicht auf der Oberfläche der Probenplättchen, die durch die Signale der Zink-K-Linie deutlich erkennbar ist. Durch die roten Signale wird zusätzlich die K-Linie von Sauerstoff in den Bereichen detektiert, in denen auch die Zinkbeschichtung identifiziert wurde. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine nachträgliche Oberflächenoxidation der Zinkabscheidung nach Entnahme aus der Slurry. Dies kann mit dieser Untersuchungsmethode jedoch nicht eindeutig geklärt werden.

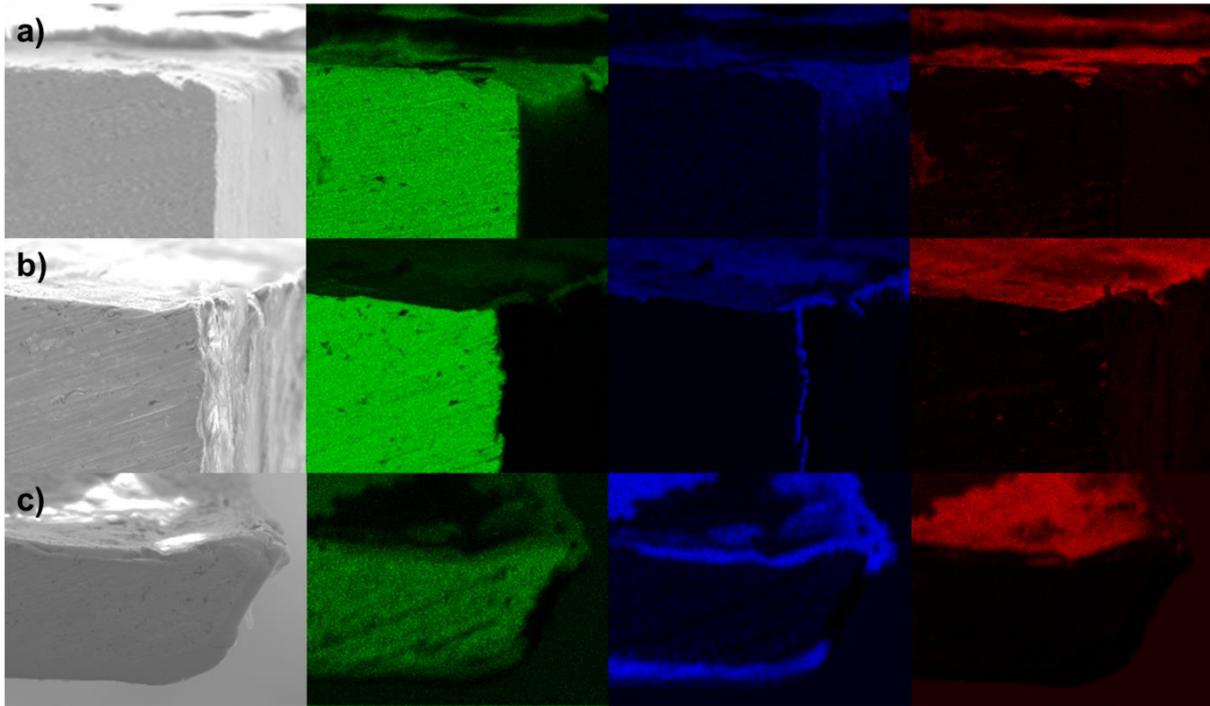


Abbildung 5-60: REM-Aufnahmen mit Elementmapping des angeschliffenen Querschnitts des a) Kupfer-, b) Silber- und c) Gold-Plättchens (grau gefärbt) mit der grün gefärbten K-Linie des jeweiligen Probenmetalls, der blau gefärbten K-Linie von Zink und der rot gefärbten K-Linie von Sauerstoff.

5.8.3 Focused-Ion-Beam-Mikroskopie (FIB)

Zur genaueren Untersuchung der Zusammensetzung und der Kristallstruktur wird die FIB-Mikroskopie an der Kupferprobe durchgeführt. Nach der Probenvorbereitung mittels Platinierung und dem Einschneiden in die Probefläche mittels Gallium-Ionenstrahl wird der Gitterführungseffekts (ion channelling) bei der Ionenbestrahlung ausgenutzt, um einen verbesserten Bildkontrast zu erhalten und die einzelnen Kristallite mit unterschiedlicher Kristallorientierung sichtbar zu machen (Abbildung 5-61).

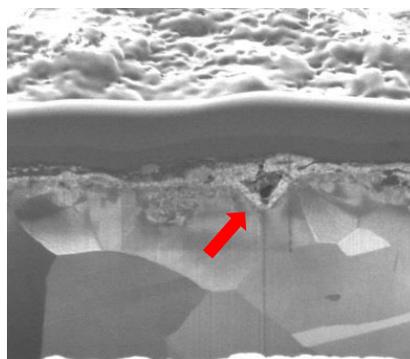


Abbildung 5-61: FIB-Aufnahme an der Schnittfläche der Kupferprobe mit erhöhtem Bildkontrast durch Gitterführungseffekts (ion channelling), wodurch einzelne Kristallite sichtbar werden. Eine keilförmige Vertiefung in der Oberfläche des Kupferplättchens ist durch einen roten Pfeil markiert.

Neben großen Kristalliten im Inneren sind sehr kleine Kristallite an der Oberfläche des Kupferplättchens erkennbar. Auch eine keilförmige Vertiefung (markiert mit rotem Pfeil) ist zu erkennen, die mit diesen kleinen Kristalliten gefüllt ist. Dies ist ein starker Hinweis für eine Abscheidung auf der Oberfläche des Kupferplättchens, das aus gut definierten großen Kristalliten besteht und diese zufällige keilförmige Einkerbung besitzt, die offensichtlich bereits schon vor der Metallabscheidung auf der Oberfläche bestand.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der feinkörnigen Abscheidung werden REM-Aufnahmen mit Elementmapping der betreffenden Fläche erstellt. In Abbildung 5-62 a ist die Einkerbung in dem Kupferplättchen wieder deutlich zu erkennen. Die gelb gefärbten EDAX-Signale der Kupfer-K-Linie in Abbildung 5-62 b beschreiben den Grundkörper des Kupferplättchens mit dem Einschnitt. In Abbildung 5-62 c gibt die violett eingefärbte Zink-K-Linie die Abscheidung an, die auch die Vertiefung genau ausfüllt. Jedoch ist in Abbildung 5-62 d auch die grün markierte Sauerstoff-K-Linie in den Bereichen zu beobachten, von denen auch die Zink-K-Linien ausgehen. Es scheint so, dass die Sauerstoffsignale nur zu einem oxidierten Zustand der Oberfläche der abgeschiedenen Zinkschicht zugehören. Auf Grundlage dieser Untersuchung kann jedoch keine klare Aussage über den genauen chemischen Zustand der Zinkabscheidung getroffen werden.

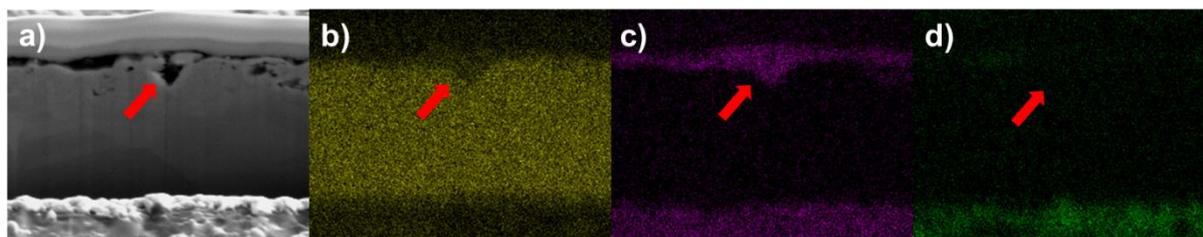


Abbildung 5-62: REM-Aufnahmen vom a) Querschnitt des Kupferplättchens mit der dreieckigen Einkerbung (mit rotem Pfeil markiert) und Elementmapping mit b) gelb gefärbter Kupfer-K-Linie, c) violett gefärbter Zink-K-Linie und d) grün gefärbter Sauerstoff-K-Linie.

5.8.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Um zweifeldfrei zu klären, ob die Abscheidung eine reine Zinkschicht, eine oxidierte Zinkspezies oder eine Mischung von beiden ist, wird die XPS-Methode angewendet. In Abbildung 5-63 wird die relative Menge (in Atom-%) von Sauerstoff, Zink und Kupfer für verschiedene Tiefen des Probenplättchens gezeigt, die nach schrittweiser Ablation mit einem Argon-Ionenstrahl erhalten wird. Zunächst dominiert Sauerstoff deutlich gegenüber der Menge an Zinkatomen bis zu einer Tiefe von etwa 1 nm. Dieser Überschuss kann dem adsorbierten Sauerstoff und Hydroxid- bzw. Oxidgruppen auf der Oberfläche der Zinkabscheidung zugeschrieben werden. Dann wird dieses Verhältnis durch eine schnelle Abnahme von Sauerstoff umgekehrt, während Zink sich weiter erhöht bis zu einem Maximum bei 5 nm. Danach nimmt

der Zinkgehalt langsam ab, bis Zink und Sauerstoff ihr Minimum bei etwa 40 nm erreichen, wo wiederum Kupfer sein Maximum erreicht. Somit existiert Sauerstoff im gesamten Bereich der Abscheidung. Dies kann durch eine zumindest teilweise Oxidation der Oberfläche des Kupferplättchens vor der Abscheidung der Zinkschicht erklärt werden. Zur weiteren Aufklärung werden nachfolgend die genauen Bindungszustände von Zink analysiert.

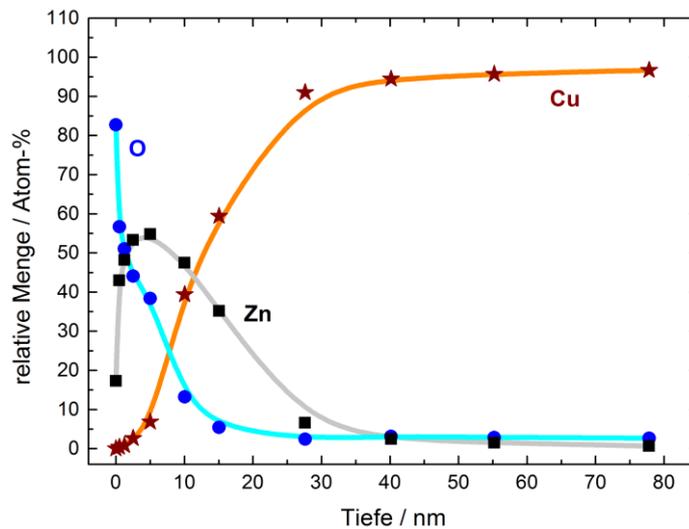


Abbildung 5-63: Elementares Tiefenprofil des Kupfer-Probenplättchens für die relativen Mengen von Sauerstoff, Zink und Kupfer, die durch eine Kombination von XPS-Messungen und Oberflächenablationen der Probe mittels Argon-Ionenstrahl bestimmt wird.

Um die exakten Bindungszustände von Zink zu identifizieren, werden die Bindungsenergiespektren bei einer Tiefe von 5 nm, wo der Zinkgehalt maximal ist, und bei einer Tiefe von 77,5 nm, wo nur noch Kupfer verbleibt, ausgewertet (Abbildung 5-64).

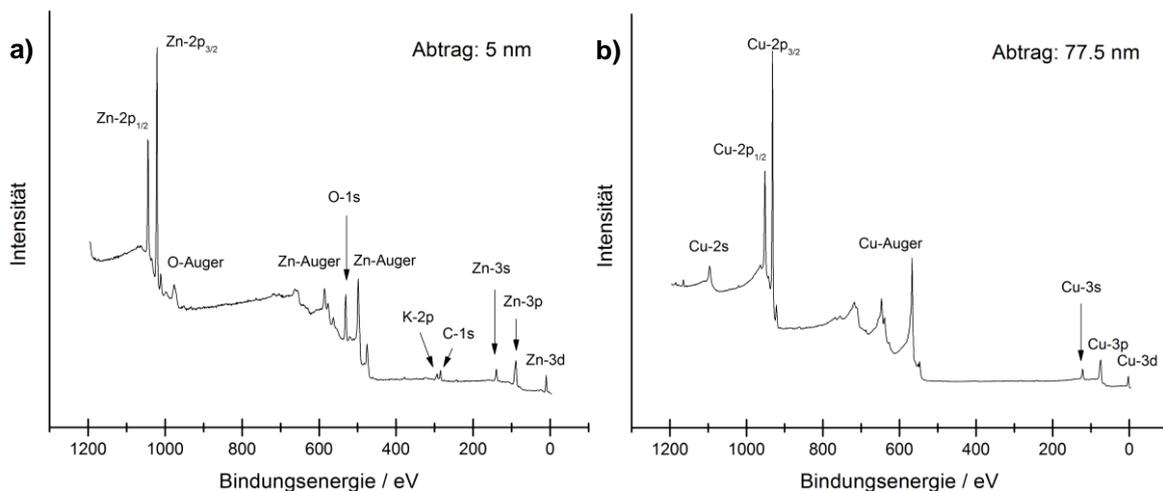


Abbildung 5-64: XPS-Bindungsenergiespektren nach Oberflächenablation des Probenplättchens mittels Argon-Ionenstrahl a) in einer Tiefe von 5 nm und b) in einer Tiefe von 77,5 nm.

Somit können die Zink-Auger-Linien identifiziert werden und von den Kupfer-Auger-Linien unterschieden werden. Im Folgenden werden diese Auger-Linien dann bei der Ablation genauer betrachtet, um die exakten Bindungszustände von Zink und damit die entsprechenden Oxidationszustände in der jeweiligen Tiefe zu bestimmen. Dazu werden die Zink-L₃M₄₅M₄₅-Auger-Linien analysiert. Nach Deroubaix et al.^[183] unterscheiden sich die kinetischen Energien der Auger-Elektronen von Zn⁰ und Zn²⁺ um ca. 4 eV. Abbildung 5-65 zeigt die aus der XPS-Messung abgeleiteten Zn-L₃M₄₅M₄₅-Auger-Spektren in Abhängigkeit von der Ablation der Ausgangsoberfläche der Kupferprobe. Zu Beginn der Ablation liegen nur die Auger-Linien der zweiten Oxidationsstufe vor und somit besteht die Oberfläche aus ZnO. Bei etwa 2,5 nm wird eine Änderung der Oxidationsstufe erkennbar, danach erhöht sich der Anteil der Oxidationsstufe Null bis schließlich bei 10 bis 15 nm ausschließlich elementares Zink beobachtet wird. Offensichtlich wird die äußere Zinkoxidschicht also durch nachträgliche Oxidation der Zinkabscheidung an der Luft nach der Abscheidung in der Slurry gebildet. Durch die Tatsache, dass darunter eine elementare Zinkschicht liegt, lässt sich eindeutig feststellen, dass elementares Zink auf der Oberfläche des Kupferprobenplättchens abgeschieden wird.

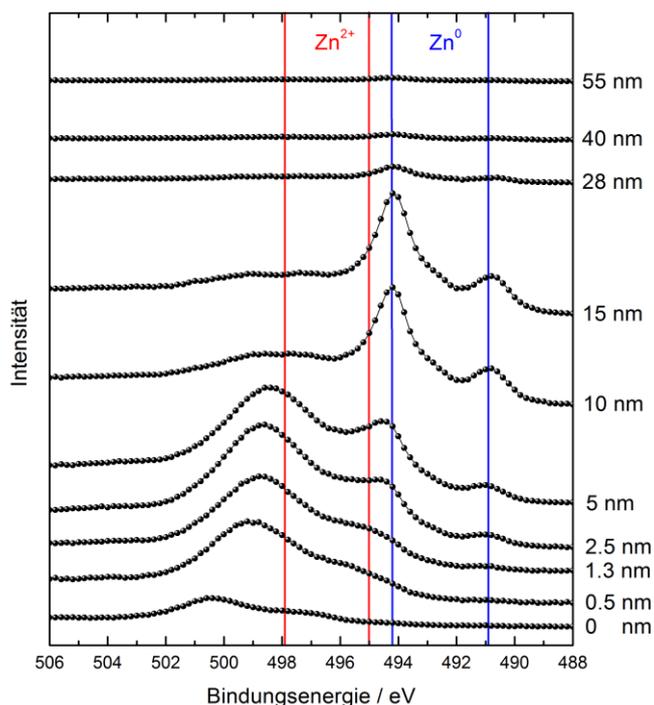


Abbildung 5-65: Tiefenprofil des Probenplättchens mit den Zink-Oxidationsstufen, bestimmt durch die Intensität der Zn-L₃M₄₅M₄₅-Auger-Linien von Zn⁰ und Zn²⁺ in verschiedenen Tiefen nach der Ablation mit einem Argon-Ionenstrahl. Die roten und blauen Linien beziehen sich auf die Positionen der kinetischen Energien der Auger-Elektronen von Zn²⁺ bzw. Zn⁰, die nach Deroubaix et al.^[183] in Bindungsenergien transformiert sind (übliche Darstellungsweise von XPS-Daten).

5.8.5 Möglicher Reaktionsmechanismus

Im Folgenden wird ein zusätzliches Experiment beschrieben, um eine mögliche Erklärung für die Beobachtungen und das Auftreten der Zinkabscheidung zu geben. Basierend auf den vorstehend erwähnten Experimenten wird eine Zink-Slurry mit Zinkpulver und einem Überschuss an wässriger Kaliumhydroxidlösung (30 wt%) hergestellt.

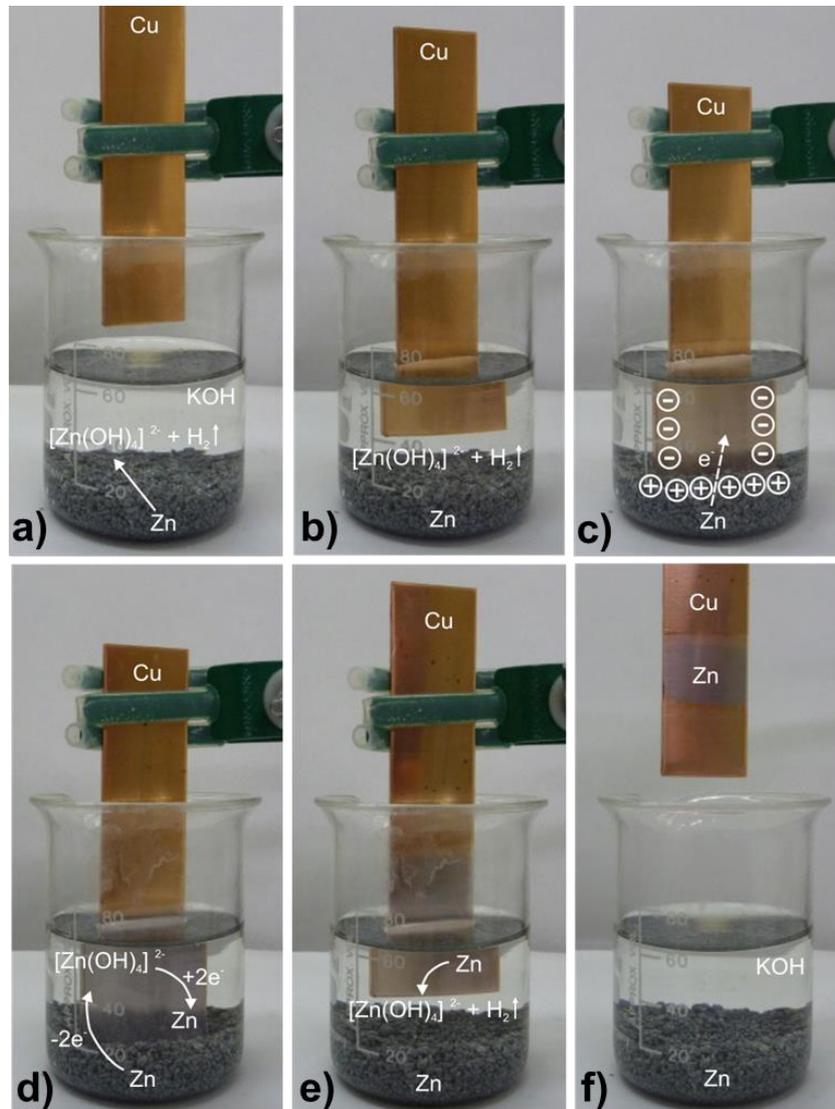
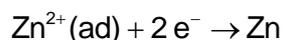
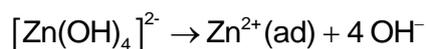


Abbildung 5-66: Schematische Darstellung von a) der langsamen Oxidation des Zinkpulversediments unter Wasserstoff-Entwicklung, b) dem Eintauchen des Kupferplättchens in den Elektrolyten, c) der Subtraktion der Elektronen von Zink zu Kupfer, d) der Zinkabscheidung auf dem Kupferplättchen über den Tetrahydroxozinkat-Komplex als Übergangszustand, e) der Unterbrechung des Kontakts zwischen verzinktem Kupferplättchen und Zinkpulversediment mit beginnender oxidativer Auflösung der Zinkschicht und f) der kompletten Auflösung durch langsame Oxidation der Zinkschicht, die noch Elektrolyt eingetaucht bleibt.

Dies führt zu einem Sediment von Zinkpulver und einem Überstand von Kaliumhydroxidlösung (Abbildung 5-66 a). Unter diesen Bedingungen wird eine geringe Menge an Zink lang-

sam unter Wasserstoffentwicklung und der Bildung des Tetrahydrozinkat-Komplexes oxidiert.^[29] Danach wird ein Kupferplättchen in die Lösung eingetaucht (Abbildung 5-66 b). Unter diesen Bedingungen wird auch nach einigen Tagen keine Zinkabscheidung auf dem Kupferplättchen beobachtet. Im nächsten Schritt wird das Kupferplättchen zusätzlich in das Zinkpulversediment eingetaucht (Abbildung 5-66 c). Da Kupfer ein viel edleres Metall im Vergleich zu Zink ist, subtrahiert es Elektronen von Zink. Nach 24 Std. bildet sich eine dünne Zinkschicht auf dem gesamten Teil des Kupferplättchens, das in die Lösung eingetaucht ist (Abbildung 5-66 d).

Eine mögliche Erklärung ist, dass Kupfer von den Elektronen, die vom Zink zum Kupfer gezogen werden, negativ aufgeladen wird. Wenn der Tetrahydrozinkat-Komplex nun zum Kupfer konvergiert, wird die negativ geladene Solvathülle abgestreift und das Zinkkation wird zunächst auf der negativ geladenen Kupferoberfläche adsorbiert, wo es dann zu elementarem Zink reduziert wird. Offensichtlich können die gelösten Zinkionen also zu metallischem Zink durch überschüssige Elektronen aus Kupfer reduziert werden, die primär aus dem Zinkpulversediment stammen. Die mögliche Reaktion kann wie folgt beschrieben werden:



Auf diese Weise wird jedoch nur eine sehr dünne Schicht erhalten, die auch nach mehreren Wochen nicht weiter wächst. Offensichtlich wird bei einer bestimmten Dicke der abgeschiedenen Zinkschicht ein dynamisches Gleichgewicht erreicht, bei dem die Elektronendonator-Wirkung der Zinkschichtmasse schließlich genau so groß geworden ist wie die der Zinkpulversedimentmasse. Wird das Kupferplättchen wieder vom Zinkpulversediment abgetrennt (Abbildung 5-66 e), beginnt sich die Zinkabscheidung dann wieder aufzulösen. Aufgrund des Fehlens der überschüssigen Elektronen wird die Zinkschicht, die noch in die Lösung eintaucht nämlich wieder langsam unter Wasserstoffentwicklung oxidiert, bis nach etwa 24 Stunden wieder blankes Kupfer vorliegt. Insgesamt gesehen handelt es sich also um einen Transport von elementarem Zink aus der Pulvermasse über den Tetrahydrozinkat-Komplex zu einer Oberflächenbeschichtung des Kupferplättchens.

5.8.6 Zusammenfassung

Die Zink-Luft-Batterie zeigt eine unerwünschte stromlose Metallabscheidung am Edelmetall-Stromabnehmer. Für die Analyse wird eine handelsübliche Zink-Slurry verwendet, um die Zinkabscheidung auf Kupfer, Silber und Gold zu untersuchen. Alle drei Materialien zeigen eine deutliche silberfarbene Beschichtung auf ihren Oberflächen. Für die Oberflächenunter-

suchung werden die drei Proben mittels REM mit EDAX-Elementmapping untersucht. Die Untersuchung bestätigt die Zinkbeschichtung auf der Oberfläche, aber aufgrund der Oberflächenoxidation des abgeschiedenen Zinks ist noch nicht klar, ob metallisches Zink oder Zinkoxid abgeschieden wird. Für weitere Untersuchungen wird die Kupferprobe mittels FIB und XPS untersucht. Bei der FIB-Untersuchung wird die Oberfläche der verzinkten Kupferprobe mit einem Gallium-Ionenstrahl eingeschnitten. Mit der so erhaltenen scharfen und geraden Schneidkante wird die Zusammensetzung der Oberfläche mittels Gitterführungseffekt und REM analysiert. Das Ergebnis bestätigt eine oberflächliche Abscheidung, doch es kann nicht klar unterschieden werden, ob es sich um eine Zink- oder Zinkoxidschicht handelt. Um den chemischen Zustand der Abscheidung zu bestimmen, wird daher eine XPS-Untersuchung durchgeführt. Dabei werden zunächst die Auger-Linien der zweiten Oxidationsstufe von Zink erhalten. Bei weiterer Ablation nehmen diese jedoch ab und es sind nur noch die Auger-Linien von metallischem Zink vorhanden. Die Untersuchung zeigt also, dass eine Abscheidung von elementarem Zink auf der Kupferoberfläche stattfindet. Durch Luftkontakt der Proben nach der Einlagerung in der Slurry, kommt es dann zur oberflächlichen Oxidation dieser Zinkschicht. Schließlich wird ein möglicher Mechanismus für diese Abscheidungsreaktion anhand eines zusätzlichen Experiments vorgeschlagen. Danach wird die Zink-Slurry in alkalischer Lösung in geringem Umfang oxidiert und geht als Tetrahydroxozinkat-Komplex in Lösung. Als edleres Metall zieht Kupfer bei Kontakt mit dem sedimentierten Zinkpulver von diesem Elektronen ab. Kommen die gelösten Zinkionen mit der negativ geladenen Kupferoberfläche in Kontakt, kommt es zur Zinkabscheidung. Wird Kupfer wieder vom Zinkpulversediment getrennt, löst sich die anfangs gebildete Zinkbeschichtung, die noch in der Lösung eingetaucht bleibt, wieder oxidativ auf. Die Zinkabscheidung in alkalischer Lösung auf Kupfer ist insgesamt eine Transportreaktion von elementarem Zink aus der Zinkslurry über den Tetrahydroxozinkat-Komplex zur Oberfläche des Kupferplättchens, bis ein Elektronendonator-Gleichgewicht zwischen der Slurry-Masse und der Abscheidungs-Masse erreicht ist.

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Der Hauptinhalt der vorliegenden Arbeit, die im Rahmen des BMWi-Verbundprojekts „ZnPlus“ durchgeführt wurde, stellt ein Katalysator-Screening von ternären und quaternären Misch-Perowskiten durch systematische Substitution des LaMnO_3 -Perowskites nach dem Schema $\text{A}_x\text{A}'_{1-x}\text{B}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_3$ dar (368 Synthesen), für den Einsatz als Elektrokatalysatoren bei der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) an der Sauerstoffverzehrkathode (SVK) in Zink-Luft-Batterien (ZLB) beim Entladevorgang. Ziel war die Entwicklung einer wirtschaftlich interessanten Alternative zum derzeit vom Projektkoordinator Bayer MaterialScience (BMS) industriell in SVKs eingesetzten Silber-Katalysator, um so einen Beitrag zur Realisierbarkeit einer industriellen Energiespeicherung durch wiederaufladbare ZLBs bei der diskontinuierlichen Stromproduktion aus erneuerbaren Energiequellen zu leisten.

Neben der strukturellen Charakterisierung der hergestellten Katalysator-Systeme mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) mit Analyse der Kristallstruktur und Kristallitgröße (Kap. 5.2.1) wurde insbesondere die in der Literatur zur Bestimmung der Katalysatoraktivität verbreitet genutzte elektrochemische Untersuchungsmethode mittels rotierender Scheibenelektrode (RDE) angewendet (Kap. 5.2.2). Zur Steigerung der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde ein optimiertes Verfahren zur Elektrodenbeschichtung ($0,17 \text{ mg/cm}^2$ Katalysatorbeladung) und Versiegelung entwickelt (Kap. 4.3.2). Mit dem Silber-Referenz-Katalysator wurde auf diese Weise eine Grenzstromdichte von $-0,95 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ gemessen und eine Austauschstromdichte von $1,5\cdot 10^{-07} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ analysiert.

Syntheseroute

Zunächst wurden die Einflüsse der verschiedenen Syntheserouten auf die Perowskit-Herstellung in Kapitel 5.3 untersucht. Hierzu wurden jeweils der LaMnO_3 sowie einfach und mehrfach substituierte Varianten durch Tropfenpyrolyse, inverse Mikroemulsion, Citrat-Route und Pechini-Verfahren synthetisiert und auf Phasenreinheit und Partikelgröße der Kristallite sowie katalytische Aktivität überprüft. Die Tropfenpyrolyse erwies sich als die am wenigsten geeignete Synthese, da bei allen Perowskit-Zusammensetzungen noch zusätzliche Oxidphasen erhalten wurden. Die übrigen Syntheserouten eigneten sich alle für die Herstellung von einfach substituierten (ternären) Perowskiten. Die Partikelgröße verringerte sich dabei von der Citrat- über die Pechini- bis zur Mikroemulsionsroute und die katalytische Aktivität verbesserte sich in der Reihenfolge Pechini-, Citrat-, Mikroemulsionssynthese. Die Austauschstromdichte der Mikroemulsion- und Citrat-Route lagen annähernd im gleichen Be-

reich von $10^{-10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und die Pechini-Route mit EDTA im Bereich von $10^{-11} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Pechini-Route mit EG zeigte nur geringe ORR-Aktivität und die Messung war daher nicht auswertbar.

Bei der Herstellung mehrfach substituierter (quaternärer) Perowskite wurden nur bei der Citrat-Route phasenreine Produkte erhalten. Zudem ist diese Methode aufgrund der vergleichsweise hohen Ausbeute ($80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ im Vergleich zu $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bei der Mikroemulsion) und weniger Arbeitsschritten besser für die avisierte Aufskalierung geeignet und wurde daher als geeignetes Verfahren für das Katalysator-Screening gewählt.

Elementsubstitution

Die Auswahl der Substitutionselemente für das Katalysatorscreening in Kapitel 5.4 wurde auf Grundlage der Ionenradien (Perowskit-Toleranzfaktor) und der in der Literatur veröffentlichten ORR-Aktivitäten getroffen. Durch unterschiedliche Kristallbildungsneigung bzw. thermodynamische Bevorzugung bestimmter Oxide kam es bei den verschiedenen Elementkombinationen, auch bei optimierten Temperaturprogrammen für die Synthese im Ofen, ab gewissen Substitutionsgraden zur Nebenphasenbildung. Bei der Einfach-Substitution konnten Strontium, Samarium, Calcium, Neodym und Gadolinium als A'-Kationen bis zu einem stöchiometrischen Verhältnis von $x = 0,4$ in den LaMnO_3 -Perowskit eingebaut werden. Die besten ORR-Aktivitäten wurden bei den Zusammensetzungen $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ mit Austauschstromdichten im Bereich von $10^{-09} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ erhalten. Bei den B'-Kationen konnte mit Cobalt, Eisen und Chrom bis zu $y = 0,5$ substituiert werden, wobei jedoch nur Austauschstromdichten um $10^{-11} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht wurden. Die A'- bzw. B'-Kationen, die bei der Einfach-Substitution erfolgreich eingebaut wurden, ergaben auch bei der Doppelsubstitution Misch-Perowskite ohne Nebenphase und die in dieser Arbeit besten ORR-Aktivitäten bei Perowskiten der Zusammensetzung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ mit einer Grenzstromdichte mit $-0,94$ bzw. $-1,00 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und einer Austauschstromdichte von $2,5\cdot 10^{-08}$ bzw. $9,8\cdot 10^{-09} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Beim Vergleich mit der Silber-Referenz weist diese zwar immer noch eine etwas höhere Austauschstromdichte von $1,5\cdot 10^{-07} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf, jedoch wird die Grenzstromdichte von $-0,95 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bereits sogar übertroffen.

Es konnten Abhängigkeiten der Verzerrung des Kristallgitters und der Verkleinerung der Kristallitgrößen mit zunehmenden Ionenradien-Abweichungen der Substitutionselemente von Lanthan bzw. Mangan sowie mit zunehmendem Substitutionsgrad identifiziert werden. Diese sind bei den besten Katalysatoren besonders stark ausgeprägt, was mit einer Begünstigung der Sauerstoffstellen-Bildung im verzerrten Gitter sowie mit einer Vergrößerung des Oberfläche/Volumen-Verhältnisses begründet werden kann. Denn die Fehlstellen nehmen eine wichtige Rolle im Katalyse-Mechanismus ein (Kap. 2.2.2) und die große Oberfläche bie-

tet mehr Kontaktstellen für die Katalyse-Reaktion. Der Sauerstoff-Mangel im Kristallgitter wird außerdem durch einen Mangel an positiver Ladung begünstigt, verursacht durch die Substitution von dreiwertigem Lanthan mit zweiwertigem Strontium bzw. Samarium, das ebenfalls in begrenztem Umfang eine zweiwertige Oxidationsstufe annehmen kann. Die guten Ergebnisse werden bei Strontium bzw. Samarium bei Werten für x von maximal 0,4 bzw. 0,2 und für y von maximal 0,5 bzw. 0,2 erreicht, da der Überschuss an negativer Ladung neben der Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen auch durch eine Umverteilung der Ladung über eine Erhöhung der Oxidationsstufe von Mn^{3+} zu Mn^{4+} kompensiert werden muss. Daher kann auch das B-Kation Mangan nur in begrenztem Umfang durch das B'-Kation Eisen oder Cobalt substituiert werden, da letztere höchstens eine Oxidationsstufe von drei erreichen können. Auch die Kombinationen von zweiwertigem Calcium mit dreiwertigem Cobalt wiesen gute Aktivitäten für die ORR auf, wobei auch dort die guten Ergebnisse erreicht wurden, wenn Lanthan und Mangan im Überschuss vorlagen.

Kohlenstoffträgermaterialien

Zur Überprüfung der Einflüsse von Trägermaterialien auf die katalytischen Eigenschaften von Perowskit in Kapitel 5.5 wurden verschiedene Kohlenstoffpartikelpulver mit dem zu diesem Zeitpunkt besten Katalysator $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ kombiniert (Kap. 4.3.3). Für die Untersuchungen wurden je zwei Produkte von zwei Herstellern verwendet. Erstere enthielten neben fein verteilten Partikeln um 10 nm zusätzlich Nanodrähte mit ähnlichem Durchmesser und Längen im Mikrometerbereich. Letztere bestanden nur aus Partikeln bis 50 nm, lieferten jedoch die besseren Ergebnisse und führten zu einer deutlichen Verbesserung der Gesamtleistung der ORR. Hohe Stromdichten im diffusionslimitierten Bereich wurden viel schneller durch nur geringere Potentialänderung erreicht und die Austauschstromdichte des Perowskit-Katalysators konnte von $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $8,6 \cdot 10^{-09}$ bzw. $8,9 \cdot 10^{-09} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ deutlich gesteigert werden.

Eine Erklärung für die hohen Steigerungen liefern synergetische Effekte in Form einer besseren Leitfähigkeit sowie einer Kooperation der unterschiedlichen ORR-Katalyse-Mechanismen des Kohlenstoffs und des Perowskits. Durch das große Oberfläche/Volumen-Verhältnis des partikulären Kohlenstoff-Trägermaterials stehen viel mehr Kontaktflächen für die Weiterleitung der Elektronen von der Elektrode zu den Katalysatorpartikeln für die Sauerstoffreduktion zur Verfügung. Zusätzlich konnte ein weiterer Effekt durch Analyse der RDE-Daten mittels Koutecky-Levich-Plot identifiziert werden, wonach bei dem Kohlenstoff-geträgerten Perowskit auf eine Mischung aus 2- und 4- Elektronen-Mechanismus geschlossen werden kann. Demnach können die durch den Kohlenstoff im 2-Elektronen-Mechanismus als Zwischenstufe gebildeten Hydrogenperoxidionen durch den Perowskit weiter zu Hydroxidionen reduziert

werden und so wird insgesamt ein stärkerer Anstieg der Stromdichte erhalten als er sich für die Summe der einzelnen Kohlenstoff- und Perowskit-ORR ergibt.

Großsynthese

Zur Bemusterung des Projektpartners BMS wurde wie in Kapitel 5.6 beschrieben ein Upscaling der Synthese mit dem zu diesem Zeitpunkt besten Perowskit-Katalysator $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ durchgeführt, um diesen dort unter praxisnahen Betriebsbedingungen in einer Gasdiffusionselektrode zu testen. Unter Optimierung der Citrat-Route-Synthese, die zuvor im 1-mmol-Ansatz genutzt wurde, konnten etwa die gleichen (Phasenreinheit, Kristallitgröße, Austauschstromdichte) bzw. sogar bessere Ergebnisse (Onset-Potential, Grenzstromdichte) im 10-mmol-Ansatz erreicht werden. Dazu wurde im Reaktionskolben geliert und im Trockenschrank anstatt im Ofen getrocknet, und das gemörserte Precursorgemisch wurde im Ofen ohne Temper-Zwischenstufe direkt kalziniert.

Bei der Citrat-Route findet über die Citronensäure zunächst bei der Gelierung bei geringen Temperaturen eine Vernetzung der Metallionen über Citratbrücken statt, wodurch die homogene Verteilung der verschiedenen Metalle fixiert wird und beim Kalzinierungsschritt in den Perowskit übertragen werden soll. Eine intensive Gelierung unter Rückfluss im Reaktionskolben war daher am besten für die Citratbrücken-Fixierung geeignet, und die Trocknung im Trockenschrank erwies sich als beste Methode zur Erhaltung dieser Fixierung beim Übergang von der flüssigen zur festen Precursormischung. Dadurch konnte auf die Trocknungs-Zwischenstufe im Ofen verzichtet und direkt kalziniert werden, wodurch die Citratbrücken-Fixierung noch besser bis zur Perowskit-Bildung im Kalzinierungsschritt erhalten blieb. Unterstützt wurde dies vermutlich durch das Mörsern des getrockneten porösen Precursorgemischs zu einem dichten Pulver, das schneller und gleichmäßiger im Ofen erhitzt wurde.

8 g $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ wurden an BMS geliefert, jedoch müssen zur Verarbeitung des Perowskit-Katalysators bei BMS neue Apparaturen angeschafft werden, so dass die Ergebnisse diesbezüglich noch ausstehen.

Bifunktionalität

Im Hinblick auf eine Perspektive, die untersuchten Perowskit-Katalysatoren auch für sekundäre Zink-Luft-Batterien einzusetzen, wurde in Kapitel 5.7 die Bifunktionalität mittels RDE-Messung und -Analyse untersucht, die auch für die bei der Aufladung ablaufende Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) eine sehr gute Untersuchungsmethode darstellt. Es wurden jeweils der beste Katalysator bei der A'-Substitution $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ und bei der A'- und B'-Substitution $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ gewählt. Die Katalysatoren zeigten auch für die OER eine katalytische Aktivität und erfüllen somit die Bifunktionalität. Beim Vergleich der ORR- und OER-Werte wiesen beide Katalysatorsysteme jedoch wesentlich höhere Austausch-

stromdichten bei der ORR auf. Der quaternäre $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ zeigte mit $8,4 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ noch eine höhere Katalysator-Aktivität als $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ mit $5,3 \cdot 10^{-14} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ und würde sich daher noch am ehesten als bifunktionaler Katalysator eignen.

Eine entsprechende RDE-OER-Vergleichsmessung mit IrO_2 , das im Rahmen dieses Projekts bei der Entwicklung der OER-Katalysatoren als Referenz diente, steht noch aus.

Verzinkung

Bei Voruntersuchungen mit Zink-Luft-Batterietestzellen wurde eine silberfarbene, metallische Abscheidung sowohl auf Kupfer- als auch auf vergoldeten Stromableitern beobachtet. Dies wurde auch von den Projektpartnern TU Clausthal und BMS bestätigt. Zur Aufklärung der Ursachen wurden Kupfer-, Silber- und Gold-Proben in einer handelsüblichen Zink-Slurry gelagert und die nach 2 Tagen erhaltene Abscheidung wurde elektronenmikroskopisch untersucht. REM mit EDAX-Elementmapping ergab bei allen Proben Zink als dominierendes Element in der Abscheidung neben Sauerstoff. Weitere Untersuchungen der Kupferprobe mittels FIB bestätigten eine oberflächliche feinkristalline Abscheidung auf dem grobkristallinen Kupfer. Mittels XPS konnte schließlich zweifelsfrei elementares Zink als Hauptbestandteil der Abscheidung identifiziert werden, bedeckt von einer dünnen Oxidschicht, die sich vermutlich erst nachträglich bei der Aufarbeitung gebildet hat.

Die vorgeschlagene Hypothese für den Mechanismus der Abscheidungsreaktion wurde anhand eines zusätzlichen Experiments bekräftigt. Danach wird die Zink-Slurry in alkalischer Lösung in geringem Umfang oxidiert und geht als Tetrahydroxozinkat-Komplex in Lösung. Als edleres Metall zieht Kupfer bei Kontakt mit dem sedimentierten Zinkpulver von diesem Elektronen ab. Kommen die gelösten Zinkionen mit der negativ geladenen Kupferoberfläche in Kontakt, kommt es dann zur Zinkabscheidung. Wird Kupfer wieder vom Zinkpulversediment getrennt, löst sich die anfangs gebildete Zinkbeschichtung, die noch in der Lösung eingetaucht ist, wieder oxidativ auf. Die Zinkabscheidung in alkalischer Lösung auf Kupfer ist insgesamt eine Transportreaktion von elementarem Zink aus der Zinkslurry über den Tetrahydroxozinkat-Komplex zur Oberfläche des Kupferplättchens, bis ein Elektronendonator-Gleichgewicht zwischen der Slurry-Masse und der Abscheidungs-Masse erreicht ist.

6.2 Ausblick

Das Katalysator-Screening durch systematische Kationen-Substitution führt zu einer stetigen Steigerung der katalytischen Performance und zeigt klar die Möglichkeit zur weiteren Verbesserung der Katalysator-Eigenschaften für die ORR durch zusätzliche Substitutionselemente und stöchiometrische Perowskit-Zusammensetzungen auf. Dabei gibt es diverse Fak-

toren und Effekte wie Syntheseroute, Syntheseparameter, Substitutionselemente, Substitutionsgrad, Elementkombinationen, Kristallitgröße, Kristallgitterverzerrung, Sauerstofffehlstellen, Ladungsumverteilungen im Kristallgitter usw., die sich wechselseitig beeinflussen und deren Zusammenspiel weiter systematisch untersucht werden muss, um optimale Kombinationen zu finden und die gewonnenen Erkenntnisse auch auf weitere katalytisch interessante Oxidphasen wie z.B. Spinelle zu übertragen.

Neben dem in dieser Arbeit als Schwerpunkt bearbeiteten Katalysator-Screening stellt das Kohlenstoff-Trägermaterial einen weiteren Ansatzpunkt dar, um die Katalysator-Performance deutlich zu verstärken. Daher sollte auch ein systematisches Screening von verschiedenen Trägermaterialien wie modifizierte Graphene oder dotierte Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) durchgeführt werden.

Das erfolgreich durchgeführte Upscaling sollte noch weiter aufskaliert werden, damit in Zukunft eine semi-kontinuierliche Prozessführung für eine Herstellung in den für einen Katalysator erforderlichen Mengen mit der gewünschten Qualität möglich wird.

Die hergestellten vielversprechenden ORR-Katalysatorsysteme für die Entladung an der SVK zeigen auch Aktivität für die OER bei der Aufladung. Da beide Reaktionen nicht gleichstark katalysiert werden, müssen zukünftig noch weitere Optimierungen durchgeführt werden, um eine Zusammensetzung zu finden, bei der die ORR und OER gleichwertig katalysiert werden. Eine weitere Möglichkeit wäre eine getrennte Weiterentwicklung eines ORR- und eines OER-Katalysators, die dann zusammen in einer sekundären Zink-Luft-Batterie mit 3-Elektroden-System kombiniert werden, wodurch dann auch die Probleme der Dendritenbildung am Separator beim 2-Elektroden-System reduziert werden können.

7. Literaturverzeichnis

- [1] C. Liu, F. Li, L. P. Ma, H. M. Cheng, *Advanced Materials* **2010**, 22, E28.
- [2] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascon, *Advances in Catalysis* **1989**, 36, 237.
- [3] L. G. Tejuca, *Journal of the Less-Common Metals* **1989**, 146, 251.
- [4] L. G. Tejuca, *Journal of the Less-Common Metals* **1989**, 146, 261.
- [5] N. Labhasetwar, G. Saravanan, S. K. Megarajan, N. Manwar, R. Khobragade, P. Doggali, F. Grasset, *Science and Technology of Advanced Materials* **2015**, 16.
- [6] J. I. Jung, M. Risch, S. Park, M. G. Kim, G. Nam, H. Y. Jeong, Y. Shao-Horn, J. Cho, *Energy & Environmental Science* **2016**, 9, 176.
- [7] J. Linden, T. B. Reddy, *Handbooks of Batteries*, McGraw-Hill, New York, **2001**.
- [8] J. Cho, S. Jeong, Y. Kim, *Progress in Energy and Combustion Science* **2015**, 48, 84.
- [9] J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, 414, 359.
- [10] M. Winter, R. J. Brodd, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4245.
- [11] M. S. Whittingham, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4271.
- [12] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nature Materials* **2005**, 4, 366.
- [13] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, 2930.
- [14] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy & Environmental Science* **2011**, 4, 3243.
- [15] J. Chen, F. Y. Cheng, *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42, 713.
- [16] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 587.
- [17] P. C. Pei, K. L. Wang, Z. Ma, *Applied Energy* **2014**, 128, 315.
- [18] L. Maiche, *French Patent* **1878**, 127069.
- [19] G. Toussaint, P. Stevens, L. Akrou, R. Rouget, F. Fourgeot, *ECS Trans.* **2010**, 28, 25.
- [20] M. Pehnt, H. Helms, U. Lambrecht, D. Dallinger, M. Wietschel, H. Heinrichs, R. Kohrs, J. Link, S. Trommer, T. Pollok, P. Behrens, **2011**, 35, 221.
- [21] J. H. Williams, A. DeBenedictis, R. Ghanadan, A. Mahone, J. Moore, W. R. Morrow, S. Price, M. S. Torn, *Science* **2012**, 335, 53.
- [22] C. X. Zu, H. Li, *Energy & Environmental Science* **2011**, 4, 2614.
- [23] M. A. Rahman, X. J. Wang, C. E. Wen, *Journal of the Electrochemical Society* **2013**, 160, A1759.
- [24] S. Suren, S. Kheawhom, *Journal of the Electrochemical Society* **2016**, 163, A846.
- [25] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, 451, 652.

- [26] M. Catenacci, E. Verdolini, V. Bosetti, G. Fiorese, *Energy Policy* **2013**, 61, 403.
- [27] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/mcs-2016-zinc.pdf>, **April 2017**.
- [28] K. Harting, U. Kunz, T. Turek, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2012**, 226, 151.
- [29] J. S. Lee, S. T. Kim, R. Cao, N. S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, J. Cho, *Advanced Energy Materials* **2011**, 1, 34.
- [30] F. Y. Cheng, J. Chen, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 2172.
- [31] R. Cao, J. S. Lee, M. L. Liu, J. Cho, *Advanced Energy Materials* **2012**, 2, 816.
- [32] H. Kim, G. Jeong, Y. U. Kim, J. H. Kim, C. M. Park, H. J. Sohn, *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 9011.
- [33] Z. L. Wang, D. Xu, J. J. Xu, X. B. Zhang, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 7746.
- [34] C. Chakkaravarthy, A. K. A. Waheed, H. V. K. Udupa, *Journal of Power Sources* **1981**, 6, 203.
- [35] J. Goldstein, I. Brown, B. Koretz, *Journal of Power Sources* **1999**, 80, 171.
- [36] E. Deiss, F. Holzer, O. Haas, *Electrochimica Acta* **2002**, 47, 3995.
- [37] K. Harting, U. Kunz, T. Turek, *Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2012**, 226, 151.
- [38] K. Kim, Y. H. Cho, S. W. Eom, H. S. Kim, J. H. Yeum, *Materials Research Bulletin* **2010**, 45, 262.
- [39] C. W. Lee, K. Sathiyarayanan, S. W. Eom, M. S. Yun, *Journal of Power Sources* **2006**, 160, 1436.
- [40] C. Zhang, J. M. Wang, L. Zhang, J. Q. Zhang, C. N. Cao, *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, 31, 1049.
- [41] Y. D. Cho, G. T. K. Fey, *Journal of Power Sources* **2008**, 184, 610.
- [42] Y. Ein-Eli, M. Auinat, D. Starosvetsky, *Journal of Power Sources* **2003**, 114, 330.
- [43] P. Arora, Z. M. Zhang, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4419.
- [44] L. C. Hsu, D. W. Sheibley, *Journal of the Electrochemical Society* **1982**, 129, 251.
- [45] D. W. Sheibley, M. A. Manzo, O. D. Gonzalezsababria, *Journal of the Electrochemical Society* **1983**, 130, 255.
- [46] A. Lewandowski, K. Skorupska, J. Malinska, *Solid State Ionics* **2000**, 133, 265.
- [47] C. C. Yang, S. J. Lin, *Journal of Power Sources* **2002**, 112, 497.
- [48] E. L. Dewi, K. Oyaizu, H. Nishide, E. Tsuchida, *Journal of Power Sources* **2003**, 115, 149.
- [49] Y. Kiros, *Journal of Power Sources* **1996**, 62, 117.

- [50] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, *Journal of Membrane Science* **2011**, 377, 1.
- [51] K. N. Grew, W. K. S. Chiu, *Journal of the Electrochemical Society* **2010**, 157, B327.
- [52] G. M. Wu, S. J. Lin, J. H. You, C. C. Yang, *Materials Chemistry and Physics* **2008**, 112, 798.
- [53] P. K. Shen, C.-Y. Wang, S. P. Jiang, X. Sun, J. Zhang, *Electrochemical Energy: Advanced Materials and Technologies*, CRC Press, Boca Raton, **2016**.
- [54] Y. G. Li, H. J. Dai, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 5257.
- [55] P. Sapkota, H. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2009**, 15, 445.
- [56] J. F. Drillet, F. Holzer, T. Kallis, S. Muller, V. M. Schmidt, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3, 368.
- [57] X. Y. Liu, X. Z. Xu, *Applied Mathematics and Mechanics-English Edition* **2013**, 34, 571.
- [58] P. Sapkota, H. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2010**, 16, 39.
- [59] L. Jorissen, *Journal of Power Sources* **2006**, 155, 23.
- [60] Z. Q. Fang, M. Hu, W. X. Liu, Y. R. Chen, Z. Y. Li, G. Y. Liu, *Electrochimica Acta* **2006**, 51, 5654.
- [61] F. Y. Xie, Z. Q. Tian, H. Meng, P. K. Shen, *Journal of Power Sources* **2005**, 141, 211.
- [62] C. C. Yang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2004**, 29, 135.
- [63] N. Furuya, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2003**, 8, 48.
- [64] S. W. Eom, C. W. Lee, M. S. Yun, Y. K. Sun, *Electrochimica Acta* **2006**, 52, 1592.
- [65] W. H. Zhu, B. A. Poole, D. R. Cahela, B. J. Tatarchuk, *Journal of Applied Electrochemistry* **2003**, 33, 29.
- [66] S. Muller, K. Striebel, O. Haas, *Electrochimica Acta* **1994**, 39, 1661.
- [67] C. Fierro, R. E. Carbonio, D. Scherson, E. B. Yeager, *Electrochimica Acta* **1988**, 33, 941.
- [68] P. N. Ross, M. Sattler, *Journal of the Electrochemical Society* **1988**, 135, 1464.
- [69] J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Springer-Verlag, London, **2008**.
- [70] A. A. Gewirth, M. S. Thorum, *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 3557.
- [71] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *ChemPhysChem* **2000**, 1, 162.
- [72] C. A. C. Sequeira, D. M. F. Santos, W. Baptista, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17, 910.
- [73] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*, 2 ed., Springer, Berlin, **2013**.

- [74] V. M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [75] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, **1992**.
- [76] C. F. Zinola, *Electrocatalysis: Computational, Experimental, and Industrial Aspects, Vol. 149*, CRC Press **2010**.
- [77] E. Yeager, M. Razaq, D. Gervasio, A. Razaq, D. Tryk, *Electrochemical Society* **1992**, 92, 440.
- [78] J. K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 17886.
- [79] J. Greeley, J. K. Norskov, M. Mavrikakis, *Annual Review of Physical Chemistry* **2002**, 53, 319.
- [80] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. F. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **2007**, 315, 493.
- [81] K. Lee, M. Kim, H. Kim, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 3791.
- [82] J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J. K. Norskov, *Nature Chemistry* **2009**, 1, 552.
- [83] J. L. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 17, 2170.
- [84] T. H. Yu, Y. Sha, B. V. Merinov, W. A. Goddard, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 11527.
- [85] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Applied Catalysis B-Environmental* **2005**, 56, 9.
- [86] Y. G. Ma, P. B. Balbuena, *Chemical Physics Letters* **2007**, 440, 130.
- [87] M. Hamdani, R. N. Singh, P. Chartier, *International Journal of Electrochemical Science* **2010**, 5, 556.
- [88] V. Nikolova, P. Iliev, K. Petrov, T. Vitanov, E. Zhecheva, R. Stoyanova, I. Valov, D. Stoychev, *Journal of Power Sources* **2008**, 185, 727.
- [89] B. Wang, *Journal of Power Sources* **2005**, 152, 1.
- [90] Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry, Y. Shao-Horn, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, 3, 399.
- [91] D. J. Chen, C. Chen, Z. M. Baiyee, Z. P. Shao, F. Ciucci, *Chemical Reviews* **2015**, 115, 9869.
- [92] M. J. Koponen, M. Suvanto, K. Kallinen, T. J. J. Kinnunen, M. Harkonen, T. A. Pakkanen, *Solid State Sciences* **2006**, 8, 450.
- [93] M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Chemical Reviews* **2001**, 101, 1981.
- [94] D. Kiessling, R. Schneider, P. Kraak, M. Haftendorn, G. Wendt, *Applied Catalysis B-Environmental* **1998**, 19, 143.
- [95] M. O'Connell, A. K. Norman, C. F. Huttermann, M. A. Morris, *Catalysis Today* **1999**, 47, 123.

- [96] K. Stephan, M. Hackenberger, D. Kiessling, G. Wendt, *Chemical Engineering & Technology* **2004**, 27, 687.
- [97] J. Sunarso, A. A. J. Torriero, W. Zhou, P. C. Howlett, M. Forsyth, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 5827.
- [98] A. Pena, J. Gutierrez, L. M. Rodriguez-Martinez, J. M. Barandiaran, T. Hernandez, T. Rojo, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2003**, 254, 586.
- [99] S. Nakamura, M. Tanaka, H. Kato, Y. Tokura, *Journal of the Physical Society of Japan* **2003**, 72, 424.
- [100] N. K. Labhsetwar, A. Watanabe, T. Mitsuhashi, *Applied Catalysis B-Environmental* **2003**, 40, 21.
- [101] J. M. D. Tascon, S. Mendioroz, L. G. Tejuca, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Wiesbaden* **1981**, 124, 109.
- [102] S. Trasatti, *Electrodes of Conductive Metallic oxides part A, B*, Elsevier Scientific Publishing Co., **1981**.
- [103] H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, M. Kimura, K. Dohmae, *Topics in Catalysis* **2001**, 16, 63.
- [104] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature* **2002**, 418, 164.
- [105] R. Manoharan, A. K. Shukla, *Electrochimica Acta* **1985**, 30, 205.
- [106] A. Weidenkaff, *Advanced Engineering Materials* **2004**, 6, 709.
- [107] R. J. H. Voorhoeve, D. W. Johnson, J. P. Remeika, P. K. Gallagher, *Science* **1977**, 195, 827.
- [108] L. Wachowski, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Leipzig* **1988**, 269, 743.
- [109] L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry: An introduction*, 2 ed., Chapman & Hall, London., **1995**.
- [110] V. G. Milt, R. Spretz, M. A. Ulla, E. A. Lombardo, J. L. G. Fierro, *Catalysis Letters* **1996**, 42, 57.
- [111] F. Pinna, *Catalysis Today* **1998**, 41, 129.
- [112] A. E. Giannakas, A. K. Ladavos, P. J. Pomonis, *Applied Catalysis B-Environmental* **2004**, 49, 147.
- [113] H. Knözinger, J. Weitkamp, *Preparation of Solid Catalysts*, WILEY-VCH, Weinheim., **1999**.
- [114] L. Predoana, B. Malic, M. Kosec, M. Carata, M. Caldararu, M. Zaharescu, *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, 27, 4407.
- [115] V. R. Caffarena, T. Ogasawara, J. L. Capitaneo, M. S. Pinho, *Vol. 13*, scielo, **2008**, pp. 374.
- [116] A. M. Huizar-Felix, T. Hernandez, S. de la Parra, J. Ibarra, B. Kharisov, *Powder Technology* **2012**, 229, 290.
- [117] R. M. A. Roque-Malherbe, *The Physical Chemistry of Materials: Energy and Environmental Applications*, CRC Press, Boca Raton, **2010**.

-
- [118] W. Xing, G. Yin, J. Zhang, *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier, Amsterdam, **2014**.
- [119] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4 ed., Wiley-VCH, Weinheim.
- [120] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2 ed., John Wiley, New York, **2001**.
- [121] S. Li, L. Zhang, H. S. Liu, M. Pan, L. Zan, J. J. Zhang, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 4403.
- [122] L. Zhang, K. Lee, C. W. B. Bezerra, J. L. Zhang, J. J. Zhang, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 6631.
- [123] X. X. Li, W. Qu, J. J. Zhang, H. J. Wang, *Journal of the Electrochemical Society* **2011**, *158*, A597.
- [124] S. M. Zhu, Z. Chen, B. Li, D. Higgins, H. J. Wang, H. Li, Z. W. Chen, *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 5080.
- [125] X. X. Li, A. L. Zhu, W. Qu, H. J. Wang, R. Hui, L. Zhang, J. J. Zhang, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 5891.
- [126] D. T. Sawyer, E. T. Seo, *Inorganic Chemistry* **1977**, *16*, 499.
- [127] J. Sunarso, A. A. J. Torriero, W. Zhou, P. C. Howlett, M. Forsyth, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 26108.
- [128] A. Weidenkaff, S. G. Ebbinghaus, T. Lippert, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 1797.
- [129] E. Krupicka, A. Reller, A. Weidenkaff, *Crystal Engineering* **2002**, *5*, 195.
- [130] T. O. M. Kakihana, M. Arima, O. Uchiyama, M. Yashima, M. Yoshimura, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 451.
- [131] H. Gu, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, *Journal of Power Sources* **2007**, *172*, 704.
- [132] F. Arena, *Dissertation: Cross-linked sPEEK and its application for high temperature PEMFCs*, Universität des Saarlandes, **2014**.
- [133] J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, *32*, 1.
- [134] F. Müller, C. Zeitz, H. Mantz, K. H. Ehses, F. Soldera, J. Schmauch, M. Hannig, S. Huefner, K. Jacobs, *Langmuir* **2010**, *26*, 18750.
- [135] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* **1918**, *2*, 98.
- [136] C. E. Krill, R. Birringer, *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties* **1998**, *77*, 621.
- [137] P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, A. Delin, O. Eriksson, *Physical Review B* **2002**, *65*.
- [138] J. B. A. Elemans, B. Vanlaar, Vanderve.Kr, B. O. Loopstra, *Journal of Solid State Chemistry* **1971**, *3*, 238.
- [139] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *495*, 134.
- [140] E. Higuchi, H. Uchida, M. Watanabe, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *583*, 69.
-

- [141] J. L. Qiao, L. Xu, L. Ding, P. H. Shi, L. Zhang, R. Baker, J. J. Zhang, *International Journal of Electrochemical Science* **2013**, 8, 1189.
- [142] J. L. Qiao, R. Lin, B. Li, J. X. Ma, J. S. Liu, *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 8490.
- [143] K. E. Gubbins, R. D. Walker, *Journal of the Electrochemical Society* **1965**, 112, 469.
- [144] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, **2009-2010**.
- [145] P. Gordes, N. Christiansen, E. J. Jensen, J. Villadsen, *Journal of Materials Science* **1995**, 30, 1053.
- [146] S. Zühlke, *Dissertation: Herstellung und Charakterisierung perowskitischer Katalysatoren zur Nachverbrennung organischer Komponenten*, Universität Karlsruhe, **1999**.
- [147] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8 ed., Springer, **1974**.
- [148] R. Abazari, S. Sanati, *Superlattices and Microstructures* **2013**, 64, 148.
- [149] I. Capek, *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, 110, 49.
- [150] M. Boutonnet, S. Logdberg, E. E. Svensson, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2008**, 13, 270.
- [151] H. F. Eicke, P. E. Zinsli, *Journal of Colloid and Interface Science* **1978**, 65, 131.
- [152] C. Beck, W. Hartl, R. Hempelmann, *Journal of Materials Research* **1998**, 13, 3174.
- [153] S.-W. Eom, S.-Y. Ahn, I.-J. Kim, Y.-K. Sun, H.-S. Kim, *Journal of Electroceramics* **2009**, 23, 382.
- [154] J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Nature Chemistry* **2011**, 3, 546.
- [155] N. Raengthon, C. Mccue, D. P. Cann, *Journal of Advanced Dielectrics* **2016**, 6.
- [156] U. Mueller, *Anorganische Strukturchemie* 6ed., Vieweg+Teubner Verlag, **2008**.
- [157] B. Bialobok, J. Trawczynski, W. Mista, M. Zawadzki, *Applied Catalysis B-Environmental* **2007**, 72, 395.
- [158] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Applied Catalysis a-General* **2003**, 245, 231.
- [159] J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, *Applied Catalysis a-General* **2002**, 231, 65.
- [160] P. Kumar, C. Panda, M. Kar, *Smart Materials and Structures* **2015**, 24.
- [161] S. V. Trukhanov, L. S. Lobanovski, M. V. Bushinsky, V. A. Khomchenko, N. V. Pushkarev, I. O. Troyanchuk, A. Maignan, D. Flahaut, H. Szymczak, R. Szymczak, *European Physical Journal B* **2004**, 42, 51.
- [162] D. Gryaznov, M. W. Finnis, R. A. Evarestov, J. Maier, *Solid State Ionics* **2014**, 254, 11.

- [163] A. Mineshige, M. Kobune, S. Fujii, Z. Ogumi, M. Inaba, T. Yao, K. Kikuchi, *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *142*, 374.
- [164] D. Ferri, L. Forni, *Applied Catalysis B-Environmental* **1998**, *16*, 119.
- [165] G. C. de Arauj, S. M. de Lima, J. M. Assaf, M. A. Pena, J. L. Fierro, M. D. C. Rangel, *Catalysis Today* **2008**, *133*, 129.
- [166] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, **2007**.
- [167] A. Kowalczyk, J. Baszynski, A. Szajek, A. Slebarski, T. Tolinski, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2001**, *13*, 5519.
- [168] J. R. Petrie, V. R. Cooper, J. W. Freeland, T. L. Meyer, Z. Y. Zhang, D. A. Lutterman, H. N. Lee, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 2488.
- [169] J. S. Lee, G. S. Park, H. I. Lee, S. T. Kim, R. G. Cao, M. L. Liu, J. Cho, *Nano Letters* **2011**, *11*, 5362.
- [170] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *253*, 337.
- [171] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, *Applied Catalysis A:General* **1998**, *173*, 259.
- [172] E. Fabbri, M. Nachtegaal, X. Cheng, T. J. Schmidt, *Advanced Energy Materials* **2015**, *5*.
- [173] M. T. Reetz, H. Schulenburg, M. Lopez, B. Spliethoff, B. Tesche, *Chimia* **2004**, *58*, 896.
- [174] M. Carmo, A. R. Dos Santos, J. G. R. Poco, M. Linardi, *Journal of Power Sources* **2007**, *173*, 860.
- [175] T. R. Ralph, M. P. Hogarth, *Platinum Metals Review* **2002**, *46*, 3.
- [176] R. J. Taylor, A. A. Humffray, *J. Electroanal Chem.* **1975**, *64*, 63.
- [177] J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, Y. Shao-Horn, *Journal of the Electrochemical Society* **2010**, *157*, B1263.
- [178] B. Winther-Jensen, O. Winther-Jensen, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Science* **2008**, *321*, 671.
- [179] J. T. Zhang, Z. H. Zhao, Z. H. Xia, L. M. Dai, *Nature Nanotechnology* **2015**, *10*, 444.
- [180] J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Science* **2011**, *334*, 1383.
- [181] Y. H. Cheng, Y. Y. Tian, X. Z. Fan, J. G. Liu, C. W. Yan, *Electrochimica Acta* **2014**, *143*, 291.
- [182] R. L. Doyle, M. E. G. Lyons, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 5224.
- [183] G. Deroubaix, P. Marcus, *Surface and Interface Analysis* **1992**, *18*, 39.

8. Anhang

8.1 Chemikalienliste

Tabelle 8-1: Liste der verwendeten Chemikalien (ZChL der Uds: Zentrales Chemikalienlager der Universität des Saarlandes).

Name	Hersteller
Ammoniaklösung 25%	ZChL der UdS
Ammoniaklösung 28%	VWR Prolabo
Barium(II)nitrat	ZChL der UdS
Bismuth(III)nitrat-Pentahydrat	Sigma-Aldrich
Black Pearls® 2000	Cabot
Calcium(II)nitrat-Tetrahydrat	Appli Chem
Calcium(II)chlorid	Merck
Cer(III)nitrat-Hexahydrat	Alfa Aesar
Citronensäure-Monohydrat	Fagron
Chrom(III)nitrat-Nonahydrat	Acros Organics
CM 55 10 nm	Kyushu
Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat	Sigma-Aldrich
Docusatnatrium	Sigma-Aldrich
Eisen(III)chlorid-Hexahydrat	Sigma-Aldrich
Eisen(III)nitrat-Nonahydrat	Appli Chem
Ethanol	ZChL der UdS
Ethylendiamintetraessigsäure	Sigma-Aldrich
Ethylenglykol	ZChL der UdS
Gadolinium(III)nitrat-Hexahydrat	Sigma-Aldrich
Glaskohlenstoffelektrode Sigradur®	HTW GmbH
Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB)	Sigma-Aldrich
Isooktan	Sigma-Aldrich
Iso-Propanol	VWR Prolabo

Anhang

Name	Hersteller
Kaliumhydroxid 85%	Grüssing
Kaliumnitrat	ZChL der UdS
Kaliumpermanganat	VWR Prolabo
Lanthan(III)chlorid	Acros Organics
Lanthan(III)chlorid-Heptahydrat	Sigma-Aldrich
Lanthan(III)nitrat-Hexahydrat	Alfa Aesar
Mangan(II)chlorid	Acros Organics
Mangan(II)nitrat-Tetrahydrat	Acros Organics
Nafion® 5% perfluoriniertes Ionenaustauscher Harz-Lösung in 1:1 i-Propanol zu n-Propanol	Sigma-Aldrich
Natriumcarbonat	ZChL der UdS
Natriumhydroxid	Roth
Neodym(III)nitrat-Hexahydrat	Sigma-Aldrich
NFM 415 40 nm	Kyushu
n-Butanol	Sigma-Aldrich
n-Oktan	Sigma-Aldrich
n-Propanol	ZChL der UdS
Ruthenium(III)chlorid-Tetrahydrat	Abcr
Salpetersäure 69 %	VWR Prolabo
Salzsäure 37 %	ZChL der UdS
Samarium(III)nitrat-Hexahydrat	Sigma-Aldrich
Silber(I)oxid	Saxonia
Strontium(II)chlorid	Merck
Strontium(II)nitrat	Merck
Tetrahydrofuran wasserfrei	Carlo Erba Reagents
Vulcan® XC72	Cabot Corporation
Zink-Pulver (100 Mesh)	Alfa Aesar
Zink-Slurry (D50: 40 µm)	Grillo-Werke

8.2 Veröffentlichungen

- V. Vijayaratnam, B. Schley, R. Hempelmann, “*Von Energiespeicher bis Leichtbau – Neues aus der Elektrochemie Teil 2: Zink-Luft-Batterie*“, Kurzvortrag, 1. Laborgespräch Elektrochemie, Saarbrücken, 2013.
- V. Vijayaratnam, B. Schley, H. Natter, R. Hempelmann, “*Zinc-Air Batteries: Development and characterization of ORR catalysts*“, Poster, 1. Doktorandentag der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III, Saarbrücken, 2013.
- Prof. R. Hempelmann, J. Baumgarten, A. B. Britz, V. Vijayaratnam, B. Schley, “*Batterien als Speicher für regenerative Energien*“, Magazin Forschung, Universität des Saarlandes, 2014, Ausgabe 1, S. 4-11.
- V. Vijayaratnam, H. Natter, R. Hempelmann, “*Perowskitische Kathodenkatalysatoren für Metall-Luft-Batterien*“, Poster, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Chemie verbindet, Dresden, 2015.
- V. Vijayaratnam, M. Wotocek, M. Schmitt, R. Hempelmann, “*Oberflächenmodifizierung von ZnO-Nanopartikeln mit Carbonsäuren zur Anwendung als Photoinitiator für die radikalische Polymerisation*“, Poster, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Chemie verbindet, Dresden, 2015.
- V. Vijayaratnam, H. Natter, S. Grandthyll, J. U. Neurohr, K. Jacobs, F. Müller, R. Hempelmann, “*Unwanted electroless zinc plating on current collectors in zinc air batteries*“, arXiv:1706.05929 [cond-mat.mtrl-sci], Einreichung bei Journal of Solid State Electrochemistry, 2017.

Danksagung

Zuletzt möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mir während der Doktorarbeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann für die interessante Themenstellung, die Betreuung und fachliche Diskussionsbereitschaft sowie die wertvollen Anregungen während der Arbeit.

Herrn PD Dr. Harald Natter für die Unterstützung und die Diskussionen während der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn PD Dr. Ralf Kautenburger für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dem BMWi für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes.

Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick für die Bereitstellung des XRD-Analyse-Programms und Herrn Dr. Robert Haberkorn und Frau M. Sc. Jessica Bauer für die Hilfestellung zur Bedienung des Programmes und der damit verbundenen Zeitinvestition.

Herrn PD Dr. Frank Müller für die Durchführung und Auswertung der XPS-Analysen.

Frau Dipl. Ing. Sylvia Kuhn für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen.

Herrn Dipl. Ing. Rudolf Richter für die technische Unterstützung bei der RDE-Anlage.

Herrn Joachim Willhelm und Herrn Reiner Wintringer für die Versorgung mit im Labor benötigten Geräten und Chemikalien.

Herrn Dieter Münch für die Herstellung der Gegen-Elektroden für die RDE-Anlage.

Dem gesamten Werkstattteam für die Anfertigung von Testzellen und Probenhaltern.

Herrn B. Sc. Daniel Göhl für die experimentelle Unterstützung im Rahmen seiner Bachelorarbeit.

Herrn Dr. Francesco Arena für die kompetente Hilfe bei elektrochemischen Analysemethoden und wissenschaftlichen Fragen.

Herrn M. Sc. Dan Durneata für die fachlichen Diskussionen und Hilfestellungen bei Computerproblemen.

Herrn Dipl. Chem. Matthias Wotocek besonders für die unermüdliche und tatkräftige Unterstützung, die vielen intensiven Diskussionen und die vielen guten Ratschläge.

Herrn Dipl. Chem. Florian Heib für die sehr angenehme Zeit im Büro und vor allem für die vielen unterhaltsamen Gespräche.

Und allen Mitgliedern des Arbeitskreises für das hervorragende Arbeitsklima.

Auch bei meinen besten Freunden Afua Serwah und Matthias Wotocek möchte mich herzlich für die lange Freundschaft und die aufmunternden Gespräche bedanken. Und besonders Matthias für die jahrelange Unterstützung und für das Korrekturlesen.

Zuletzt gilt mein besonderer Dank meinen Eltern und meinen Geschwistern. Vor allem bedanke ich mich herzlich bei meiner Mutter Santhanaluxme für die Entlastung und Unterstützung und meiner Schwester Vithuba, die mir stets zur Seite stand, während des Studiums und der Promotion. Denn ohne diese beiden Menschen wäre diese Promotion niemals möglich gewesen.