

**Synthese und Charakterisierung von
Elektrokatalysatoren für die Zink-Luft-Batterie
sowie die Modifikation von Elektrodenoberflächen**

Dissertation

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

von

Diplom-Chemiker

Bernd Schley

Saarbrücken

2019

Tag des Kolloquiums: 26.09.19

Dekan: Prof. Dr. Guido Kickelbick

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Hempelmann
PD Dr. Ralf Kautenburger

Vorsitz: Prof. Dr. Gerhard Wenz

Akademischer Mitarbeiter: Dr. Bernd Morgenstern

Kurzzusammenfassung

Die Zink-Luft-Batterie stellt auf Grund ihres verminderten Risikos einen guten Energiespeicher für den Ausbau der regenerativen Energien dar. Da sie allerdings in der Gesamtleistung hinter Lithiumbatterien zurückbleibt, ist es notwendig, sie so kostengünstig wie möglich zu gestalten, beispielsweise durch geeignete Funktionsmaterialien wie Elektrokatalysatoren. Bisherige Untersuchungen zu solchen Materialien wurden allerdings meist nicht unter Realbedingungen, also bei hohem pH-Wert, hohen Stromdichten und über einen längeren Zeitraum durchgeführt.

In dieser Arbeit wurde daher erfolgreich ein entsprechendes Messsystem modifiziert, sowie eine Zelle für Langzeituntersuchungen entwickelt, um besagte fehlende Informationen zu liefern. Es wurde eine Vielzahl an Katalysatoren per Sol-Gel-Prozess hergestellt und mittels XRD, SEM, sowie elektrochemisch charakterisiert. Dabei stellten sich das Mischoxid aus Ruthenium und Mangan sowie die entsprechende Kombination aus Kobalt und Eisen im Verhältnis 2:1 als die günstigsten Varianten mit der besten Performance und Stabilität heraus. Zusätzlich wurde die Referenz Iridiumoxid hochskaliert und erfolgreich in einem Realsystem getestet.

Zudem konnte gezeigt werden, dass die Rissbreitenverteilung von Elektrodenbeschichtungen durch die Reaktionsführung gezielt beeinflusst werden kann und dass der Anteil an aufgebrochener Oberfläche sowie die durchschnittliche Rissbreite Einfluss auf die katalytische Aktivität gasentwickelnder Elektroden haben.

Abstract

The zinc-air-battery is a good energy storage device for the expansion of the renewable energies due to its low risk. Since its overall capacity falls short of the Lithium types, the battery has to be designed as cost efficient as possible, for example by using suitable functional materials like electrocatalysts. Prior investigations on such materials have in most cases not been conducted under realistic conditions like high pH values and/or high current densities and, most importantly, over a longer period of time. Therefore, an appropriate system has been successfully modified in the present work and a cell for long term tests has been developed, to deliver said missing pieces of information. A multitude of catalysts was created via the sol-gel process and characterised by the means of x-ray diffraction, electron microscopy and electrochemical methods. As a result, the mixed oxide consisting of ruthenium and manganese as well as a respective combination of cobalt and iron in a 2:1 ratio proved to be the most favourable options when it comes to performance, stability and costs. Additionally, the benchmark iridium oxide had been scaled up and successfully tested in a real system.

Furthermore, it was shown that the crack width distribution of electrode coatings can be influenced by reaction control and that the ratio of cracks in the surface, as well as the average crack size have a detectable influence on the catalytic activity of gas evolving electrodes.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 4 |
| 2. Theorie..... | 6 |
| 2.1 Energiewende und Netzausbau | 6 |
| 2.2 Batterien..... | 8 |
| 2.2.1 Definition und Grundtypen..... | 8 |
| 2.2.2 Die Zink-Luft-Batterie | 10 |
| 2.3 Gasentwickelnde Elektroden und Elektrokatalyse..... | 14 |
| 2.4 Der Sol-Gel-Prozess | 17 |
| 2.5 Charakterisierungsmethoden | 18 |
| 2.5.1 Stromdichte-Spannungs-Charakteristik..... | 18 |
| 2.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)..... | 20 |
| 2.5.3 Röntgendiffraktometrie | 23 |
| 2.5.4 Elektronenmikroskopie | 25 |
| 3. Sauerstoffentwickelnde Elektroden..... | 27 |
| 3.1 Projekthintergrund..... | 27 |
| 3.2 Konstruktion und Modifikation von Messaufbauten | 29 |
| 3.2.1 Generelles Mess-Setup..... | 29 |
| 3.2.2 Modifikation einer 8-fach Durchflusszelle | 32 |
| 3.2.3 Konstruktion einer 2fach Messzelle zur Langzeitbetrachtung | 38 |
| 3.2.4 Diskussion..... | 42 |
| 3.3 Generelle Vorgaben zur Synthese | 43 |
| 3.4 Iridiumoxid Benchmark..... | 44 |
| 3.4.1 Sol-Gel-Synthese | 44 |
| 3.4.2 Elektrochemische Synthesen | 45 |
| 3.4.3 Charakterisierung..... | 47 |
| 3.4.3.1 Röntgendiffraktometrie | 47 |
| 3.4.3.2 Raster-Elektronenmikroskopie..... | 48 |
| 3.4.3.3 Elektrochemische Charakterisierung | 49 |
| 3.4.3.4 Langzeitbetrachtung | 55 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 3.5 | Binäre Oxide..... | 57 |
| 3.5.1 | Synthesen | 58 |
| 3.5.2 | Charakterisierung..... | 59 |
| 3.5.2.1 | Röntgendiffraktometrie | 59 |
| 3.5.2.2 | Elektronenmikroskopie | 62 |
| 3.5.2.3 | Elektrochemische Charakterisierung | 65 |
| 3.6 | Oxidgemische und Mischoxide..... | 67 |
| 3.6.1 | Synthesen | 67 |
| 3.6.2 | Charakterisierung..... | 69 |
| 3.6.2.1 | Röntgendiffraktometrie | 69 |
| 3.6.2.2 | Rasterelektronenmikroskopie | 76 |
| 3.6.2.3 | Elektrochemische Charakterisierung | 80 |
| 3.7 | Alternative Syntheseschemata | 88 |
| 3.7.1 | Schichtvariationen..... | 88 |
| 3.7.2 | Alternierende Schichten | 90 |
| 3.7.3 | Synthesen aus Ethylenglykol | 93 |
| 3.7.4 | Eingebettete Partikel | 96 |
| 3.8 | Langzeitbetrachtungen..... | 103 |
| 3.9 | Wirtschaftlichkeit | 107 |
| 3.10 | Upscaling | 109 |
| 3.11 | Bifunktionalität..... | 117 |
| 3.12 | Zusammenfassung und Ausblick..... | 125 |
| 4. | Modifikation von Elektrodenoberflächen | 128 |
| 4.1 | Synthese | 129 |
| 4.2 | Charakterisierung..... | 131 |
| 4.2.1 | Röntgendiffraktometrie..... | 131 |
| 4.2.2 | Oberflächencharakterisierung | 132 |
| 4.2.2.1 | Rissbreitenverteilung | 132 |
| 4.2.2.2 | Oberflächenanteile | 137 |
| 4.2.3 | Katalytische Aktivität | 139 |
| 4.3 | Zusammenfassung..... | 142 |

| | |
|---|------------|
| 5. Literatur | 143 |
| 6. Anhang | 148 |
| 6.1 Liste der verwendeten Chemikalien, Geräte und Programme | 148 |
| 6.2 Konstruktionszeichnungen der 2fach Messzelle..... | 151 |
| 7. Danksagung | 154 |
| 8. Eidesstattliche Erklärung | 156 |

1. Einleitung

Der Klimawandel und die damit verbundene Erderwärmung schreiten immer weiter voran, wodurch Ökosysteme aus dem Gleichgewicht geraten sowie Wüstenbildung und Naturkatastrophen zunehmen. Die von der Regierung der Bundesrepublik Deutschland beschlossene Energiewende mit dem Ausbau der erneuerbaren Energien ist ein Schritt in die richtige Richtung, um den durch Menschen verursachten Anteil der Erderwärmung zu reduzieren. Allerdings sind Wasser-, Wind- und Solarenergie stark fluktuierende Ressourcen, die in erster Linie von der Wetterlage oder Tageszeit abhängen. So entstehen z.B. während der Sonnenstunden immense Mengen Energie, die zu diesem Zeitpunkt nicht verbraucht bzw. transportiert werden können. Umgekehrt ist der Bedarf an Strom abends oder nachts höher, als zu dieser Zeit durch erneuerbare Energien zur Verfügung steht.

Folglich sind zwei wichtige Forschungsgebiete voranzutreiben: der intelligente Netzausbau mit verlustfreien Leitersystemen und die Entwicklung geeigneter, kostengünstiger Speichersysteme, die den Tagesüberschuss aufnehmen und bei Bedarf möglichst verlustfrei wieder abgeben können. Solche Energiespeicher sind z.B. Pumpspeicherkraftwerke, Power-to-Gas-Systeme oder Batterien. Die Besonderheit von Batteriesystemen liegt dabei vor allem in ihrer Skalierbarkeit, wodurch sowohl kleinere als auch sehr große Anlagen möglich sind.

Auf dem Gebiet der Batterien zeichnet sich die Zink-Luft-Batterie (ZLB) vor allem durch ihre geringen Materialkosten aus: Zink ist ein häufig vorkommender, kostengünstiger Rohstoff, der schon seit Jahrhunderten genutzt wird und dessen Recycling einfach und ohne große Kosten zu bewerkstelligen ist. Des Weiteren kann eine ZLB mit einem wässrigen Elektrolyten betrieben werden und ist bezüglich der Sicherheitsaspekte ein vergleichsweise einfach zu konzipierender und ungefährlicher Energiespeicher. Daher ist ein Recycling des Elektrolyten bzw. der aktiven Spezies (z.B. in Form eines Slurrys) einfach und vor Ort zu handhaben.

Hauptziel dieser Dissertation war die Entwicklung und Untersuchung von Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffentwicklung beim Wiederaufladeprozess eines ZLB-Systems. Dadurch sollten sowohl die benötigte Betriebsspannung als auch die Kosten für die entsprechende Elektrode – und somit für die gesamte Zelle – verringert werden.

Eine weitere Zielsetzung bestand darin, Elektrodenoberflächen durch geeignete Synthesevariationen derart zu modifizieren, dass katalytische oder die Stabilität erhöhende Effekte entstehen.

Der Experimentaltel der vorliegenden Arbeit wurde im Transferzentrum für Nano-Elektrochemie der Universität des Saarlandes im Zeitraum vom 01.09.2011 bis zum 30.08.2015 durchgeführt; die schriftliche Fertigstellung erfolgte im Anschluss außerakademisch.

2. Theorie

2.1 Energiewende und Netzausbau

Die globale Erwärmung und der Klimawandel sind mittlerweile weltweit spürbar und müssen im Sinne eines verantwortungsbewussten Umgangs mit der Umwelt deutlich verringert werden. Zwar erwärmt sich die Erde ohnehin jährlich, allerdings ist der größte Anteil des Temperaturanstiegs durch unsere Zivilisation und damit verbundene Emissionen verschuldet. Um dem entgegenzuwirken, müssen fossile Energieträger durch regenerative ersetzt werden; zeitgleich muss der generelle Energieverbrauch gesenkt werden. Zur Umsetzung der benötigten Maßnahmen hat die deutsche Bundesregierung im Jahr 2000 erstmals das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) verabschiedet und in der Folge mehrfach überarbeitet. Laut der Bilanz zur Energiewende 2017 (Abbildung 1) beträgt der Anteil der erneuerbaren Energien (v.a. Wind-, Solar- und Wasserkraft) am gesamtdeutschen Bruttostromverbrauch bereits 33,3%, am nationalen Gesamtenergieverbrauch 13,4%. Somit wurden 157 Mio. Tonnen Treibhausgasemissionen vermieden. Deutschland hat seit 2011 wesentlich mehr Energie exportiert als importiert und im Jahr 2013 bereits 9,1 Milliarden Euro an Importen fossiler Energieträger eingespart. [1, 2]

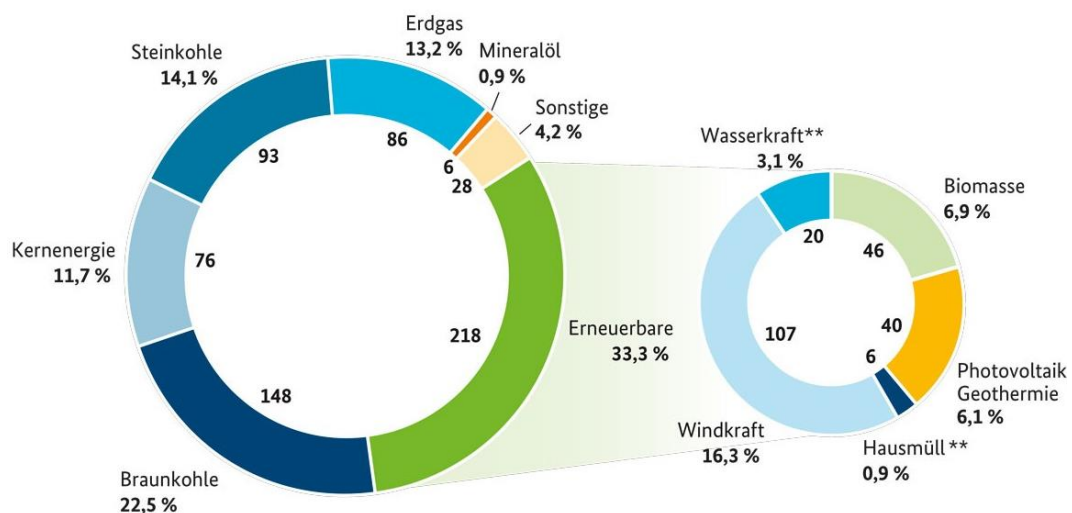


Abbildung 1: Bruttostromerzeugung in Deutschland 2017 in TWh, BMWi. [1]

Im novellierten EEG wurde unter anderem festgelegt, dass der jährliche Ausbau gebremst wird. Dies ist der fluktuierenden Natur der regenerativen Energieträger Sonne

und Wind geschuldet: Dadurch, dass sie nicht ständig verfügbar sind – nicht immer weht Wind oder scheint die Sonne – hat das deutsche Stromnetz mit starken Schwankungen zu kämpfen. Es treten sogenannte Peak-Ströme auf, wenn viele Anlagen gleichzeitig Energie liefern (Abbildung 2); gleichzeitig muss der benötigte Strom zu sonnen- und windarmen Zeiten von konventionellen Kraftwerken geliefert werden, die nicht hoch- oder heruntergefahren werden können. Es bedarf also eines intelligenten Netzausbaus, der eine bessere, d.h. bedarfsgrechtere Verteilung und Zwischenspeicherung der regenerativen Energien ermöglicht, bevor Wind-, Solar- und Wasserkraftanlagen weiter im verstärkten Maße ausgebaut werden können. Hier fördert die Bundesregierung seit 2017 die Initiative SINTEG, die auch die Digitalisierung des Netzes zum Thema macht, mit mehr als 500 Millionen Euro [3].

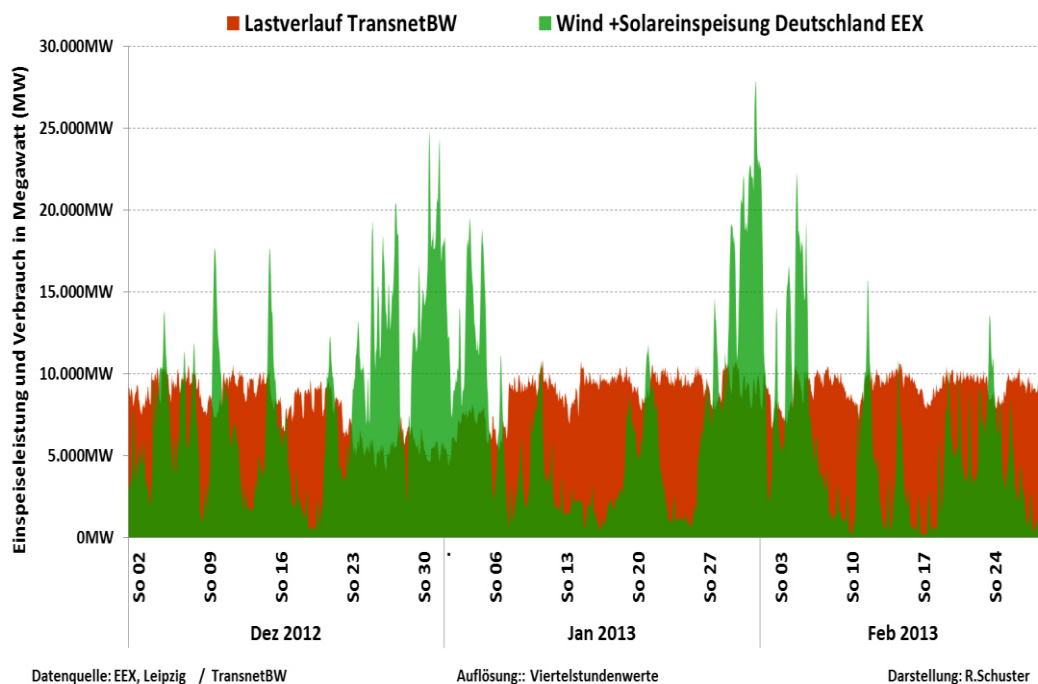


Abbildung 2: Darstellung von Peak-Strömen durch Wind- und Solarenergie im Vergleich zum Stromverbrauch in Baden-Württemberg, Winter 2012/13. [4]

Für kleine und mittlere Photovoltaikanlagen von Privatpersonen wurden bereits staatliche Zuschüsse zu Batteriespeichern geleistet, um die lokalen Netze zu entlasten. Des Weiteren hat die Bundesregierung im novellierten EEG festgelegt, dass in den nächsten Jahren 200 Millionen Euro in die Förderinitiative Energiespeicher fließen werden [2]. Große Speicheranlagen auf kommunaler bzw. regionaler Ebene sind momentan in Form von Pumpspeicherkraftwerken vorhanden, allerdings ist deren Bau standortbedingt nicht überall sinnvoll bzw. möglich und benötigt zudem sehr viel Platz.

Demgegenüber können Batterien durch die Stack-Bauweise, wobei mehrere Zellen hintereinandergeschaltet werden, maximal platzsparend angeordnet werden und sind in einem gewissen Rahmen beliebig skalierbar [5–7].

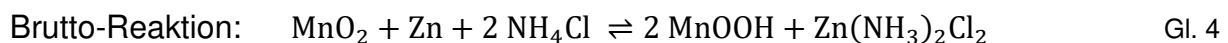
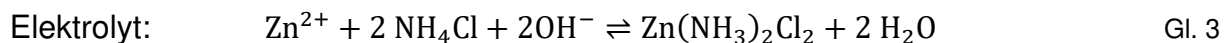
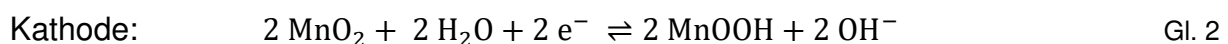
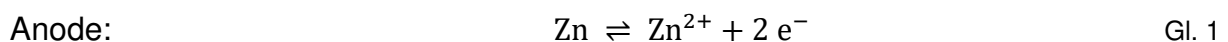
Batteriespeicher sind somit eine gute Alternative, um die Stromversorgung flexibler zu gestalten und diese durchgängig mit erneuerbaren Energien zu gewährleisten.

2.2 Batterien

2.2.1 Definition und Grundtypen

Batterien sind galvanische Elemente, bei denen durch direkte Umwandlung von gespeicherter chemischer Energie elektrische Energie erzeugt wird. Der Hauptunterschied zur Brennstoffzelle besteht dabei darin, dass der Energielieferant bzw. Brennstoff nicht kontinuierlich zugeführt, sondern fest in den Zellen gespeichert wird und somit mengenmäßig begrenzt vorliegt. Man unterscheidet dabei zwischen Primär- und Sekundärelementen, deren Hauptunterscheidungsmerkmal die Wiederaufladbarkeit darstellt.

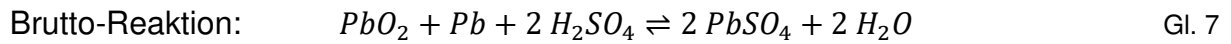
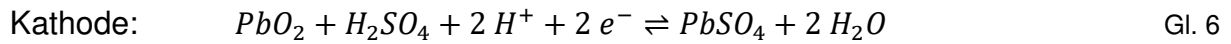
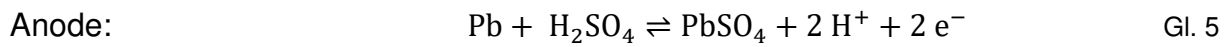
Im Falle einer Primärbatterie ist nur der Ablauf der Entladereaktion möglich; diese Batterie ist somit nicht wieder aufladbar. Der grundlegende Vertreter dieses Systems ist das Leclanché-Element.



Im Leclanché-Element erfolgt die Passivierung im Elektrolyten; die inaktive Substanz ist dabei $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

Ist es jedoch möglich, die zuvor erschöpften aktiven Massen durch Polaritätsumkehr der äußeren Spannung und somit Umkehr der Elektrodenreaktionen zu regenerieren,

spricht man von einem Sekundärelement bzw. einer wiederaufladbaren Batterie. Der bekannteste Vertreter dieses Typs ist der Bleiakкумуляtor.



Beim Aufladevorgang laufen die aufgeführten Reaktionen in umgekehrter Richtung ab. [8, 9]

Zwei physikalische Größen, die häufig zur Beurteilung von Energiespeichern und Ressourcen sowie deren Einsatzbereichen verwendet werden, sind die Energiedichte und die Leistungsdichte.

Die Energiedichte, auch als spezifische Energie bezeichnet, wird in W*h/kg angegeben und beschreibt die Kapazität des Energiespeichers im Verhältnis zu dessen Gewicht. Sie beschreibt, wie schnell die Energie einer bestimmten Quelle verfügbar ist. Die analoge Vergleichsgröße bei Energieträgern ist der Brenn- bzw. Heizwert.

Die Leistungsdichte, oft auch spezifische Leistung genannt, kann sowohl in Relation zum Gewicht (W/kg), als auch an das Volumen gekoppelt angegeben werden, je nach Wichtigkeit der Bezugsgröße. Diese von Batterie- und Kondensatorherstellern in Form des Spitzenwertes angegebene Größe ist ein Maß dafür, welche Menge an Energie im betrachteten System maximal enthalten ist und abgerufen werden kann. [8]

In Relation gesetzt werden Energie- und Leistungsdichte im sog. Ragone-Diagramm (Abbildung 3), welches sehr anschauliche Vergleiche von Speichermedien und Energieträgern ermöglicht. Durch Division beider Größen lässt sich die Zeit bis zur vollständigen Entladung berechnen. Dieses System wurde erstmalig 1968 vom Namensgeber David V. Ragone entwickelt, um Batteriesysteme für die Automobilindustrie untereinander zu vergleichen, allerdings nicht für die Elektromobilität, sondern für Standard-Fahrzeugbatterien [10]. Später wurde diese Betrachtungsweise auf alle Energiespeicher im weiteren Sinne, also auch Brennstoffe, ausgeweitet.

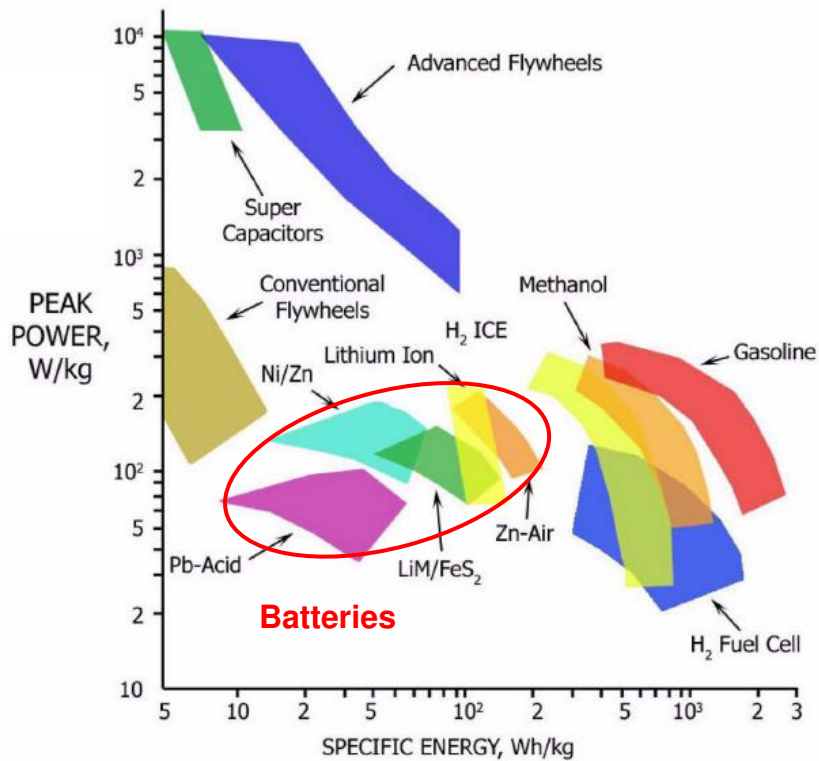


Abbildung 3: Ragone-Diagramm verschiedener Energie- und Energiespeichertypen. [11]

Bei genauerer Betrachtung obiger Abbildung fällt auf, dass ein Batterietyp bezüglich beider Größen heraussticht: die Zink-Luft-Batterie.

2.2.2 Die Zink-Luft-Batterie

Die heutzutage meistens als Primärzelle genutzte Zink-Luft-Batterie hat gegenüber anderen Systemen wesentliche Vorteile:

Zink ist im Vergleich zu Lithium und Vanadium ein sehr günstiges Material und hat eine sehr hohe Verfügbarkeit, da es oft in größeren Vorkommen als z.B. Zinksulfid vorliegt; sowohl Lithium, als auch Vanadium kommen zwar häufig, aber in geringen Mengen und in der Regel mit vielen anderen Metallen vergesellschaftet vor. Da große Zinkvorkommen auf nahezu jedem Kontinent vorkommen, ist man auch folglich weniger abhängig bezüglich der Rohstoffanbieter. [9, 12]

Des Weiteren ist Zink ungefährlich, während Lithium durch seine hohe Reaktivität risikobehaftet ist und Vanadium unter Verdacht steht, als Pentoxid kanzerogen zu wirken [13]. Im Gegensatz zu Lithium kann Zink auch in wässrigen Systemen eingesetzt

werden, was die Wahl des Elektrolyten in der Batterie sowie die Zellkonstruktion einfacher und günstiger gestaltet.

Zinkmetall wird seit dem 17. Jahrhundert hergestellt und lässt sich seit langem in sehr hoher Reinheit darstellen. Auch effektive Recyclingmethoden sind bereits etabliert, wodurch Zink sehr gut rückgewonnen werden kann und entsprechend wiederverwendbar ist.

Außerdem hat das Zink-Luft-Batteriesystem den Vorteil eines deutlich reduzierten Gewichts, da der benötigte Sauerstoff im sog. selbstatmenden Konzept (Abbildung 4) aus der Umgebungsluft aufgenommen und durch die Gasdiffusionselektrode (GDE) zum Elektrolyten transportiert wird. [14]

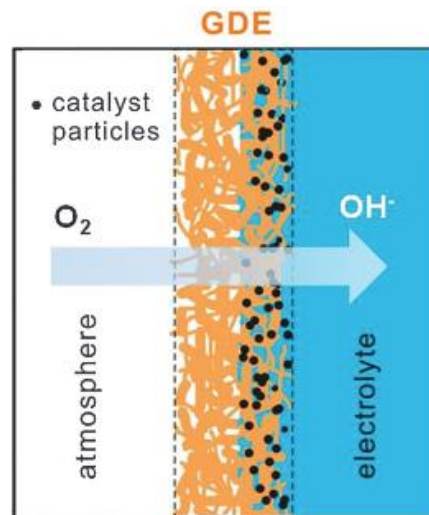


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Sauerstofftransports in einer selbstatmenden Zink-Luft-Batterie. [15]

Die nachfolgende Abbildung zeigt den Gesamtaufbau einer selbstatmenden Zelle, der allerdings mit geringfügigen Änderungen auf alle übrigen Varianten angewendet werden kann. Wie jede Batterie hat auch das vorliegende Modell eine Einhausung und die beiden Stromableiter. Auf der Oberseite der Zelle befindet sich ein Gitter, das die Zufuhr von Sauerstoff ermöglicht, sei es nun aus der Umgebungsluft oder alternativ als reines, industrielles Gas. Die darauf folgende Gasdiffusionselektrode wird durch eine Separatormembran von der Zink-Elektrode getrennt, im vorliegenden Bild ein sog. Slurry, also aufgeschlämmte Zinkgranulen. Wie zuvor in Abbildung 4 dargestellt, liegt der Elektrolyt auf beiden Seiten der Membran vor, da sonst die für die entsprechenden Reaktionen notwendige 3-Phasen-Grenze zwischen Katalysator, Elektrolyt und Sauerstoffgas nicht entstehen würde. [16]

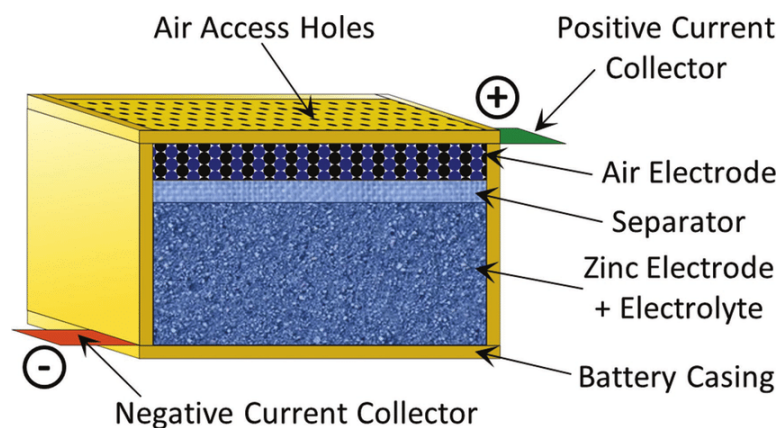
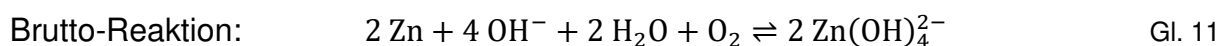
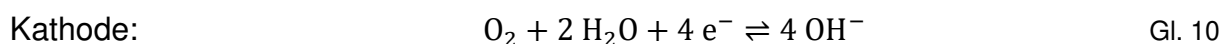
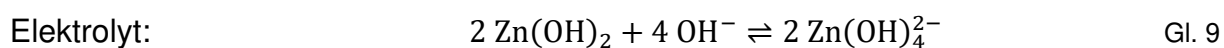


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Zink-Luft-Batterie. [17]

Statt einem statischen Zink-Slurry ist auch eine zusammenhängende Zinkelektrode möglich, vorzugsweise mit einer möglichst großen Oberfläche und einem bewegten Elektrolyten, der ähnlich wie bei einer Brennstoffzelle durch die Batterie gepumpt wird, im Schema z.B. von links nach rechts. Allerdings bietet sich auch an, beide Konzepte zu kombinieren, indem man den Slurry umpumpt. Die Zellreaktionen sind jedoch in allen möglichen Ausführungen gleich. [17]

Die Reaktionen beim Entladevorgang verlaufen wie folgt:



Die angegebene Elektrolytreaktion findet stufenweise statt, sodass zeitgleich auch Trihydroxo-Spezies vorliegen können. Logischerweise liegt in stark alkalischer Lösung bevorzugt der Tetrahydroxokomplex vor. Dieser ermöglicht in einem Zink-Luft-Akkumulator durch seine gute Löslichkeit eine bessere Wiederaufladbarkeit. Ist der pH-Wert des Systems zu niedrig, findet verstärkt die Reaktion nach Gleichung 12 statt, wobei Zinkoxid ausfällt. Dieses ist deutlich schlechter wieder zu lösen und bewirkt eine Verringerung der Kapazität der Zelle.



Beim Wiederaufladen der Zink-Luft-Batterie tritt eine der größeren Herausforderungen dieses Akkumulators auf: das Aufwachsen von Zink erfolgt zumeist wenig planar, es kommt zur sogenannten Dendritenbildung. Diese im ausgeprägtesten Fall an Pflanzenstrukturen erinnernden Gebilde (Abbildung 6) wären an sich sogar vorteilhaft, da sie eine sehr große Oberfläche bieten können. Allerdings können sie auch die Membran beschädigen und letztendlich einen Kurzschluss verursachen, da sie immer weiter in Richtung der anderen Elektrode wachsen. [14]

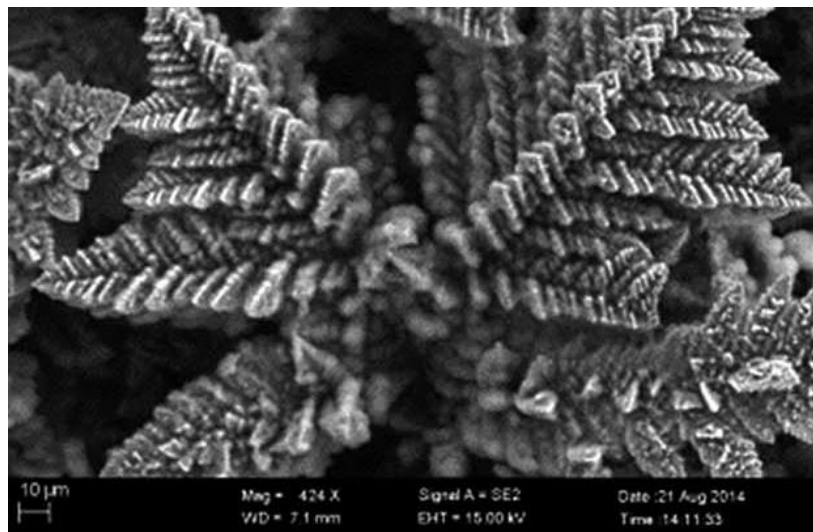


Abbildung 6: SEM-Abbildung von elektrochemisch abgeschiedenem Zink aus statischem Elektrolyten. [18]

Um dem Dendritenwachstum entgegenzuwirken, wurden bereits mehrere Möglichkeiten eruiert, die allerdings auch jeweils Nachteile mit sich bringen:

Es gibt Untersuchungen, welche zeigen, dass ein entsprechendes Umpumpen des Elektrolyten das Wachstum und vor allem die Richtung der Dendriten stark beeinflusst, was allerdings statische Systeme prinzipiell ausschließt. Ebenso stellte sich heraus, dass das Dendritenwachstum durch hohe Stromdichten gefördert wird und bei entsprechend niedrigen Strömen eher ein Schichtwachstum vorliegt. Somit erweist sich das System jedoch als weniger geeignet in Bezug auf das Abfangen von Stromspitzen. [18]

Um das Inselwachstum zu vermeiden, werden auch oberflächenaktive Spezies, sog. Einebner, verwendet, wie z.B. Polyethylenimin [19], Polyvinylalkohole und Polyamine [20] oder auch Carbazide und Carbazone [21]. Dadurch wird die Stromdichte ebenfalls limitiert, da das Polymer sonst zersetzt wird und CO_2 bildet, worauf im weiteren Verlauf noch genauer eingegangen wird.

Ebenfalls reduziert wird das ungleichmäßige Wachstum durch die Aufladung im Pulsstromverfahren; hier entstehen logischer Weise die Verluste in den stromlosen Phasen [22]. Einen großen Durchbruch hatte die Gruppe um Parker vom U.S. Naval Research Laboratory, die feststellte, dass bei Verwendung eines mit Zink beschichteten, offenporigen Schaumes aus Nickel als Zinkelektrode das Dendritenwachstum nahezu entfällt, allerdings wiederum zu Lasten der Stromdichte. [23]

Trotz der weiter oben genannten Vorteile für den wässrigen und stark basischen Elektrolyten ergibt sich ein großer Nachteil: Wird normale, CO₂-haltige Umgebungsluft verwendet, kann es neben dem Entstehen von Zinkoxid zur ebenfalls unerwünschten Carbonatbildung kommen. Um dies zu verhindern, wird in vielen Konzepten reiner Sauerstoff verwendet, wodurch jedoch das Gesamtgewicht der Zelle steigt und sie somit auch in Sachen Wirtschaftlichkeit hinter Lithium-Akkumulatoren zurückfällt. Des Weiteren bietet sich die Möglichkeit an, durch Zusatz geeigneter CO₂-Fänger wie Alkanolaminen die Menge des ungewünschten Gases drastisch zu reduzieren, was sich erneut zu Lasten des maximal nutzbaren Stromes geht [24].

Ein weiteres, unerwünschtes Gas in der Zink-Luft-Batterie ist Wasserstoff, dessen Bildung unterdrückt werden muss, da es sonst zu Korrosionseffekten kommen kann [25]. Dies wird auch durch Additivierung erreicht, z.B. teilfluorierte Alkanole [26] oder Carboxymethylzellulose [27], oder aber durch Core-Shell-Strukturen bei den Zinkpartikeln, z.B. aus Aluminiumoxid [28] oder Lithium-Bor-Oxiden [29].

Um das Konzept dennoch wirtschaftlich rentabel zu machen und die Vorteile der Zink-Luft-Batterie nutzen zu können, müssen unter anderem die verwendeten Funktionsmaterialien – wie zum Beispiel die Elektroden – verbessert werden. [30]

2.3 Gasentwickelnde Elektroden und Elektrokatalyse

Gasentwickelnde Elektroden kommen seit Beginn des 19. Jahrhunderts zum Einsatz, wobei die Gasentwicklung in den ersten Elektrolysezellen zur Herstellung elementarer Metalle nur die Nebenreaktion darstellte. In der Wasser- sowie der Chloralkali-Elektrolyse sind die Gase jedoch die eigentlichen Produkte. Die Gesamtspannung ΔV der

Zelle stellt dabei ein Maß für die verbrauchte elektrische Energie und gleichzeitig die Güte der Zelle bzw. des Prozesses dar. [31]

$$\Delta V = \Delta E + \Delta \eta + \Delta V_{\Omega} + \Delta V_t \quad \text{Gl. 13}$$

In Gleichung 13 steht ΔE für die Potentialdifferenz der Elektrodenreaktionen, $\Delta \eta$ für die Summe der anodischen und kathodischen Überspannung. Des Weiteren spielen der sogenannte IR-Drop ΔV_{Ω} und ΔV_t , die zeitliche Veränderung des Potentials, eine wichtige Rolle. Der IR-Drop, auch ohmscher Spannungsabfall genannt, wird durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten und den Abstand zwischen Arbeits- und Bezugselektrode beeinflusst.

Um eine elektrochemische Zelle möglichst wirtschaftlich zu halten, ist es notwendig, neben den reinen Materialkosten auch die laufenden Kosten, d.h. die verwendete elektrische Energie, zu reduzieren. Da ΔE in der Regel nicht frei wählbar und an den betrachteten Prozess gekoppelt ist, kann diese Potentialdifferenz meist als konstant angesehen werden. Der IR-Drop lässt sich durch geeignete Wahl des Elektrolyten und der Zellkonzeption bzw. –konstruktion minimieren und sollte somit auch konstant gehalten werden. Den größten Einfluss hat man über die an beiden Elektroden auftretenden Überspannungen ($\Delta \eta$) und die Stabilität des festgestellten Potentials (ΔV_t). Beides lässt sich durch geeignete Elektrodenmaterialien erzielen.

Die Beeinflussung der Reaktionsüberspannungen – oder zumindest einer der beiden – wird als Elektrokatalyse bezeichnet. Dabei kann entweder die Überspannung der erwünschten Reaktion verringert oder die einer unerwünschten Neben- bzw. parallel ablaufenden Reaktion angehoben, d.h. die Selektivität der Elektrode beeinflusst werden. Zusätzlich zur reinen Reaktionsüberspannung können auch der Durchtritt durch die Phasengrenze und Transportprozesse wie Diffusion durch den Elektrolyten, Adsorption und Desorption Überspannungen verursachen und die Reaktion hemmen. Auf dieses Thema wird in Kapitel 2.5.1 genauer eingegangen.

Um das elektrokatalytische Verhalten von der Stabilität des Elektrodenmaterials trennen zu können, muss ein geeignetes Mess-Setup gewählt werden: Um ΔV_t möglichst gering zu halten, sollte der Betrachtungszeitraum ausreichend kurz gewählt sein. Ausgehend von diesem Ergebnis kann in der Folge bei der Langzeitbetrachtung die (elektro-)chemische Beständigkeit des Materials ermittelt werden. [31]

Als Elektrokatalysator für die basische Wasserelektrolyse ist z.B. Nickelmetall bekannt, vor allem als dotiertes Raney-Nickel; eine positive Auswirkung bei der Sauerstoffentwicklung ist also gegeben. Leider geht diese mit einer starken Begünstigung der Wasserstoffentwicklung einher, die für die Zink-Luft-Batterie wenig förderlich ist. [32]

Bereits 1980 zeigte Burke, dass Rutheniumoxid auch im basischen Medium eine gesteigerte Sauerstoffentwicklung hervorrufen kann, verglichen mit einem reinen Platinsubstrat [33]. Herstellung und Einfluss der Größe der Katalysatorpartikel wurden in einer späteren Arbeit von Ma et al. genauer untersucht [34]. In Verbindung mit Titan als Mischoxid eignet sich RuO_2 nicht nur für die Chlor-Elektrolyse im Sauren, sondern profitiert von der dazugewonnenen chemischen Stabilität auch im Basischen, ohne seine Aktivität einzubüßen [31, 35].

Eine weitere für die Entwicklung von Sauerstoff aus alkalischer Lösung in Betracht kommende Substanz ist Kobalt(II,III)-oxid: Ähnlich wie bei Rutheniumoxid wurden hier die ersten Untersuchungen 1981 durchgeführt, die auf eine Aktivitätsverbesserung gegenüber einer Eisenelektrode hinwiesen [36]. Diese Ergebnisse wurden später bestätigt, unter anderem erneut durch Verringern der Partikelgröße [37, 38] und Zudotieren weiterer Elemente, z.B. Ruthenium, welches bereits für sich genommen Aktivität zeigte. Diese Oxidkombination wurde auch bezüglich Herstellung und Partikelgröße untersucht aber nur unter moderaten Bedingungen getestet [39, 40].

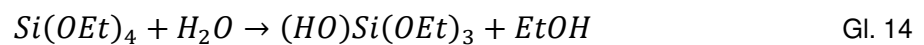
Auch Eisen zeigte interessante katalytische Eigenschaften, sowohl als Legierung mit Kobalt für die Sauerstoffentwicklung [41] als auch als Oxidkombination der beiden Elemente für die entsprechende Reduktionsreaktion [42], was für einen bifunktionellen Katalysator sprechen würde. In beiden Fällen wurde jeweils auch nur unter moderaten Bedingungen und im Kurzzeittest untersucht. Unter realistischen Bedingungen ermittelte Ergebnisse erschienen erst 2017, in denen sich zeigte, dass entsprechende Mischoxide auch bei entsprechend hohem pH-Wert und bei mehr als 400 mA eine gute Stabilität und Aktivität in einem tatsächlichen Batteriesystem haben [43].

Für Manganoxide schließlich liegen auch grundlegende Untersuchungen vor, die sich allerdings meistens auf Mangandioxid beziehen – z.B. als Nanoröhren [44] – oder aber keine Langzeitbetrachtung unter harschen, realitätsnahen Bedingungen enthalten [45]. Des Weiteren wurden auch Antimon-Zinn-Oxide [46], eisendotierte Silbermolybdate [47] und dotierte Kobaltsulfide [48] untersucht. Ebenso wurden Kohlenstoffnanoröhren mit FeCoNi- [49] oder Kobalt-Platin-Legierungen [50] sowie in Kohlenstofffasern eingebettete Partikel aus Eisenphosphiden [51] charakterisiert.

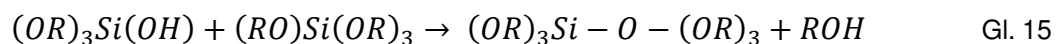
Um ein elektrochemisches System möglichst kosteneffizient zu gestalten, werden die elektrokatalytisch aktiven Substanzen in der Regel nicht als Vollmaterial, sondern als Beschichtung verwendet. Eine der effektivsten Methoden stellt dabei der Sol-Gel-Prozess dar.

2.4 Der Sol-Gel-Prozess

Bei einem Sol handelt es sich um eine kolloidale Dispersion von Feststoffteilchen in einem flüssigen Medium. Durch geeignete Reaktionsführung bildet sich im Zuge von Hydrolyse und Kondensation der Teilchen ein Netzwerk, das als Gel bezeichnet wird. Dieses wiederum lässt sich auf verschiedene Art und Weise trocknen und/oder tempern, wodurch unterschiedliche Produkte entstehen können. In der Folge wird der Sol-Gel-Prozess anhand der Polymerisation von Tetraethoxysilan genauer erläutert.



Durch Hydrolyse wird das Metallalkoxid, auch als Präkursor oder Ausgangsstufe bezeichnet, schrittweise zum Hydroxid. Dabei kann jede der auf dem Weg zu Tetrahydroxosilan entstehenden Spezies entweder weiter hydrolysiert werden oder an einer Kondensationsreaktion (Gleichung 15) beteiligt sein.



Bei der Kondensation kann somit der organische Rest „R“ auch durchaus ein Wasserstoffatom sein. Es können abhängig von der Reaktionsführung gemischte Spezies vorliegen, was auch einen großen Einfluss auf die finalen Produkte hat.

Werden als Präkursoren anorganische Metallsalze verwendet, so liegt für die Hydrolyse folgendes Gleichgewicht vor:



Dabei ist z die Ladung des Metallions M ; die Kondensation erfolgt als nukleophile Substitution oder Addition. [52]

Zur Herstellung von dünnen Beschichtungen mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses bieten sich mehrere Methoden an. Im Falle des Spin-Coatings wird eine geringe Menge des Sols auf den zu beschichtenden, vorzugsweise runden Träger gegeben, der zentrisch auf einer rotierenden Apparatur horizontal befestigt ist. Durch die Drehbewegung resultieren Fliehkräfte, die die Flüssigkeit gleichmäßig über die Oberfläche des Substrats verteilen. Meistens werden hierbei relativ viskose Lösungen oder Suspensionen verwendet. Für dünnflüssigere Substanzen wird häufiger das Drop-Coating verwendet; hier wird mittels Pipetten oder Spritzen eine definierte Menge an Flüssigkeit zentrisch auf dem Substrat aufgetragen, die sich dann von selbst über die zu beschichtende Oberfläche verteilt. Hierbei ist bisweilen eine entsprechende Vorbehandlung der Oberfläche notwendig, damit die Flüssigkeit entsprechend spreiten kann und sich nicht in der Mitte ein großer Tropfen bildet. Für beide Beschichtungsmethoden ist eine anschließende Trocknung notwendig, um die Lösemittelreste zu entfernen, sowie gegebenenfalls auch eine Temperung, damit das gewünschte Endprodukt entsteht. [53]

2.5 Charakterisierungsmethoden

2.5.1 Stromdichte-Spannungs-Charakteristik

Um gasentwickelnde Elektroden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und/oder ihres Reaktionsverhaltens zu charakterisieren, bieten sich elektrochemische Analyseverfahren an.

Die am häufigsten verwendete Methode ist dabei die Untersuchung der Stromdichte-Spannungs-Charakteristik. Sie wird im vereinfachten Fall, d.h. unter Annahme, dass nur reine Durchtrittsüberspannungen vorliegen, durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben:

$$j_D = j_D^+ + j_D^- = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta_D \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_D \right] \right\} \quad \text{Gl. 17}$$

mit j_D als Durchtrittsstromdichte, $j_D^{+/-}$ als anodischer bzw. kathodischer Anteil besagter Stromdichte, $j_0 = j_D^+ = |j_D^-|$ als sog. Austauschstromdichte, d.h. die Stromdichte im elektrochemischen Gleichgewicht, also wenn beide Teilstromdichten betragsgleich sind; F ist die Faraday-Konstante und beträgt $96.485,33 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$, R steht für die universelle Gaskonstante ($8,134 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T für die Temperatur in Kelvin. Des Weiteren in der Gleichung enthalten sind die Anzahl der bei der elektrochemischen Reaktion ausgetauschten Elektronen n (in Abbildung 7: „z“), die Durchtrittsüberspannung η_D , sowie der Durchtrittsfaktor α . [8]

Letzterer Wert lässt sich anhand der nachfolgenden Abbildung erklären: Man betrachtet den Phasenübergang eines Ions von der Lösung an die Elektrodenoberfläche oder umgekehrt. Dazu wird eine Aktivierungsenergie benötigt. Das betrachtete Teilchen muss die starre Helmholtz-Schicht überwinden, d.h. eine Schicht hydratisierter Ionen, deren Ladung entgegengesetzt zu der an der Elektrode vorherrschenden ist. Der Durchtrittsfaktor α gibt dabei definitionsgemäß an, welcher Anteil der Galvani-Spannung $\Delta\varphi$ sich auf die Aktivierungsenergie des anodischen Prozesses $\Delta G_a^{\circ\ddagger}$ auswirkt. Beim kathodischen Fall ist somit $1-\alpha$ zu betrachten. [54]

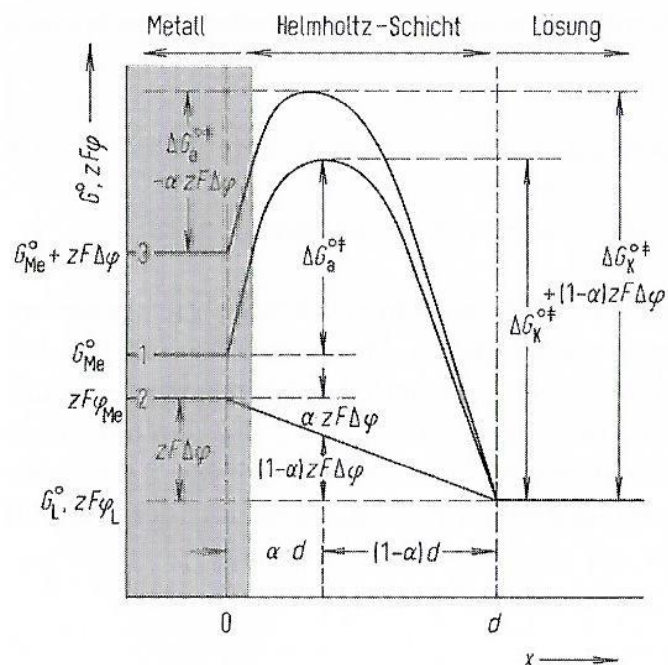


Abbildung 7: Darstellung des anodischen und kathodischen Teilprozesses der Durchtrittsreaktion. [54]

In Bezug auf Abbildung 7 entspricht der Durchtrittsfaktor demjenigen Anteil der elektrochemischen Doppelschicht, den man durchlaufen muss, um den aktivierten Komplex

vorzufinden. Gleichung 17 lässt sich graphisch darstellen als sog. Durchtritts-Strom-Spannungs-Kurve (Abbildung 8).

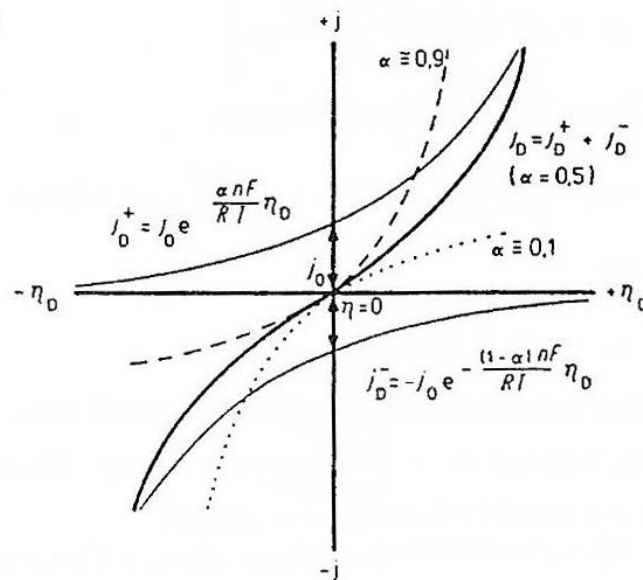


Abbildung 8: Durchtritts-Strom-Spannungs-Kurve. [8]

Liegen große Überspannungen im Bereich $25,7/n$ mV bei 25°C vor, kann die jeweilige Gegenreaktion vernachlässigt werden und es gilt:

$$j_D = j_D^+ = j_0 * \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta_D \right] \quad \text{Gl. 18}$$

$$\text{bzw. } j_D = j_D^- = -j_0 * \exp \left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_D \right] \quad \text{Gl. 19}$$

Betrachtet man nun reale Systeme, in denen nicht nur die Durchtrittsüberspannung vorliegt, so kommen weitere Anteile hinzu, die durch Diffusion, die Stoffmengenkonzentration und reine Reaktionsüberspannungen verursacht werden. Diese lassen sich zum Beispiel mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie auftrennen.

2.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

In elektrischen Systemen, deren Anregungs- und Antwortsignal periodische Polaritätswechsel aufweisen, beschreibt die Impedanz „Z“ das Verhältnis beider Signale. Da die anliegende Wechselspannung $U(t)$ und der daraus resultierende Wechselstrom $I(t)$ zueinander phasenverschoben sind, gilt:

$$U(t) = \bar{U} * \sin(\omega t) \quad \text{Gl. 20}$$

$$I(t) = \bar{I} * \sin(\omega t + \alpha) \quad \text{Gl. 21}$$

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad \text{Gl. 22}$$

wobei \bar{U} bzw. \bar{I} den jeweiligen Amplitudenmittelwert darstellt, α die Phasenverschiebung und $\omega = 2\pi f$ die Winkelfrequenz. Der Betrag der Impedanz lässt sich als Vektor in der Komplexen Zahlenebene darstellen.

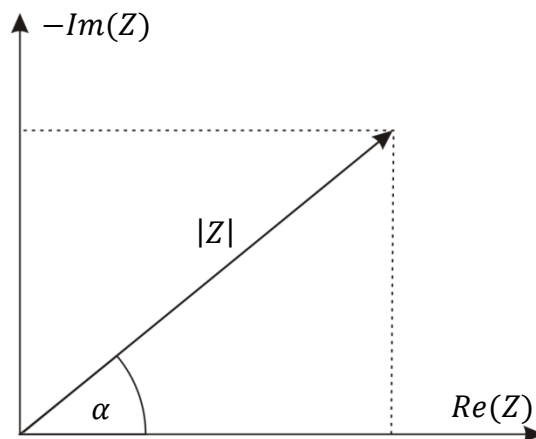


Abbildung 9: Vektordarstellung der Impedanz im Komplexen Zahlenraum.

Aus Abbildung 9 ergeben sich somit folgende Formeln für die Koordinaten:

$$Re(Z) = |Z| * \cos(\alpha) \quad \text{Gl. 23}$$

$$Im(Z) = |Z| * \sin(\alpha) \quad \text{Gl. 24}$$

Um die Impedanz anschaulicher darzustellen, werden häufig sogenannte Ersatzschaltbilder verwendet, also Schaltpläne einfacher elektrotechnischer Bauelemente, die verschiedenen Phänomenen zugeordnet werden können, welche bei elektrochemischen Prozessen auftreten.

Der einfachste Fall eines solchen Schaltbildes besteht aus der Reihenschaltung eines Widerstandes mit einer Parallelschaltung aus ohmschem Widerstand und Kondensator (Abbildung 10). Dabei stellt R_E den Elektrolytwiderstand dar und gleichzeitig indirekt den Abstand zwischen Arbeits- und Bezugselektrode. R_D steht stellvertretend für den Durchtrittswiderstand, C_D für die Doppelschichtkapazität.

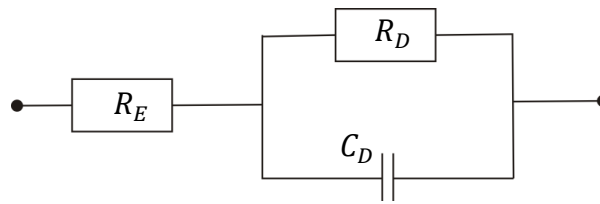


Abbildung 10: Ersatzschaltbild für einen Zellaufbau mit Elektrolyt ohne aktive Spezies.

Dabei handelt es sich bei den ohmschen Widerständen um reale Größen; Kondensatoren stellen kapazitive Widerstände (Z_C) dar, die frequenzabhängig und somit komplex sind:

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad \text{Gl. 25}$$

Dass die letztgenannten beiden Größen parallelgeschaltet sind, ergibt sich daraus, dass je nach Frequenzbereich eine der beiden Größen überwiegt.

Dementsprechend resultiert die Gesamtimpedanz des Schaltbilds in Abbildung 10 als folgender Term:

$$Z = R_E + \frac{R_D - i\omega R_D^2 C_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad \text{Gl. 26}$$

Dieser lässt sich graphisch als Nyquist-Plot darstellen (Abbildung 11).

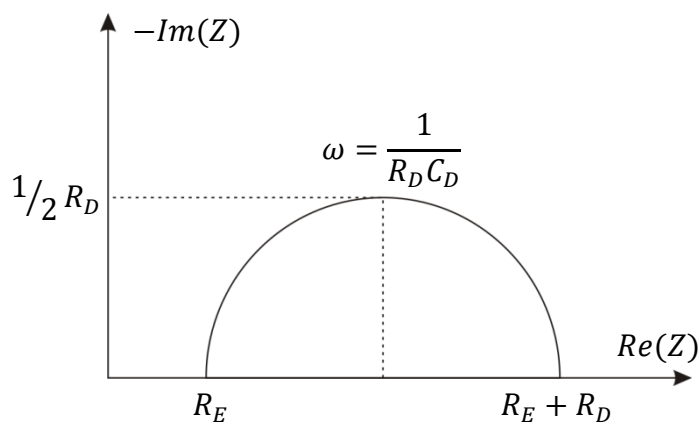


Abbildung 11: Nyquist-Plot der Impedanz in einem elektrochemischen System ohne aktive Spezies.

Somit sind die entsprechenden Einzelgrößen mathematisch voneinander trennbar. Liegen wesentlich kompliziertere Systeme vor, die z.B. Diffusionseffekte beschreiben, müssen Ersatzschaltbild und Formeln entsprechend erweitert werden.[8, 55]

2.5.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie nutzt die Beugungserscheinungen, die beim Auftreffen von Röntgenstrahlung auf Kristalle und andere geordnete Festkörper auftreten, zur Strukturanalyse. Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, deren Wellenlänge zwischen 1 nm und 1 pm beträgt. Da die Abstände der Atome in einem Kristallgitter in eben diesem Größenbereich liegen, lässt sich das typische Beugungsverhalten beobachten (Abbildung 12). Die Strahlung trifft im Winkel ϑ auf benachbarte Kristallebenen. Entspricht der Einfallswinkel dem des ausfallenden Strahls, so beträgt die Wegdifferenz $2 \cdot d \cdot \sin\vartheta$, wobei d den Netzebenenabstand darstellt. [9]

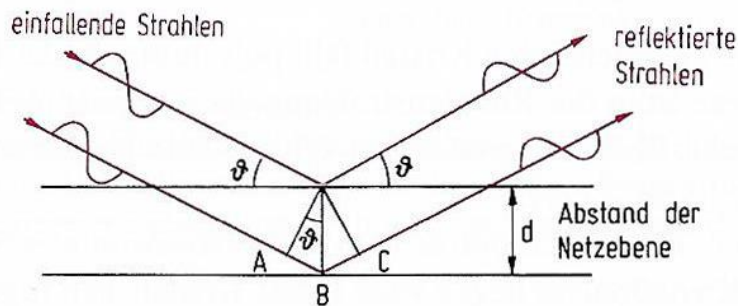


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Röntgenbeugung am Kristallgitter. [9]

Der Betrag der Wegdifferenz muss einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entsprechen, da es sonst zur Interferenz und folglich zur Auslöschung des Signals kommt. Reflexion kann somit nur erfolgen, wenn die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\vartheta \quad \text{Gl. 27}$$

Der Netzebenenabstand ergibt sich dabei aus der Position der Atome im Kristallgitter bzw. in der Elementarzelle, was die kleinstmögliche sich wiederholende Einheit im Kristall darstellt (Abbildung 13).

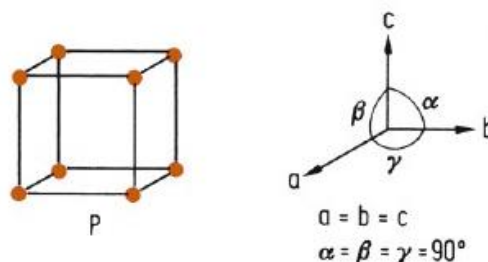


Abbildung 13: Darstellung der Elementarzelle anhand des kubisch primitiven Gitters (links) mit den Verhältnissen der Gitterkonstanten a , b , c und Winkeln (rechts). [9]

Um die Lage einer Netzebene beschreiben zu können, werden die Miller-Indizes verwendet. Diese werden mit den Buchstaben h, k und l bezeichnet und werden gemäß folgender Formel angegeben:

$$h:k:l \triangleq \frac{1}{m}a : \frac{1}{n}b : \frac{1}{p}c \quad \text{Gl. 28}$$

Dabei entsprechen a, b und c den Gitterkonstanten und m, n und p als ganze Zahlen deren Verhältnis zueinander. Wird bei der Röntgendiffraktometrie also die von den Achsen a und c aufgespannte Ebene im Abstand 1b vom Ursprung betrachtet, also die rechte Seitenfläche des in Abbildung 13 dargestellten Kubus, so werden m und p unendlich. In reziproken Werten resultieren somit die Miller-Indizes (010). Jeder Reflex in einem Diffraktogramm kann einem solchen Wert und dementsprechend einer Kristallebene zugeordnet werden. Ob ein solcher Reflex auftritt und mit welcher Intensität, hängt von dem vorliegenden Gitter ab (Abbildung 14).

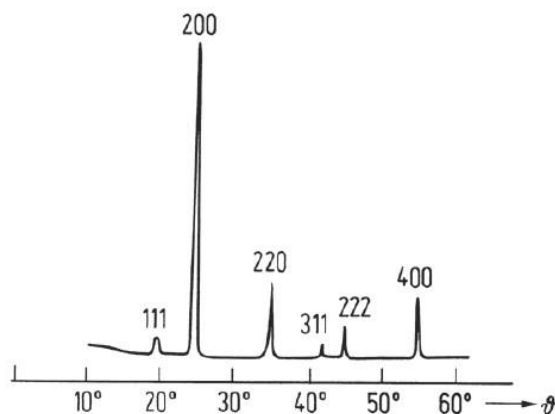


Abbildung 14: Zählrohr-Interferenzgoniometer-Diagramm von NaCl. [9]

Wird nun die Bragg'sche Gleichung mit Miller-Indizes formuliert, erhält man für das kubische System folgenden Ausdruck:

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{Gl. 29}$$

Allen Systemen gemein ist dabei die reziproke Abhängigkeit des Winkels ϑ von den Gitterkonstanten. Wird nun ein Kristallsystem dotiert und das zudotierte Element hat einen größeren Ionenradius als das substituierte Element im Wirtsgitter, wird die Einheitszelle aufgeweitet, was zu einer größeren Gitterkonstante führt. Somit wird ϑ kleiner, der Reflex wird im Diffraktogramm folglich zu einem niedrigeren Winkel verschoben; umgekehrt führt eine Dotierung mit kleineren Ionen zu größeren Winkeln. [56]

2.5.4 Elektronenmikroskopie

Da die Lichtmikroskopie durch die verwendete Wellenlänge und somit die eingestrahlte Energie in ihrem Auflösungsvermögen begrenzt ist, wurde in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts die Elektronenmikroskopie entwickelt. Vor allem durch die sehr hohe Tiefenschärfe ermöglicht diese Methode sehr detaillierte, aufschlussreiche Bilder.

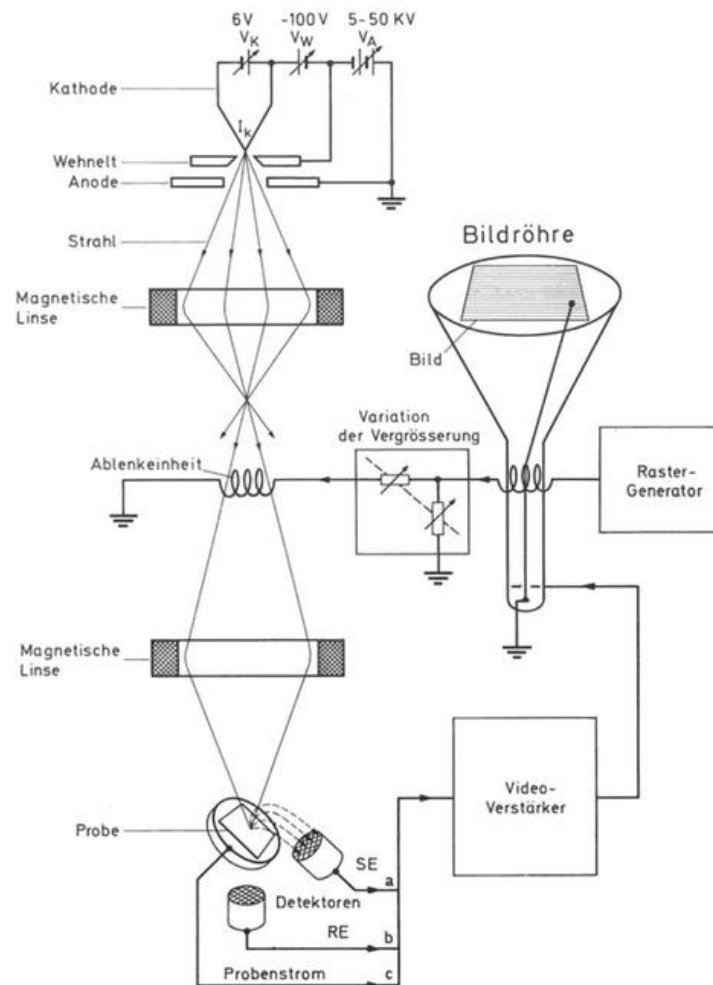


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Elektronenmikroskops. [57]

Das Wirkungsprinzip eines Elektronenmikroskops besteht darin, dass ausgehend von einer Kathode ein Elektronenstrahl erzeugt wird. Dieser wird auf eine ringförmige Anode bzw. durch deren Öffnung hindurch beschleunigt (Abbildung 15).

Dabei bestimmt die anliegende Spannung die Wellenlänge der Elektronen und in der Folge die maximal erreichbare Auflösung. Anschließend erfolgt eine Fokussierung des Strahls über Kondensorlinsen, die allerdings nicht wie bei der Lichtmikroskopie als Glaslinsen, sondern als ringförmige Elektromagneten vorliegen.

Trifft nun der Elektronenstrahl auf die entsprechende Probe, gibt es verschiedene Antwortsignale, die durch die Interaktion der sog. Primärelektronen (PE) mit dem Probenmaterial auftreten können (Abbildung 16):

Sekundärelektronen (SE) sind niederenergetische, aus dem Material durch direkte, unelastische Stoßprozesse herausgelöste Elektronen.

Rückstreuelektronen (RE oder BSE, backscattered electrons) entstehen durch elastische Stöße mit den Atomen der Probe und verlieren je nach Masse des Stoßpartners mehr oder weniger kinetische Energie.

Wird ein Elektron aus einer kernnahen Schale durch einen Stoßprozess entfernt, besteht die Möglichkeit, dass ein Elektron aus einer äußeren Schale auf besagte kernnahe Position zurückfällt. Die dabei freiwerdende Energie kann entweder als charakteristische Röntgenstrahlung (X) freigesetzt werden oder aber auf ein schwächer gebundenes Elektron übertragen werden, welches dann mit einer ebenfalls charakteristischen kinetischen Energie emittiert wird. Letzteres Phänomen wird auch als Auger-Effekt bezeichnet. Die dabei freiwerdenden Teilchen heißen Auger-Elektronen (AE).

[57, 58]

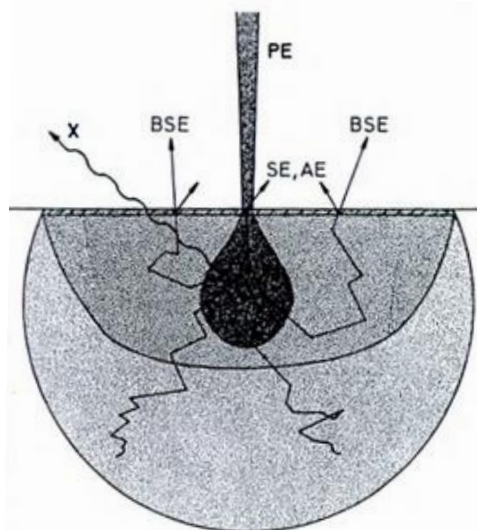


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe und der möglichen Antwortsignale. [57]

Im Fall der Transmissionselektronenmikroskopie wird die Probe so dünn gewählt, dass die Elektronen durch das Material treten können und durch die unterschiedlich starke Streuung eine gute Abbildung des Materials ermöglichen.

3. Sauerstoffentwickelnde Elektroden

3.1 Projekthintergrund

Dieser Teil der vorliegenden Forschungsarbeit ist im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) geförderten Industrieprojektes *ZnPLUS - Wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien zur Energiespeicherung*, Förderkennzeichen 03ESP217F, entstanden. Ziel des Projektes war es, eine wiederaufladbare Zink-Luft-Batterie für den stationären Betrieb zu entwickeln, die von Firmen oder Kommunen zur Zwischenspeicherung regenerativer Energien genutzt werden kann. Dabei waren folgende Partner beteiligt:

- 1.) Universität des Saarlandes, Physikalische Chemie: Synthese und Optimierung von Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklung und –Reduktion, gegebenenfalls Upscaling, sowie Untersuchung auf bifunktionelles Verhalten
- 2.) Bayer MaterialScience: Projektkoordination, Patentlandschaft, Technologiebetrachtung
- 3.) Thyssen Krupp Uhde: Technologiebetrachtung, Wirtschaftlichkeitsanalyse
- 4.) Grillo Werke: Herstellung und Optimierung von Zink-Slurry und festen Zinkanoden
- 5.) Zentrum für Brennstoffzellentechnologie (ZBT), Duisburg: Konstruktion, Aufbau und Charakterisierung von Batteriezellen für Slurry
- 6.) Universität Duisburg-Essen (UDE): Strömungssimulationen sowie Design der Zinkelektroden und Flowfields
- 7.) Technische Universität Clausthal: Aufbau von Batteriezellen mit Zinkplatten, Modellierung eines wiederaufladbaren Zink-Luft-Systems
- 8.) Hochschule Niederrhein: Statistische Versuchsplanung zur Ermittlung der optimalen Prozessparameter für die Batteriezelle

Es wurden verschiedene Parameter für Katalysatorsynthesen und anschließende Messungen vereinbart; auf diese wird detailliert in den jeweiligen Kapiteln eingegangen.

Problemstellung:

Gemäß den Vorgaben des Projektes sollten Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklung mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Die Charakterisierung hatte basierend auf einem bereits existenten System zu erfolgen; für die Langzeitbetrachtung waren ein separates System zu entwickeln und eine Möglichkeit zu eruieren, die Proben auf Bifunktionalität zu testen. Des Weiteren sollten die Beschichtungen vom Labormaßstab auf die nächst größere Dimension in Testzellen der Projektpartner übertragen werden.

3.2 Konstruktion und Modifikation von Messaufbauten

Bei Auftakt des Forschungsprojektes „ZnPlus“ wurde festgelegt, dass die Messungen in einer bereits in der Arbeitsgruppe Hempelmann vorliegenden Messzelle durchgeführt werden sollten und sich somit an dem bereits in mehreren Arbeiten verwendeten Messaufbau orientiert werden sollte. Die in der Folge dargestellten Änderungen an dem für die Chlor-Elektrolyse verwendeten System erfolgten nach Abschluss der Arbeiten in Kapitel 4 und wurden nur für die Messungen in Kapitel 3 verwendet.

3.2.1 Generelles Mess-Setup

Zu Beginn wurde das Mess-Setup dahingehend verbessert, dass die bisher im Arbeitskreis verwendete Schlauchpumpe durch eine Membranpumpe mit einem Pumpenkopf aus Teflon ausgetauscht wurde, da zuvor starke Pulsationseffekte und Versprödungen der Schläuche auftraten. Des Weiteren wurde ein Elektrolytreservoir zwischen Pumpe und Messzelle geschaltet, um die verbleibenden Pulsationseffekte der Pumpe so weit wie möglich zu reduzieren (Abbildung 17). Um eine möglichst geringe Versprödung des Schlauchmaterials zu gewährleisten, wurde hier – wie auch beim Zellmaterial – Teflon gewählt.



Abbildung 17: Aufbau des Elektrolytkreislaufes mit neuer Pumpe und Pulsationshemmung.

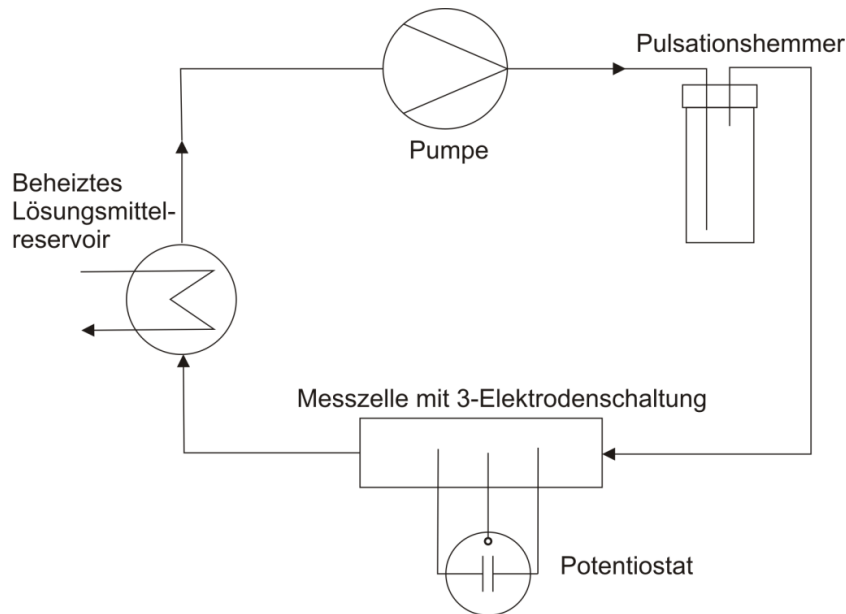


Abbildung 18: Schematische Darstellung des verwendeten Messaufbaus mit Pulsationshemmung.

Wie aus den beiden nachfolgenden Abbildungen zu ersehen ist, lag vor dem Einbau des Zwischenreservoirs ein stark pulsierendes System vor, wodurch eine Detektion der Potentialwerte bei hohen Stromdichten sehr schwierig war. Durch den ungleichmäßigen Fluss des Elektrolyten war kein gleichmäßiger Abtransport der Gasblasen von der Oberfläche möglich, was sich in den starken Potentialspitzen beim Ablösen der Blasen und damit der schlagartigen Änderung der Elektrodenfläche äußerte.

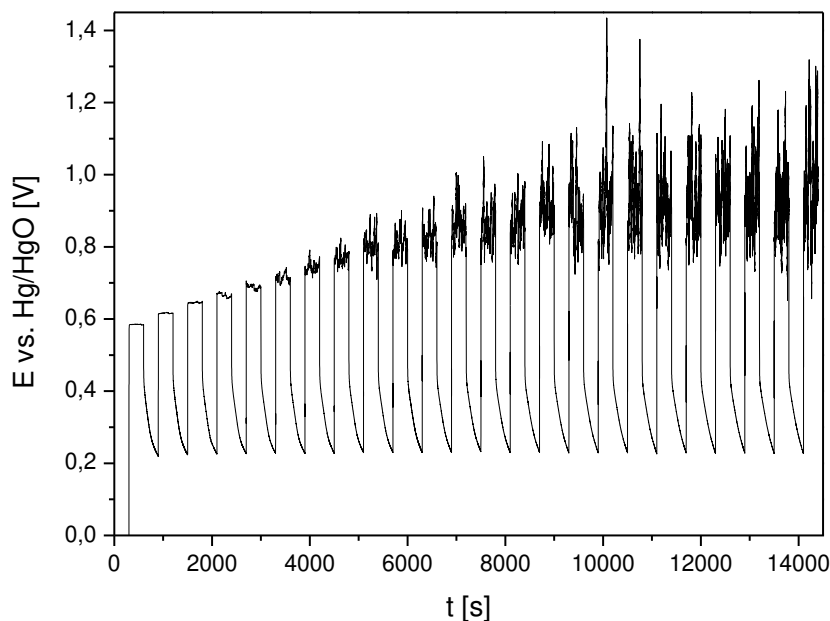


Abbildung 19: Potential-Stromdichte-Charakteristik von IrO_2 mit Ursprungssetup.

Der Einbau des puffernden Reservoirs bewirkte eine deutliche Glättung des Signals, da die Pulsationseffekte stark verringert wurden.

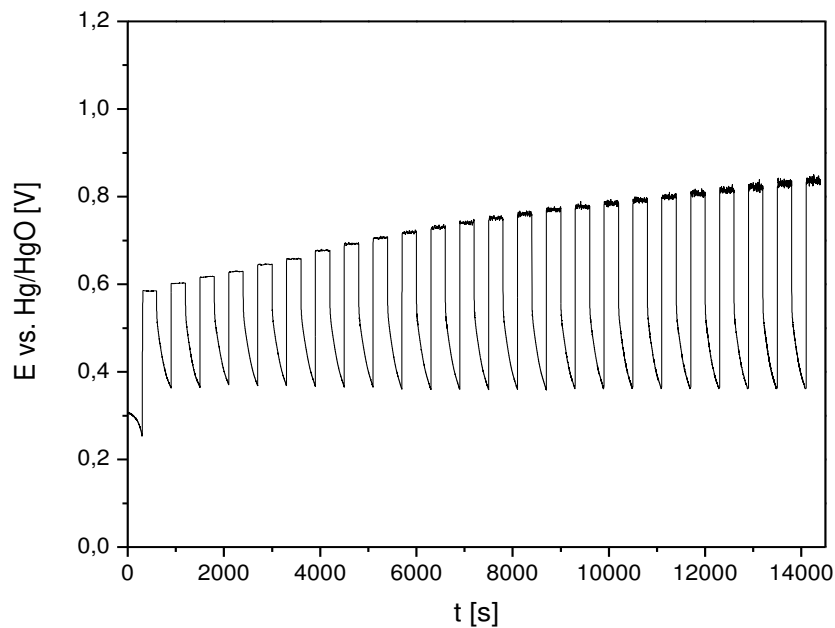


Abbildung 20: Potential-Stromdichte-Charakteristik von IrO₂ mit Pulsationshemmung.

Da die bisher verwendeten Dichtungsringe aus Viton ebenfalls Auflösungserscheinungen zeigten, wurde auf EPDM Kautschuk gewechselt (Abbildung 21), welcher im weiteren Verlauf des Projektes auch bei anderen beteiligten Arbeitsgruppen zum Einsatz kam.



Abbildung 21: Dichtungsring aus EPDM zum Auflegen auf die Arbeitselektrode.

3.2.2 Modifikation einer 8-fach Durchflusszelle

Bei der zuvor erwähnten Zelle handelte es sich um eine Durchflusszelle mit 3-Elektrodenanordnung, die eine parallele Messung von bis zu acht voneinander unabhängigen Elektroden ermöglicht (Abbildung 22, Abbildung 23). Entwickelt wurde das Grundprinzip dieser Zelle im Rahmen der Dissertation von Vinh Trieu [59]; es kam bereits in einer dieser Forschungsarbeit vorangehenden Diplomarbeit zum Einsatz. [60]

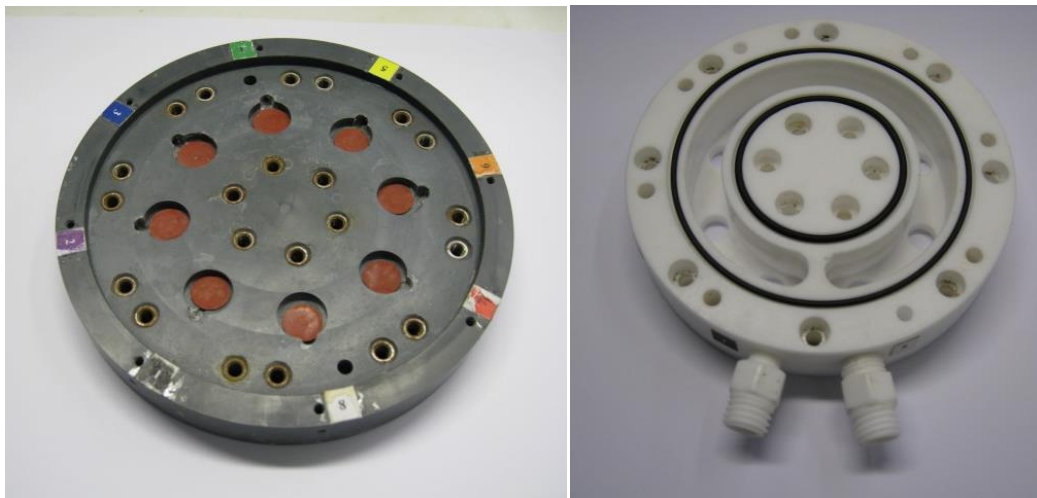


Abbildung 22: Unterer (links) und mittlerer (rechts) Zellenteil der 8fach Chlorelektrolyse-Zelle.



Abbildung 23: Oberer Zellenteil (links) der 8fach Chlorelektrolyse-Zelle und Seitenansicht der Unterseite mit Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektroden (rechts).

Das Grundprinzip des Zellaufbaus besteht darin, dass alle acht Arbeitselektroden eine gemeinsame Gegenelektrode – im vorliegenden Fall ein mit einem Mischoxid aus Ruthenium und Titan beschichtetes Titan-Streckmetall – haben. Generell würden sich die

jeweiligen Messungen gegenseitig stark beeinflussen und der stete Elektrolytfluss eine stabile Messung deutlich stören.

Dies wurde hier durch konstruktive Maßnahmen kompensiert. Die Arbeitselektroden befinden sich in einer bis zu 4 mm tiefen Einbuchtung (Abbildung 24), die durch den Mittelteil der Zelle und den Dichtungsring erzeugt wird. Somit findet ein steter Austausch des verbrauchten Elektrolyten statt, der durch verstärkte Gasentwicklung bei höheren Stromstärken zusätzlich begünstigt wird, ohne dass die Elektrode den negativen Einfluss des Flüssigkeitsstroms direkt erfährt. Des Weiteren wird die Arbeitselektrode somit von den Teilen der Gegenelektrode, die nicht unmittelbar gegenüber liegen, abgeschirmt. Logischerweise erfährt jede Elektrode zu einem gewissen Teil das Potential der gesamten Gegenelektrode; wie jedoch zuvor gezeigt wurde, ist dieser Einfluss vernachlässigbar gering.

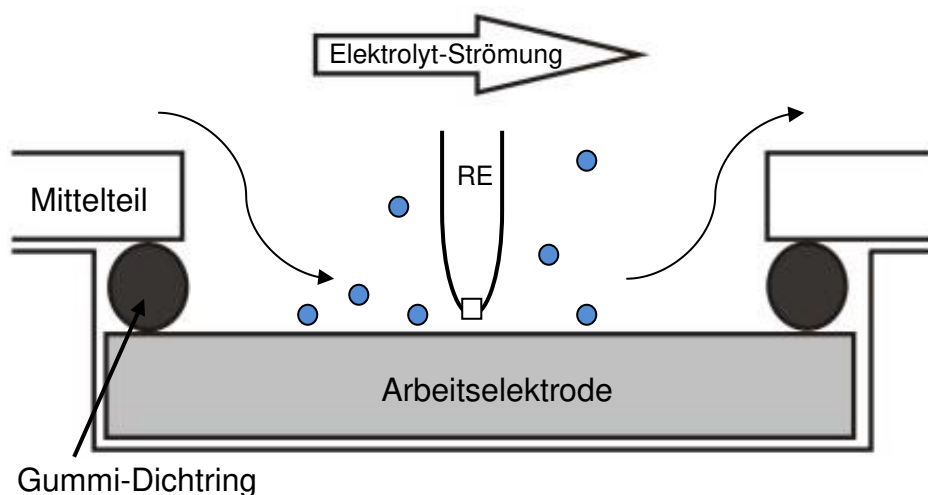


Abbildung 24: Schematische Darstellung des Elektrolytaustauschs in Elektrodennähe für das verwendete Zeldesign.

Um den RI-Drop zu minimieren, müssen sich die Referenzelektroden maximal einen Millimeter über den Arbeitselektroden befinden. Wesentlich geringer darf der Abstand allerdings auch nicht ausfallen, da ansonsten die direkt unterhalb entstehenden Gasblasen nicht von der Oberfläche der Arbeitselektrode desorbieren können.

Eine direkte Verwendung dieser Zelle für das vorliegende Projekt war nicht ohne Weiteres möglich, da besagte Messzelle bisher im sauren Medium zum Einsatz kam und als Referenzelektroden Ag/AgCl-Elektroden in NaCl-Lösung vorlagen. Wie in der Problemstellung bereits erwähnt, wurde hier jedoch mit 40%iger Kalilauge im stark basischen Medium bei 40°C gearbeitet. Während solche extremen Unterschiede bezüglich

der anionischen Spezies und des pH-Wertes bei sehr kurzen Messzeiten relativ unproblematisch sind, stellten sie im vorliegenden Fall ein großes Problem dar: durch den ausgeprägten Diffusionsgradienten veränderte sich die Zusammensetzung der Ionspezies ständig, wodurch auch das Potential der Referenzelektrode verändert wurde. Da dieses Potential allerdings für eine konstante Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode sorgen soll, variierten die Werte so stark, dass keine sinnvollen Ergebnisse erzeugt werden konnten. Sehr deutlich wurde dies bei der Messung der Impedanz (Abbildung 25). Zudem fielen die Ergebnisse ungewöhnlich hoch aus.

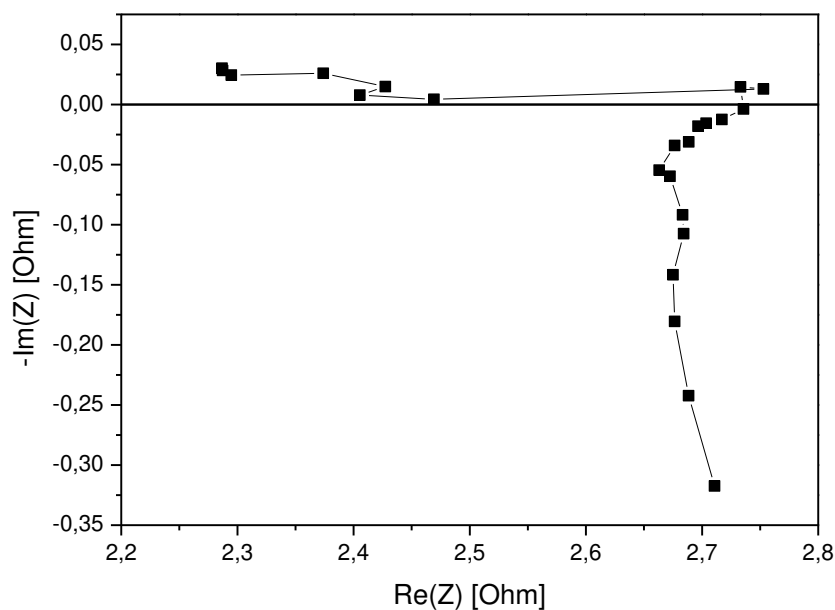


Abbildung 25: Impedanzspektrum von Iridiumoxid in 8fach Zelle mit Ursprungsdesign (gegen Na/NaCl).

Unter anderem störte hierbei die Reaktion von Silberhydroxid zu Silberoxid, welches als schwarzer Niederschlag ausfiel (Abbildung 23 B). Daher wurde als Alternative eine HgO-Elektrode in 0,5 M KOH getestet. Hierbei zeigte sich allerdings, dass der vorliegende Konzentrationsgradient immer noch bei Weitem zu ausgeprägt war und nach über einer Woche noch kein chemisches Gleichgewicht vorlag, welches eine vertrauenswürdige Messung zugelassen hätte.

Da innerhalb des Projekts die reversible Wasserstoffelektrode von *Gaskatell* sehr erfolgreich Verwendung fand, wurde der Einsatz dieser Elektrode als Möglichkeit erwogen. Allerdings ist diese Referenzelektrode sehr groß und zusätzlich vergleichsweise teuer; folglich war eine Ausstattung der 8fach Messzelle mit acht einzelnen dieser Elektroden nicht möglich. Da generell die Möglichkeit besteht, mehrere Elektroden über eine gemeinsame Bezugselektrode zu messen, wurde eine *Gaskatell*-Elektrode

in einem separaten Reservoir vorgelegt und dieses über Teflonschläuche mit dem Zelleninneren verbunden (analog zu Abbildung 26). Am Ende dieser Schläuche befand sich eine Fritte, wie sie auch bei den Standard-Referenzelektroden vorlag.



Abbildung 26: Alternatives Zelldesign mit gemeinsamer Referenzelektrode und Teflonzuleitungen.

Eine Messung mit stabilem Potential wurde somit möglich; auch die Impedanzspektroskopie lieferte Ergebnisse mit dem zu erwartenden, halbkreisförmigen Verlauf. Allerdings fielen die Widerstände immer noch deutlich höher aus als üblicherweise zu erwarten. Dies hatte nach erfolgter IR-Korrektur einen starken Abwärtstrend im Strom-Spannungs-Diagramm zur Folge, was zu beobachten ist, wenn ein starker Korrosionsprozess an einer oder mehreren Elektroden vorliegt oder aber ein unverhältnismäßig großer Widerstand vorhanden ist (Abbildung 27).

In vorliegendem Fall war dies jedoch auszuschließen, da an Iridiumoxid gemessen wurde, welches eine sehr hohe chemische Stabilität im Basischen aufweist. Somit war eine Auflösung der übrigen Komponenten ebenfalls auszuschließen.

Sukzessives Kürzen der Kapillarschläuche hatte eine stetige Verringerung von R_E zur Folge. Folglich wurde beschlossen, die Distanz zwischen der Fritte und der eigentlichen Referenzelektrode zu minimieren. Dadurch kamen nur sehr teure Spezialanfertigungen oder selbstentwickelte Elektroden aus Glas, die von Dieter Münch (Arbeitsgruppe Hempelmann) konstruiert wurden, in Frage. In dieser Variante betrug der maximale Abstand der aktiven Spezies zur Fritte in der Referenzelektrode ungefähr 3 cm (Abbildung 28).

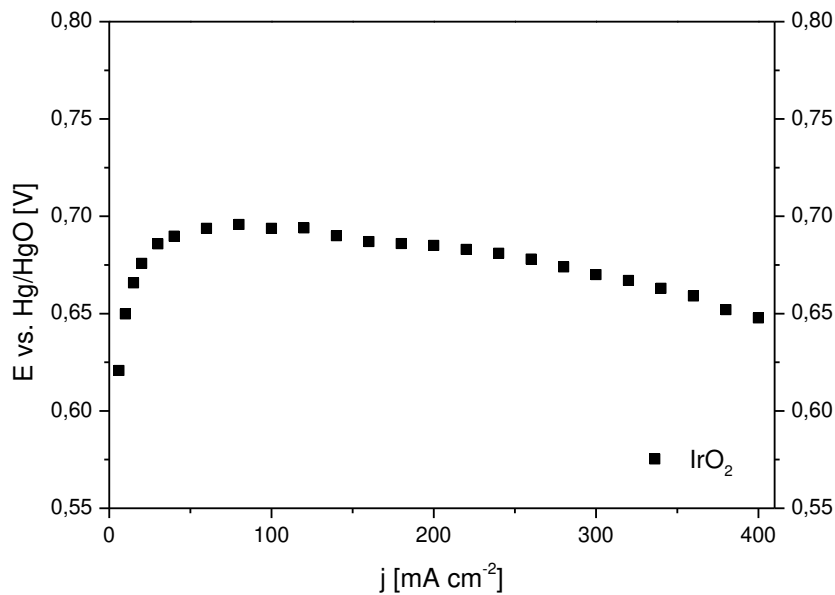


Abbildung 27: Potential-Stromdichte-Charakteristik von Iridiumoxid, gemessen gegen Hg/HgO im alternativen Setup.

Das kompakte Design der Elektroden trug dem Zellaufbau Rechnung, da nur wenig Platz im Elektrolytraum zur Verfügung stand und die dünne Glasröhre, welche in die Zelle hineinragte, durch die Maschen der Gegenelektroden geführt werden musste. Der obere, dickere Teil wurde im Gegensatz zum Ursprungsdesign versiegelt und verkürzt, um eine robustere Konstruktion zu erhalten.

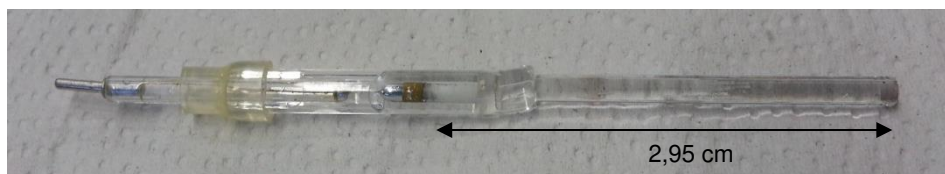


Abbildung 28: Hg/HgO-Elektrode mit 40% KOH.

Die generelle Konzeption der Referenzelektroden war eine Hg/HgO-Elektrode in Kalilauge, allerdings wurde die Konzentration des Elektrolyten der in der Messzelle vorherrschenden Konzentration angepasst, d.h. 40 Gewichtsprozent. Hierbei war eine leichte Passivierung der Quecksilberoxidoberfläche zu beobachten, was sich auch im Elektrodenpotential zeigte: dieses veränderte sich innerhalb der ersten vier Tage nach der Herstellung und lag schließlich bei durchschnittlich 0,91 V vs. RHE bzw. -0,16 V vs. Ag/AgCl, jeweils gemessen gegen kommerzielle Elektroden. Die Nachkontrolle einer zusätzlich hergestellten Elektrode bestätigte die Vermutung, dass die Passivierung rein oberflächlich war und die Dicke der Passivierung nur im Mikrometerbereich lag; darunter kam das orangefarbene Quecksilberoxid zum Vorschein.

Anhand der anschließenden Kontrollmessungen zeigte sich, dass mit diesen Elektroden sowohl die Potentiale als auch die Elektrochemische Impedanz (EI) verlässlich messbar waren und logische Ergebnisse erzielt werden konnten (Abbildung 29).

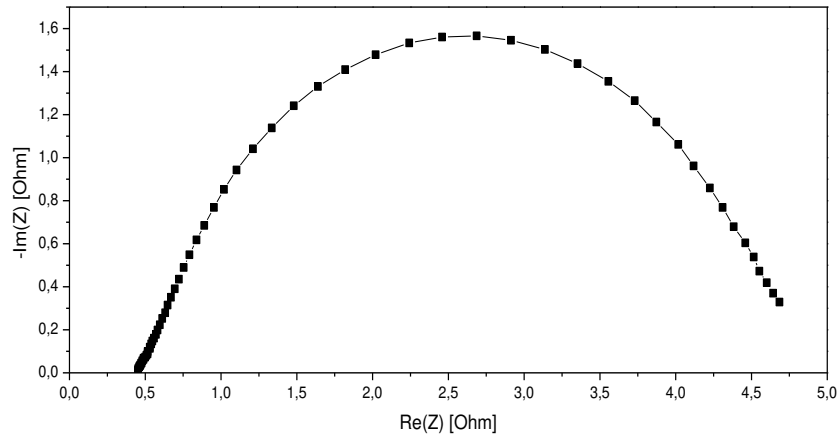


Abbildung 29: Nyquist-Plot einer EI-Messung von IrO₂ in der 8fach-Zelle nach finalem Umbau.

In Abbildung 30 sind der vollständig mit den neuen Elektroden bestückte Zellendeckel sowie die final zusammengebaute Zelle inklusive Kontaktierungen dargestellt.

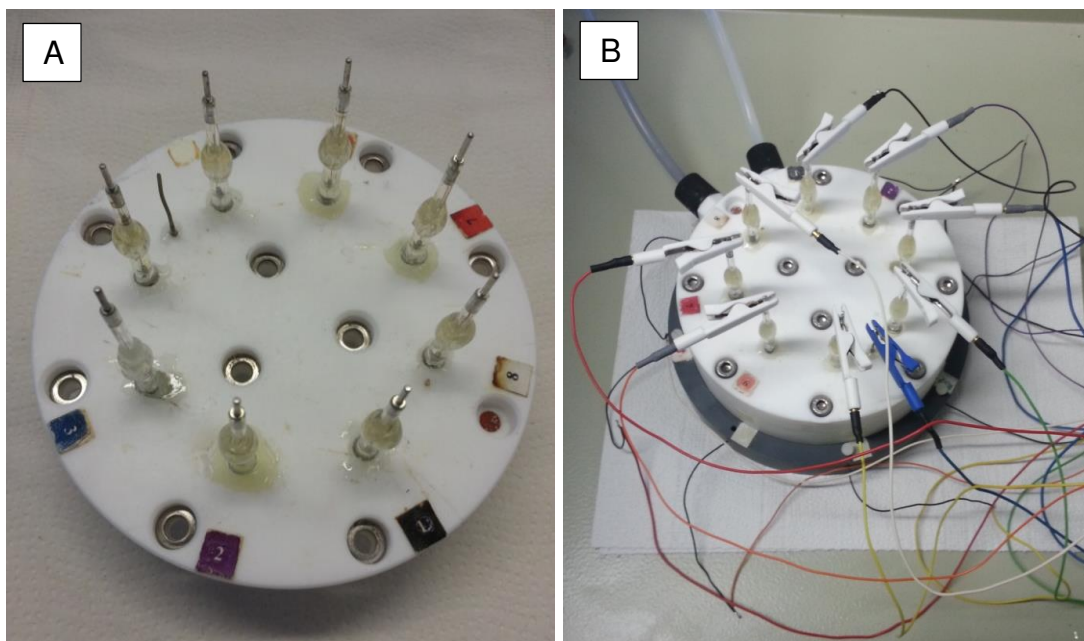


Abbildung 30: A: Zellendeckel der 8fach Zelle mit Referenzelektroden, B: zusammengesetzte 8fach Zelle mit Verkabelung und Elektrolytleitungen.

Zusätzlich war es notwendig, die Gegenelektrode zu entfernen und zu erneuern, da sowohl an einigen Stellen die Beschichtung abgebröckelt war, als auch zwei Querstege herausgebrochen waren. Die Herstellung besagter Elektrode wird im folgenden Kapitel näher beschrieben.

3.2.3 Konstruktion einer 2fach Messzelle zur Langzeitbetrachtung

Da für das „ZnPlus“-Forschungsprojekt ein möglichst langlebiger Elektrokatalysator von Interesse war und ein Großteil der Veröffentlichungen sich auf Kurzzeittests bezieht, sollte das Langzeitverhalten der untersuchten Substanzen analysiert werden. De facto sollte nach Untersuchung der hergestellten Elektroden auf ihre elektrokatalytische Aktivität, also die Reduktion der Überspannung $\Delta\eta$, auch ΔV_t untersucht werden, d.h. die zeitliche Veränderung des Potentials durch Korrosions- bzw. Passivierungsprozesse. Zwar wären solche Messungen auch in der 8-fach Messzelle möglich gewesen, da jedoch mittels ICP-OES analysiert werden sollte, ob bzw. wie schnell das Katalysatormaterial in dem aggressiven Medium aufgelöst wird, und zudem viele Proben die gleichen Elemente enthielten, wäre eine solche Aussage nicht mehr möglich gewesen.

Generell orientierte sich die 2fach-Zelle am Grundprinzip der 8fach-Zelle; die Höhe des Elektrodenraumes und die Vertiefungen für die beiden Proben waren identisch. Die Verwendung zweier identischer Proben fußte darauf, dass zum einen die beiden auf gleiche Weise hergestellten Elektrodenbeschichtungen ein vergleichbares katalytisches Verhalten und eine ebenso vergleichbare elektrochemische Beständigkeit aufweisen sollten. Somit diente die zweite Probe zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit sowohl für die Sol-Herstellung als auch für die Beschichtung inklusive Kalzinierung. Zum anderen betrug die maximale Beladung einer Elektrode 3 mg, wodurch bei guter Stabilität des Katalysators die Menge an aufgelöster Substanz sehr gering war und bereits unter der Nachweisgrenze der in der Arbeitsgruppe vorhandenen ICP-OES lag.

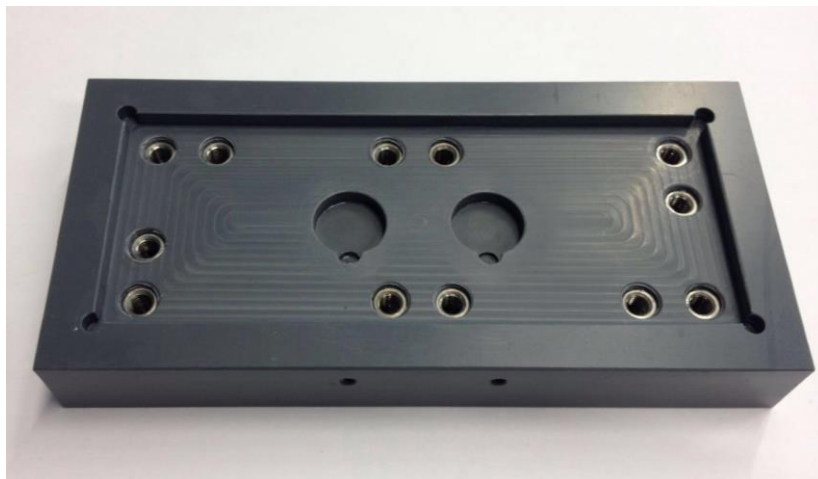


Abbildung 31: Unterer Teil der 2-fach Messzelle.

Wie in Abbildung 31 zu erkennen, befinden sich im Bodenteil neben den Gewindeein-
sätzen zum Arretieren der anderen Zellenteile auch die beiden Vertiefungen für die
Elektroden. An einer der Seiten sind diese wiederum etwas abgesenkt, da dort die
Lötstellen eingepasst wurden, von denen aus die Ableitkabel durch eine Bohrung aus
der Zelle hinausgeführt werden. Als Material kam hier PVC zur Anwendung.

Der auf dem Bodenteil aufliegende mittlere Teil der Zelle (Abbildung 32) verfügt über
je einen Ein- und Auslassstutzen, auf den die Schläuche aufgeschraubt werden. Im
Boden befinden sich die beiden Bohrungen, durch die die Elektrodenoberflächen mit
dem Elektrolyten in Berührung kommen. Die längliche Vertiefung auf der Oberseite
dient zur Arretierung des Dichtungsringes.

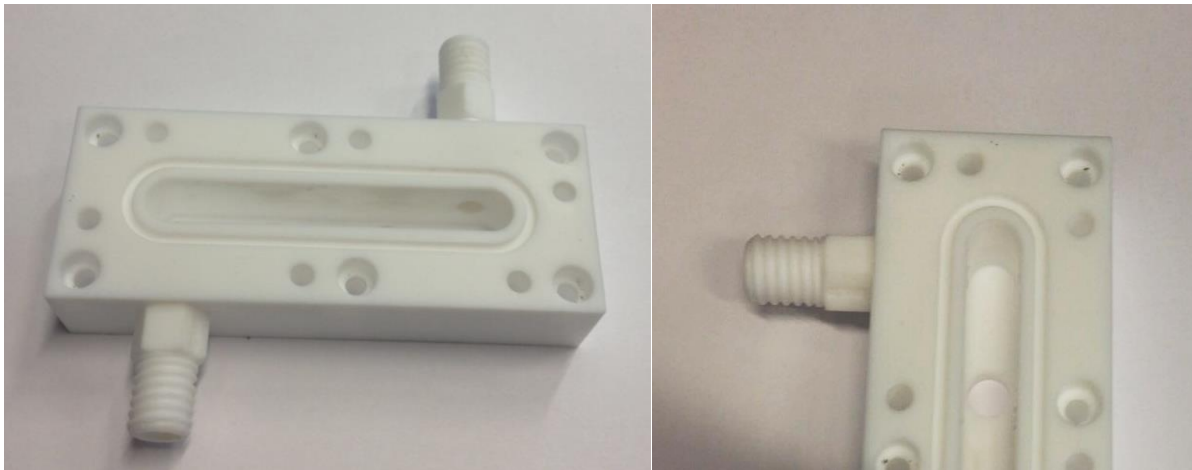


Abbildung 32: Mittelteil der 2fach Zelle aus verschiedenen Betrachtungswinkeln.

Als Material für Mittel- und Oberteil der Zelle wurde Teflon gewählt, da sie im ständigen
Kontakt mit dem warmen, aggressiven Elektrolyten stehen. PVC hätte dabei eine früh-
zeitige Versprödung gezeigt; seine chemische Beständigkeit ist für den Zellenboden
jedoch absolut ausreichend, da dort ein direkter Kontakt mit dem Elektrolyten nur statt-
gefunden hätte, wenn die Dichtungsringe defekt gewesen wären.

Abbildung 33 zeigt schließlich den oberen, abschließenden Zellenteil mit den beiden
Referenzelektroden und der Gegenelektrode in einer Seitenansicht. Da beim verwen-
deten Messaufbau die Membranpumpe vor der eigentlichen Messzelle liegt, also der
Elektrolyt in die Zelle hineingedrückt wird, musste sichergestellt werden, dass im Zel-
leninneren kein übermäßiger Druckaufbau möglich ist. Ansonsten würden die Messer-
gebnisse verfälscht; ein Bersten der fragilen Referenzelektroden wäre ebenso

möglich, da diese in der ansonsten sehr soliden Zellkonstruktion das schwächste Glied darstellen.

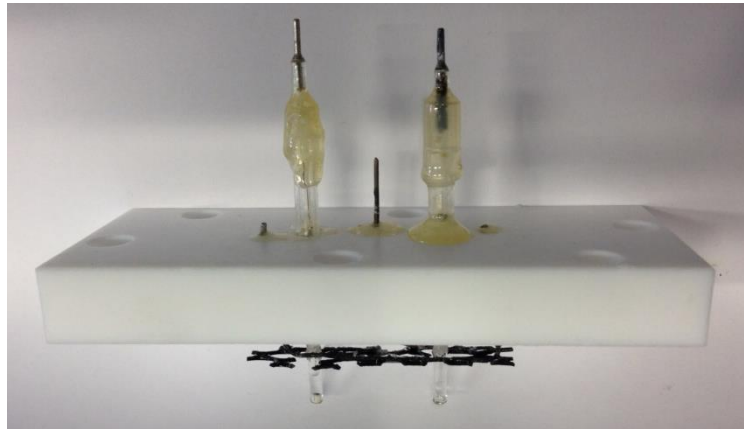


Abbildung 33: Oberer Teil der 2fach Zelle in der Seitenansicht.

Aus diesem Grund wurde der Auslass der Zelle mit einem größeren Durchmesser gewählt als der Zufluss. Dabei wurde allerdings gleichzeitig darauf geachtet, dass die Gegenelektrode zu jedem Zeitpunkt der Messung vollständig in den Elektrolyten eingetaucht war.

Folglich liegen die beiden Öffnungen leicht oberhalb der Position der Gegenelektrode in der zusammengebauten Zelle. Des Weiteren wurden Ein- und Auslass auf der jeweils anderen Zellenseite positioniert und nicht direkt an der Vertiefung für die Elektrode; durch diese beiden Maßnahmen wurde eine gleichmäßigere Durchströmung der Zelle gewährleistet, ohne die eigentliche Messung dabei zu stören.

Zur besseren Anschaulichkeit ist die Zelle in Abbildung 34 – allerdings ohne Elektroden – als Explosionszeichnung dargestellt. Besagte Zeichnung und die im Anhang enthaltenen Konstruktionsschemata wurden zusammen mit Stefan Keck mittels CAD erstellt. Der Abstand der Referenzelektroden zur Arbeitselektrode betrug hier – ebenso wie in der modifizierten Durchflusszelle – ungefähr 1 mm, um den Einfluss des RI-Drops zu minimieren. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden Gegen- und Referenzelektrode analog der 8fach Zelle gewählt.

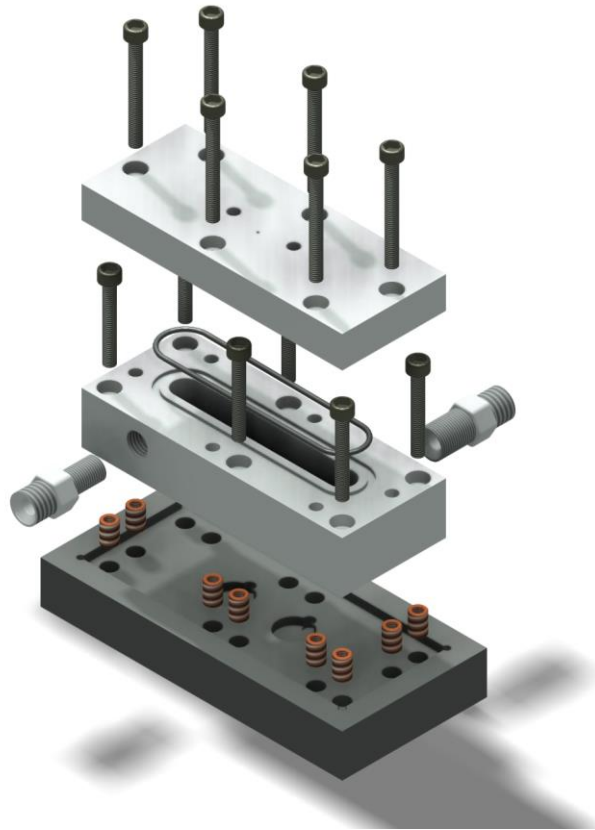


Abbildung 34: Explosionszeichnung der 2fach Zelle.

Als Gegenelektrode wurde ein Titanstreckmetall zugeschnitten und mit Titandraht verschweißt. Nach Kochen in Oxalsäure zum Entfernen der Oxidschicht an der Metalloberfläche wurde die Elektrode galvanostatisch beschichtet. Das Abscheidungsbad enthielt Isopropanol, Kochsalzlösung und 20% Ruthenium; Titan wurde als Tetrachlorid eingebracht. Die Stromdichte betrug hier ca. 56 mA/cm^2 und wurde, ebenso wie die Zusammensetzung des Bades, in einer vorangehenden Forschungsarbeit im Arbeitskreis als Optimum identifiziert. [59] Gemäß dieser Vorschrift wurde auch die Gegenelektrode der 8fach Zelle im vorangehenden Kapitel erneuert.

3.2.4 Diskussion

Da das bisherige Mess-Setup und die vorhandene Zelle nicht auf das zu verwendende System ausgelegt waren und keine für Langzeitbetrachtungen geeignete Zelle vorlag, waren entsprechende Änderungen und Konstruktionen notwendig.

Es wurde erfolgreich die bestehende 8fach Messzelle umgerüstet, um dem aggressiven, stark basischen Elektrolyten (40%w KOH, 40°C) standzuhalten, wobei eine Hg/HgO-Referenzelektrode mit unüblich hoch konzentrierter Kalilauge, die dafür extra angefertigt wurde, zur Anwendung kam. Zusätzlich wurden alle Dichtungsmaterialien gegen EPDM ausgetauscht, was auch den gesteigerten Anforderungen des Systems Rechnung trug. Ebenso wurden alle Schlauchmaterialien gegen Teflon ausgetauscht und statt der vorhandenen Schlauchpumpe eine Membranpumpe verwendet, deren vollständiger Pumpenkopf aus Teflon gearbeitet war. Die ungewöhnlich starken Pulsationen des Gesamtsystems wurden zusätzlich durch ein entsprechendes pulsationshemmendes Reservoir ausgeglichen, was eine deutliche Glättung der Messsignale zur Folge hatte.

Abschließend wurde eine für Langzeitmessungen geeignete 2fach Messzelle geplant und konstruiert, wobei die Erkenntnisse aus den oben genannten Arbeiten zur Anwendung kamen.

Beide Zellen lieferten reproduzierbare Messungen, die in den folgenden Kapiteln dargestellt sind, und zeigten keinerlei Undichtigkeiten oder Abnutzungserscheinungen an den Einzelkomponenten.

3.3 Generelle Vorgaben zur Synthese

Gemäß Projektvorgabe sollte die maximale Beladung aller Elektroden mit Edelmetall $20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ betragen, damit das System wirtschaftlich bleibt. Daher wurde mit $17 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ beschichtet bzw. 3 mg pro Elektrode. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde diese maximale Menge sowohl für Beschichtungen ohne Edelmetallanteil als auch für gemischte Varianten eingehalten.

Als Substrate wurden runde, geglähte Nickelscheiben (>99,9%) mit einem Flächeninhalt von ca. $1,767 \text{ cm}^2$ und einer Dicke von 2 mm verwendet, die speziell von der Firma *Goodfellow* hergestellt wurden. Vor dem Beschichtungsprozess wurden die Elektroden gesandstrahlt und anschließend in 10%iger Oxalsäure für zwei Stunden auf 80°C erhitzt. Dadurch wurde die Oberfläche aufgeraut und die leicht gelbliche Passivierungsschicht von den Elektroden entfernt. Auf diese Weise wurde eine bessere Haftung der Beschichtung sowie einen verbesserten Übergang der Ladung zwischen Coating und Substrat gewährleistet. Um eine erneute Passivierung zu vermeiden, wurden die gereinigten Nickelscheiben bis zum Beschichtungsvorgang unter Isopropanol aufbewahrt.

In speziellen Fällen wurden andere Elektroden als Substrat verwendet; hierauf wird jedoch später explizit eingegangen.

Zur Beschichtung wurde analog zur Projektplanung der Sol-Gel-Prozess gewählt, wofür mehrere Gründe ausschlaggebend waren:

- Beim Sol-Gel-Prozess sind dickere Schichten möglich als bei elektrochemischen Abscheidungen und neben der katalytischen Aktivität sollte die Langlebigkeit der Proben im Vordergrund stehen.
- Eine elektrochemische Darstellung von Metalloxiden, die mehr als ein Metall enthalten, ist beliebig kompliziert: auf Grund unterschiedlicher Wanderungstendenzen ist für den Erhalt einer geforderten Stöchiometrie ein aufwändiges Feintuning jedes einzelnen Abscheidungsbad erforderlich.
- Des Weiteren liegen die zu beschichtenden Elektroden der späteren Anwendung, auf die diese Arbeit abzielt, in einem Größenbereich, in dem die Reaktionsführung einer Elektrodeposition mit Oxiden nur schwer zu kontrollieren und risikobehaftet ist.

3.4 Iridiumoxid Benchmark

Iridiumoxid wurde als Benchmark-Material definiert. Wie bereits zuvor dargelegt, wurde der Sol-Gel-Prozess als Methode der Wahl bestimmt. Ob eine elektrochemisch abgeschiedene Probe dennoch von Vorteil bzw. geeignet sein könnte, sollte durch den direkten Vergleich bei der Erstellung der Iridiumoxid-Elektroden untersucht werden.

3.4.1 Sol-Gel-Synthese

Die Synthese der Proben IrO₂ A und B erfolgte aus Isopropanol. Als Edukt wurde Iridiumtrichlorid mit 52% Iridiumanteil verwendet. Um eine gute Durchmischung zu erhalten, wurde das Pulver zwei bis drei Stunden im Dispersionsmittel kräftig gerührt. A- und B-Probe wurden getrennt voneinander eingewogen und dispergiert, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Als Flüssigkeitsvolumen wurde je Probe 400 µL gewählt, da sich in einer vorangehenden Arbeit gezeigt hatte, dass die maximal vertretbare Menge an Lösung bzw. Dispersion für diese Elektrodengeometrie zwischen 50 und 60 µL liegt. Somit wurde als Standard ein Auftrag von sieben Schichten à 57,1 µL gewählt.

In Vortests zeigte sich, dass Konzentrationen im Bereich von 10⁻² mol/L für Iridiumchlorid gute Dispersionen in Isopropanol und Ethanol ergeben und bei Auftrag auf das Substrat gleichmäßige Schichten ermöglichen. Bei deutlich höheren Konzentrationen wurden Agglomerate beobachtet, wodurch eine genaue Bestimmung der tatsächlichen Beladung der Elektroden nicht mehr möglich gewesen wäre.

Nach Herstellung der Dispersionen wurde eine katalytische Menge konzentrierte Essigsäure im molaren Verhältnis 3:20 bzgl. des Metallsalzes zugesetzt [61] und mit verminderter Geschwindigkeit für wenigstens 12 Stunden gerührt. Dies erfolgte in einem luftdicht abgeschlossenen Gefäß.

Die eigentliche Beschichtung wurde über Drop-Coating mit einer geeigneten Pipette durchgeführt, wobei die Dispersion in der Mitte des Substrats langsam aufgetragen wurde und sich selbst gleichmäßig auf der Elektrodenoberfläche verteilte. Die Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur in normaler Umgebungsatmosphäre. Anschließend

wurde die Probe bei 550°C für eine Dauer von 15 Minuten kalziniert. Nach Abkühlen der Probe wurde der Beschichtungsvorgang sechsmal wiederholt. Beim abschließenden Schichtauftrag wurde die Kalzinierungszeit auf eine Stunde verlängert.

3.4.2 Elektrochemische Synthesen

Im Falle der elektrochemischen Abscheidungen wurde folgendes Abscheidungsbad verwendet: 70 mg $\text{IrCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in 50 mL destilliertem Wasser, 0,5 mL 33%ige Wasserstoffperoxidlösung. Mittels K_2CO_3 wurde der pH-Wert der Lösung auf 10,4 eingestellt und für eine Dauer von drei Tagen zwecks Alterung gerührt. [62]

Alle Abscheidungen und nachfolgenden elektrochemischen Messungen wurden mit einem Potentiostaten/Galvanostaten, Typ *VMP3*, von *Princeton Applied Research* durchgeführt (Abbildung 35).

Steuerung der Geräte und Aufzeichnung aller Messungen erfolgten mit der Software *EC-Lab* von *Bio-Logic-Science-Instruments*.

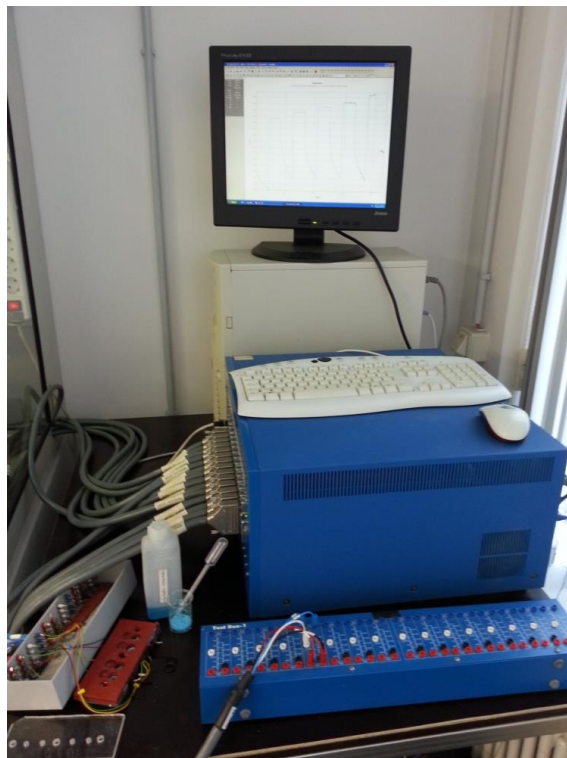


Abbildung 35: Potentiostat/Galvanostat, Typ *VMP3* von *Princeton Applied Research*.

Über die Faraday'schen Gesetze bzw. die daraus resultierenden Gleichungen ergab sich für den galvanostatischen Modus bei einer Stromstärke von $I = 420 \mu\text{A}$ eine Abscheidungsdauer von $t = 1 \text{ h}$ (s. Gl. 30).

$$t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} \quad \text{Gl. 30}$$

mit m als Masse des Stoffs, z als Anzahl der ausgetauschten Elektronen, der Faraday-Konstante $F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$, der molaren Masse M und der Stromstärke I .

Wie in Abbildung 36 ersichtlich, erreichte die Abscheidungskurve eine plateauähnliche Form bei ca. $0,58 \text{ V}$, gemessen gegen eine Standardkalomelektrode (SCE), wie in der Literatur beschrieben. [62]

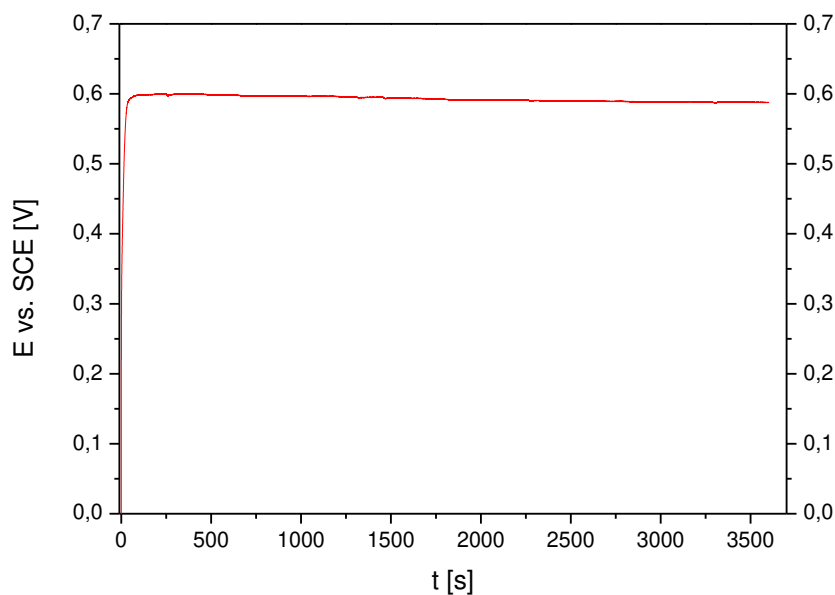


Abbildung 36: Reaktionsverfolgung der galvanostatischen Abscheidung bei $420 \mu\text{A}$, gemessen gegen SCE.

Die Temperaturführung beim Kalzinieren war mit der aus dem vorangehenden Kapitel identisch. Zur Kontrolle der tatsächlichen Beladung wurde eine entsprechende Elektrode nach der Herstellung in Königswasser erhitzt und die entstandene Lösung mittels ICP-OES untersucht, wodurch die prognostizierte Menge bestätigt wurde.

3.4.3 Charakterisierung

3.4.3.1 Röntgendiffraktometrie

Zur Strukturanalyse wurde ein Röntgendiffraktometer vom Typ *X'Pert Pro MPD* von *PANalytical B.V.* verwendet. Steuerung des Gerätes sowie Aufzeichnung der generierten Daten erfolgten mit Hilfe der Software *X'Pert Data Collector*. Alle Messungen wurden mit einer Scangeschwindigkeit von $0,044509^\circ/\text{s}$ und einer Schrittweite von $0,02626^\circ$ durchgeführt. Dabei wurde ein Winkelbereich $2\theta = 20\text{-}100^\circ$ vermessen.

Die Proben wurden mit einer Knetmasse auf den Probenhaltern befestigt und nacheinander gemessen. Alle Messungen wurden mit der Software *X'Pert Highscore Plus* ausgewertet und mit Hilfe der verfügbaren ICSD-Datenbank abgeglichen. Alle dabei verwendeten Referenzkarten sind im entsprechenden Anhang aufgeführt.

Bei der Auswertung der Rohdaten wurde wie folgt verfahren: zunächst wurde eine Korrektur des Untergrunds durchgeführt, wobei ein Krümmungsfaktor von Null gewählt wurde, um sicherzustellen, dass von den eigentlichen Signalen keinerlei Information verlorengeht. Anschließend erfolgte die Korrektur des Höhenfehlers, um kleinere Positionsunterschiede in Bezug auf den oberen Rand des Probenhalters auszugleichen. Dabei wurde als Referenzpunkt, an dem die 2θ -Werte der Diffraktogramme ausgerichtet wurden, der (111)-Reflex von kubischem Nickelmetall mit einem Wert von $44,494^\circ$ verwendet.

Wie in Abbildung 37 zu erkennen, zeichnet sich neben dem deutlichen Nickel-Referenzsignal, auf dessen Maximalwert die Intensitätsskala prozentual normiert wurde, eine schwache Nickeloxidphase ab.

Diese lag vornehmlich an den Seiten der Elektrodenscheiben vor, wo keine Beschichtung vorhanden und das freiliegende Nickelmetall beim Kalzinieren oxidiert worden war. Erkennbar war dies an der bläulichen Verfärbung der Seiten und der Unterseite der Nickelscheiben, die sich sehr leicht mit Sandpapier entfernen ließ. Da ein Entfernen der eigentlichen Beschichtung keine bläuliche Verfärbung der Elektrodenflächen zeigte, ist davon auszugehen, dass die Grenzfläche zwischen Coating und Elektrode entweder gar nicht oder nur sehr geringfügig oxidiert wurde. Von einem vollständigen Entfernen der Nickeloxidschicht an den Seiten wurde jedoch abgesehen, um die Katalysatorschicht dabei nicht zu beschädigen.

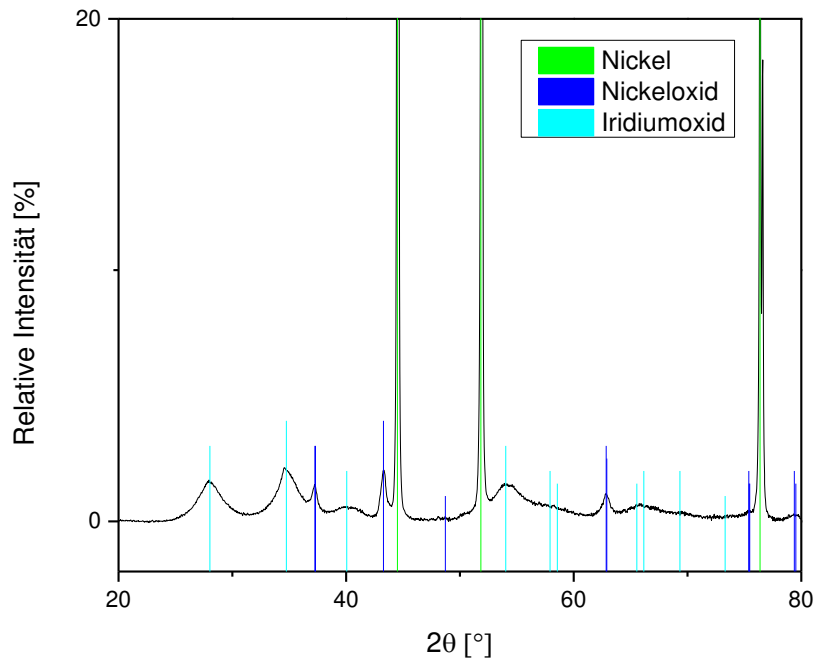


Abbildung 37: Röntgendiffraktogramm der Iridiumoxidbeschichtung auf Nickelsubstrat.

Neben den beiden substrateigen Spezies ist die Iridiumoxidbeschichtung auch deutlich zu erkennen. Dass die Höhe der Reflexe recht gering ausfällt, ist nicht weiter verwunderlich, da eine vorangehende Arbeit [60] zeigte, dass solche Oxidbeschichtungen maximal bis zu 2 μm dick werden, wenn in diesem Mengenbereich gearbeitet wird. Das vorliegende Diffraktogramm wurde mit allen Reflexen dargestellt, allerdings beinhalten die verwendeten Referenzkarten nur Signale bis 80° 2θ . Um die recht kleinen Reflexe der Beschichtung besser erkennen zu können, wurde auf den Bereich bis 20% Intensität hinein gezoomt.

Bei später aufgeführten Ergebnissen wurde bzgl. der Auswertung analog verfahren, wobei der vergrößerte Intensitätsbereich immer von der Ausprägung des Signals abhängig war.

3.4.3.2 Raster-Elektronenmikroskopie

Alle REM-Untersuchungen in dieser Arbeit wurden von Sylvia Kuhn an einem Gerät der Firma *JEOL* vom Typ *JxA-840A* durchgeführt; Steuerung und Bildaufnahme erfolgte über die geräteeigene Software. Dabei betrug die Beschleunigungsspannung der Elektronen 20 kV. Arretiert und kontaktiert wurden die Proben mit Hilfe einer im

Arbeitskreis Hempelmann entwickelten Halterung, wodurch z.B. leitfähige Klebepads vermieden werden konnten.

Wie in Abbildung 38 zu erkennen, entstand bei den über den Sol-Gel Prozess hergestellten Proben die typische mud-crack-Struktur, die eine kompakte Katalysatorschicht mit einer vergrößerten Oberfläche kombiniert.

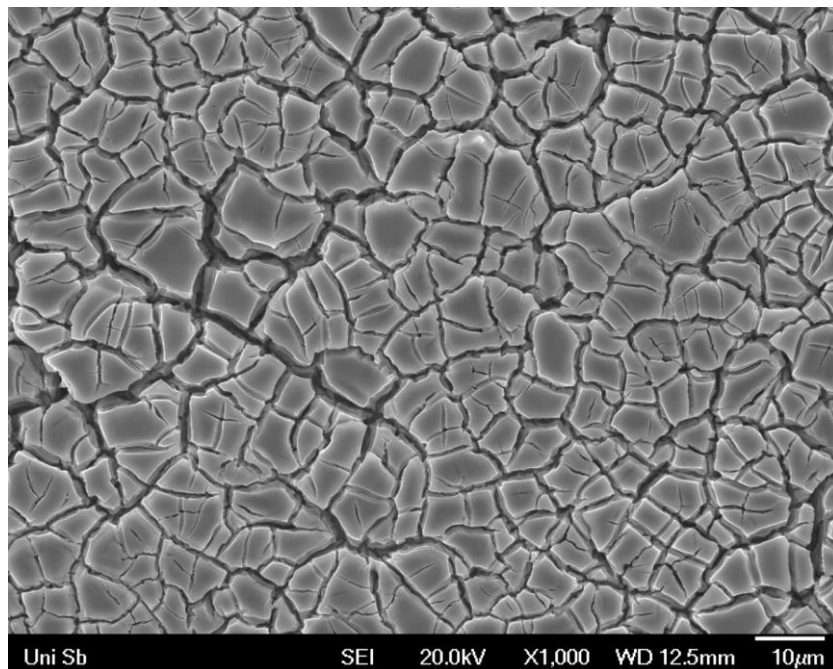


Abbildung 38: REM-Aufnahme der Iridiumoxid-Benchmark-Elektroden, 1000fache Vergrößerung.

Allerdings fällt dabei auch auf, dass eine gleichmäßige, andererseits aber auch relativ breite Verteilung der Rissbreiten vorliegt. Diese Thematik wird in einem späteren Kapitel dieser Arbeit behandelt.

3.4.3.3 Elektrochemische Charakterisierung

Da alle Projektpartner in ihren Messaufbauten reversible Wasserstoffelektroden (RHE) implementiert hatten, wurden alle folgenden Messergebnisse mit Bezug auf diese Elektrode angegeben. Die Messungen erfolgten in der 8fach Messzelle aus Kapitel 3.2. Dabei wurden die gegebenenfalls nicht belegten Messplätze mit Dummy-Elektroden gefüllt, um die Dichtigkeit der Zelle zu gewährleisten.

Vor Einbau in die Zelle wurde mit einem feinen Sandpapier vorsichtig eine metallische Kontaktstelle an Seite und Unterseite der zu charakterisierenden Elektroden freigelegt. Anschließend wurden die Elektroden in eine Halterung aus Silikon eingelegt, die die Elektrodenseiten berührte, die Oberseite und einen kleinen Teil der Unterseite aber nicht tangierte und dabei gleichzeitig ein ungefähr 1 cm langes Stück der Seite frei ließ. Diese wurde zuvor mit Isopropanol gereinigt und anschließend nur in diesem Bereich galvanostatisch mit Kupfer beschichtet. Dazu wurde die Elektrode mit einem in das Silikon eingelassenen Kupferdraht kontaktiert und in dem zuvor beschriebenen Bereich in eine Kupfersulfatlösung eingetaucht. Die Abscheidung dauerte 3 Minuten und erfolgte bei einer Stromstärke von 10 mA.

An der Kupferschicht wurde nun ein Kupferkabel festgelötet, um die Elektrode nach außen hin zu kontaktieren. Um die Lötstelle vor Spuren des korrosiven Elektrolyten zu schützen, wurde ein entsprechender Schutzlack appliziert (Abbildung 39). Dieser könnte zwar auch farblos sein; es kam jedoch entweder ein weißer oder roter Lack zur Anwendung, da somit die Vollständigkeit des Auftrags wesentlich besser beurteilt werden konnte.



Abbildung 39: Benchmark-Elektroden mit IrO₂ Beschichtung mit Ableitkabel und Schutzlack.

Vor der eigentlichen Messung erfolgte bei frisch hergestellten Proben ein mindestens 30-minütiges galvanostatisches Leaching bei 200 mA cm⁻², um etwaige lösliche Komponenten auszuwaschen. Somit charakterisieren die Messergebnisse ausschließlich die abgeschiedenen Oxide. Nach dem Konditionieren der Proben wurde jeweils anhand des Kurvenverlaufs (Abbildung 40) entschieden, ob ein weiterer Durchgang notwendig war.

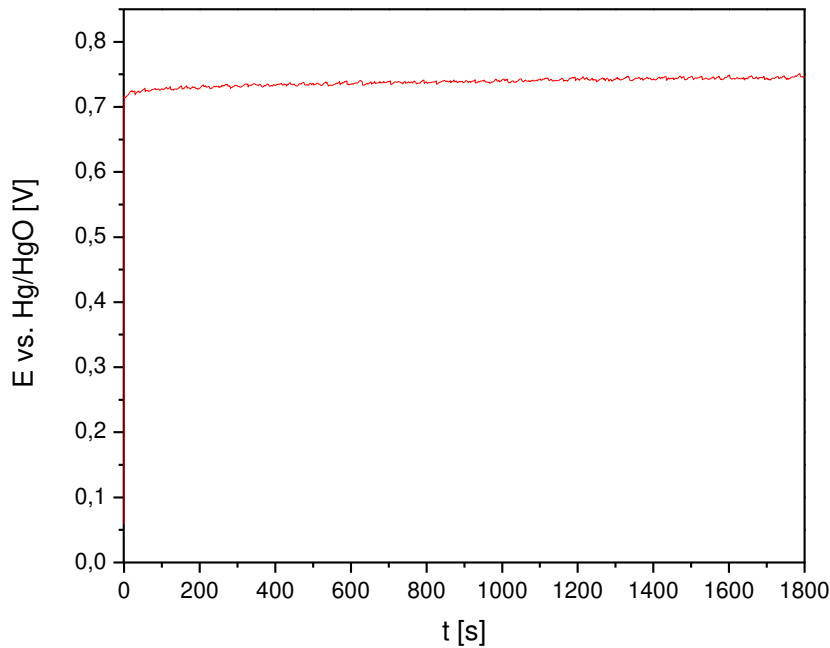


Abbildung 40: Potential-Zeit-Kurve der Vorkonditionierung bei $j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 30 \text{ min}$, gemessen gegen Hg/HgO.

Die Messungen erfolgten nach dem in Abbildung 42 dargestellten Stromdichte-Zeit-Profil im sog. CE-to-ground-Modus (counter electrode to ground, Abbildung 41).

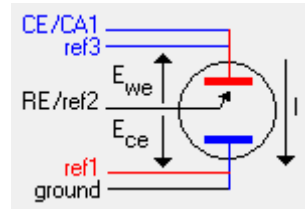


Abbildung 41: Schematische Darstellung des CE-to-ground-Modus aus dem Programm EC-Lab.

Für diese Messungen wurde das EC-Lab Messprotokoll Modular Galvano (MG) verwendet, um eine schrittweise Erhöhung der Stromdichte bis zu einer Obergrenze von 400 mA cm^{-2} darstellen zu können. Dabei wurde für fünf Minuten ein konstanter Strom vorgegeben, danach für die gleiche Zeitdauer auf die Leerlaufspannung bzw. OCV (open circuit voltage) gewechselt. Da das Programm nur über eine begrenzte Anzahl von Einzelschritten verfügte, wurden tatsächlich zwei der Programme hintereinandergeschaltet; der Übergang von MG1 in MG2 erfolgte immer bei 220 mA cm^{-2} .

Der maximale Wert von 400 mA cm^{-2} war von der Projektleitung vorgegeben, um ein wirtschaftliches System gegenüber anderen Batteriesystemen darzustellen. Des Weiteren stellte diese Stromdichte in Kombination mit dem hoch konzentrierten Elektrolyten einen Extremfall dar, was die Belastung der Katalysatoren und – damit verbunden – ihre elektrochemische Stabilität angeht.

Als Elektrolyt für alle elektrochemischen Messungen wurde eine 40%ige Kalilauge verwendet, deren Temperatur auf 40°C geregelt war. Gemessen wurde gegen die Quecksilber/Quecksilberoxid-Elektroden aus Kapitel 3.2. Das Potential-Zeit-Profil, das aus dem oben beschriebenen Stromdichte-Verlauf (Abbildung 42) resultierte, ist in Abbildung 43 zu sehen.

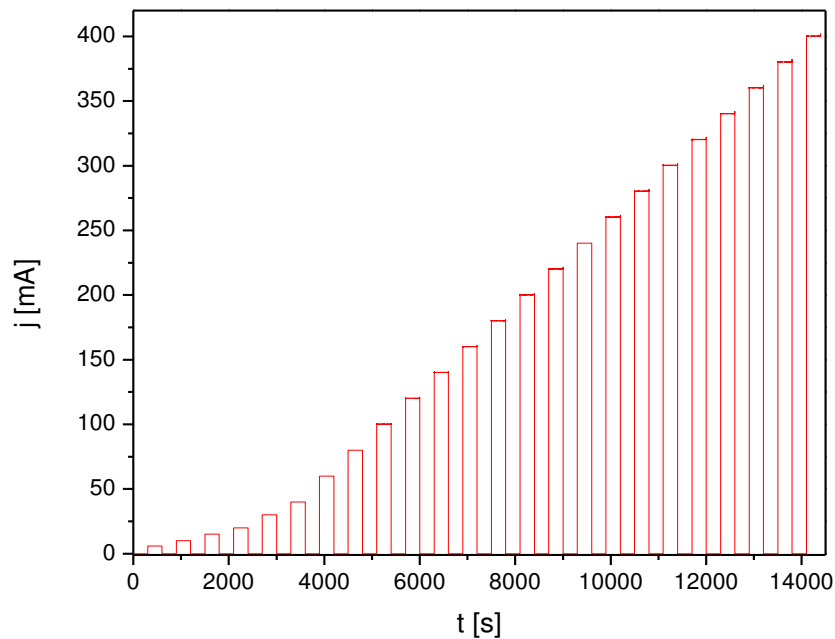


Abbildung 42: Stromdichte-Zeit-Profil der stufenweisen Potentialmessungen bis $j = 400 \text{ mA cm}^{-2}$.

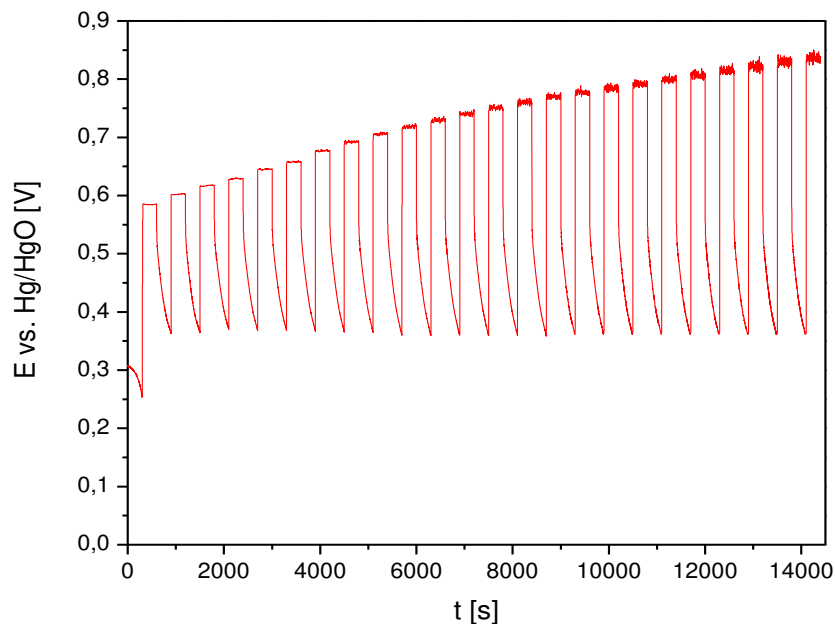


Abbildung 43: Potential-Zeit-Profil als Antwortsignal zur vorgegebenen Stromdichte.

Da die einzelnen Stufen nach einem sehr kurzen Anstieg ein Plateau bilden, wurde das Potential jeder Stufe gemittelt und der entsprechenden Stromdichte gegenüber-

gestellt. Allerdings handelte es sich dabei immer noch um Rohdaten, welche auf zwei Arten korrigiert werden mussten: einerseits lagen Messwerte vor, die gegen Hg/HgO aufgenommen wurden; es fehlte also der Bezug auf die reversible Wasserstoffelektrode. Der genaue Korrekturwert von ungefähr 0,91 V (vgl. Kap. 3.2) wurde dabei mit Hilfe einer kommerziellen Ag/AgCl-Elektrode vor und nach der Messung geprüft, um Undichtigkeiten an den Elektroden ausschließen zu können.

Zusätzlich war eine IR-Korrektur notwendig; durch die Zellgeometrie war dieser zwar schon stark minimiert, aber dennoch vorhanden. Besagte Korrektur erfolgte über die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Die impedimetrischen Messungen erfolgten als galvanostatische Einzelmessungen im Standard-Modus (Abbildung 44).

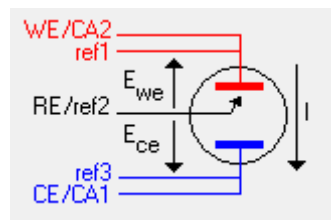


Abbildung 44: Schematische Darstellung des Standard-Modus des Programms *EC-Lab*.

Die Stromdichte betrug 10 mA cm^{-2} ; es wurde in einem Frequenzbereich von 100 kHz bis 100 mHz gemessen, wobei die Aufnahme der Datenpunkte je 5 mV und 2 s erfolgte. Elektrolyt und Messtemperatur waren identisch mit denen der Hauptmessung, da dieselbe Messzelle verwendet wurde. Die EIS-Messungen erfolgten im Anschluss an die Konditionierung. Als Korrekturwert wurde R_E , d.h. der erste Nulldurchgang der x-Achse, verwendet (Abbildung 45), bzw. die daraus resultierende Überspannung.

Letztendlich erhielt man die in Abbildung 46 dargestellten Potential-Stromdichte-Profile, die für diese elektrochemische Charakterisierung typisch sind. Dabei handelt es sich allerdings nicht um Polarisationskurven, welche ebenfalls in dieser Art dargestellt werden. Bei besagten Kurven wird die Stromstärke kontinuierlich erhöht, der in dieser Arbeit verwendete Abschaltvorgang zwischen den Stufen wird nicht durchgeführt.

Der Nachteil einer solchen Darstellung liegt darin, dass hier – statt einer Momentaufnahme der katalytischen Aktivität – Polarisierungseffekte mit einfließen können; somit sollten sie bei diesen Messungen möglichst vermieden werden.

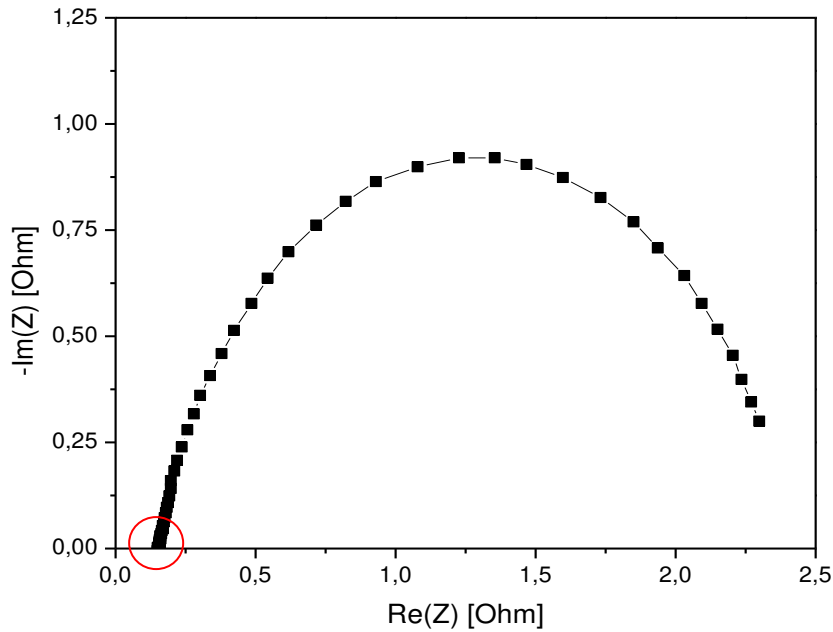


Abbildung 45: Nyquist-Plot der EIS der Iridiumoxidelektroden mit markiertem Elektrolytwiderstand.

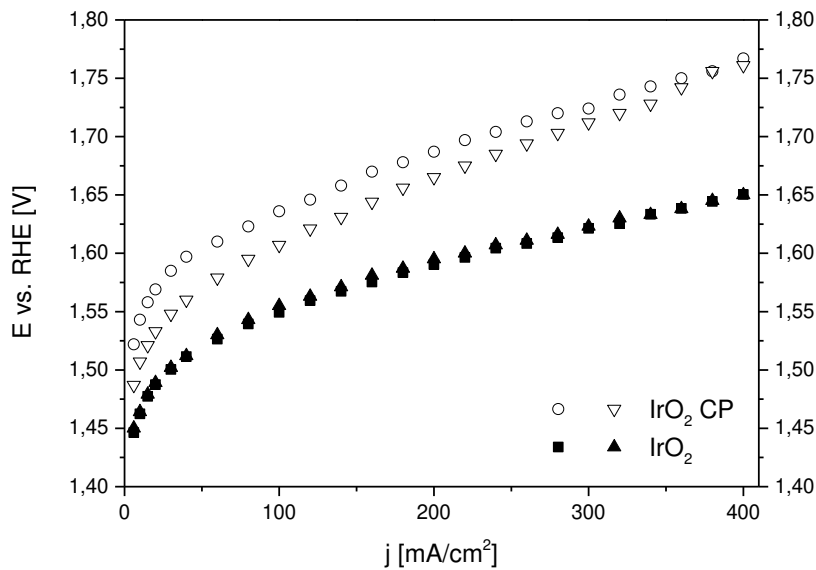


Abbildung 46: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der unterschiedlich hergestellten Iridiumoxidproben.

Wie zu erkennen ist, liegt die Potentialkurve der Sol-Gel-Proben im gesamten betrachteten Stromdichtebereich unterhalb der galvanostatisch abgeschiedenen Proben, der elektrokatalytische Effekt ist also größer. Die Potentialabsenkung betrug bei 400 mA cm^{-2} sogar 120 mV . Durch die Summe der möglichen Einflussgrößen auf das jeweilige Endergebnis wird eine Abweichung von mehr als $\pm 10 \text{ mV}$ als signifikant angesehen, wodurch deutlich wird, wie stark die Potentialabsenkung zwischen den Iridiumoxid-Proben tatsächlich ausfällt.

3.4.3.4 Langzeitbetrachtung

Da anhand der Kurvenverläufe im Kurzzeittest die Sol-Gel-Variante bessere Werte zeigte, wurde nur diese im Langzeittest untersucht. Dabei wurde das identische Setup verwendet mit Ausnahme der Messzelle: hier kam die speziell für die Langzeitmessungen entwickelte 2fach-Zelle zum Einsatz. Gemessen wurde galvanostatisch bei 400 mA cm^{-2} und ohne OCV-Unterbrechungen. Als Dauer wurden in der ersten Austestung 24 Stunden veranschlagt, später dann 5 Tage bzw. 120 Stunden festgelegt um sicherzustellen, dass ein Gleichgewichtszustand vorlag und Veränderungen an der Elektrode bzw. dem Potential gleichmäßig erfolgten. Wie in untenstehender Abbildung ersichtlich, ist in den ersten 8 Stunden ein Abfallen des Elektrodenpotentials zu erkennen. Es ist davon auszugehen, dass hier unter anderem ein Massentransportphänomen vorlag, bei dem die deutlich erhöhte Stromdichte für eine verstärkte Gasblasenentwicklung sorgte und somit größere Blasen schneller entfernt werden konnten [63].

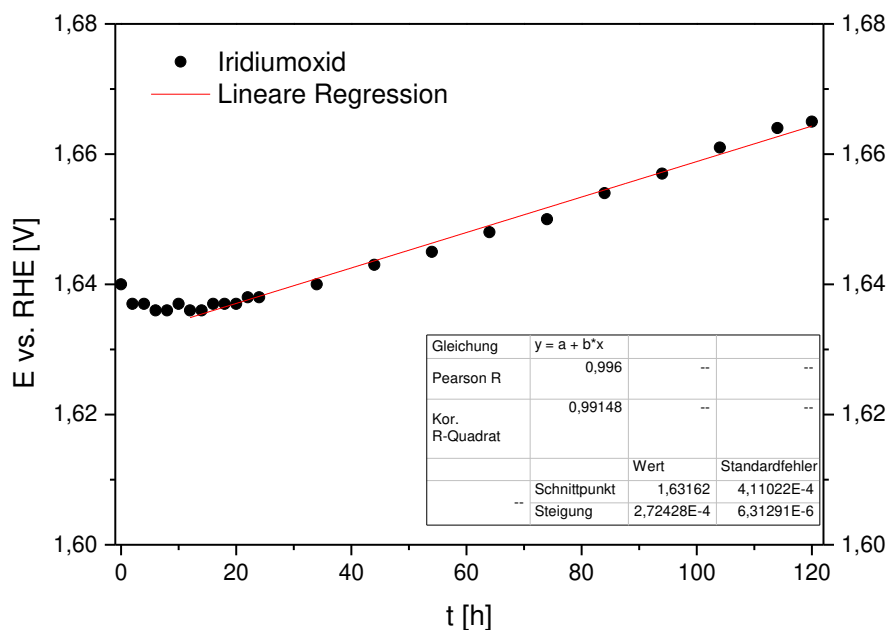


Abbildung 47: Langzeitbetrachtung des Potentials der IrO₂ Benchmark-Elektroden bei 400 mA cm^{-2} , $t = 120 \text{ h}$, dargestellt mit Regressionsgerade.

Anhand der linearen Regression der Messwerte zeigte sich, dass der zu beobachtende Trend bereits nach 12 Stunden erkennbar war. Da sich die Umkehr der Reaktion in diesem Testsystem nicht darstellen ließ, kann nur die Langzeitstabilität im Dauerbetrieb untersucht werden.

Diskussion

Da durch die Projektvorgabe Iridiumoxid auf Grund seiner höheren Stabilität gegenüber Rutheniumoxid als Benchmark definiert wurde, war zunächst die Herstellung entsprechend repräsentativer Elektroden notwendig. Dabei wurden verschiedene Möglichkeiten verglichen und letzten Endes der Sol-Gel-Prozess als Methode der Wahl identifiziert. Ebenfalls wurden generelle Synthese-Parameter, die nicht im Projekt vorgegeben waren, optimiert wie z.B. Beschichtungsmengen und Konzentrationen sowie Kalzinier- und Messprogramme definiert.

3.5 Binäre Oxide

Neben Iridiumoxid wurden weitere Metalle zunächst als binäres Oxid getestet, d.h. als binäre Verbindung des jeweiligen Metalls mit Sauerstoff. Dabei wurden folgende Auswahlkriterien angewendet, die auch in den folgenden Kapiteln berücksichtigt sind.

- Ionenradien: Da in früheren Arbeiten [31, 59–61] gezeigt wurde, dass Mischoxide eine höhere Stabilität aufweisen als Oxidgemische, wurden Elemente ausgewählt, die untereinander sehr ähnliche Ionenradien (vgl. Tabelle 1) haben bzw. dem Radius von Iridium mit Oxidationszahl 4+ sehr ähnlich sind. Dadurch wird bei einer Dotierung das Kristallgitter weniger stark gestört (z.B. durch Aufweitung).

Tabelle 1: Ionenradien-Tabelle [9]

| Element Oxidationszahl | Ionenradius in pm | | | | |
|---------------------------|-------------------|----|----|----|----|
| | 2+ | 3+ | 4+ | 5+ | 6+ |
| Iridium | | 68 | 62 | 57 | |
| Ruthenium | | 68 | 62 | 56 | |
| Kobalt | 75 | 61 | | | |
| Eisen | 78 | 65 | | | |
| Mangan | | 65 | 53 | | |
| Wolfram | | | 66 | | 60 |
| Nickel | 69 | 60 | | | |

- Chemische Stabilität: Einige Elemente wurden aufgrund ihrer bereits bekannten chemischen Stabilität ausgewählt, um die Beschichtungen auch bei sehr korrosiven Bedingungen langlebiger zu machen.

Wolfram, vornehmlich in der Variante WO_3 , zeichnet sich durch gute chemische Beständigkeit aus [64]. Gleiches gilt für Zinnoxid [65] und Titandioxid [31], allerdings wurden letztere nicht als binäre Oxide dargestellt, sondern nur in Kapitel 3.6 zudotiert.

- Katalytische Aktivität: Zu einigen der verwendeten Metalloxide liegen bereits grundlegende Untersuchungen vor, allerdings in der Regel bei wesentlich geringerer

Stromdichte, moderaterem pH-Wert und deutlich kürzerer Messzeit, worauf unter anderem in Kapitel 2.3 hingewiesen wird. [66, 67]

- Nickeloxid: Neben dem Ionenradius und der chemischen Stabilität kam Nickeloxid zur Anwendung, da während des Kalziniervorgangs der Beschichtungen zwangsläufig auch die Nickelsubstrate leicht oxidiert wurden.

Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass die Risse der mud-crack-Struktur bis zur Substratoberfläche reichen und diese im stark basischen Medium, insbesondere während der elektrochemischen Vorgänge, oxidiert wird.

3.5.1 Synthesen

Um die Katalysatoren möglichst günstig zu gestalten, wurden – sofern möglich – leicht darstellbare Edukte verwendet wie z.B. Chloride oder Nitrate. Diese zeigten eine gute Löslichkeit in Ethanol bzw. Isopropanol und eignen sich entsprechend auch für eine großtechnische Beschichtung. Die individuellen Syntheseparameter sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Tabelle 2: Syntheseübersicht der binären Oxide

| Probe | Edukt | Lösungsmittel | Kalziniertemperatur [°C] |
|--------------------------------|--|--|---------------------------------|
| Mn ₃ O ₄ | MnCl ₂ * 4 H ₂ O | Isopropanol | 450 |
| Co ₃ O ₄ | CoCl ₂ * 6H ₂ O | Ethanol | 500 |
| Fe ₃ O ₄ | FeCl ₃ * 6H ₂ O | Isopropanol | 450 |
| NiO | Ni(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O | Isopropanol | 600 |
| WO ₃ | W (Pulver, >99%) | 30% H ₂ O ₂ / Ethanol | 190/500 |
| RuO ₂ | RuCl ₃ * x H ₂ O (40,2% Ru) | Isopropanol | 450 |

Besagte Synthesen verliefen über den Sol-Gel-Prozess und in Analogie zu der in Kapitel 3.4.1 dargestellten Herstellung der Benchmark-Elektroden. Einzig Wolframoxid wurde gemäß einer anderen Syntheseroute hergestellt. Dabei wurde Wolframpulver in

einer gekühlten, gerührten Mischung aus 30%iger Wasserstoffperoxidlösung und entionisiertem Wasser im Verhältnis 10:1 gelöst, wobei nach kurzer Gasblasenentwicklung und mehrstündigem Rühren eine klare Lösung von Peroxowolframsäure entstand. Dieser Lösung wurde ein entsprechendes Aliquot mit 3 mg Wolfram entnommen, mit Ethanol auf das benötigte Volumen von 400 μL aufgefüllt und 60 Minuten gründlich gerührt. Analog der übrigen Synthesen erfolgte die Trocknung bei Raumtemperatur; hierbei wurde jedoch vor der eigentlichen Kalzinierung eine zusätzliche Temperaturstufe bei 190°C (15 Minuten) eingefügt. [64] Während der abschließenden Kalzinierung entstand eine für Wolframtrioxid typische, stark gelbe Substanz (Abbildung 48).

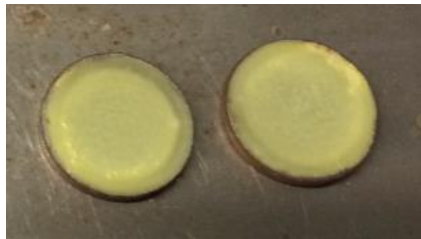


Abbildung 48: Wolframoxidelektroden nach Kalzinierung bei 400°C.

3.5.2 Charakterisierung

3.5.2.1 Röntgendiffraktometrie

Sowohl Ablauf als auch verwendete Geräte entsprechen dem in Kapitel 3.4.3.1 Aufgeführten. Ebenso wurde hier erneut der relevante Bereich zur besseren Visualisierung vergrößert, wodurch der Bereich 20-100% der relativen Intensität, in dem sich nur die Spitze des Nickel-Referenzsignals befindet, nicht betrachtet wurde. Die Ausnahme dazu bildet WO_3 , worauf weiter unten genauer eingegangen wird.

In Abbildung 49 bis Abbildung 53 ist klar zu erkennen, dass die angestrebten Synthesen in Bezug auf die jeweils herzustellende Substanz erfolgreich waren.

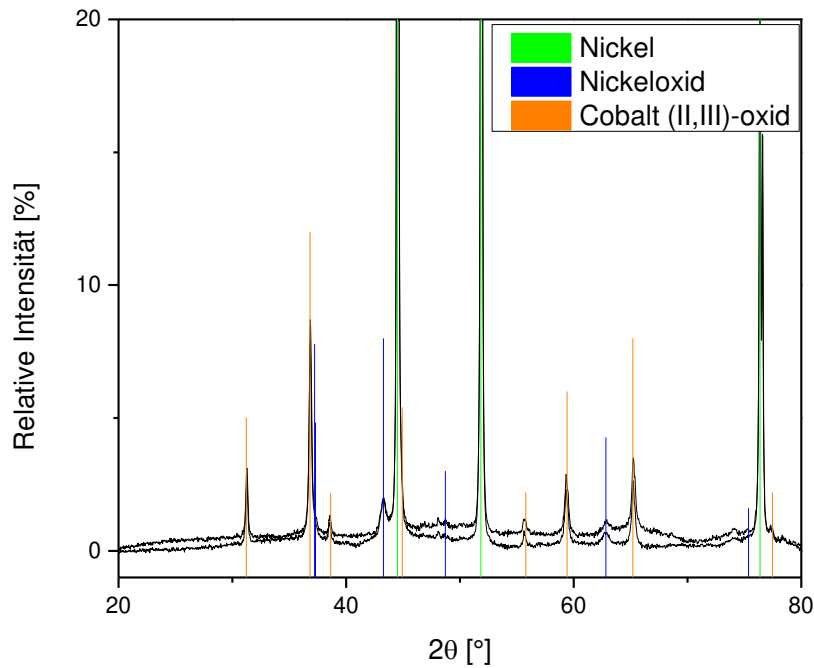


Abbildung 49: Röntgendiffraktogramm von Co_3O_4 (A, B) auf Nickel.

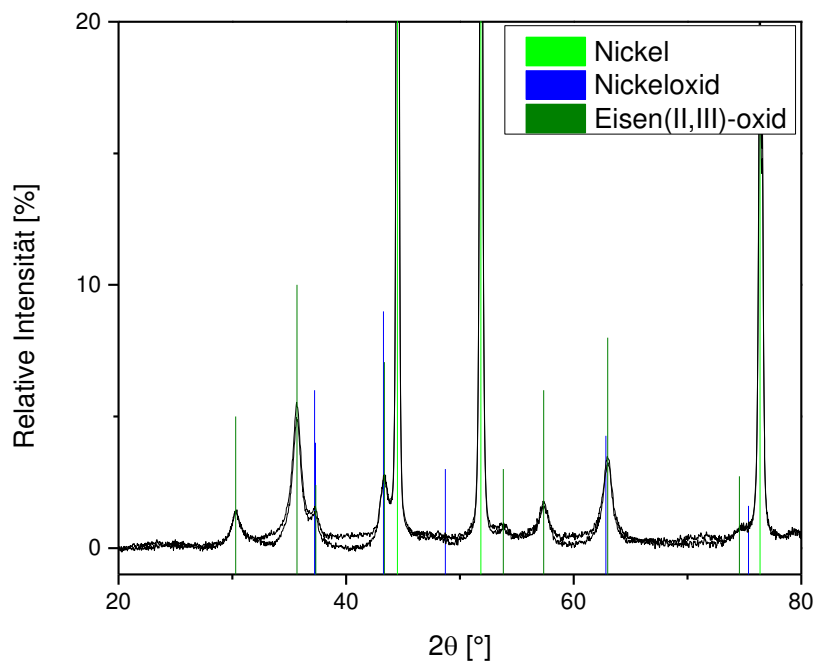


Abbildung 50: Röntgendiffraktogramm von Fe_3O_4 (A, B) auf Nickel.

Im Falle von Wolfram(VI)-oxid ist anzumerken, dass hier offenbar ein großer Anteil an amorphem Material vorhanden ist. Da das Wolframsignal hier dominanter war als das Nickelsignal, wurde zwar nach Ni(111) ausgerichtet, die Intensität jedoch auf $\text{WO}_3(002)$ normiert.

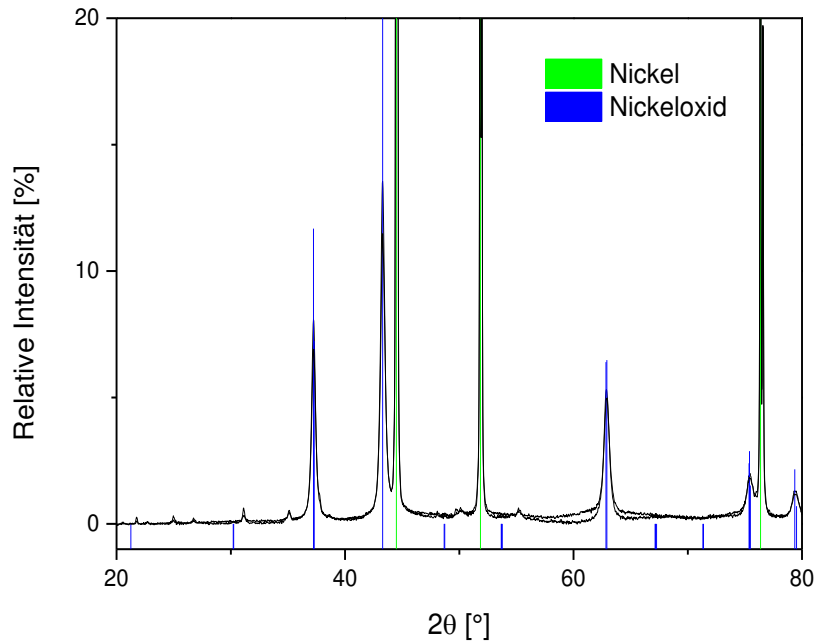


Abbildung 51: Röntgendiffraktogramm von NiO (A, B) auf Nickel.

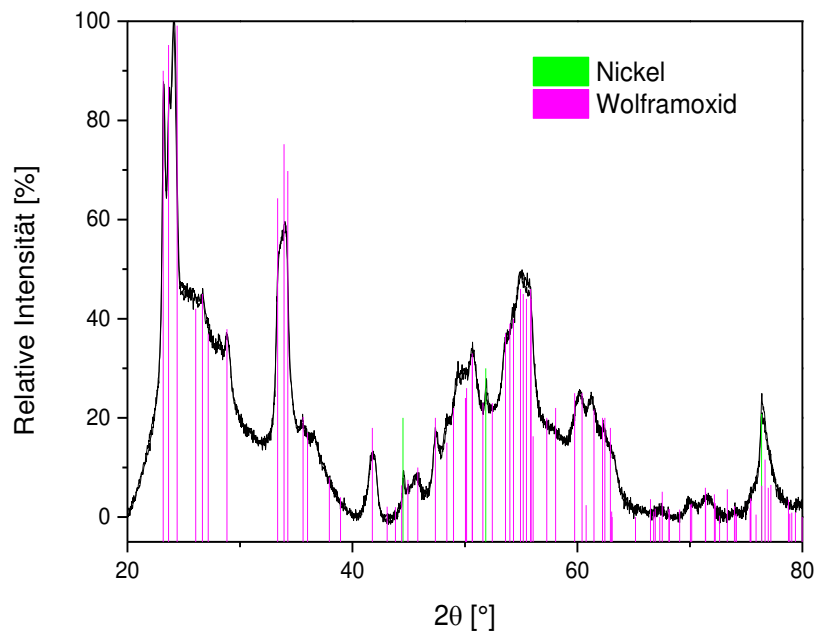


Abbildung 52: Röntgendiffraktogramm von WO_3 (A, B) auf Nickel.

Wie in Abbildung 53 zu erkennen, ist bei der Synthese von Rutheniumoxid eine Nebenphase entstanden, die allerdings anhand der Datenbank nicht zugeordnet werden konnte. Da diese in späteren Synthesen mit Ruthenium (Kapitel 3.6.2.1) ebenfalls noch zu finden sind, wenn auch in schwächerer Ausprägung, hängt diese Phase offensichtlich mit Ruthenium zusammen, ihre Identität war jedoch nicht aufzuklären.

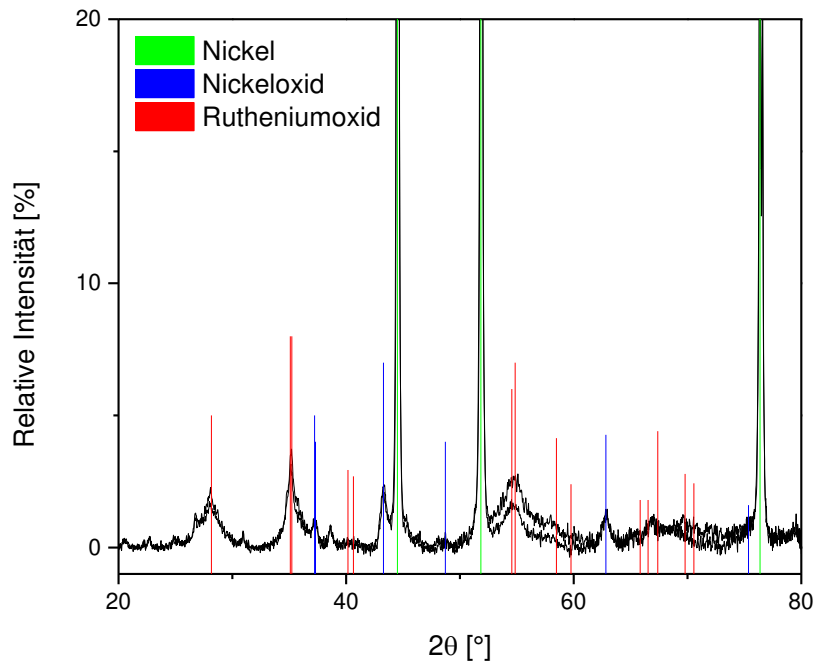


Abbildung 53: Röntgendiffraktogramm von RuO₂ (A, B) auf Nickel.

3.5.2.2 Elektronenmikroskopie

Die Beschichtungen bildeten die üblichen mud-crack-Strukturen aus, wie in Abbildung 54 am Beispiel von Rutheniumoxid ersichtlich ist.

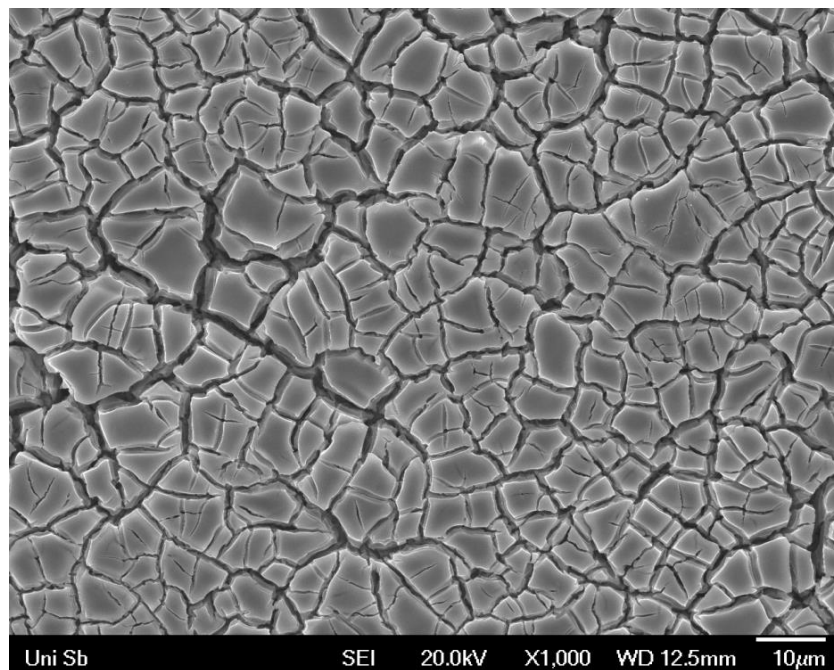


Abbildung 54: REM-Aufnahme der Rutheniumoxidbeschichtung, 1000x vergrößert.

Prinzipiell zeigt Wolframoxid eine ähnliche Struktur. Bei höherer Vergrößerung allerdings zeigt sich, dass bei dieser speziellen Synthese ein sehr poröses Material entstanden ist (Abbildung 55). Dabei ist anzunehmen, dass die Porosität vom Syntheseverlauf an sich herrührt, also von der erkennbaren Gasentwicklung, die auch beim Kontakt der Lösung mit dem Substrat noch kurzzeitig zu beobachten war.

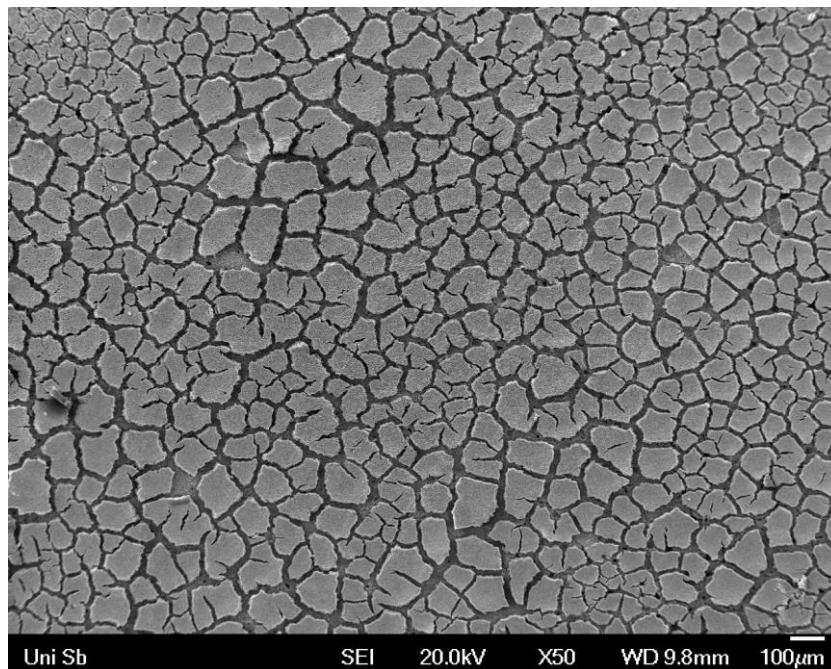


Abbildung 55: REM-Aufnahme der Wolframoxidbeschichtung, 50x vergrößert.

Des Weiteren ist anzumerken, dass die Porosität sich über die unterschiedlichen Schichten erstreckt, was bei 500- und 5000facher Vergrößerung gut zu erkennen ist (Abbildung 56, Abbildung 57). Ebenso sind auch die Risse der unteren Schichten erkennbar. Folglich liegt ein insgesamt weniger kompaktes Gebilde vor, das leichter umspült werden kann und eventuell eine geringere mechanische Stabilität aufweist. Gleichzeitig birgt diese Struktur aber auch das Potential, eine gute Aktivität zu gewährleisten, da mehr aktive Zentren zugänglich sind.

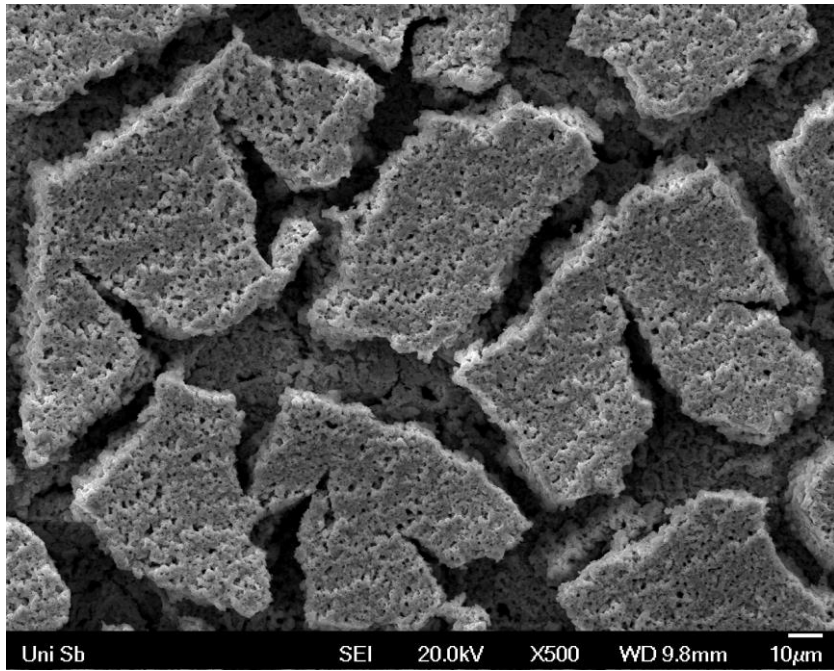


Abbildung 56: REM-Aufnahme der Wolframoxidbeschichtung, 500x vergrößert.

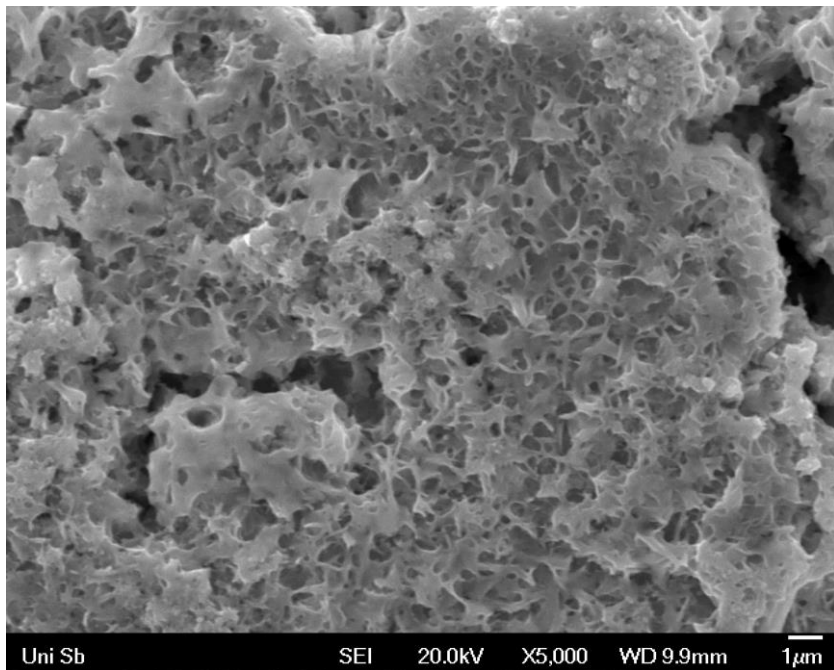


Abbildung 57: REM-Aufnahme der Wolframoxidbeschichtung, 5000x vergrößert.

3.5.2.3 Elektrochemische Charakterisierung

Anhand der folgenden elektrochemischen Messergebnisse zeigt sich, dass nur Wolframoxid und Rutheniumoxid (Abbildung 60) ein verringertes Potential im Vergleich zur Benchmark-Elektrode Iridiumoxid aufweisen. Dabei fiel die Reduktion der Überspannung an Rutheniumoxid sehr drastisch aus. Die porösen Wolframoxidelektroden zeigten leichte Auflösungserscheinungen an der Oberfläche, Nickeloxid ebenso. Kobalt- und Manganoxid (Abbildung 58 bis Abbildung 60) zeigten beide eine gute Stabilität, ersteres sogar ein Potential, welches nur unwesentlich höher liegt als die Referenz.

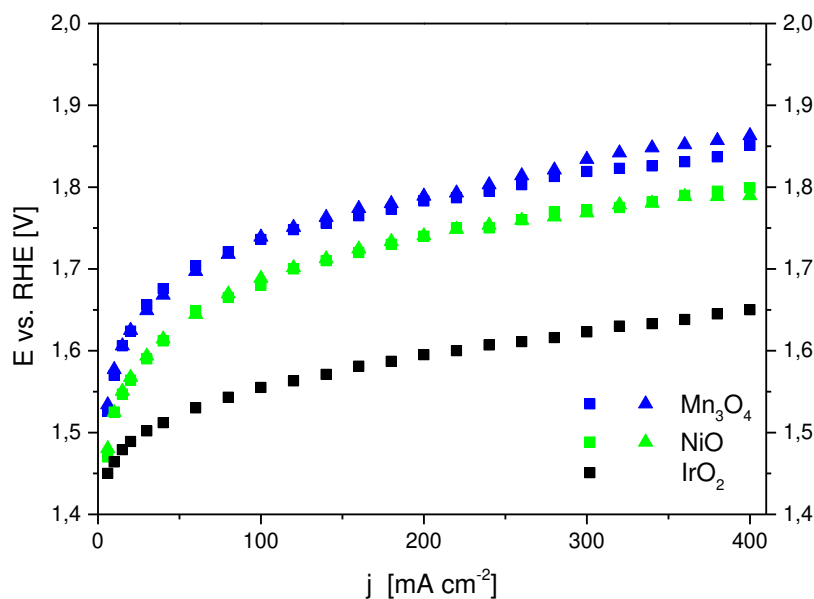


Abbildung 58: Potential-Strumdichte-Charakteristiken der Proben Mn₃O₄ (A, B) und NiO (A, B) mit IrO₂-Referenz.

Trotz der Tatsache, dass in einigen Fällen die Spannungswerte hinter den Erwartungen zurückblieben, fiel die Entscheidung, alle Substanzen des ersten Screenings für die weiteren Untersuchungen zu berücksichtigen, um etwaige vielversprechende Kombinationen wie bei dem aus der Chlorelektrolyse bekannten Ruthenium-Titan-Mischoxid zu erhalten.

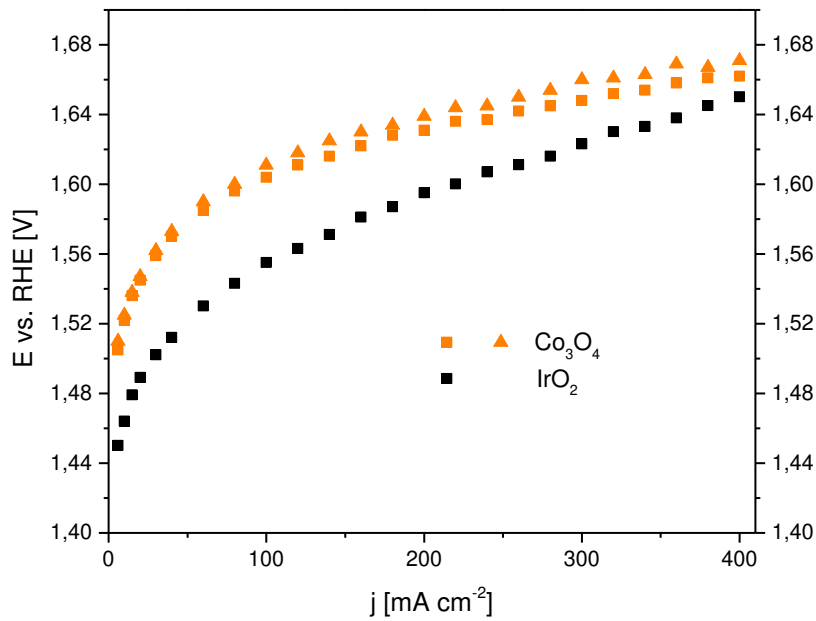


Abbildung 59: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Probe Co_3O_4 (A, B) mit IrO_2 -Referenz.

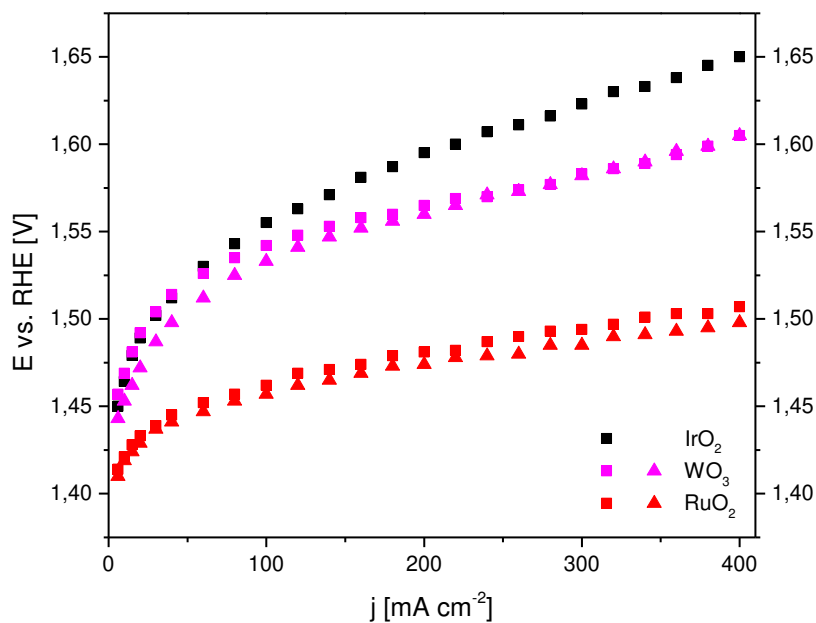


Abbildung 60: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Proben RuO_2 (A, B) und WO_3 (A, B) mit IrO_2 -Referenz.

Diskussion

Es wurden erfolgreich die entsprechenden binären Oxide hergestellt, wobei vor allem Kobalt-, Wolfram- und Rutheniumoxid sich auf Grund ihrer sehr guten katalytischen Aktivität als vielversprechende Kandidaten für die anschließenden Synthesen darstellten.

3.6 Oxidgemische und Mischoxide

Auf Basis der in Kapitel 3.5 gewonnenen Erkenntnisse wurden entsprechende Kombinationen der zuvor genutzten Oxide sowie Kombinationen mit Elementen, die möglicherweise eine verbesserte Stabilität bewirken könnten, ausgetestet.

3.6.1 Synthesen

Wie auch zuvor verliefen alle Synthesen über den Sol-Gel-Prozess, was das generelle Vorgehen angeht. Die entsprechenden Lösungsmittel und Kalzinierungstemperaturen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Abweichungen vom Standardprozedere lagen bei den folgenden Synthesen vor:

- Bei den Synthesen der wolframhaltigen Elektroden wurde analog zur WO_3 -Synthese aus Kapitel 4.4.1 verfahren. Der Edelmetallanteil wurde dabei in Ethanol vorgelegt, entsprechend der Konzentrationen der jeweiligen Einzelsynthesen und anschließend zu der Wolframlösung unter Rühren beigefügt. Dabei kam es vor allem bei Ruthenium zu einer deutlich erkennbaren Gasentwicklung, was wahrscheinlich auf eine Reaktion mit dem überschüssigen Wasserstoffperoxid zurückzuführen ist. Diese trat, wie bereits bei reinem Wolframoxid beobachtet, auch bei der Applikation des Sols auf die Nickelelektroden auf, wobei die Gasentwicklung unterschiedlich stark ausgeprägt war.
- Die Synthese des Ruthenium-Titan-Mischoxids erfolgte gemäß Vorschrift [61] in Isopropanol unter Verwendung von Titanisopropylat. Diacetylalkohol wurde dabei als Komplexbildner verwendet, um eine vorzeitige Reaktion der oxophilen Titanpezies zu verhindern. Auch zu dieser Kombination liegen grundsätzliche Untersuchungen vor, jedoch nicht unter den hier gewählten Extrembedingungen [35].

Tabelle 3: Syntheseparameter der Beschichtungen mit mehr als einer Metallspezies

| Elemente | Zusammensetzung | Lösungsmittel | Kalzinierungstemperatur [°C] |
|-----------------|------------------------|--|-------------------------------------|
| Fe / Cu | 1:1 | Isopropanol | 500 |
| | 2:1 | | |
| Co / Fe | 1:2 | Ethanol | 550 |
| | 2:1 | | |
| Ni / Co | 1:1 | Ethanol | 375 |
| | 1:2 | | |
| Ir / Ni | 1:2 | Isopropanol | 500 |
| | 2:1 | | |
| Ir / W | 3:1 | Isopropanol, H ₂ O ₂ | 500 |
| | 1:1 | | |
| | 1:3 | | |
| Ir / Sn | 1:1 | Ethanol | 500 |
| Ru / Ir | 3:1 | Isopropanol | 460 |
| | 1:1 | | |
| | 1:3 | | |
| Ru / Sn | 1:1 | Ethanol | 460 |
| Ru / Ti | 1:2 | Isopropanol, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon, Essigsäure | 460 |
| Ru / W | 1:1 | Ethanol, H ₂ O ₂ | 460 |
| Ru / Co | 4:1 | Ethanol | 460 |
| | 3:2 | | |
| | 2:3 | | |
| | 1:4 | | |
| Ru / Mn | 3:1 | Isopropanol | 460 |
| | 1:1 | | |
| | 1:3 | | |
| Ru / Mn / Co | 1:1:1 | Isopropanol | 460 |

3.6.2 Charakterisierung

3.6.2.1 Röntgendiffraktometrie

Die Beschichtungen aus Eisen und Kupfer (Abbildung 61) sowie die Varianten aus Nickel und Kobalt (Abbildung 63) lagen, wie aus den jeweiligen Diffraktogrammen ersichtlich, als Mischungen der einzelnen Oxide vor. Gleiches gilt für die Kombination von Kobalt und Eisen im molaren Verhältnis 1:2, nicht jedoch für die umgekehrte Zusammensetzung mit der Kennung Co/Fe 2:1 (Abbildung 62): hier ist eine deutliche Verschiebung der (113)-Reflexe von Kobalt- und Eisenoxid bei ca. $36^\circ 2\theta$ zu erkennen.

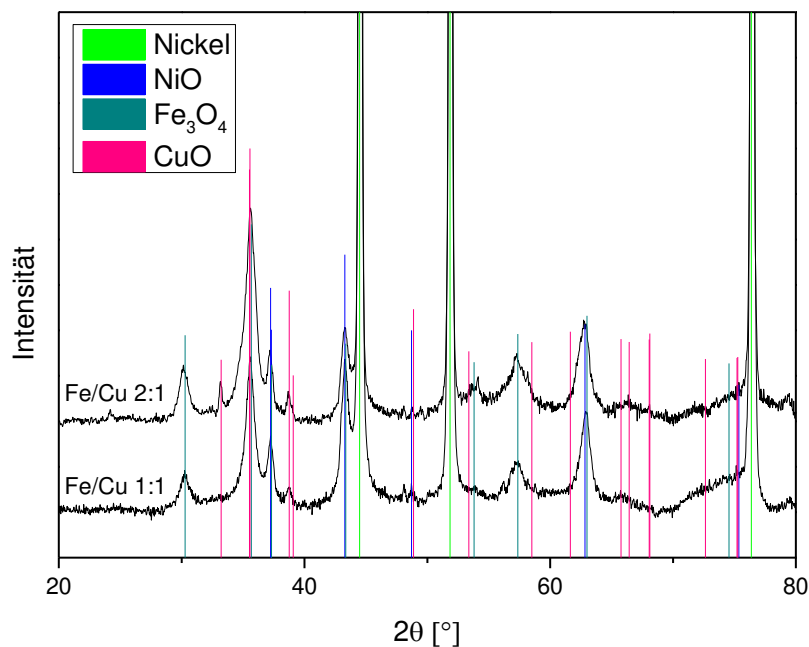


Abbildung 61: Röntgendiffraktogramme der Beschichtungen Fe/Cu 2:1 und Fe/Cu 1:1 auf Nickel.

Anhand der breiten Form des Signals ist zwar nicht auszuschließen, dass unter den Flanken des Reflexes noch kleinere Signale der diskreten Oxidspezies verdeckt sind; die Ausprägung des gemeinsamen Signals von Eisen und Kobalt ist jedoch unbestreitbar. Das gleiche gilt für die kleineren (022)-Reflexe bei $30\text{-}32^\circ 2\theta$, dort sind die Signale an den Seiten jedoch besser zu erkennen. Folglich liegt ein Mischoxid der beiden Spezies vor.

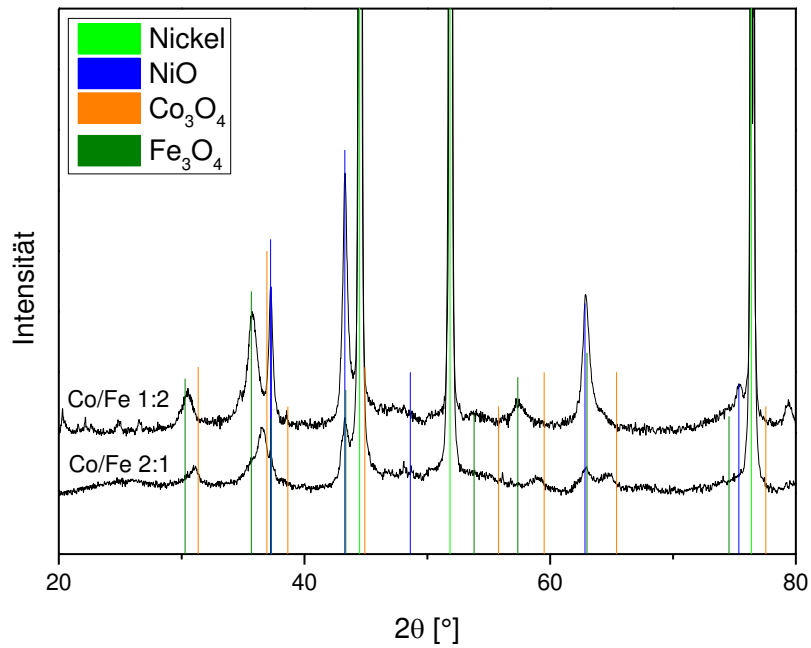


Abbildung 62: Röntgendiffraktogramme der Beschichtungen Co/Fe 1:2 und Co/Fe 2:1 auf Nickel.

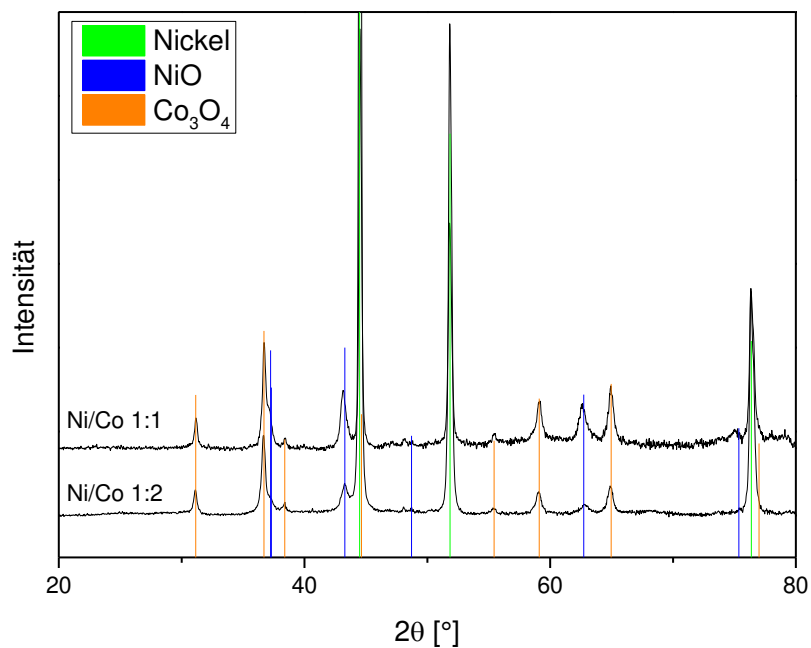


Abbildung 63: Röntgendiffraktogramme der Beschichtungen Ni/Co 1:1 und Ni/Co 1:2 auf Nickel.

Im Falle der Mischungen aus Nickel und Iridium lagen offensichtlich auch diskrete Oxide gemischt vor (Abbildung 64). Gleiches gilt für den Gradienten aus Ruthenium und Iridium, wobei dies sehr schwierig einzuschätzen ist, da die jeweiligen Reflexe meistens sehr nahe beieinander liegen bzw. im Diffraktogramm sich gegenseitig überdecken (Abbildung 65).

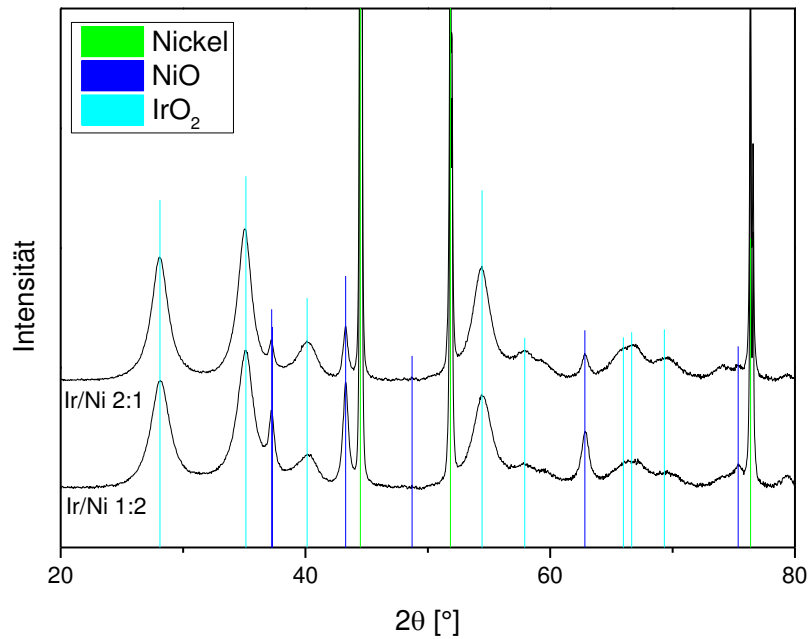


Abbildung 64: Röntgendiffraktogramme der Beschichtungen aus Ir/Ni 2:1 und Ir/Ni 1:2 auf Nickel.

Was bei besagtem Gradienten ebenfalls auffällt, ist die Nebenphase, die vor allem im Bereich unterhalb 27° 2θ auftritt und an Intensität gewinnt, je größer der Rutheniumanteil der Probe ausfällt. In späteren Synthesen tritt dieses Signal nicht mehr auf, was auf eine Verunreinigung der Eduktcharge ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 40,2% Ru) schließen lässt.

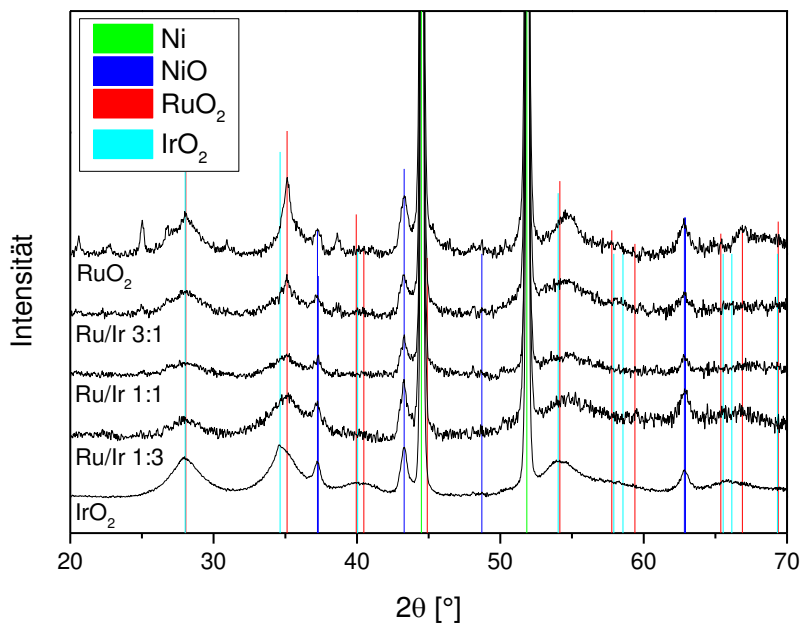


Abbildung 65: Röntgendiffraktogramme des Gradienten aus Ruthenium und Iridium auf Nickel.

Die Vermischung von Iridium- und Rutheniumoxid mit Zinnoxid liegt auch nur teilweise vor, wie aus den beiden folgenden Abbildungen zu ersehen. Zwar ist eine Verschiebung der Reflexe zu erkennen, die Zinnreflexe sind jedoch gut als Schultern ausgeprägt. Es liegt also höchstwahrscheinlich eine Dotierung des jeweiligen Gitters mit Zinn vor, dessen größerer Ionenradius (70 pm) zu einer Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Werten führt.

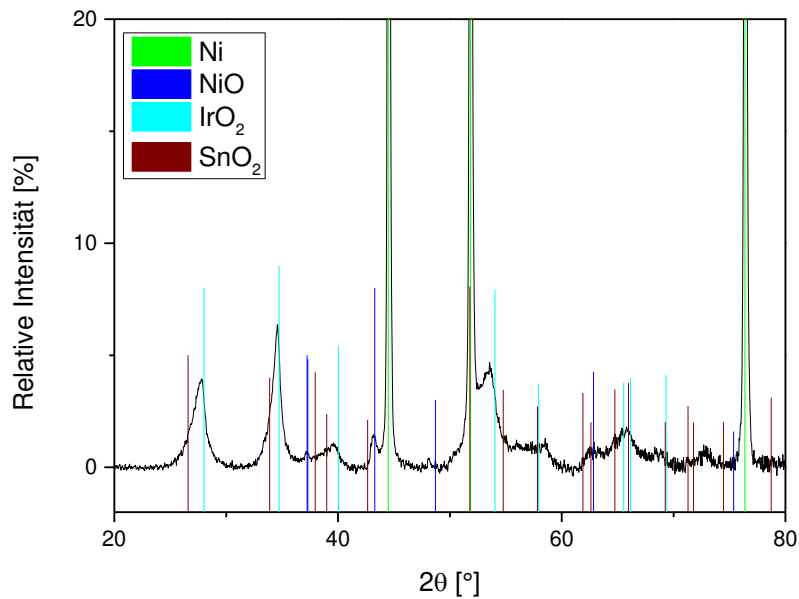


Abbildung 66: Röntgendiffraktogramme der Beschichtungen Ir/Sn 1:1 (A, B) auf Nickel.

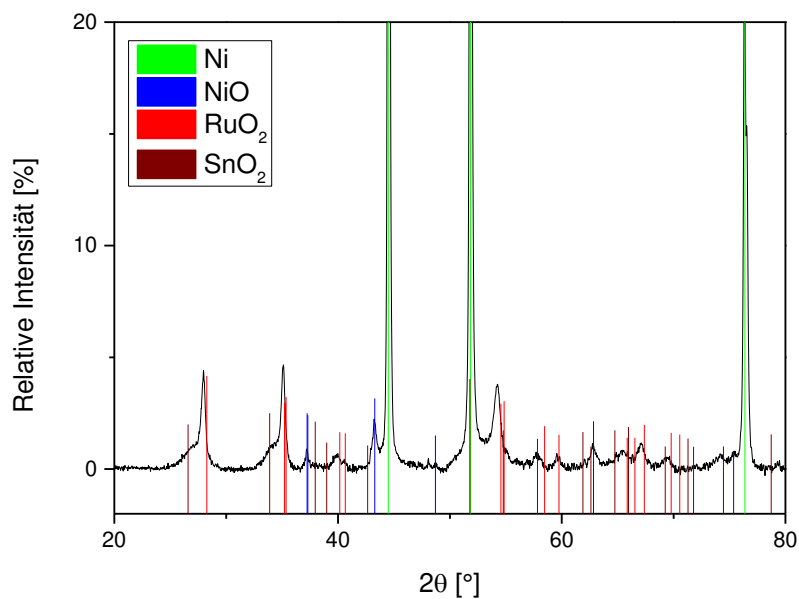


Abbildung 67: Röntgendiffraktogramme der Beschichtungen Ru/Sn 1:1 (A, B) auf Nickel.

Im Falle des Gradienten Ru/Mn lag nur für das 1:1 Verhältnis ein Mischoxid bzw. gegebenenfalls eine erfolgreiche Dotierung vor; in den beiden anderen Fällen kann von einer Mischung der diskreten Oxide ausgegangen werden (Abbildung 68).

Für den Gradienten Ruthenium/Kobalt liegt auch eher für die 3:2 bzw. die 2:3 Mischung eine Dotierung in Anwesenheit der diskreten Phasen vor, während die beiden 20%-Varianten gemischte, diskrete Oxide sind.

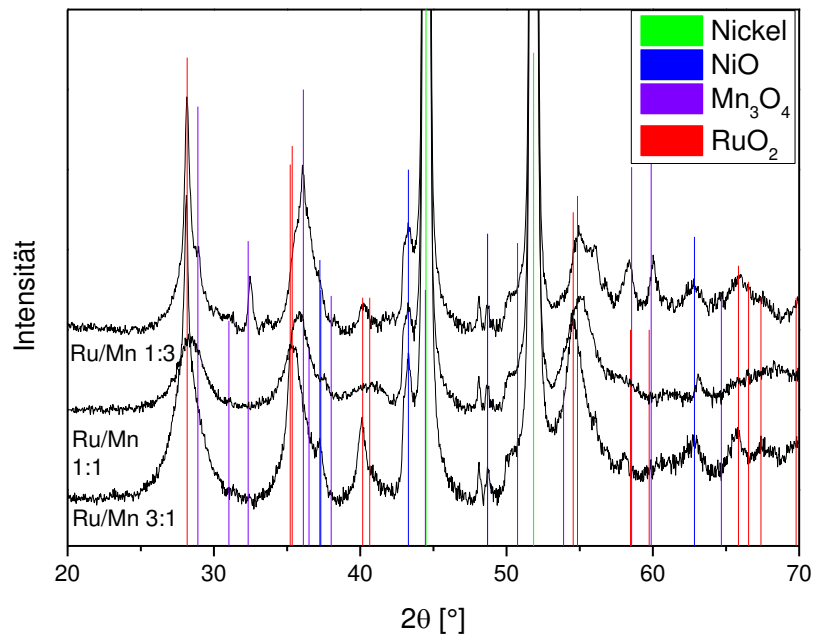


Abbildung 68: Röntgendiffraktogramme des Gradienten aus Ruthenium und Mangan auf Nickel.

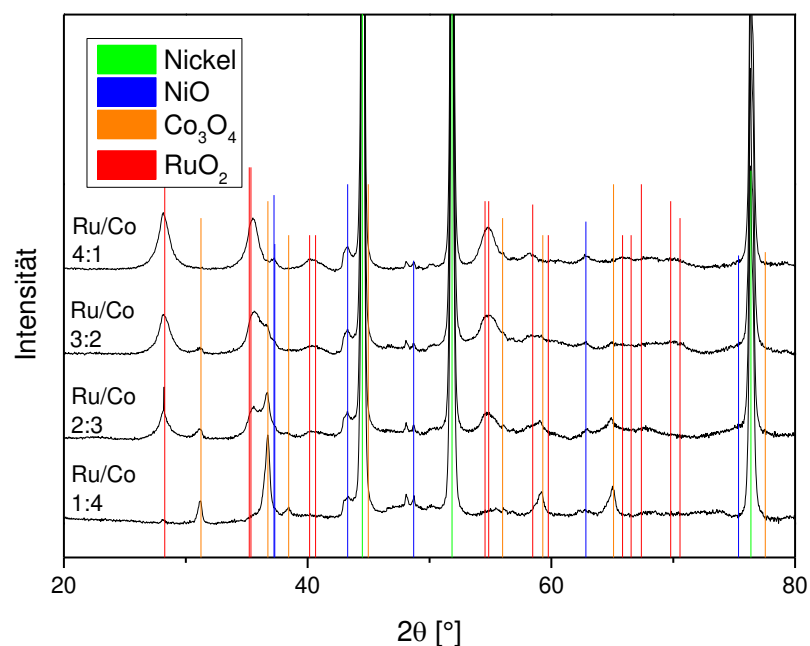


Abbildung 69: Röntgendiffraktogramme des Gradienten aus Ruthenium und Kobalt auf Nickel.

Bei den Synthesen mit Wolfram lassen sich gravierende Unterschiede feststellen: im Falle der 1:3- und der 3:1-Beimischung zu Iridium ist eine deutliche Nebenphase zu erkennen (Abbildung 70), welche in der erstgenannten Variante sehr ausgeprägt auftritt. Anhand der Datenbank würde am ehesten Nickelwolframat zutreffen, was dadurch zu erklären wäre, dass H_2O_2 -Reste das Nickelsubstrat angegriffen hätten. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass es sich um ein sonstiges Wolframat, z.B. von Iridium handelt. Bei der 1:1 Mischung tritt die Nebenphase nur sehr schwach auf (Abbildung 71).

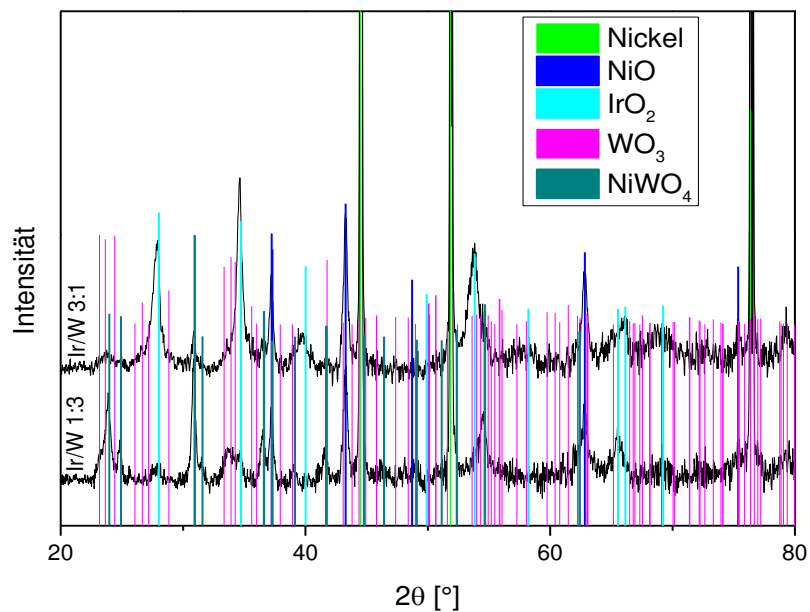


Abbildung 70: Röntgendiffraktogramme der Beschichtungen Ir/W 3:1 und Ir/W 1:3 auf Nickel.

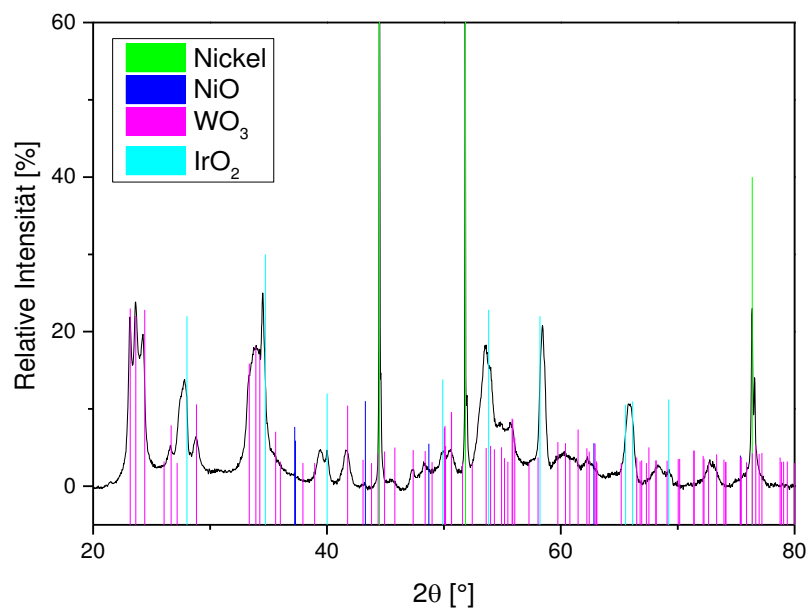


Abbildung 71: Röntgendiffraktogramm der Beschichtung Ir/W 1:1 auf Nickel.

Die Probe Ir/W 1:1 zeigt, dass neben den stark ausgeprägten einzelnen Phasen wohl auch eine Dotierung des Iridiumoxidgitters mit Wolfram vorliegt, was aus der Verschiebung der entsprechenden Signale abzulesen ist. Eine ähnliche Beobachtung lässt sich bei der Mischung von Ruthenium mit Wolfram machen (Abbildung 72): Die Phasen an sich sind gut ausgeprägt, das Rutilgitter zeigt eine ähnliche Verschiebung wie zuvor beschrieben.

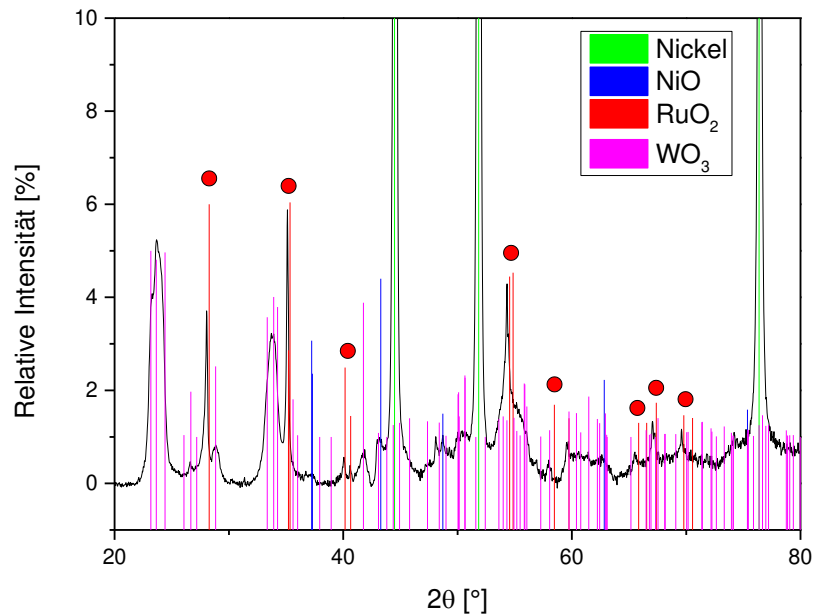


Abbildung 72: Röntgendiffraktogramme der Beschichtung Ru/W 1:1 A auf Nickel.

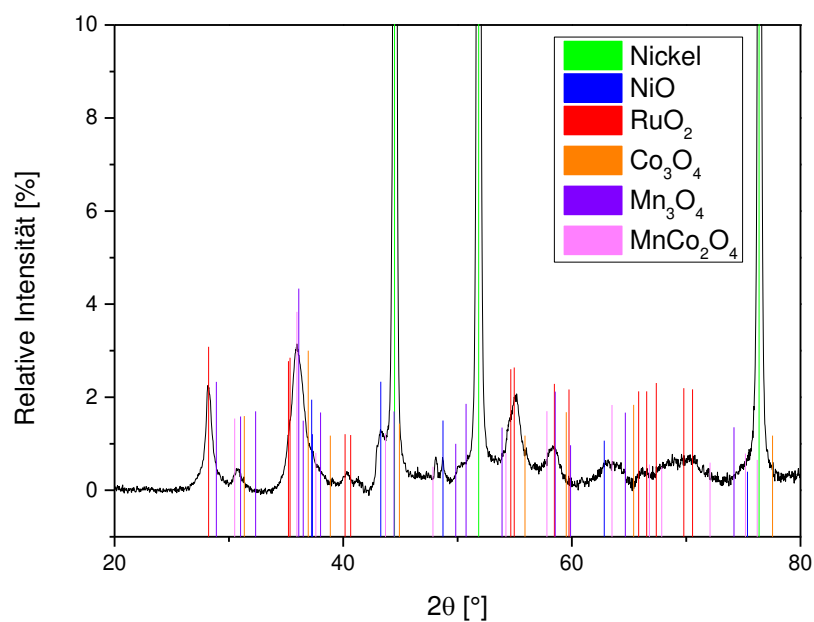


Abbildung 73: Röntgendiffraktogramme der Beschichtungen Ru/Mn/Co 1:1:1 (A, B) auf Nickel.

Die Synthese aus Ruthenium, Mangan und Kobalt hat, wie aus obenstehender Abbildung ersichtlich wird, nicht das gewünschte Mischoxid bzw. die Dotierung mit den beiden unedleren Metallen ergeben. Stattdessen wurde neben den einzelnen Phasen ein Mischoxid aus Mangan und Kobalt erhalten.

3.6.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Während die jeweils reinen Oxide von Ruthenium und Kobalt die typische mud-crack-Struktur aufwiesen, zeigen die Mischungen aus beiden Elementen unter dem Elektronenmikroskop eine eher ungewöhnliche Struktur, die mehr an Thermolyse als an Sol-Gel-Proben erinnert, allerdings gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche der Elektrode vorhanden ist.

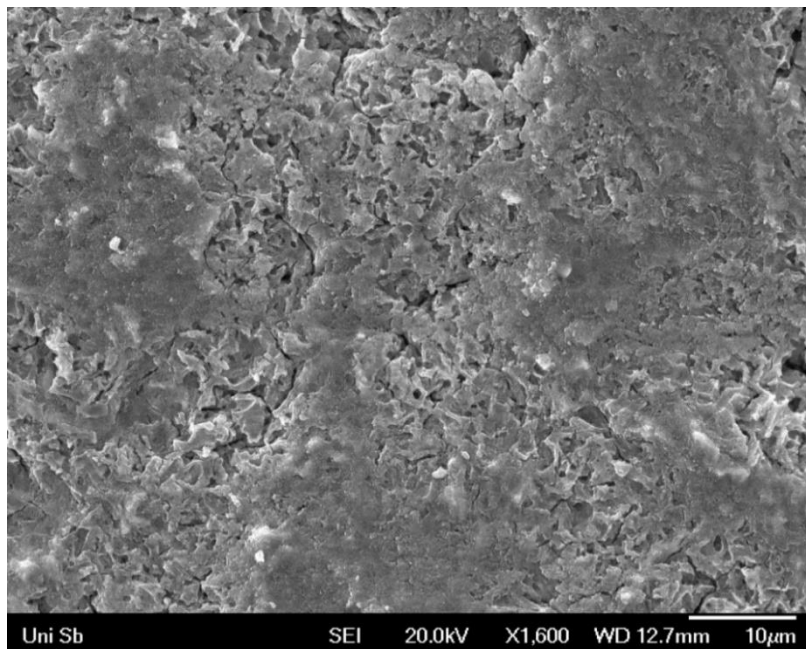


Abbildung 74: REM-Aufnahme der Beschichtung Ru/Co 3:2 A, 1600x vergrößert.

Bei den Beschichtungen aus Ruthenium und Wolfram ist eine poröse Struktur zu erkennen (Abbildung 75), die allerdings wesentlich großporiger ausfällt als bei reinem Wolframoxid. Des Weiteren ist ein anderes Kristallwachstum zu erkennen, welches stellenweise nadelförmig auftritt (Abbildung 76).

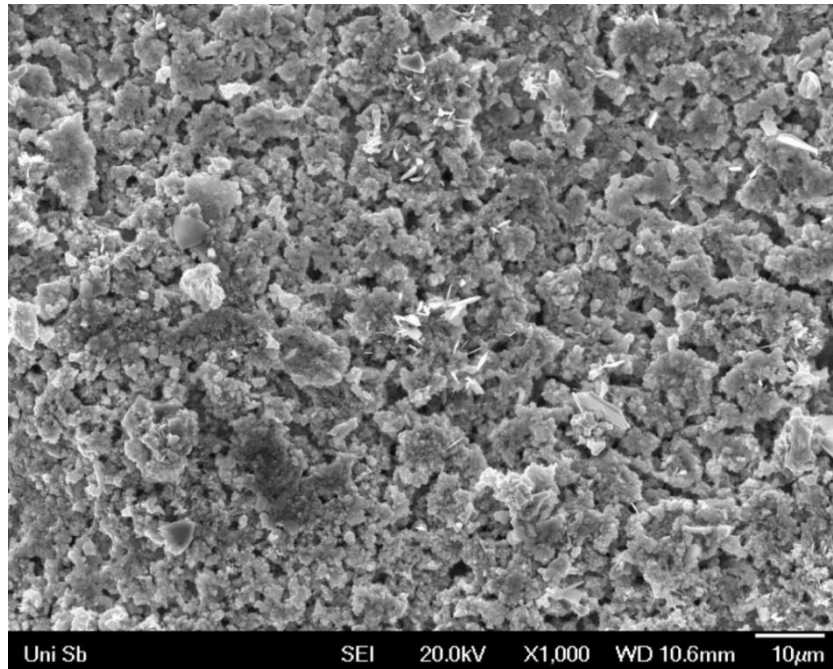


Abbildung 75: REM-Aufnahme der Beschichtung Ru/W 1:1 A, 1000x vergrößert.

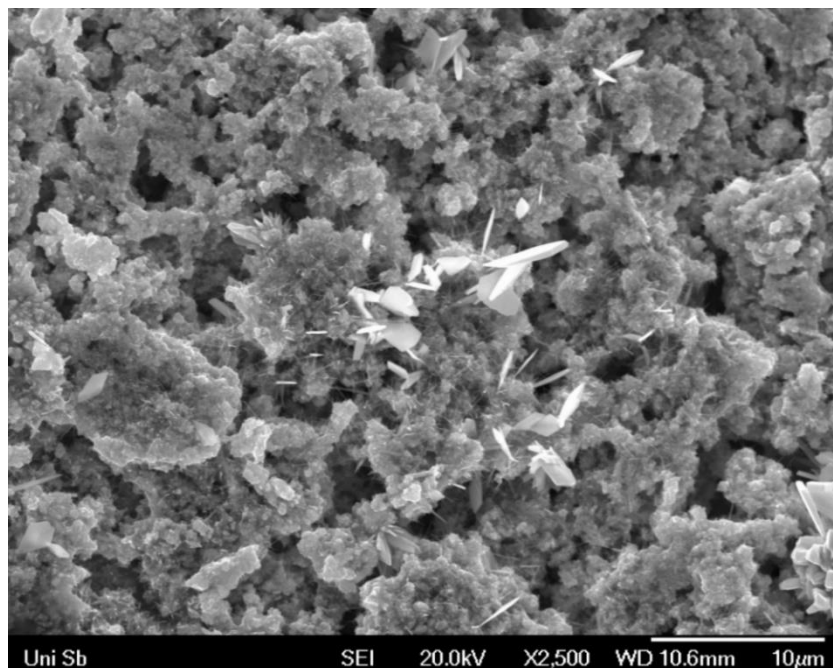


Abbildung 76: REM-Aufnahme der Beschichtung Ru/W 1:1 A, 2500x vergrößert.

Im Gegensatz dazu liegt bei Iridium/Wolfram eine nicht poröse Beschichtung vor, die auch relativ wenige Risse aufweist. Allerdings sind bei genauerer Betrachtung viele kleine aufgewachsene Kristallite erkennbar, wodurch die aktive Oberfläche ebenfalls vergrößert wird (Abbildung 77 bis Abbildung 80).

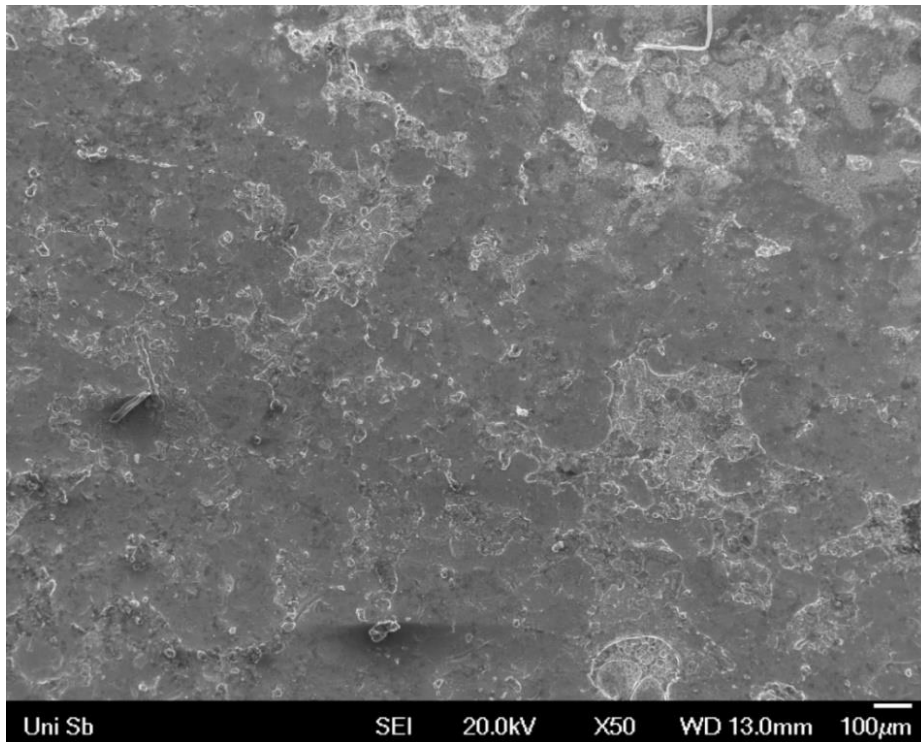


Abbildung 77: REM-Aufnahme der Beschichtung Ir/W 1:1 A, 50x vergrößert.

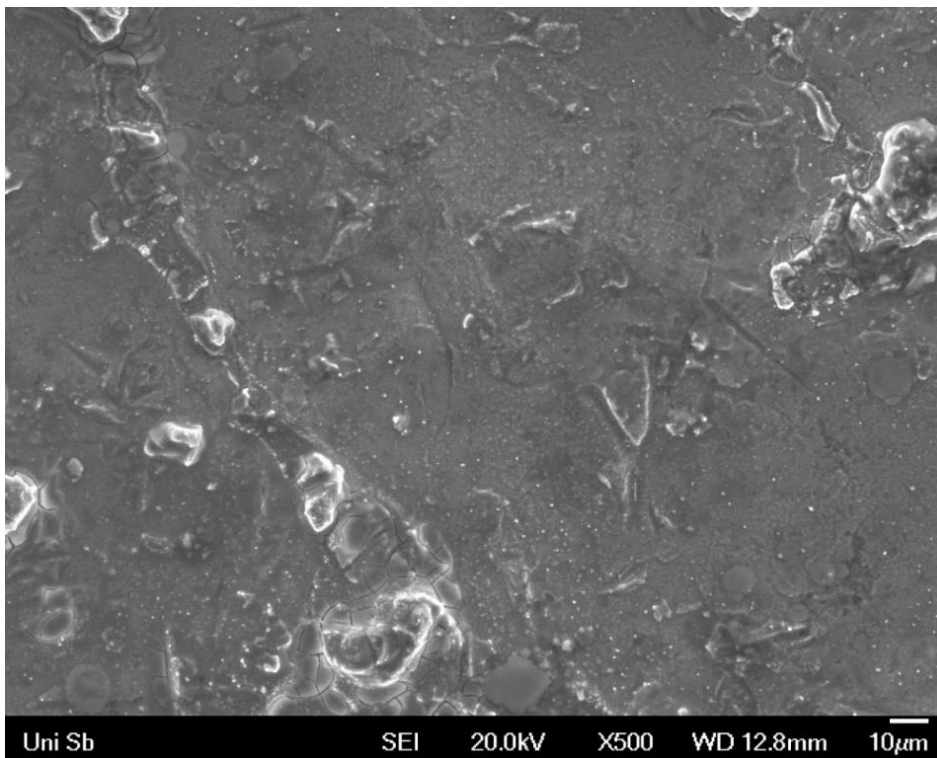


Abbildung 78: REM-Aufnahme der Beschichtung Ir/W 1:1 A, 500x vergrößert.



Abbildung 79: REM-Aufnahme der Beschichtung Ir/W 1:1 A, 5000x vergrößert.

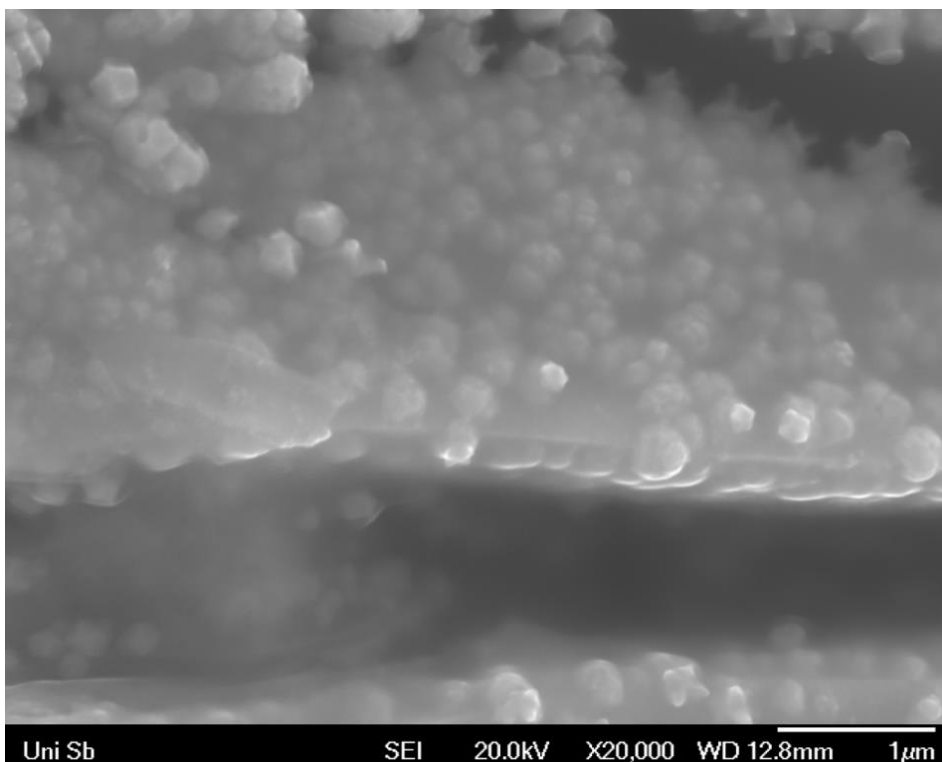


Abbildung 80: REM-Aufnahme der Beschichtung Ir/W 1:1 A, 20.000x vergrößert.

3.6.2.3 Elektrochemische Charakterisierung

Bei den elektrochemischen Untersuchungen der aus zwei verschiedenen Metallspezies bestehenden Proben zeigen die nickelhaltigen Proben eine schlechte Stabilität mit Ausnahme der Variante Ni/Co 1:2 (Abbildung 81, Abbildung 82). Die drei übrigen Proben zeigen einen deutlichen Korrosionsprozess.

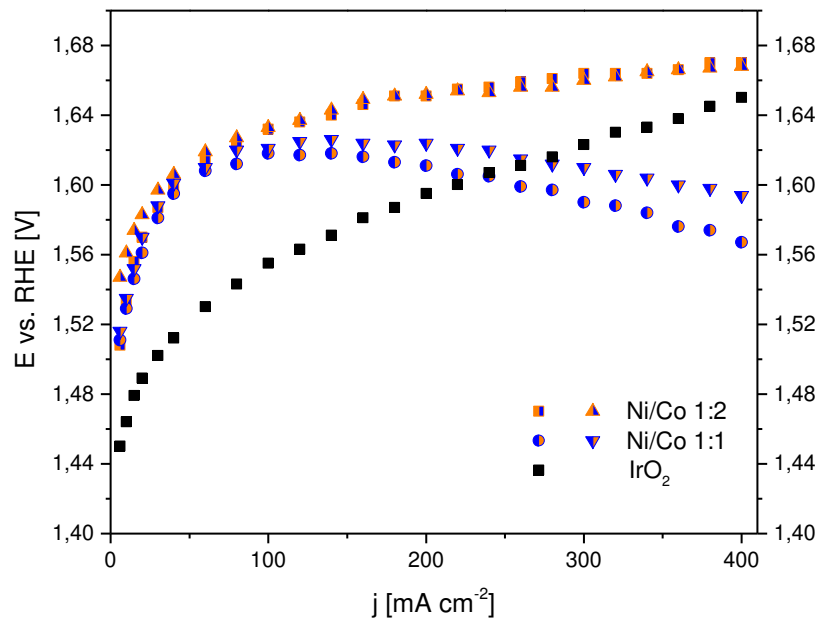


Abbildung 81: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Proben Ni/Co 1:2 (A, B) und Ni/Co 1:1 (A, B) mit IrO₂-Referenz.

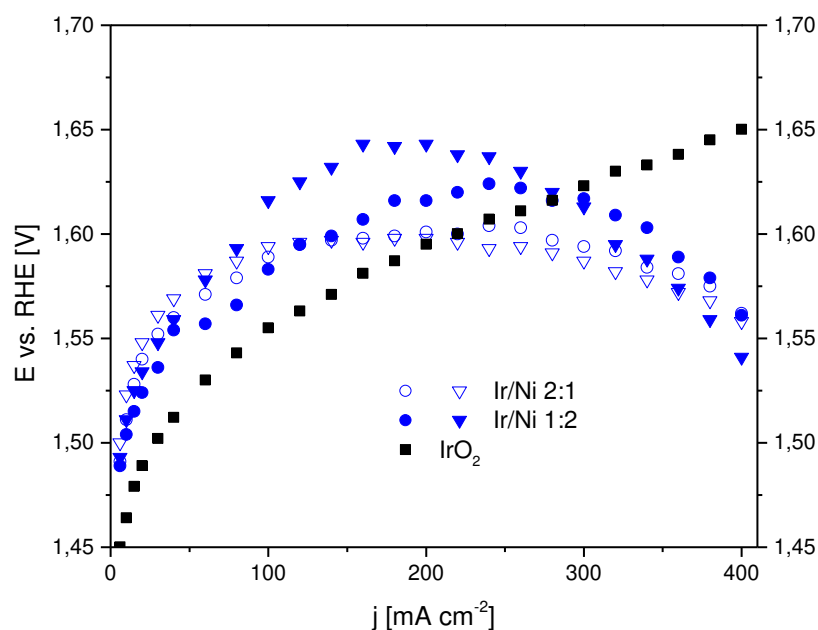


Abbildung 82: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Proben Ir/Ni 2:1 (A, B) und Ir/Ni 1:2 (A, B) mit IrO₂-Referenz.

Dabei bleibt die stabilere Beimischung von Nickel zu Kobalt jedoch immer noch hinter der Referenz Iridiumoxid zurück, wenn auch nur geringfügig.

Die Proben aus Eisen und Kupfer zeigen ebenfalls eine schlechte Performance: Während die 1:1 Variante im Gegensatz zum 2:1 Pendant elektrochemisch stabil zu sein scheint, bleibt das Potential mit einer Erhöhung um 70 mV weit hinter der Benchmark:

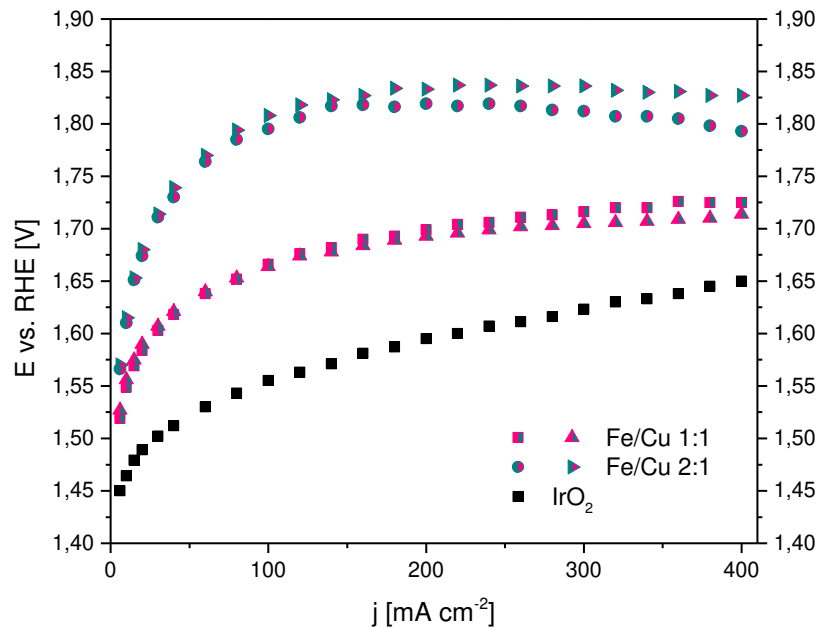


Abbildung 83: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Proben Fe/Cu 2:1 (A, B) und Fe/Cu 1:1 (A, B) mit IrO₂-Referenz.

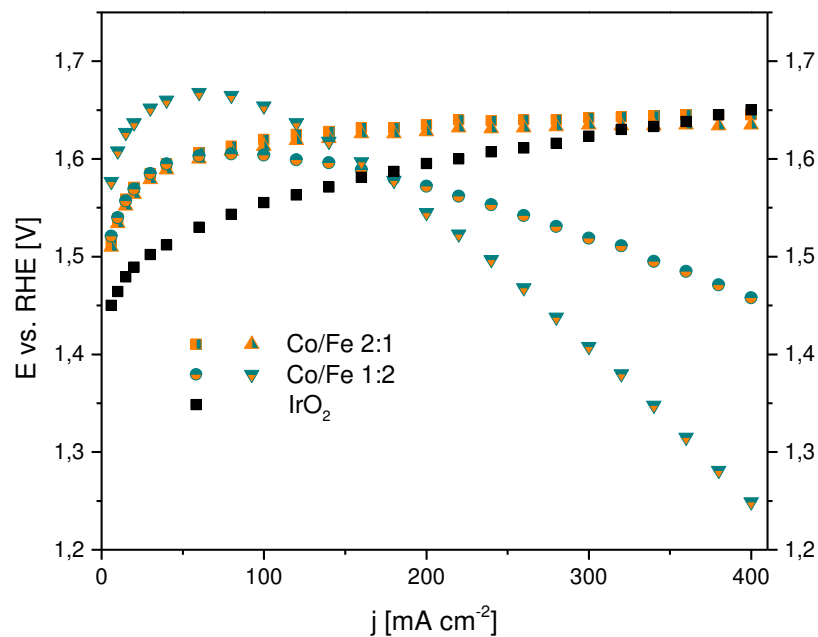


Abbildung 84: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Proben Co/Fe 2:1 (A, B) und Co/Fe 1:2 (A, B) mit IrO₂-Referenz.

Die erste Beschichtung, welche auf demselben Niveau arbeitet wie IrO_2 ist die Kombination Co/Fe 2:1, welche – wie zuvor gezeigt – höchstwahrscheinlich als Mischoxid vorliegt. Interessanter Weise zeigt die umgekehrte Zusammensetzung eine starke Korrosion bzw. Passivierung, obwohl neuere Literatur entsprechende Nanopartikel auf Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) als stabil und aktiv einstuft [43].

Eine wirklich drastische Verbesserung der Überspannung um 140 mV zeigte die Zusammensetzung Ir/W 1:1, die damit sehr nahe an das gute Ergebnis von Rutheniumoxid heranreicht (Abbildung 85).

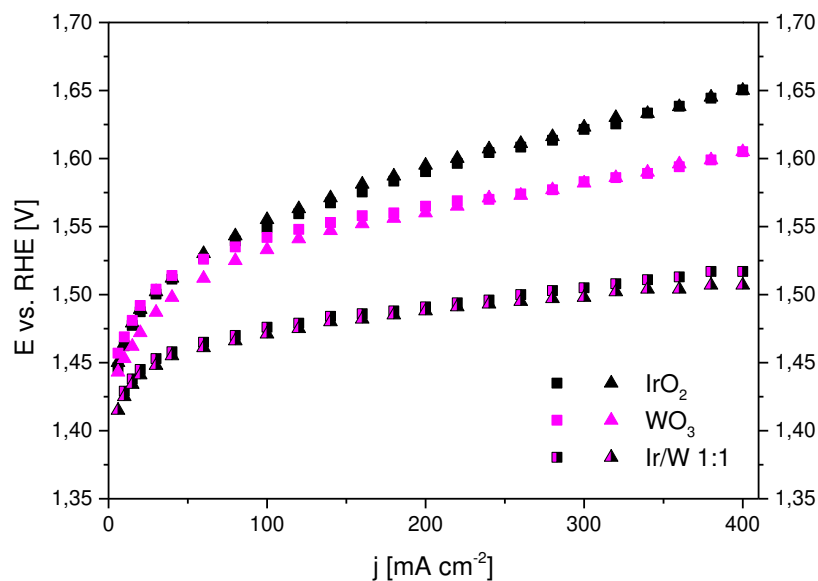


Abbildung 85: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Proben Ir/W 1:1 (A, B) mit WO_3 (A, B) und IrO_2 -Referenz.

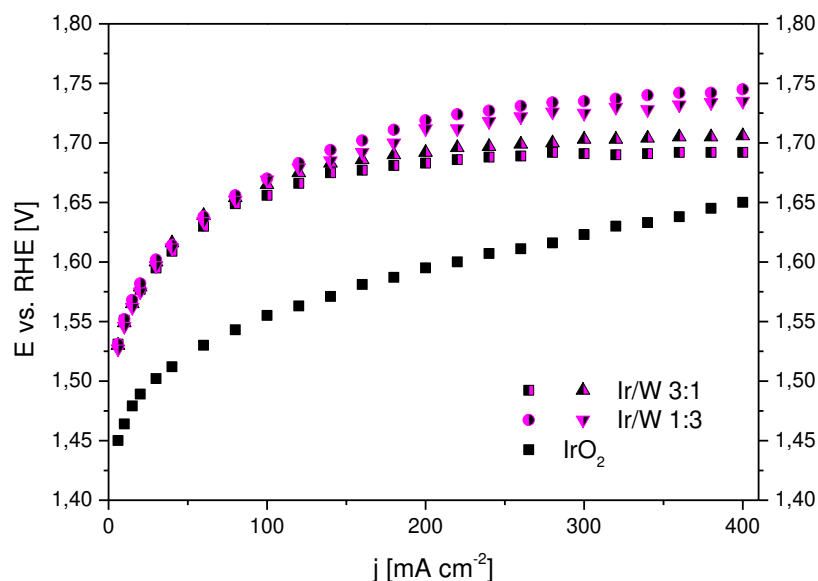


Abbildung 86: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Proben Ir/W 3:1 (A, B) und Ir/W 1:3 (A, B) mit IrO_2 -Referenz.

Während die beiden übrigen Proben mit den molaren Verhältnissen 3:1 und 1:3 eine ähnlich gute Stabilität zeigten wie der vielversprechende Kandidat mit gleichen Anteilen, fielen doch die gemessenen Potentiale bei 400 mA cm^{-2} wieder höher aus als bei der Referenzprobe (Abbildung 86).

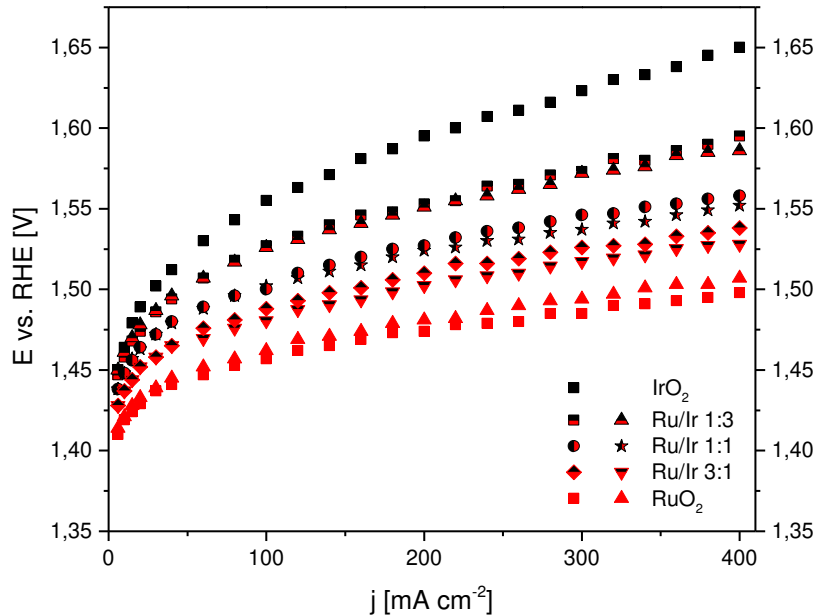


Abbildung 87: Potential-Stromdichte-Charakteristiken des Gradienten aus Iridium und Ruthenium.

Der Gradient von Iridium und Ruthenium, in 25% Schritten gestaffelt, zeigt klar die erwartete Reihung bezüglich der Reduzierung der Überspannung.

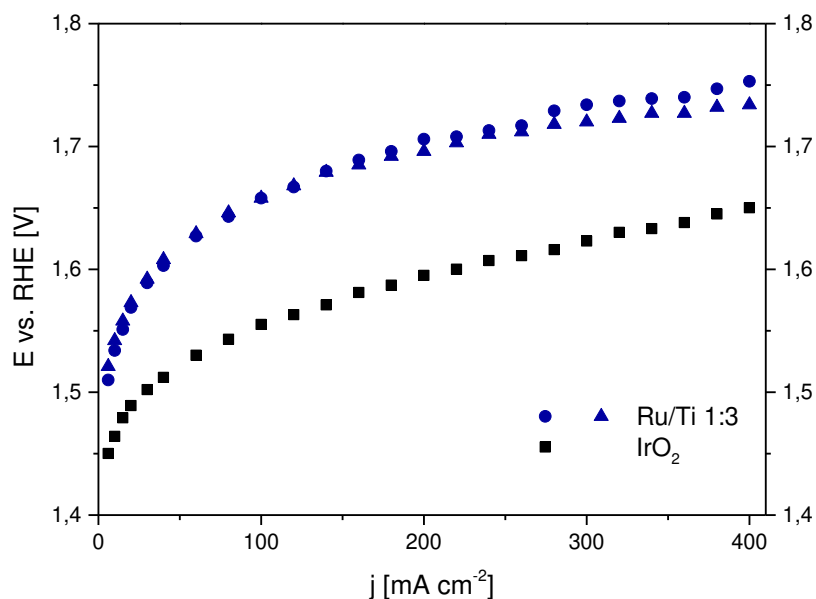


Abbildung 88: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Probe Ru/Ti 1:3 (A, B) mit IrO_2 -Referenz.

Während die Ruthenium-Titan-Probe (Abbildung 88) eine wesentlich schlechtere katalytische Aktivität aufweist, zeigen die Proben aus Mangan und Ruthenium deutlich bessere Ergebnisse. Unerwartet war hierbei, dass die 1:1 Mischung eine derartige Verbesserung zeigte, dass das Ergebnis sogar niedriger als das von Ruthenium lag.

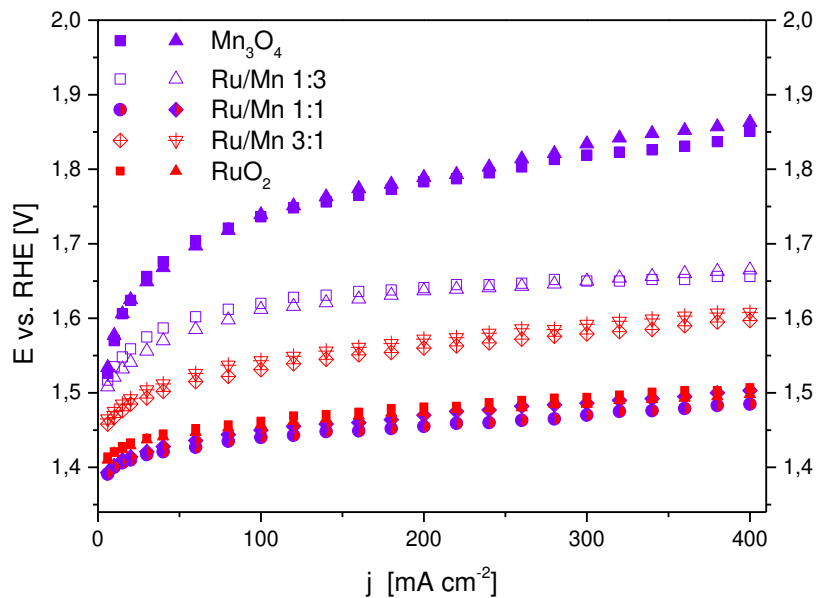


Abbildung 89: Potential-Stromdichte-Charakteristiken des Gradienten aus Ruthenium und Mangan.

Aus Gründen der besseren Darstellung ist besagte Probe Ru/Mn 1:1 in Abbildung 90 erneut gezeigt, diesmal mit der Benchmark-Elektrode IrO_2 .

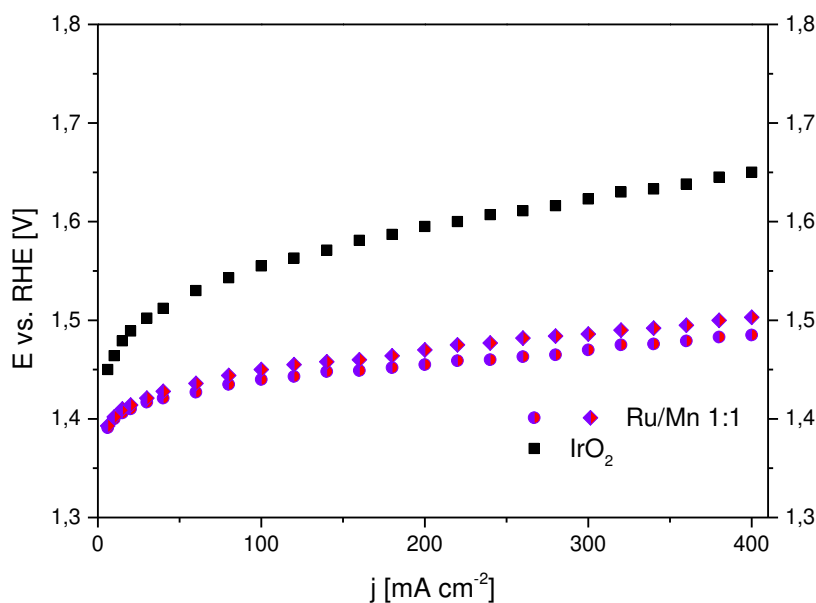


Abbildung 90: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Probe Ru/Mn 1:1 (A, B) mit IrO_2 -Referenz.

Wie im Folgenden zu sehen, hatte die Zudosierung von Zinn keinen positiven Effekt, weder bei Rutheniumoxid noch bei Iridiumoxid.

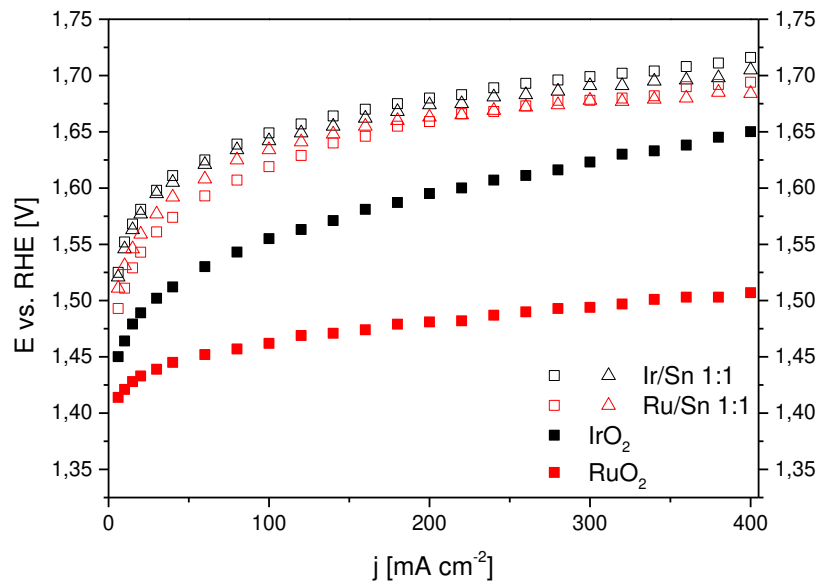


Abbildung 91: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Proben Ir/Sn 1:1 (A, B) und Ru/Sn 1:1 (A, B) mit RuO₂ und IrO₂-Referenz.

Obwohl der Gradient von Kobalt und Ruthenium generell gute Werte zeigte, war hier für die meisten Proben nur eine geringe Verbesserung gegenüber Iridiumoxid zu verzeichnen (Abbildung 92). Da die Beschichtungen jedoch im Vergleich zur Referenz wesentlich günstiger ausfallen würden, blieb Kobalt/Ruthenium in der weiteren Betrachtung interessant.

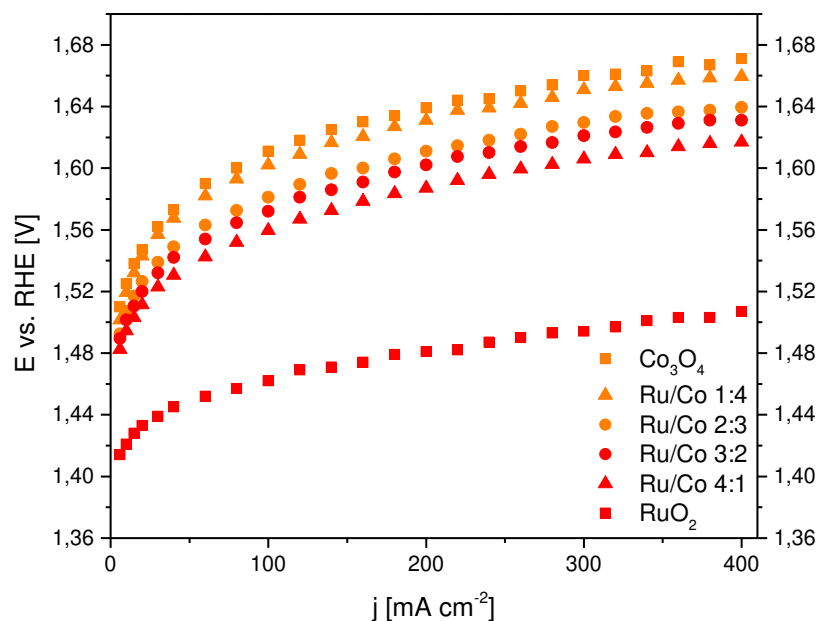


Abbildung 92: Potential-Stromdichte-Charakteristiken des Gradienten aus Ruthenium und Kobalt.

Während im Falle von Rutheniumoxid und Wolframoxid die jeweiligen Einzelsubstanzen eine Verbesserung der elektrokatalytischen Aktivität im Vergleich zur Benchmark-Elektrode bewirkten, fällt die Spannung bei der 1:1-Kombination merklich höher aus (Abbildung 93).

Für die Mischung aus Kobalt, Mangan und Ruthenium in jeweils gleichen molaren Anteilen wird eine ähnliche Spannung erreicht wie für reines Kobaltoxid, also leicht höher als die Referenz, wohl auch durch die entstandenen diskreten Einzelphasen (Abbildung 94), wie bereits zuvor in der Strukturaufklärung beschrieben.

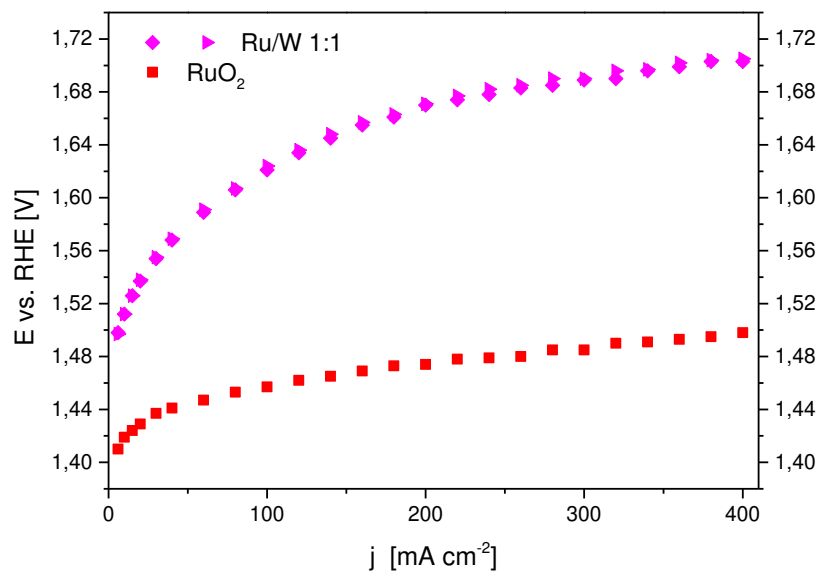


Abbildung 93: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Probe Ru/W 1:1 (A, B) mit IrO₂-Referenz.

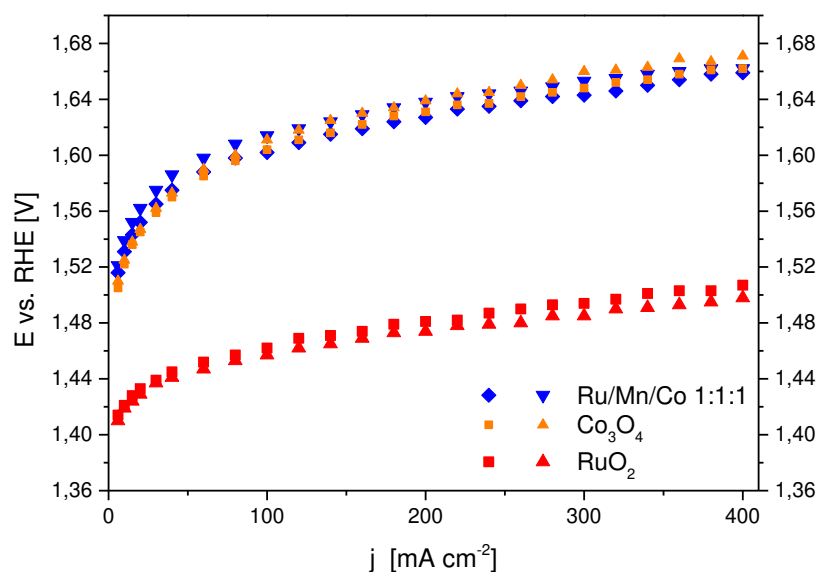


Abbildung 94: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Probe Ru/Mn/Co 1:1:1 (A, B) mit RuO₂ (A, B) und Co₃O₄ (A, B) als Vergleichswerte.

Diskussion

Die 26 unterschiedlichen Kombinationen der zuvor aufgeführten Elemente wurden erfolgreich nach dem konventionellen Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Dabei überzeugten vor allen übrigen Proben das 1:1-Mischungsverhältnis von Iridium und Wolfram, sowie die Kombination von Ruthenium und Mangan, ebenfalls im Verhältnis 1:1. Generell lässt sich festhalten, dass auch Ruthenium in Kombination mit Kobalt oder auch mit Iridium gute Ergebnisse zeigten, Letzteres bestünde allerdings nur aus Edelmetallen, was von den positiven Ergebnissen zweifelsohne die kostspieligste Variante wäre. Dem entgegen steht die 2:1 Variante aus Kobalt und Eisen, welche auf Augenhöhe mit dem Benchmark lag und komplett ohne Edelmetalle auskommt.

Für viele Proben ist klar festzustellen, dass zwar Mischoxide entstanden sind, jedoch meist in Kombination mit den jeweiligen separaten Oxiden gemischt. Bei Ru/Mn 1:1, also einer der beiden Proben, die bezüglich der katalytischen Aktivität die besten Werte zeigten, fällt allerdings auf, dass hier nahezu keine Flanken im Diffraktogramm zu erkennen sind, der Anteil des Mischoxids also sehr hoch sein muss.

3.7 Alternative Syntheschemata

Im vorliegenden Kapitel werden Synthesen beschrieben, die sich nicht bezüglich der chemischen Elemente von den im Vorfeld beschriebenen Varianten unterscheiden, jedoch in der Herstellungsart. So wurden z.B. die Anzahl der Schichten variiert, layer-by-layer-Strukturen und eingebettete Partikel verwendet, um mögliche Effekte zu realisieren, die entweder die katalytische Aktivität oder die Stabilität verbessern. Dazu wurden spezielle Proben ausgewählt, die für die jeweiligen Modifikationen am geeignetsten erschienen.

3.7.1 Schichtvariationen

Der Grundgedanke dieser Methode beruht auf der im Coatingbereich allgemein bekannten Tatsache, dass eine Synthese mit mehreren Schichtaufträgen bessere Ergebnisse liefert, als das einmalige Auftragen einer pastösen, hochkonzentrierten Masse. Dies liegt vor allem im Kalzinierschritt begründet, da eine gleichmäßigere und vollständigere Kristallisation gewährleistet werden kann; des Weiteren fällt das Entweichen der Lösemittelreste einfacher aus, wenn nur wenig Material vorhanden ist.

Um festzustellen, ob ein weiteres Verdünnen der Ausgangslösung eine Verbesserung und umgekehrt das Aufkonzentrieren eine Verschlechterung bewirkt, wurde die Synthese der IrO₂-Benchmark-Elektroden dementsprechend variiert. So wurde die identische Beladungsmenge neben den zuvor verwendeten sieben Schichten auch in vier und zehn Schritten dargestellt. Dabei wurde die Flüssigkeitsmenge pro Beschichtungsschritt beibehalten, die Konzentration allerdings entsprechend erhöht oder verringert. Gekennzeichnet wurden die Proben mit dem Kürzel „xL“, wobei x der Anzahl an Schichten entspricht.

Wie aus Abbildung 95 ersichtlich, erfolgt die Kristallisation mit steigender Anzahl an Schichten umso intensiver und es bildet sich ein wesentlich definierteres Signal aus, was in erster Linie eine bessere katalytische Aktivität erwarten lässt. Für die aufkonzentrierte Variante 4L ist jedoch überraschender Weise eine wesentlich schwächere Phase bezüglich der Maximalhöhe der Peaks zu erkennen.

Die elektrochemische Charakterisierung (Abbildung 96) zeigt dementsprechend eine höhere Spannung für die geringere Anzahl der Schichten. Bezüglich des Potentials auf

der abschließenden Stromdichtestufe liegen die Proben mit 7 und 10 Schichten gleich auf, allerdings startet die Probe 10L bereits bei einem deutlich höheren Wert. Folglich bleibt die Spannung nahezu unverändert, erreicht aber schon sehr früh den Plateau-Wert, was sich bei einem Betrieb mit geringerer Stromdichte negativ darstellen würde.

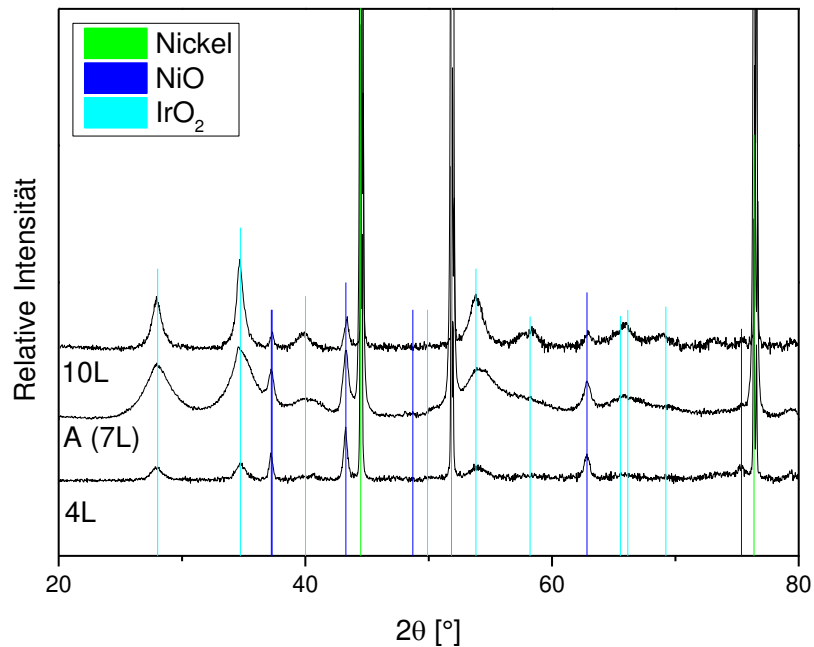


Abbildung 95: Röntgendiffraktogramme der Beschichtungen IrO₂_4L, IrO₂_A und IrO₂_10L.

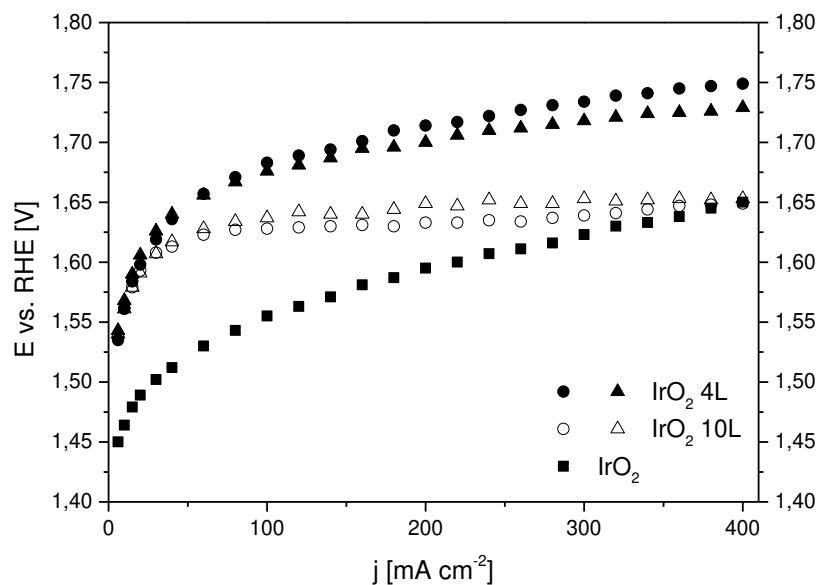


Abbildung 96: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Proben IrO₂_4L (A, B) und IrO₂_10L (A, B) mit IrO₂-Referenz (7L).

Insgesamt blieb die als Benchmark gewählte Variante hier die zu bevorzugende.

3.7.2 Alternierende Schichten

Da das Zumischen von Mangan zu Rutheniumoxid einen positiven Effekt zeigte und die Kombination aus Ruthenium und Kobalt zumindest die Performance von IrO_2 erreichte, wurden beide Varianten zusätzlich als alternierende Schichten realisiert. Dies wurde als Option verwendet, um die Stabilität der Beschichtungen zu verbessern, da diese für reines Mangan- und Kobaltoxid geringer ausfiel als für Rutheniumoxid. Daher wurde die Sandwich-Struktur jeweils mit RuO_2 abgeschlossen. Die Anzahl an Beschichtungsschritten betrug dabei sieben; die Lösungen wurden folglich in entsprechenden Volumina vorgelegt, dass vier bzw. drei Schichten von der jeweiligen Lösung resultierten. Ansonsten wurde analog der 1:1-Synthesen verfahren. Die Proben wurden zur Unterscheidung mit dem Kürzel „alt“ versehen.

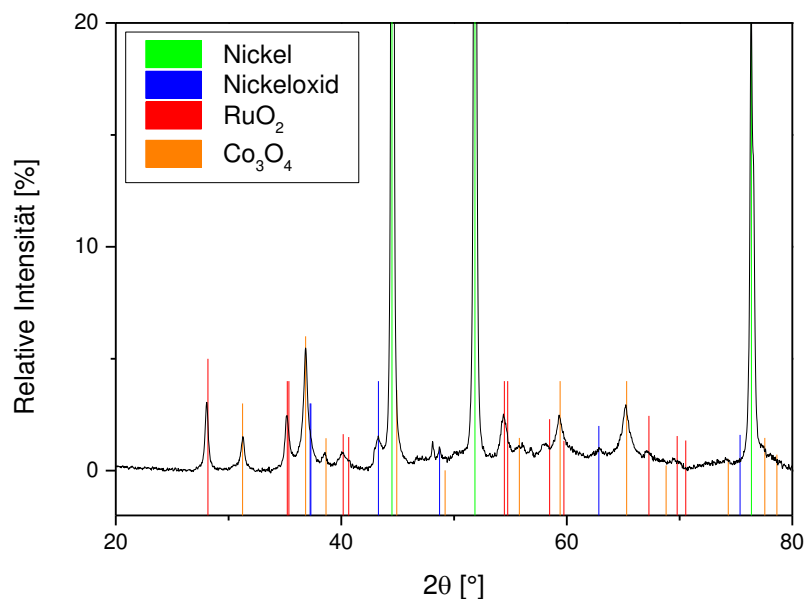


Abbildung 97: Röntgendiffraktogramme der Beschichtung Ru/Co_olt A.

Wie zu erwarten, gab es keine Mischoxidbildung, da die beiden Substanzen jeweils getrennt aufgetragen wurden, dafür aber sehr deutlich ausgeprägte Monophasen, die vor allem in der kobalthaltigen Variante sehr schmal ausfällt (Abbildung 97). Bei der Probe Ru/Mn_olt scheint zusätzlich eine schwache Nebenphase entstanden zu sein, wie aus Abbildung 98 ersichtlich.

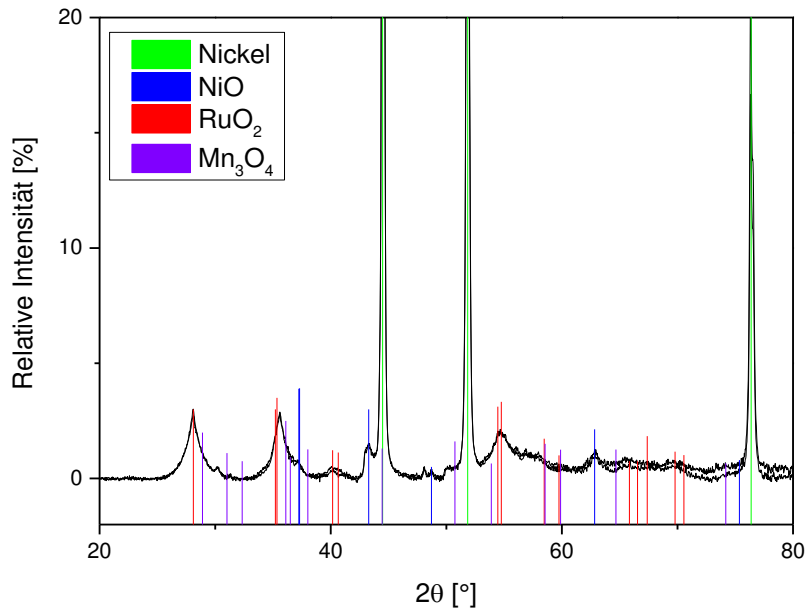


Abbildung 98: Röntgendiffraktogramme der Beschichtung Ru/Mn_ald (A, B).

Bei Betrachtung der Elektroden im Elektronenmikroskop zeigten die Proben mit alternierenden Schichten klare Unterschiede in der Beschaffenheit der Oberflächen. In der Ruthenium und Kobalt enthaltenden Beschichtung fiel besonders die ungleichmäßige Verteilung der Risse und deren Breiten auf, welche in der folgenden Abbildung zu sehen sind.

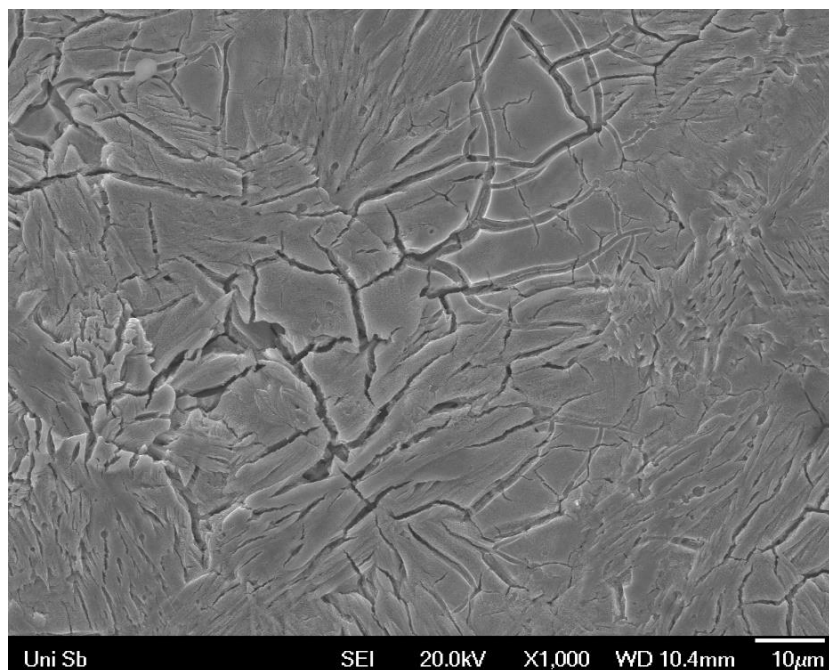


Abbildung 99: REM-Aufnahme der Beschichtung Ru/Co_ald, 1000x vergrößert.

Eine ähnliche Beobachtung ließ sich auch für Ru/Mn_alt machen; hier lagen jedoch wesentlich weniger Risse vor. Stellenweise fielen diese sehr klein in Länge und Breite aus (Abbildung 100). Folglich war hier eine deutlich geschlosseneren Beschichtung entstanden, was Potential hatte, sich positiv auf die Stabilität auszuwirken.

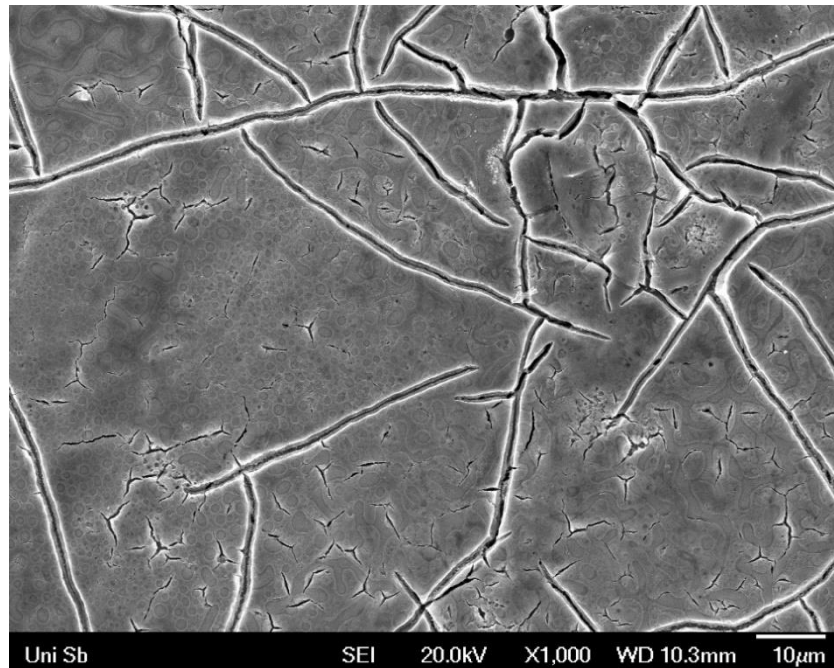


Abbildung 100: REM-Aufnahme der Beschichtung Ru/Mn_alt, 1000x vergrößert.

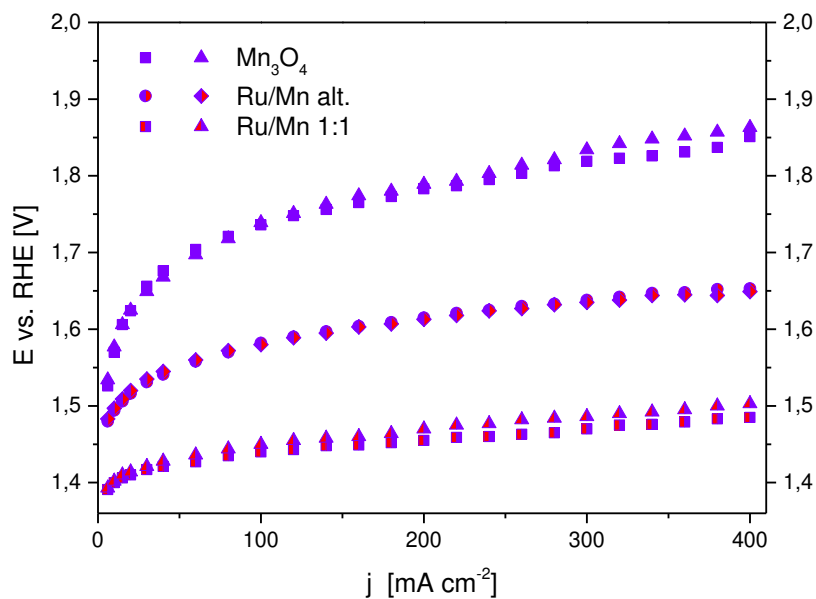


Abbildung 101: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Probe Ru/Mn_alt (A, B) mit Mn_3O_4 (A, B) und Ru/Mn 1:1 (A, B) zum Vergleich.

Wie aus den beiden Potential-Stromdichte-Charakteristiken ersichtlich wird, erreichten beide Beschichtungen eine Potentialreduktion, die vergleichbar mit der von Iridiumoxid war. Somit erreichten beide Proben nicht ein verringertes Potential, wie es für reines Rutheniumoxid oder die jeweiligen gemischten Vergleichsproben beobachtet wurde. Grund dafür war wahrscheinlich die geringere zugängliche Oberfläche der Elektroden und somit die verringerte Anzahl an aktiven Zentren.

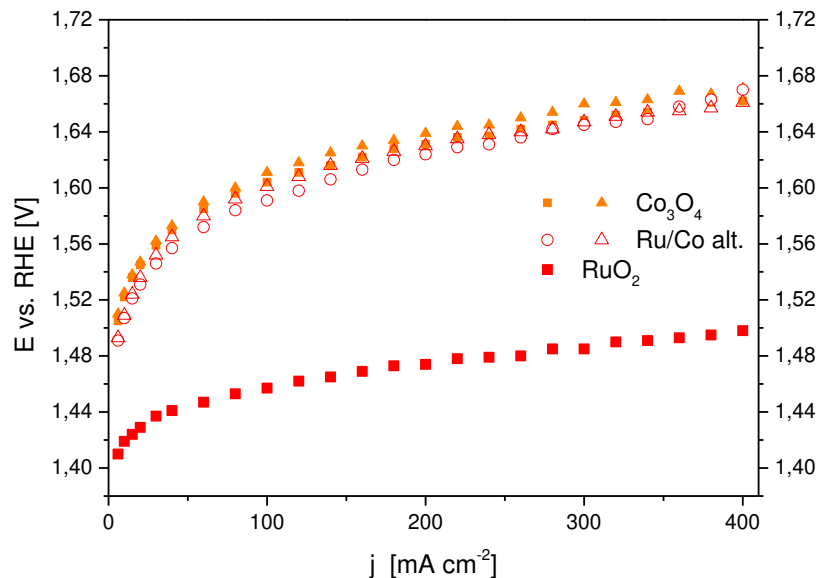


Abbildung 102: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Proben Ru/Co_alt (A, B) mit Co₃O₄ (A, B) und RuO₂ zum Vergleich.

3.7.3 Synthesen aus Ethylenglykol

Um die generelle Stabilität der Beschichtungen zu verbessern, wurde Ethylenglykol als Lösungsmittel verwendet, da aus vorangehenden Synthesen (vgl. Kapitel 4) bekannt war, dass dadurch wesentlich geringere Rissbreiten auftreten. Somit liegt eine geringere Angriffsfläche für den aggressiven Elektrolyten vor, was jedoch mit einer reduzierten Anzahl aktiver Zentren einhergeht. Die Synthesen folgten dabei größtenteils den Standardvarianten, eine Vortrocknung bei 175°C war jedoch notwendig, getrieben durch den wesentlich höheren Siedepunkt des Lösungsmittels. Diese Variation wurde sowohl für den Benchmark IrO₂, als auch für Rutheniumoxid angewendet, jeweils gekennzeichnet mit dem Kürzel „EG“.

Beide Varianten liegen laut Strukturaufklärung mittels Röntgendiffraktometrie in einer Form vor, die mit den Standardsynthesen vergleichbar ist, allerdings sind die Reflexe bei Ruthenium deutlich schmaler als bei den Proben RuO₂ A und B; es wäre somit eine bessere Kristallisation zu vermuten.

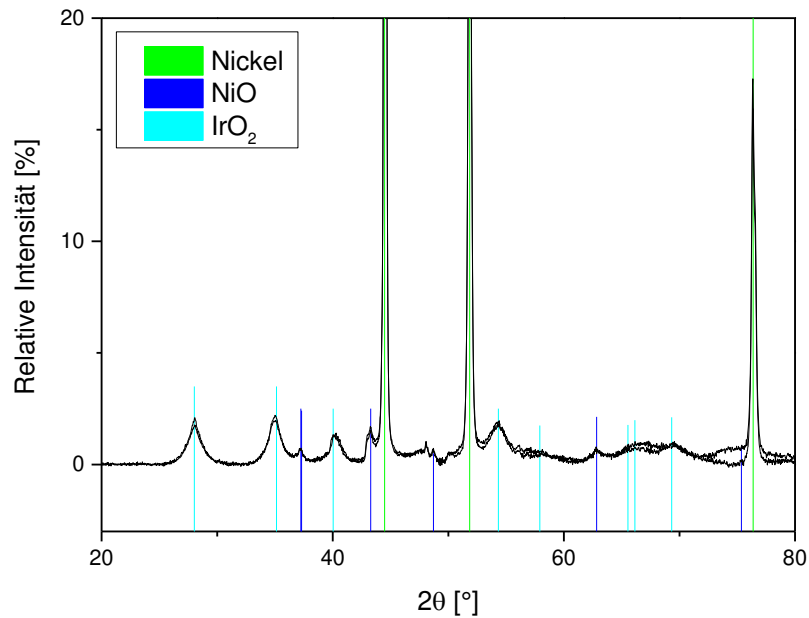


Abbildung 103: Röntgendiffraktogramme der Beschichtung IrO₂_EG (A, B).

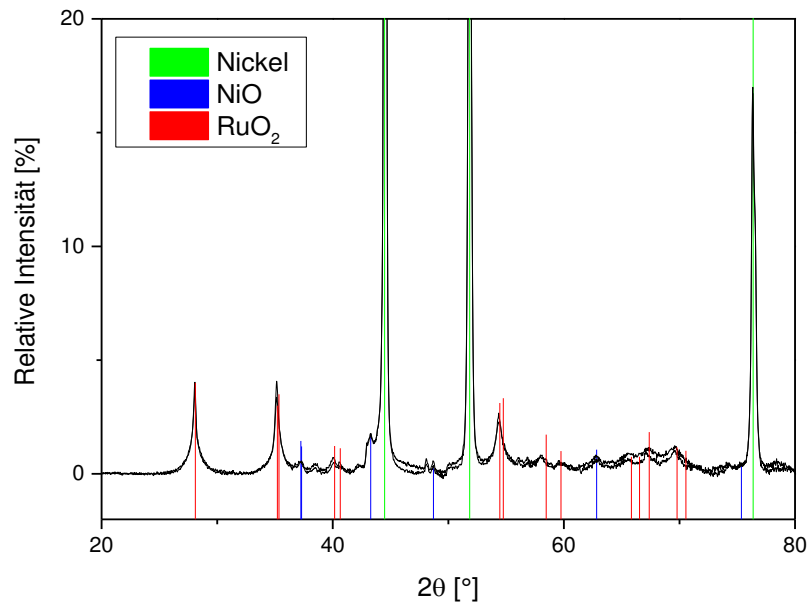


Abbildung 104: Röntgendiffraktogramme der Beschichtung RuO₂_EG (A, B).

Unter dem Elektronenmikroskop weisen die Synthesen aus Ethylenglykol wesentlich weniger Risse auf als die jeweiligen Isopropanol- bzw. Ethanol-Varianten. Zudem sind sowohl bei Rutheniumoxid als auch bei der Iridiumoxidbeschichtung Ausblühungen zu erkennen (Abbildung 106).

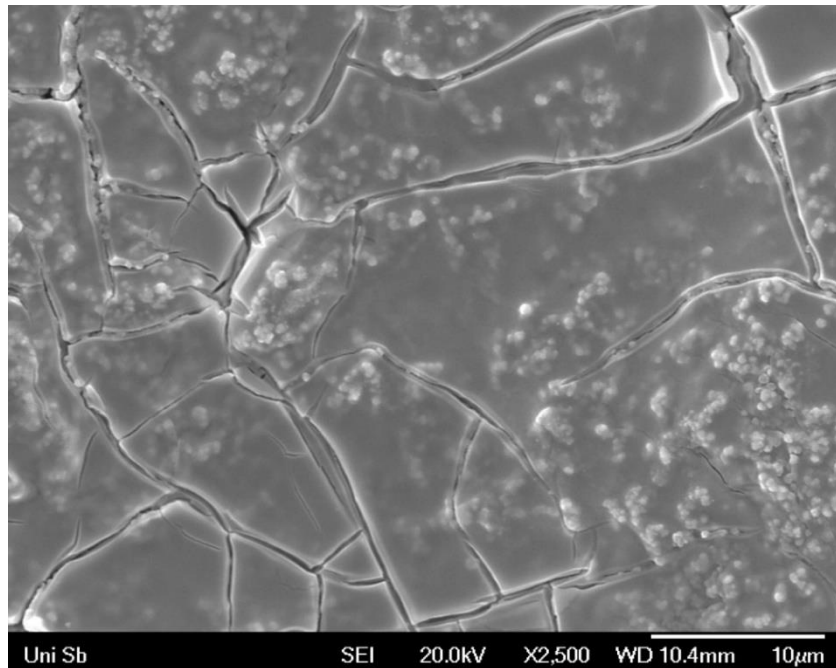


Abbildung 105: REM-Aufnahme der Beschichtung IrO₂_EG, 2500x vergrößert.

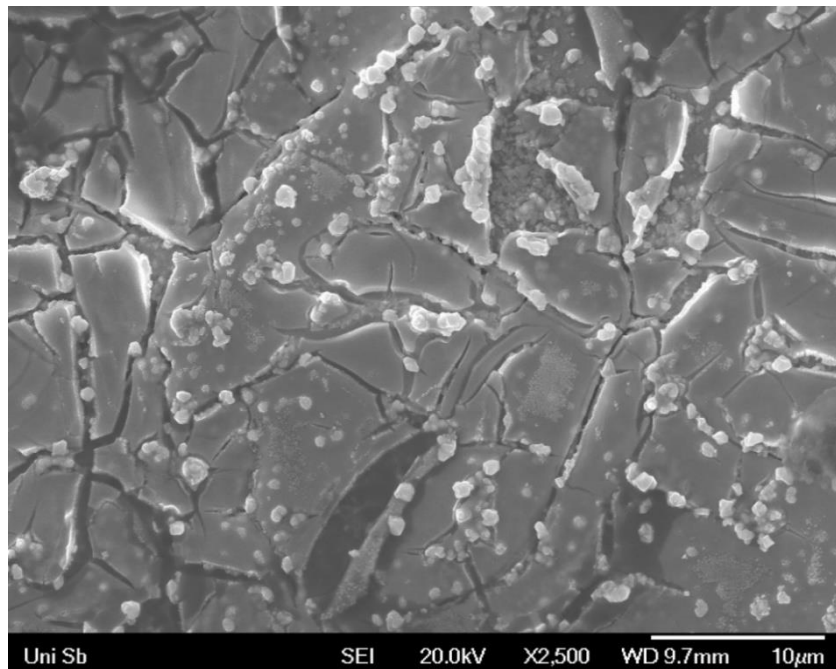


Abbildung 106: REM-Aufnahme der Beschichtung RuO₂_EG, 2500x vergrößert.

Diese sind höchstwahrscheinlich auf den Trocknungsschritt zurückzuführen, da dieser nicht bei Raumtemperatur, sondern im Ofen und damit wesentlich schneller erfolgte. Dabei könnte eine frühzeitige Kristallitbildung stattgefunden haben, welche sich in der Folge in besagten Ausblühungen auf der eigentlichen mud-crack-Struktur äußert. Gestützt wird diese These dadurch, dass besagte Kristallstrukturen bereits in den unteren Schichten vorliegen und stellenweise unter der Beschichtungsoberfläche zu liegen scheinen (Abbildung 105).

Die Potential-Stromdichte-Charakteristiken zeigen ähnliche Werte für beide Beschichtungen, die schlechter ausfallen als die Referenz, was jedoch bereits vermutet wurde, da die aus Ethylenglykol hergestellten Proben in erster Linie auf eine bessere Langzeitstabilität abzielen.

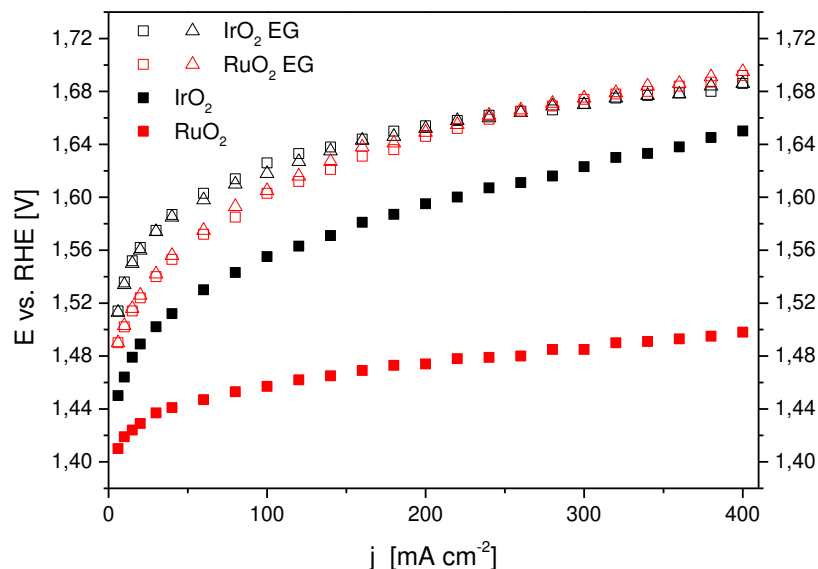


Abbildung 107: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Proben IrO₂_EG (A, B) und RuO₂_EG (A, B) mit RuO₂ und IrO₂-Referenz.

3.7.4 Eingebettete Partikel

Da die Aktivität von Katalysatorbeschichtungen durch Vergrößerung der aktiven Oberfläche verbessert werden kann, bot es sich an, mit eingebetteten Partikeln zu arbeiten [68]. Dazu wurde das System Ruthenium/Kobalt gewählt, wobei einerseits Kobaltoxid-

partikel in eine Rutheniumoxid-Matrix, andererseits RuO₂-Partikel entsprechend in Kobaltoxid eingebettet wurden.

Die Co₃O₄-Partikel wurden selbst hergestellt, wobei sich prinzipiell an einer Vorschrift aus der Literatur orientiert wurde [69]. Es wurde als ionisches Tensid Benzylhexadecyldimethylammoniumchlorid (16-BAC) verwendet, da es im Vergleich zum Literaturvorschlag CTAB wesentlich ungefährlicher, kostengünstiger und generell einfacher zu handhaben ist. Die Substanz wurde in destilliertem Wasser unter starkem, mehrstündigem Rühren vorgelegt und anschließend Kobaltchlorid zugesetzt; das molare Verhältnis Tensid zu CoCl₂ betrug dabei 1:2. Nach zwei Stunden wurde der pH-Wert durch Zugabe von 0,2 molarer Natronlauge auf 9 erhöht, wobei die Lösung weiterhin gerührt wurde. Der Alterungsprozess erfolgte anschließend ohne Rühren über Nacht. Zum besseren Separieren wurde der rosafarbene Niederschlag zentrifugiert, mit warmem, destilliertem Wasser gereinigt und filtriert. Die Lösungsmittelreste wurden bei 110°C über Nacht entfernt und der Feststoff abschließend für fünf Stunden bei 400°C in einem Keramikziegel kalziniert.

Anhand des entsprechenden Röntgendiffraktogramms (Abbildung 108) wird deutlich, dass neben der angestrebten Hauptphase Kobalt(II, III)-oxid auch eine Nebenphase aus Kobalt(II)-oxid entstanden ist; zusätzlich liegt ein gewisser amorpher Anteil vor.

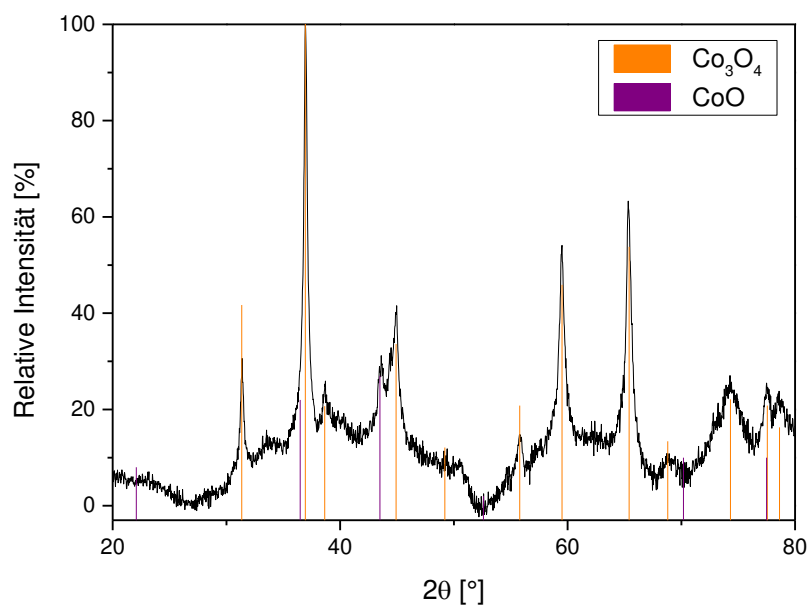


Abbildung 108: Röntgendiffraktogramm des Kobaltoxid-Pulvers. [70]

In Abbildung 109 ist eine repräsentative TEM-Aufnahme des Pulvers zu sehen, woran deutlich wird, dass die Partikel eine eher ovale Form und eine Größe von bis zu 100 nm x 360 nm aufweisen.

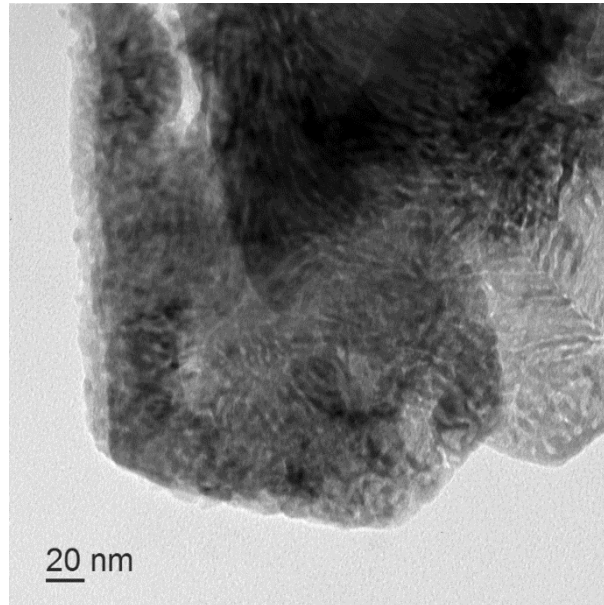


Abbildung 109: TEM-Aufnahme des Kobaltoxid-Pulvers.

Für die Beschichtungen wurde Rutheniumchlorid entsprechend der 1:1-Synthese aus Kapitel 3.6.1 in Ethanol vorgelegt, die Flüssigkeitsmenge jedoch auf 400 μL erhöht und anschließend das schwarze, zuvor klein gemörserte Kobaltoxid derart zudosiert, dass die beiden Metallspezies wieder im Verhältnis 1:1 vorlagen. Auftrag und Kalzinierung des Coatings erfolgten nach der verwendeten Standardmethode. Die Nomenklatur der Proben folgte dem Schema „Partikel@Matrix“.

Die final beschichtete Probe zeigt erneut sehr gut erkennbare, schmale Reflexe; Nebenphasen sind hier nicht mehr zu erkennen (Abbildung 110), allerdings würde die CoO-Phase des Pulvers auch vom Substratsignal überdeckt werden. In der elektronenmikroskopischen Aufnahme der Beschichtung wird deutlich, dass hier offensichtlich eine andere Struktur vorliegt, als in der 1:1-Mischung aus Kobalt und Ruthenium: hier scheint eher eine Art Inselwachstum vorzuliegen, als die üblichen „glatten“ Oberflächen mit mehr oder weniger definierten Rissen, die hier übrigens vollständig fehlen.

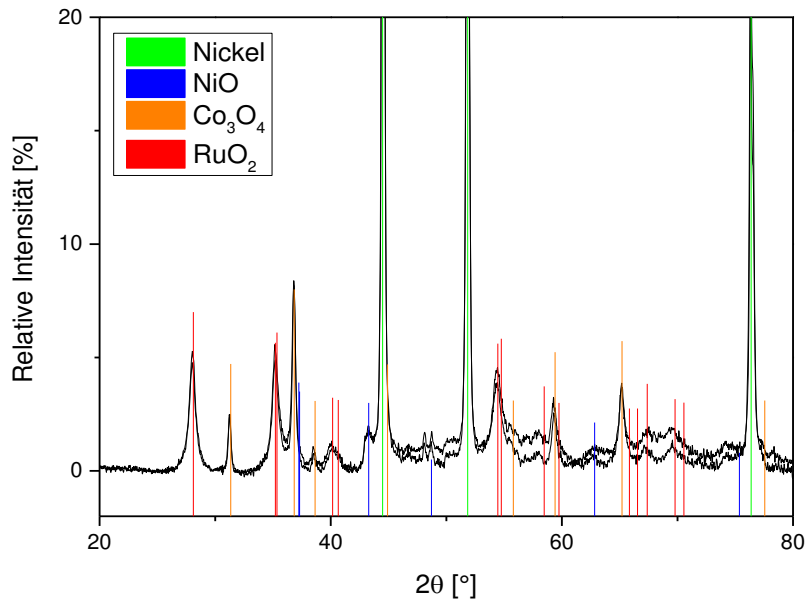


Abbildung 110: Röntgendiffraktogramme der Beschichtung $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{RuO}_2$ (A, B).

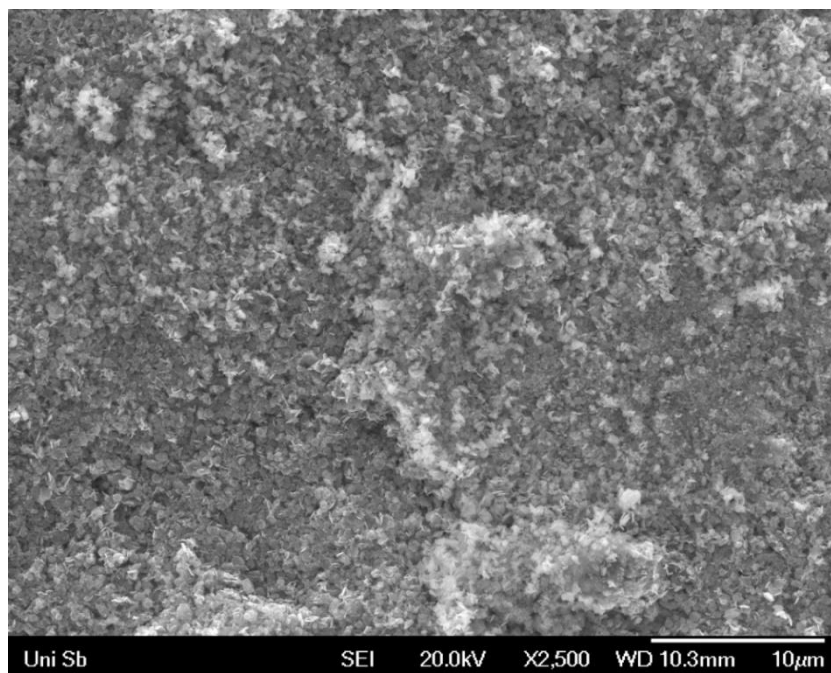


Abbildung 111: REM-Aufnahme der Beschichtung $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{RuO}_2$, 2500x vergrößert.

Im Falle der Darstellung von Rutheniumoxid-Partikeln in einer Kobaltoxidmatrix wurde analog verfahren; allerdings wurde ein kommerzielles RuO_2 -Pulver verwendet, dessen Strukturnachweis per XRD in der folgenden Abbildung zu sehen ist. Dabei ist festzuhalten, dass Reflexe wesentlich breiter ausfallen, als beim selbst hergestellten Kobaltoxid.

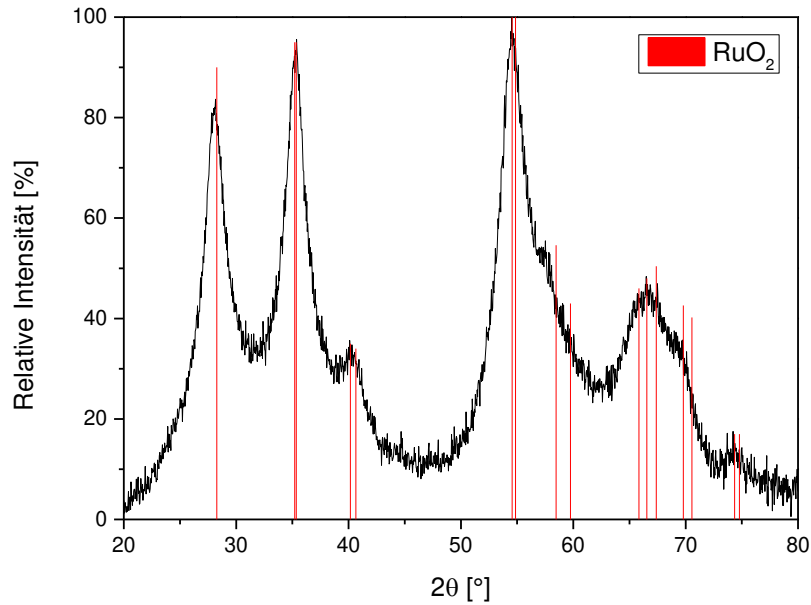


Abbildung 112: Röntgendiffraktogramm des Rutheniumoxid-Pulvers.

Verglichen mit der umgekehrten Synthese liegen im Diffraktogramm der Beschichtung klare Unterschiede in der Intensität der beiden Signale vor (Abbildung 113); so ist die Matrix aus Kobaltoxid zwar gut erkennbar, aber von der Höhe deutlich geringer, als es bei der RuO₂-Matrix mit Co₃O₄-Partikeln der Fall war.

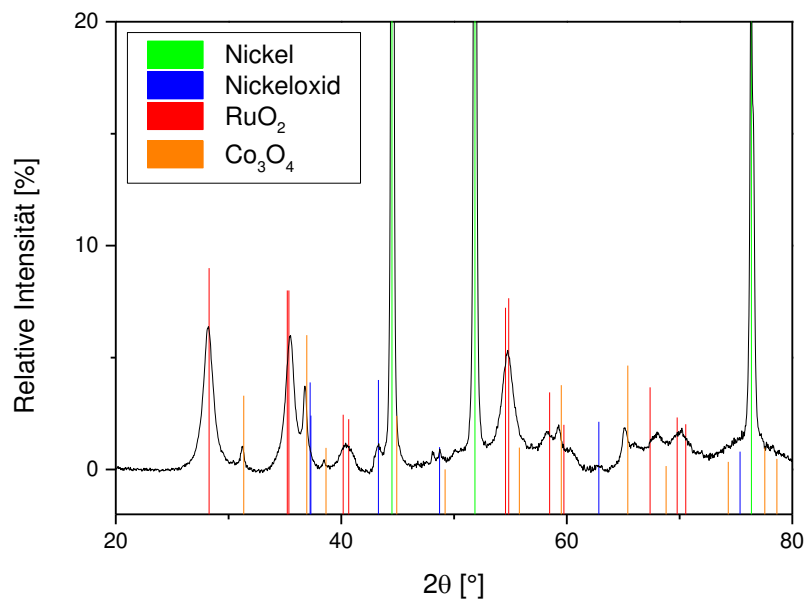


Abbildung 113: Röntgendiffraktogramm der Beschichtung RuO₂@Co₃O₄ B.

Mikroskopisch betrachtet erinnert die Beschichtung RuO₂@Co₃O₄ zwar auch an das gespiegelte Pendant; die Oberfläche wirkt allerdings eher wie aufgerissene Schichten

als ungleichmäßig aufgewachsen, wie bei den reinen Oxiden oder den 1:1-Mischungen.

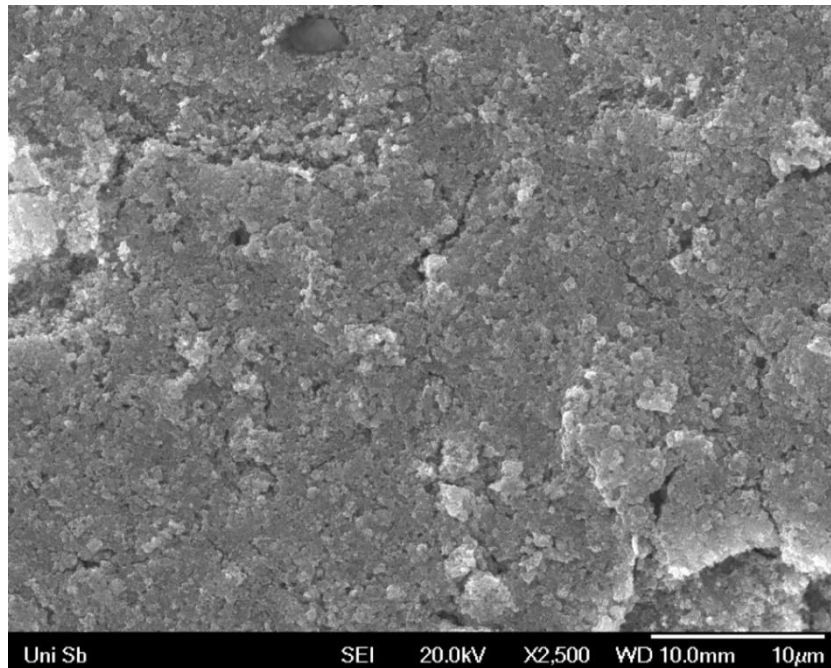


Abbildung 114: REM-Aufnahme der Beschichtung $\text{RuO}_2@Co_3O_4$, 2500x vergrößert.

Elektrochemisch liegen die eingebetteten Kobaltoxidpartikel auf dem gleichen Niveau wie reines Kobaltoxid, das eingebettete RuO_2 bleibt hinter der Reinsubstanz zurück, zeigt jedoch eine Verbesserung gegenüber der Benchmark Iridiumoxid.

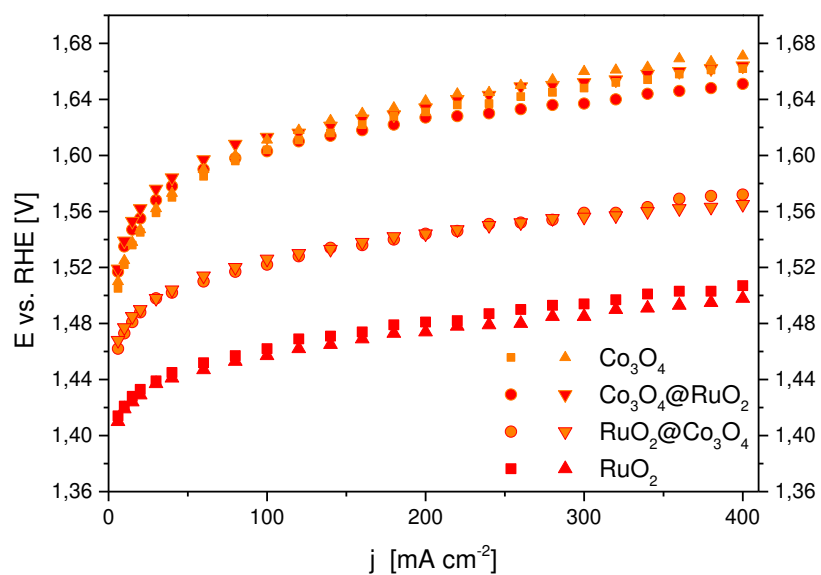


Abbildung 115: Potential-Stromdichte-Charakteristiken der Proben $\text{Co}_3\text{O}_4@RuO_2$ (A, B) und $\text{RuO}_2@Co_3O_4$ (A, B) mit Co_3O_4 (A, B) und RuO_2 zum Vergleich.

Diskussion

Es wurden verschiedene alternative Synthesemethoden mit vielversprechenden Proben durchgeführt:

So wurde z.B. die Schichtanzahl der Iridium-Benchmark-Elektrode variiert, was allerdings zum Ergebnis führte, dass die zuvor ausgewählte Variante mit sieben Beschichtungsschritten bereits das Optimum darstellt. Es wurde Ethylenglykol als Lösemittel ausgetestet, um eine eher geschlossene Oberfläche für Iridium- und Rutheniumoxid zu generieren und somit mehr Stabilität zu erzeugen. Die dabei erwarteten Oberflächen wurden allerdings eher bei der Variante mit alternierenden Schichten aus Rutheniumoxid und Manganoxid bzw. Kobaltoxid erreicht. Des Weiteren wurden Kobaltoxidpartikel hergestellt, die in einer RuO_2 -Matrix eingebettet wurden, sowie die entsprechend gespiegelte Variante ausgetestet.

Von all diesen Variationen zeigten die eingebetteten Partikel die beste katalytische Aktivität; die Synthesen aus Ethylenglykol und die alternierenden Schichten wiederum könnten sich sehr positiv auf die Langzeitstabilität des jeweiligen Materials auswirken.

3.8 Langzeitbetrachtungen

Die finalen Langzeittests wurden entsprechend den in Kapitel 4.3.3.4 aufgeführten Parametern durchgeführt. Obwohl der generelle Trend bereits nach 24 Stunden Messzeit erkennbar war, wurde die Dauer in den meisten Fällen auf 120 Stunden erhöht, um Sicherheit bzgl. der elektrochemischen Stabilität zu gewährleisten.

Wie in Abbildung 116 zu erkennen, zeigten die Proben Fe/Cu 1:1 und reines Kobaltoxid nach 24 Stunden eine stärkere Passivierung als Co/Fe 2:1.

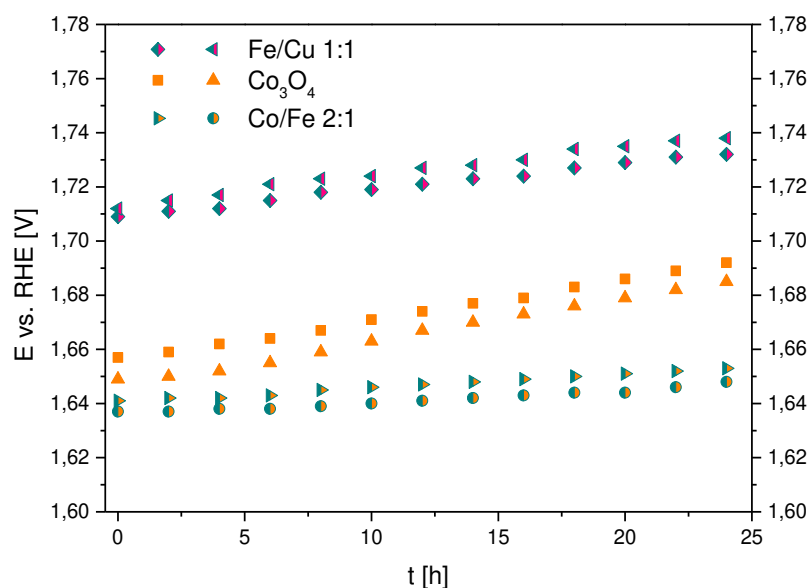


Abbildung 116: Langzeitbetrachtung bei 400 mA cm^{-2} der Proben Fe/Cu 1:1 (A, B), Co_3O_4 (A, B) und Co/Fe 2:1 (A, B) über 24 h.

Der Vergleich der Iridium und Ruthenium enthaltenden Proben untereinander (Abbildung 117, Abbildung 118) zeigt, dass für die aus Ethylen hergestellten Proben mit 54 Stunden eine wesentlich längere Konditionierung notwendig war, bis eine lineare Passivierung einsetzte. Für alle anderen Proben wurde ein linearer Anstieg ab 18 Stunden verzeichnet.

Bezüglich der Passivierung des Elektrodenmaterials bleiben die Proben nach der Ethylenglykol-Route ebenfalls hinter den Vergleichsproben zurück oder liegen gleich auf, obwohl besagte Variante die Stabilität verbessern sollte. Gute Ergebnisse erzielten dagegen – ähnlich der Iridiumoxid-Referenz – die übrigen rutheniumhaltigen Proben und die 1:1-Mischung von Wolfram und Iridium.

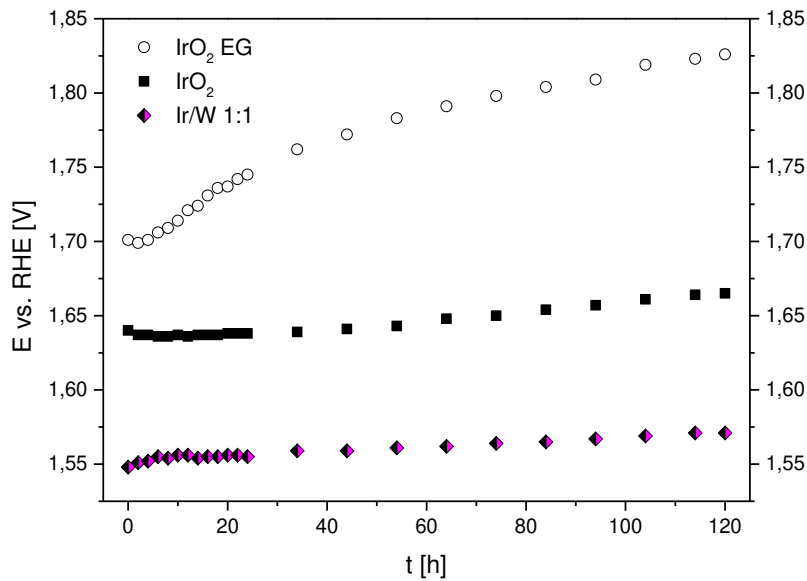


Abbildung 117: Langzeitbetrachtung bei 400 mA cm^{-2} der Proben $\text{IrO}_2\text{-EG A}$, und Ir/W 1:1 A mit IrO_2 -Referenz über 120 h.

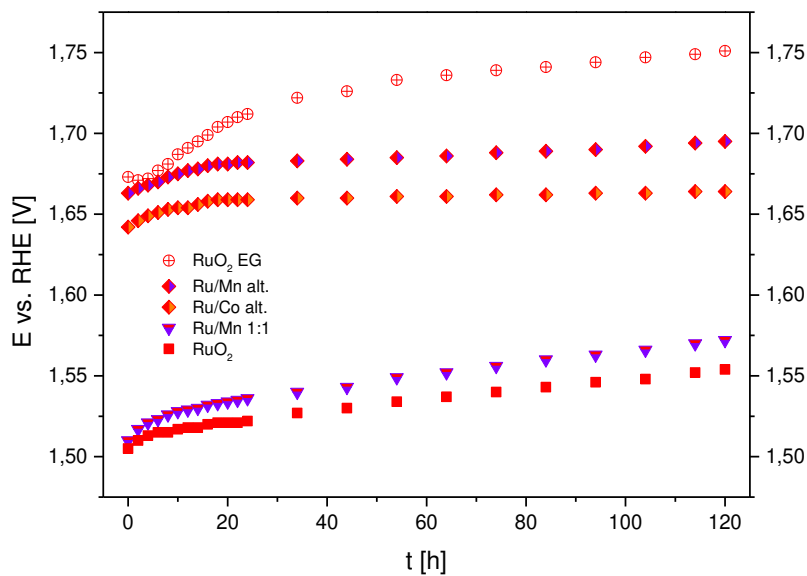


Abbildung 118: Langzeitbetrachtung bei 400 mA cm^{-2} der Proben $\text{RuO}_2\text{-EG}$, Ru/Mn_alt , Ru/Mn 1:1 , Ru/Co 1:1 und RuO_2 , jeweils A-Variante über 24 h.

Um neben der qualitativen Beurteilung auch eine quantitative Abschätzung der Oberflächenpassivierung zu erhalten, wurde die Steigung der linearen Bereiche der Langzeitmesskurven durch Regression ermittelt (Tabelle 4). Dabei wurde in der Regel für die 120h-Messungen der Wertebereich ab 18 Stunden analysiert; die Ausnahme bildeten hierbei die Proben nach der Ethylenglykol-Route, da hier erst ab 54 Stunden der

lineare Verlauf einsetzte. Jene Proben, die nur für 24 Stunden getestet wurden, wurden bereits ab 12 Stunden ausgewertet, um die Anzahl an Messwerten zu erhöhen.

Tabelle 4: Übersicht der in Langzeittests untersuchten Proben mit Steigung der Linearen Regression, Bestimmtheitsmaß, Testdauer und Startpunkt der Regression

| Probe | Steigung [V/h] | R² | t_{ges} [h] | t_{fit} [h] |
|--------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| RuO ₂ | 3,27*10 ⁻⁴ | 0,995 | 120 | 18 |
| Ru/Mn 1:1 | 3,83*10 ⁻⁴ | 0,997 | 120 | 18 |
| Ru/Co alt | 0,51*10 ⁻⁴ | 0,985 | 120 | 18 |
| Ru/Mn alt | 1,31*10 ⁻⁴ | 0,987 | 120 | 18 |
| RuO ₂ EG | 2,68*10 ⁻⁴ | 0,998 | 120 | 54 |
| Ir/W 1:1 | 1,5*10 ⁻⁴ | 0,989 | 120 | 18 |
| IrO ₂ | 2,8*10 ⁻⁴ | 0,981 | 120 | 18 |
| IrO ₂ EG | 6,9*10 ⁻⁴ | 0,988 | 120 | 54 |
| Co/Fe 2:1 | 5,2*10 ⁻⁴ | 0,968 | 24 | 12 |
| Co ₃ O ₄ | 15*10 ⁻⁴ | 0,998 | 24 | 12 |
| Fe/Cu 1:1 | 9,8*10 ⁻⁴ | 0,972 | 24 | 12 |

Diskussion

Anhand der Ergebnisse, die mit der neu entwickelten Langzeitmesszelle generiert wurden, ist klar zu erkennen, dass zwischen den unterschiedlichen Beschichtungen deutliche Unterschiede in der zeitlichen Passivierung bzw. dem Anstieg des Potentials bei konstanter Stromdichte über einen Zeitraum von 120 Stunden herrschen.

Abgesehen von den mittels linearer Regression erhaltenen Steigungen der Messwerte und somit der Passivierungsrate ist bereits optisch leicht zu erkennen, welche Proben stabiler laufen und welche nicht. Überraschenderweise zeigt reines Kobaltoxid die schlechtesten Werte, darauf folgt Eisen/Kupfer. Mit Abstand am besten ist die Stabilität von Ru/Co_{alt}, was bereits anhand der Oberflächenbeschaffenheit vermutet wurde, dicht gefolgt von der entsprechend analogen Probe mit Mangan. Auch sehr gut stellt sich die Stabilität von Iridium/Wolfram im Verhältnis 1:1 dar, sowie die Referenz Iridiumoxid. Überraschend ist hierbei, dass Rutheniumoxid und Ru/Mn 1:1 zwar schlechter abschließen als die Benchmark, der Unterschied aber wesentlich geringer ausfällt, als zunächst erwartet.

3.9 Wirtschaftlichkeit

Da, wie zuvor beschrieben, die Zink-Luft-Batterie auf Grund der allgemein eingeschränkten Performance hinter den Lithium-Akkumulatoren zurückbleibt und daher ein konkurrenzfähiges Zellkonzept insgesamt sehr günstig ausfallen muss, war die Wirtschaftlichkeit ein wichtiger Teil des Projekts.

In Kombination mit der Leistungsfähigkeit des Katalysators und der Langzeitstabilität wurde daher auch der Kostenaspekt der untersuchten Materialien betrachtet. Da die maximale Elektrodenbeladung in g / m² Rohmetall vorgegeben wurde, erfolgte besagte Einschätzung in der vorliegenden Arbeit ebenfalls auf Basis der jeweiligen Rohstoffpreise am Weltmarkt [71–73]. Die Preise (Stand: Ende 2018) der relevantesten Elemente sind in folgender Tabelle aufgelistet:

Tabelle 5: Übersicht Rohstoffpreise Ende 2018

| Metall | Preis [€/kg] |
|---------------|---------------------|
| Iridium | 30.159 |
| Ruthenium | 8.398 |
| Kobalt | 70,97 |
| Mangan | 1,82 |
| Wolfram | 26,72 |
| Eisen | 0,051 |

Dabei zeigen sich drastische Unterschiede: die Preise Iridium und Ruthenium lagen Ende 2018 wie erwartet um bis zu drei Größenordnungen höher als die anderen Metalle, was durch den „strategischen“ Charakter der beiden Elemente auf dem Weltmarkt zu erklären ist, sowie deren geringe Verfügbarkeit und Fördermengen pro Jahr. Am günstigsten sind logischer Weise vor allem Eisen und Mangan, da sie sehr häufig vorkommen. Vor diesem Hintergrund sollte Wolfram teurer sein als Kobalt, Letzteres erfährt allerdings seit der verstärkten Entwicklung der Elektromobilität eine gesteigerte Nachfrage in der Produktion von Lithium-Akkumulatoren.

Um nunmehr eine Gesamtbeurteilung zu ermöglichen, wurden in Tabelle 6 für die relevantesten Proben die Daten der drei Hauptkriterien zusammengefasst. Dabei wurde von einer Beladung von 20 g/m² ausgegangen.

Tabelle 6: Gegenüberstellung von Rohstoffpreis, Potential und Langzeitstabilität

| Probe | Preis [€/m²] | Potential bei 400 mA cm⁻² [V] | Steigung Langzeit [V/h] |
|------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|
| IrO ₂ | 603,18 | 1,650 | 2,8*10 ⁻⁴ |
| Ir/W 1:1 | 381,48 | 1,512 | 1,5*10 ⁻⁴ |
| RuO ₂ | 167,96 | 1,503 | 3,27*10 ⁻⁴ |
| Ru/Mn 1:1 | 108,85 | 1,494 | 3,83*10 ⁻⁴ |
| Ru/Mn alt | 108,85 | 1,651 | 1,31*10 ⁻⁴ |
| Ru/Co alt | 106,67 | 1,666 | 5,09*10 ⁻⁵ |
| Co/Fe 2:1 | 1,12 | 1,640 | 5,2*10 ⁻⁴ |

Diskussion

Betrachtet man die besten Proben der vorangegangenen Synthesen und Untersuchungen in der Gegenüberstellung der drei wichtigsten Kenngrößen – Preis, katalytischer Effekt und Langzeitstabilität – so sind die Tendenzen klar erkennbar, je nachdem, welche dieser Größen am wichtigsten erscheint:

Vom Kostenaspekt her ist natürlich die 2:1-Kombination aus Kobalt und Eisen klar im Vorteil gegenüber allen anderen Proben, handelt es sich doch um die Einzige, die komplett auf Edelmetalle verzichtet, wodurch der Preisunterschied zu den nächstgünstigeren Elektrodenbeschichtung – Ru/Co_alt – immer noch zwei Größenordnungen beträgt. Die katalytische Aktivität ist dabei vergleichbar mit der Benchmark, die Passivierung verläuft allerdings ungefähr doppelt so schnell wie bei Iridiumoxid.

Die Probe mit Ruthenium und Kobalt in alternierenden Schichten ist mit der eindeutig höchsten Langzeitstabilität, dem zweitgünstigsten Preis und einem Potential, das nur unwesentlich schlechter ausfällt als die Referenz.

Bei der katalytischen Aktivität sind Ruthenium und Mangan im Verhältnis 1:1 und reines Rutheniumoxid mit deutlichem Abstand besser als die übrigen Proben. Ansonsten erreicht nur Iridium/Wolfram 1:1 ähnlich niedrige Potentiale. Dabei liegt die Stabilität der rutheniumhaltigen Proben im Mittelfeld, unweit von Iridiumoxid, während dessen Kombination mit Wolfram deutlich stabiler ist.

3.10 Upscaling

Der Projektpartner Universität Duisburg-Essen (UDE) sollte gemäß Projektplan ein reproduzierbar arbeitendes Zellsystem entwickeln, das auf Basis der Slurry-Technologie funktioniert. Dazu sollten die Partner Grillo AG und die Universität des Saarlandes in ihren jeweiligen Bereichen unterstützen. Der Batteriehersteller Grillo sollte seine Slurries, die bisher nur in Primärzellen zum Einsatz kamen, dahingehend modifizieren, dass sie für großtechnische Anwendungen verwendbar und mittels Pumpen zu transportieren sind; zusätzlich sollte eine Wiederaufladung der Zelle möglich sein. Sobald dies realisiert wäre, sollte die UDE ihre Nickelelektroden, die aus einem Nickelstreckmetall mit einem senkrecht zur Elektrodenfläche aufgeschweißten Ableitstab bestand, der Universität des Saarlandes (UdS) für Sol-Gel-Beschichtungen zur Verfügung stellen.

Da allerdings die Modifizierungen des Slurry wesentlich mehr Zeit und Aufwand erforderten, als zu Beginn des Projektes vermutet, konnte erst gegen Ende der Projektlaufzeit eine finale Konzeption mittels statistischer Versuchsplanung der Hochschule Niederrhein ermittelt werden.

Nach entsprechenden Austestungen bei der UDE mit einer Arbeitselektrode aus reinem Nickelmetall wurde solch eine Musterelektrode für die Universität des Saarlandes hergestellt und zum Beschichten verschickt (Abbildung 119).

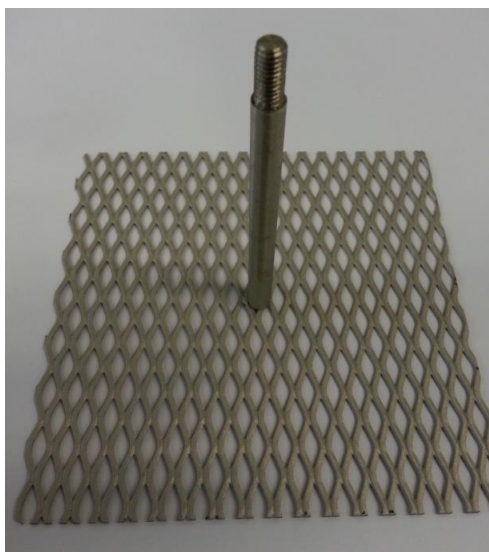


Abbildung 119: Unbeschichtete Nickel-Streckmetall-Elektrode der UDE.

Als Coating wurde dabei reines Rutheniumoxid ausgewählt, da es eine deutliche katalytische Wirkung zeigte und als Variante mit nur einer Feststoffkomponente eine gute Ausgangsposition für mögliche, spätere Beschichtungen darstellte. Dabei sollten die generellen Syntheseparameter der bisherigen Beschichtungen beibehalten werden. Um die benötigte Gesamtbeladung von $17 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ zu realisieren, musste zunächst die geometrische Fläche der Elektrode berechnet werden, da diese auch den Kollegen der UDE nicht bekannt war. Dazu wurde das Streckmetall in 34,75 einzelne Drahtstränge unterteilt, die durch den Herstellungsprozess in einem typischen Zickzackmuster vorlagen. Logischer Weise ist die Annahme eines 0,75 Stranges auf den ersten Blick unlogisch, da jedoch die äußere Kantenlänge des Elektrodenraumes der Zelle der UDE nicht mit dem exakten Verlauf der Stränge übereinstimmt, wurde offensichtlich ein Strang zum Teil abgeschnitten (Abbildung 119, rechter Rand). Mit Hilfe einer Schieblehre wurde ausgemessen, welcher Anteil des Stranges dabei verloren ging. Dabei resultierte ein Wert von 75,3%, der aufgrund der Messungenauigkeit auf 75% gerundet wurde; besagte Stranganzahl wurde somit auf 34,75 festgelegt.

Die Drahtstränge waren jeweils über Knotenpunkte miteinander verbunden, wodurch die Gesamtoberfläche geringer wurde. Jeder Strang ließ sich als Kette von kleineren Einzelstücken darstellen, die 7,22 mm lang waren. Als Start- und Endpunkt wurden die Mittelpunkte zweier aufeinanderfolgender Knotenpunkte gewählt. Jeder Strang bestand aus 16,75 dieser Segmente und im Mittel 8,4 Knoten zu je 3,5 mm Länge. Die Nachkommastellen der Segment- und Knotenanzahl ergaben sich nach Ausmessen aller unvollständigen Teile als deren Mittelwert.

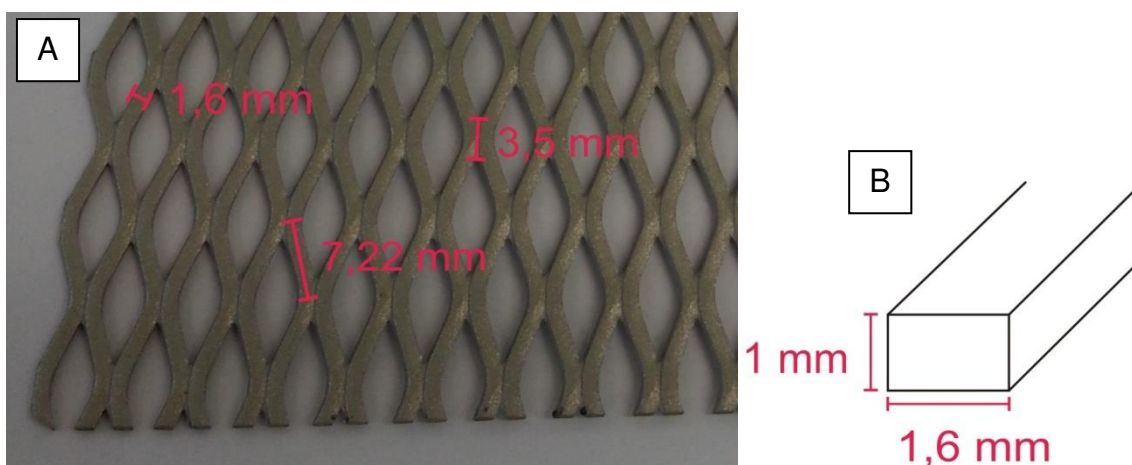


Abbildung 120: Schemata zur Abmessung der Obeffläche des Streckmetalls.

Statt einer runden lag bei den Stegen eher eine rechteckige Form vor. Die Breite eines Steges betrug 1,6 mm, die Dicke 1 mm (Abbildung 120 B). Diese Form kam zustande, da das ursprüngliche Material quadratisch war und bei der Universität Duisburg-Essen gewalzt wurde, um die gemäß deren Zellgeometrie benötigte Dicke zu erreichen.

Zu der Gesamtfläche des Gitters kam noch ein Teil der Mantelfläche des Stabes, da in Absprache mit der UDE aus baulichen Gründen bzgl. der Zelle 14,5 mm des Stabes ebenfalls beschichtet werden sollten. Somit sollte gewährleistet werden, dass der Anteil des Stabes, der unterhalb der Dichtung noch in die Zelle hineinragte und ebenfalls mit dem Elektrolyten in Berührung kam, das Ergebnis nicht negativ beeinflusste.

Die Gesamtfläche der Elektrode berechnete sich wie folgt:

$$L_{\text{Draht}} = L_{\text{Segment}} * N_{\text{Segment}} = 7,22 \text{ mm} * 16,75 \quad \text{Gl. 31}$$

$$A_{\text{Drahtenden}} = B_{\text{Draht}} * H_{\text{Draht}} = 1,6 \text{ mm} * 1 \text{ mm} * 2 \quad \text{Gl. 32}$$

$$A_{\text{Draht}} = [(L_{\text{Draht}} * B_{\text{Draht}}) + (L_{\text{Draht}} * H_{\text{Draht}})] * 2 \quad \text{Gl. 33}$$

$$A_{\text{Knoten}} = N_{\text{Knoten}} * L_{\text{Knoten}} * H_{\text{Knoten}} = 8,4 * 3,5 \text{ mm} * 1 \text{ mm} \quad \text{Gl. 34}$$

$$A_{\text{Stab}} = 2 * \pi * r_{\text{Stab}} * h_{\text{Stab}} = 2 * \pi * 3 \text{ mm} * 14,5 \text{ mm} \quad \text{Gl. 35}$$

$$A_{\text{Gesamt}} = (A_{\text{Draht}} + A_{\text{Drahtenden}} - A_{\text{Knoten}}) * N_{\text{Drähte}} + A_{\text{Stab}} \quad \text{Gl. 36}$$

Somit ergab sich letztendlich eine zu beschichtende Gesamtoberfläche der Elektrode von 212,2 cm². Dass die Oberfläche der Nickelelektrode durch Sandstrahlen und Anätzen in Oxalsäure zusätzlich aufgeraut und somit vergrößert wurde, konnte hierbei nicht berücksichtigt werden, da dazu kein Faktor bekannt war.

Um nun den Zielwert von 17 g*cm⁻² Beladung bezüglich des reinen Metalls zu realisieren, mussten folglich 0,361 g Ruthenium aufgebracht werden. Das entsprach 0,4678 g Rutheniumoxid. Bei der Präparation der Präkursorlösung wurden alle benötigten Substanzmengen mit dem Faktor 1,1 multipliziert, da der Auftrag der Lösung auf die Elektrode mit einem geringen Materialverlust einhergeht. Somit wurden 0,9756 g RuCl₃*xH₂O (40,61% Ru) in 55,5 mL Isopropanol nach einigen Stunden Rühren mit 360 µL Eisessig versetzt. Anschließend wurde die Lösung über Nacht weiterhin gerührt.

Die eigentliche Beschichtung erfolgte in Analogie zum normalen Drop-Coating. Dazu wurde die Elektrode seitlich aufgestellt, so dass das Streckmetall senkrecht zur Auflagefläche stand. Die Präkursorlösung wurde mit einer Pipette auf das obere Ende eines Steges getropft und daran herunterlaufen gelassen. Sobald der Tropfen, der sich über

das Gitternetzwerk bereits selbst verteilt hat, das andere Stegende erreicht hatte, wurde die Elektrode angehoben und leicht hin und her gedreht, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit über die Elektrodenfläche zu ermöglichen. Dies erfolgte an insgesamt drei Stellen der Elektrode: an den beiden äußeren Rändern und in der Mitte. Dabei musste darauf geachtet werden, dass einerseits die gesamte Fläche benetzt wurde, sich aber andererseits auch nirgends größere Residuen bilden konnten und dadurch die Beschichtung ungleichmäßig wurde. Ebenso wurde mit dem zur Beschichtung vorgesehenen Stück des Steges verfahren.

Nach vollständiger Trocknung wurde die Elektrode bei 450°C für eine Dauer von zehn Minuten getempert. Nach Abkühlen der Elektrode wurde eine weitere Schicht aufgetragen. Die Präkursor-Lösung wurde dabei weiterhin gerührt. Außer dem ständigen Drehen während des Trocknungsschrittes wurde bei jeder neuen Beschichtung die Elektrode um 90° gedreht, sodass der Startpunkt der Applizierung jeweils ein anderer war und sich nicht an den Stegenden bzw. einer Seite der Elektrode größere Mengen ansammeln konnten als auf der restlichen Oberfläche. Nach jeder Temperung wurde die Elektrode gewogen, um die momentane Beladung festzustellen. Sobald die gewünschte Menge erreicht war, wurde ein finaler Temperschritt von 1 Stunde durchgeführt, wobei allerdings nicht berücksichtigt wurde, dass die restliche Oberfläche des Ableitstabes ebenfalls oxidiert wurde, da keine Aussage darüber getroffen werden konnte, wie tief die Nickeloxidschicht reicht. Allerdings wurde diese Schicht nach Abschluss der Beschichtung mit einem sehr feinen Sandpapier leicht bearbeitet. Hierbei kam unmittelbar wieder die glänzende Metalloberfläche zum Vorschein, was auf eine rein oberflächliche Oxidation mit geringem Einfluss auf das Gesamtgewicht schließen ließ.

Wie in Abbildung 121, einem vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 124, zu erkennen ist, resultierte eine sehr gleichmäßige, das Trägermaterial vollständig einschließende Beschichtung sowohl auf den Stegflächen als auch an den jeweiligen Verbindungsstellen. Anhand dieser Abbildung lässt sich auch erkennen, weshalb sowohl Stab als auch beide Seiten der Elektrode zu beschichten waren: Wird der Elektrolyt durch die Batteriezelle gepumpt, so wird das gesamte Gitter umspült. Da das Ablagekreuz, das als Abstandshalter für die Elektrode vom hinteren Zellenteil dient, zwar nach unten hin befestigt ist, in der Mitte der Ableitstab jedoch nur durch eine Öffnung geführt ist und hinter dem Kreuz frei liegt, musste auch der Ableitstab bis zur Dichtung in der Rückwand beschichtet sein.



Abbildung 121: Mit Rutheniumoxid beschichtete Elektrode, eingebaut in die Messzelle.

Die beschichtete Probe wurde an die Kollegen Christoph Müller und Philipp Frania am Lehrstuhl für Energietechnik an der Universität Duisburg-Essen versandt und in deren Slurry-Zelle getestet.

Im Projektrahmen untersuchte Varianten des Slurry der Firma Grillo lagen bei Auslieferung an die Projektpartner immer im vollkommen „geladenen“ Zustand vor, also als nicht oxidierte Zinkgranülen. Die Untersuchung der mit Rutheniumoxid beschichteten Elektrode und die dazugehörige Nickelreferenzmessung wurden beide mit der nicht klar definierten Slurry-Variante *zp001/s08* mit 50 Gewichtsprozent Zink durchgeführt. Dafür wurde zuerst eine 5%ige Entladung des Slurrys vorgenommen.

Der Zellaufbau sah dabei wie folgt aus: Als Slurry-Seite wurde der in Abbildung 122 dargestellte Zellenteil verwendet, wobei entgegen der Darstellung ein Stromableiter aus Kupfer mit einer aktiven Fläche von 100 cm^2 zum Einsatz kam. Auf der Sauerstoffseite wurde eine Sauerstoffverzehr-Kathode (SVK) von Bayer MaterialScience verwendet mit einem Volumenstrom von 0,5 Standardliter pro Minute. Der entsprechende Zellenteil mit Flowfield ist in Abbildung 123 zu sehen.

Getrennt waren die Halbzellen durch einen Separator vom Typ Celgard 3401. Während den gesamten Messungen wurde der Slurry in einem Vorratsgefäß dauerhaft unter Stickstoff gehalten.

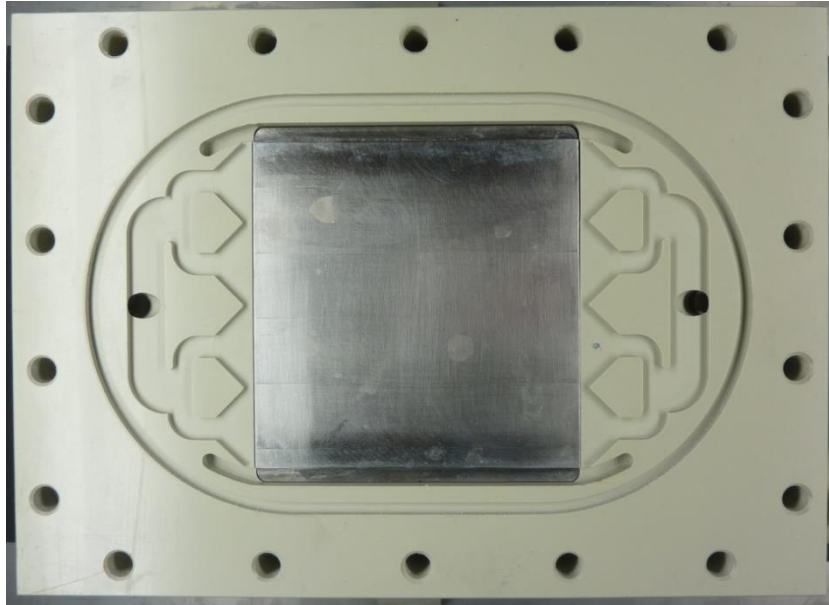


Abbildung 122: Slurry-Seite der UDE Messzelle (Entladung).

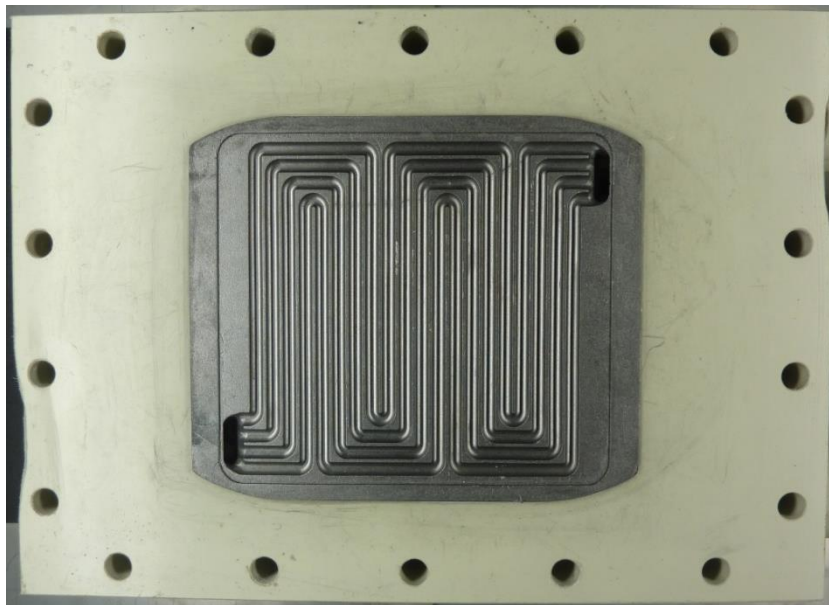


Abbildung 123: Sauerstoffseite der UDE-Messzelle mit Flowfield (Entladung).

Anschließend wurde auf der Sauerstoffseite auf die Rutheniumoxid-Elektrode in einem speziell dafür entwickelten Zellenteil (Abbildung 124) und auf der Slurry-Seite auf einen Stromableiter aus Magnesium gewechselt. Danach erfolgte die erneute Aufladung des Slurry.

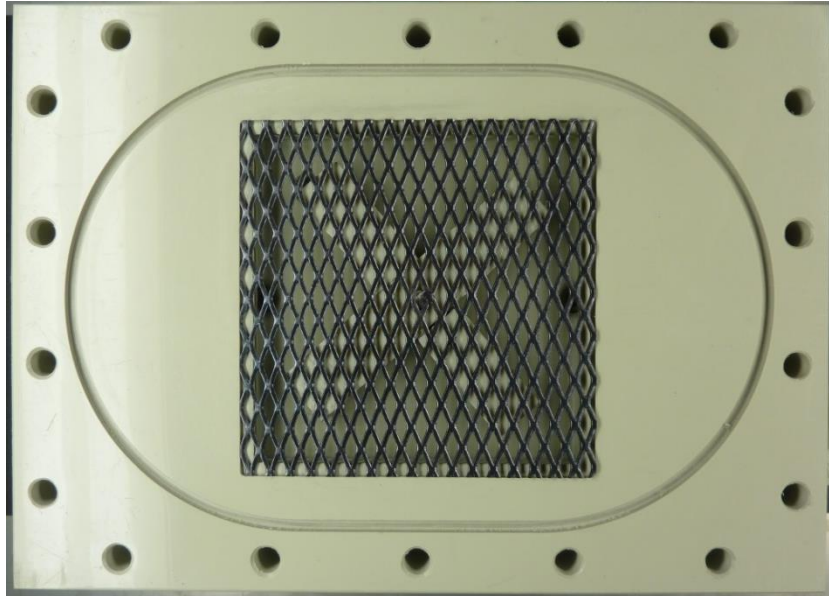


Abbildung 124: Sauerstoffseite der UDE-Zelle mit RuO₂ Elektrode (Aufladung).

Dabei wurde, ähnlich wie bei den Vortests in der Achtfachzelle, die Stromdichte in kleinen Schritten bis auf 400 mA*cm⁻² bzw. 4 kA*m⁻² erhöht (Abbildung 125).

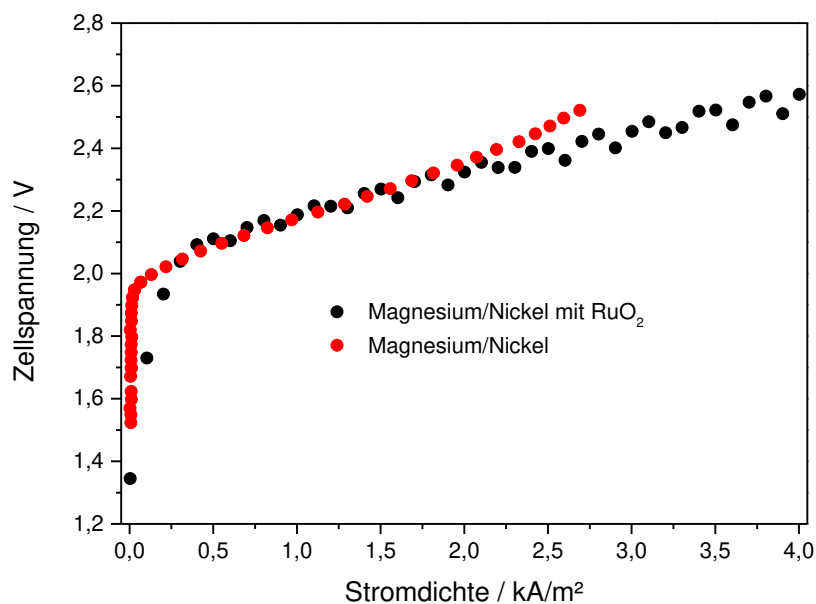


Abbildung 125: Vergleich der unbeschichteten Elektrode mit der RuO₂-Beschichtung anhand der Zellspannung, durchgeführt an und zur Verfügung gestellt von der UDE.

Wie zu erkennen, ergab sich für die Rutheniumoxidbeschichtung auch im größeren Maßstab und in einer tatsächlichen Batteriezelle ein sehr gutes Laufverhalten. Dies zeigte sich vor allem für niedrige aber auch für sehr hohe Stromdichten: Während das reine Nickelstreckmetall kurz nach Beginn des Experiments bereits ungefähr 2V

Zellspannung erreichte, stieg die Spannung der beschichteten Elektrode deutlich langsamer an. Im Bereich von $0,5 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$ bis $2 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$ verliefen beide Kurven ähnlich. Danach war für Nickel ein deutlicher Anstieg der Zellspannung zu verzeichnen; die beschichtete Elektrode hingegen zeigte ein gleichmäßig lineares Ansteigen der Spannung bis zum gewünschten Arbeitsbereich von $4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$ mit einem Endwert von ca. 2,57 V.

Für Nickel wurde das Experiment frühzeitig abgebrochen, da die darauffolgenden Spannungswerte den vorgegebenen Toleranzbereich überschritten. Die höhere Streuung der Datenpunkte bei der beschichteten Elektrode ist auf die höhere katalytische Aktivität und die damit deutlich stärkere Gasblasenentwicklung zurückzuführen.

Laut Aussage der Kollegen der UDE war nach Beenden des Versuches das Coating rein optisch noch vollständig intakt und es wurden keinerlei Zinkablagerungen entdeckt. Dies lässt darauf schließen, dass die Slurry-Zusammensetzung von den Projektpartnern der Grillo-Werke sehr gut angepasst wurde; vor allem jedoch zeigte sich, dass eine derart beschichtete Elektrode, wie sie in dieser Arbeit hergestellt wurde, sowohl eine gute mechanische Stabilität im bewegten Slurry, als auch eine deutlich erkennbare Verbesserung der katalytischen Aktivität in einem realen Batteriesystem liefern kann.

Besonders hervorgehoben werden sollte dabei, dass sowohl im Bereich niedriger als auch bei sehr hohen Stromdichten die RuO_2 -Beschichtung deutlich stabiler bzw. vorteilhafter funktionierte. Somit ist einerseits ein Aufladeszenario denkbar, in dem zur Verminderung der Dendritenbildung nur mit geringen Stromdichten gearbeitet wird, andererseits auch der Einsatz in Zellen mit sehr hohen Ladeströmen möglich ist, was dem im Projekt gesetzten Ziel bezüglich einer guten Wettbewerbsfähigkeit gerecht wird.

3.11 Bifunktionalität

Die untersuchten Beschichtungen sollten auch auf ihre Aktivität bei der Sauerstoffreduktion getestet werden, Messungen der auf Nickel applizierten Oxide mit der RDE von Vinoba Vijayaratnam lieferten im Vorfeld jedoch keine eindeutigen Ergebnisse. Daher wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, den entsprechenden Transfer dennoch zu bewerkstelligen. Außerdem wurde untersucht, ob sich für die mit der RDE untersuchten Perowskit-Proben auch die 8fach-Zelle eignet, um deren Aktivität in der Sauerstoffentwicklung zu analysieren.

Synthesen auf Glaskohlenstoff (glass-like carbon, GC)

Es wurden sowohl Iridium- als auch Rutheniumoxid als Beschichtungen auf Glaskohlenstoff realisiert, dem Standardsubstrat der Elektroden für die Sauerstoffverzehrreaktion im Verbundprojekt. Die von Vinoba Vijayaratnam dabei verwendeten Elektroden wiesen allerdings glatt polierte Oberflächen auf, wodurch ein erster Beschichtungsversuch fehlschlug. In einem zweiten Anlauf wurde die Substratoberfläche mit Sandpapier aufgeraut, was zur gewünschten Haftung des Coatings führte. Diese Proben erhielten das Kürzel „@GC“.

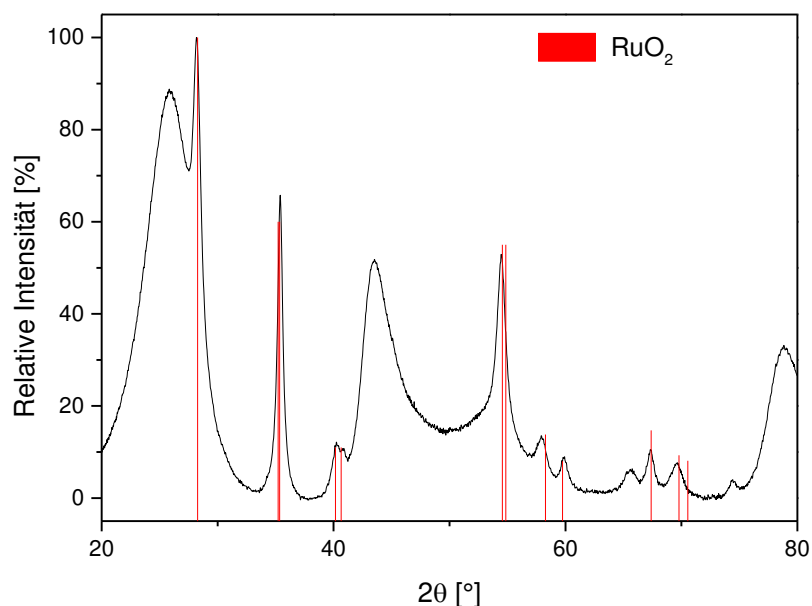


Abbildung 126: Röntgendiffraktogramm der Beschichtung RuO₂@GC A.

Anhand der Strukturaufklärung ist bewiesen, dass in beiden Fällen die jeweiligen Oxide hergestellt wurden (Abbildung 126, Abbildung 127).

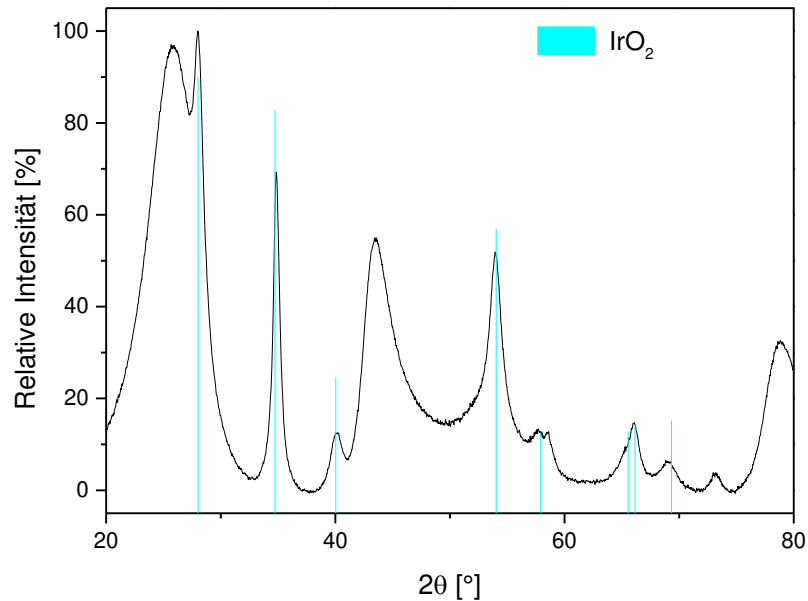


Abbildung 127: Röntgendiffraktogramm der Beschichtung $\text{IrO}_2\text{@GC A}$.

Da für das Glaskohlenstoff-Substrat keinerlei Referenzdaten vorlagen, wurden die entsprechenden Reflexe nicht gekennzeichnet, sind aber in beiden Messungen identisch. Um die Ergebnisse der Umkehrreaktion mit denen der Sauerstoffentwicklung vergleichen zu können, mussten die neu hergestellten Elektroden auch in der 8fach-Zelle getestet werden. Da kein Anlöten des Kabels möglich war, wurden hier Federkontakte verwendet.

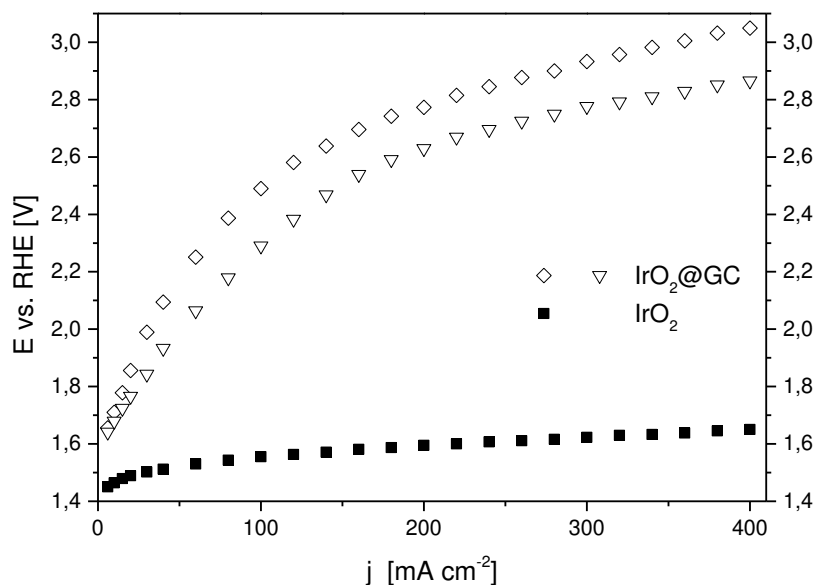


Abbildung 128: Potential-Stromdichte-Charakteristik der Probe $\text{IrO}_2\text{@GC (A, B)}$ mit IrO_2 -Referenz.

Dabei zeigte sich schnell, dass die untersuchten Elektroden nicht katalytisch aktiv oder instabil waren. In Abbildung 128 ist nur die Iridiumoxid-Variante abgebildet, da die Probe mit Rutheniumoxid sehr schnell das voreingestellte Grenzpotential erreichte; folglich war von einer Degradation auszugehen.

Diese Vermutung wurde nach Ausbau der Proben bestätigt: wie auf dem folgenden Bild deutlich zu erkennen, wurde die Fläche im Inneren des Dichtungsringes vollständig abgetragen, sogar soweit, dass ein merklicher Anteil der Kohlenstoffelektrode aufgelöst wurde. Folglich wurde dieses Substrat als nicht geeignet eingestuft.



Abbildung 129: Mit Iridiumoxid beschichtete Glaskohlenstoffelektrode nach Standardmessung mit deutlich erkennbarem Leaching-Effekt.

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

Um die von Vinoba Vijayaratnam getesteten Verbindungen in der 8fach-Zelle auf ihre Aktivität bei der Sauerstoffentwicklung zu testen, wurde entschieden, einen solchen Perowskit auf Nickel darzustellen. Da eine zuvor getestete Synthese in Isopropanol misslang, weil sich in der Lösung ein Niederschlag bildete, wurde beschlossen, die in der Literatur beschriebene Citrat-Route zu verwenden. [74, 75]

Lanthan, Strontium und Mangan wurden jeweils als 0,25M wässrige Lösung ihrer Nitrate vorgelegt, unter starkem Rühren jeweils mit Zitronensäure im molaren Verhältnis 1:2 versetzt und schließlich im geforderten Verhältnis miteinander vermischt. Da es sich hierbei um wesentlich höher konzentrierte Lösungen handelte als bei den übrigen in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Synthesen, ergab sich eine notwendige Flüssigkeitsmenge von ca. 70 μL für eine Beschichtung mit 3 mg Metall. Daher wurde, um

dennoch ein geeignetes Volumen für die verwendete Elektrode zu erhalten, die Gesamtmenge an applizierter Lösung auf 114,2 μL erhöht, was schließlich in einer Beladung mit 4,95 mg Metallspezies aus zwei Coatingschritten resultierte. Zwar ging diese Menge nicht konform mit der generellen Projektvorgabe, sie wurde allerdings verwendet, um eine qualitative Aussage über das Verhalten der Verbindung treffen zu können und gleichzeitig eine gute Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit Präkusorlösung zu gewährleisten.

Nach Applikation der Lösung auf die Nickelelektrode wurden mehrere Temperschritte durchlaufen: eine Vortemperung bei 80°C, einen Trockenschritt bei 110°C und schließlich die eigentliche Kalzinierung bei 650°C. Die Vortemperung dient zur Gelierung, wobei die Citratbrücken zwischen den Metallionen gebildet werden und Nitrat als nitrose Gase entweicht. Bei der Trocknung wird das verbleibende Wasser und bei der Kalzinierung die organische Komponente entfernt und abschließend die Zielspezies gebildet. Da hohe Heizraten zu Blasenbildung durch das Entweichen der flüchtigen Komponenten führen, wurde die Temperatur jeweils in 1°C/min-Schritten erhöht. Gemäß Literaturvorgabe betrug die Dauer der jeweiligen Temperung nach Erreichen der Zieltemperatur sechs Stunden.

Die resultierenden Beschichtungen lagen als schwarz-glänzender Feststoff vor; das Substrat zeigte dabei an den Rändern eine deutliche blaue Färbung, was bei der hohen Kalzinierungstemperatur und -Dauer auf eine stärkere Bildung von Nickeloxid schließen ließ, obwohl besagte Temperatur bereits 100°C niedriger gewählt wurde, als von der Literatur vorgegeben, um genau diesen Effekt zu verhindern.

Da in der ICSD-Datenbank keinerlei Informationen zur angestrebten Substanz mit 3:2-Verhältnis zwischen Lanthan und Strontium vorlagen, wurde die 1:1-Variante als Referenz gewählt, was zu einer schwachen Verschiebung der Reflexe zu höheren 2θ Werten führte.

Wie in Abbildung 130 zu erkennen lagen für die Perowskit-Beschichtung zwar diskrete Phasen vor, allerdings entstanden viele Nebenphasen. Des Weiteren war der Anteil der Nickeloxidspezies wesentlich höher als in den übrigen Synthesen und gleichzeitig deutlich größer als der Anteil von Nickelmetall. Letzteres ist wahrscheinlich auf die wässrige Lösung zurückzuführen, aus der die Synthese erfolgte, aber auch auf die dabei wesentlich höhere Temperatur und Kalzinierzeit, obwohl diese bereits geringer gewählt wurde, als in der Literatur vorgeschlagen. Diese verringerte Temperatur führte umgekehrt aber zur vermehrten Bildung von Nebenphasen.

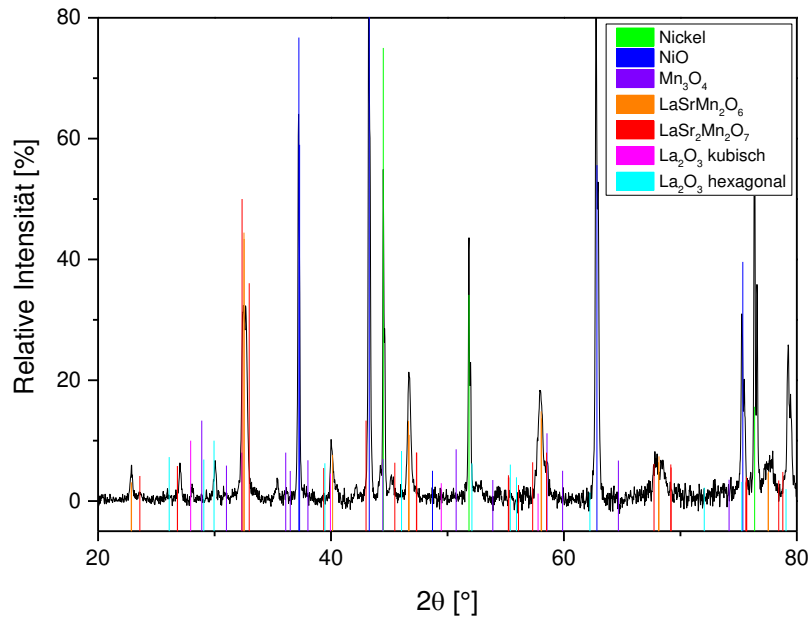


Abbildung 130: Röntgendiffraktogramm der Beschichtung $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$.

Um den Einfluss der Endtemperatur zu bestätigen, wurde eine entsprechende Pulversynthese aus der identischen Präkursor-Stammlösung durchgeführt, diesmal bei 750°C . Aus Abbildung 131 wird ersichtlich, dass der Anteil der Nebenphasen im Vergleich zur vorherigen Synthese als Coating deutlich verringert wurde. Da bei besagtem Graphen kein Substrat vorlag, wurde bezüglich Winkel und Intensität auf die Zielsubstanz normiert.

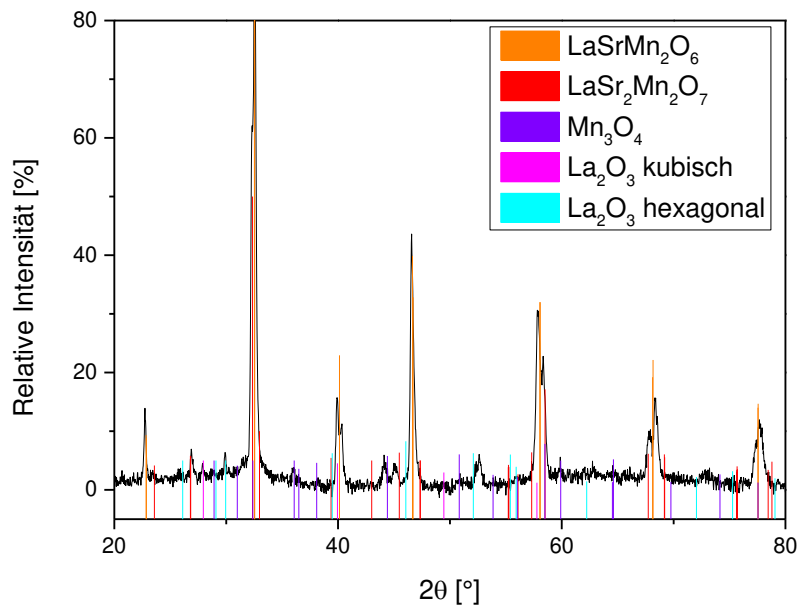


Abbildung 131: Röntgendiffraktogramm der Pulverprobe $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$.

Ein Aufschlämmen des Pulvers und die anschließende Auftragung auf das Substrat mit abschließender Kalzinierung bei geringeren Temperaturen führte nicht zur gewünschten Haftung, wodurch eine solche Herangehensweise auch unpraktikabel erschien. Elektrochemische Messungen der Probe $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ führten sofort zu einer Fehlermeldung in der Steuersoftware des Potentiostaten, da bereits bei der ersten Stromdichtestufe das Grenzpotential von ± 10 V erreicht war. Ob nun eine schlechte Leitung der Probe vorlag, da sie stark oxidiert wurde, oder ob die katalytische Aktivität zu gering war, lässt sich jedoch nicht mit Sicherheit sagen.

Pulversynthese Ir/W 1:1

Von Bayer MaterialScience wurde eine 10 g Probe der vielversprechenden Kombination aus Iridium und Wolfram gefordert, um diese in der SVK zu verarbeiten und auf Bifunktionalität zu testen. Gleichzeitig sollte auch eine entsprechende Probe von Vinoba Vijayaratnam in der Laborzelle getestet werden. Daher wurden entsprechende Pulver hergestellt. Dabei wurde analog der zuvor beschriebenen Beschichtungssynthese verfahren bis zu dem Punkt, an dem die eigentliche Beschichtung erfolgt. Da die in der Synthese entstehende Wolframsäure durch Zugabe von Lauge wieder gelöst würde, wurde von einer Fällung abgesehen. Stattdessen wurde das Sol in einen Keramiktiegel gefüllt und über mehrere Tage zuerst bei Raumtemperatur und anschließend bei 80°C vorgetrocknet. Anschließend erfolgte die Kalzinierung bei 190°C und 500°C . Der entstandene graue Feststoff wurde mit Hilfe eines Mörsers zerkleinert.

Um eine Referenz auf der Nickelelektrode zu haben, wurde eine entsprechende Menge des Pulvers in Ethanol aufgeschlämmt und in drei Schritten appliziert, bei 70°C getrocknet und abschließend bei 500°C kalziniert. Dabei lag die geringe Anzahl an Coatingschritten in der geringeren Lösungsmittelmenge begründet.

An sich zeigt die Röntgendiffraktometrie das normal zu erwartende Muster, wie es auch für die normal beschichtete Elektrode erhalten wurde (Abbildung 132). Allerdings ist auch hier die zuvor bereits erwähnte Wolframat-Phase vorhanden; folglich kann nicht wirklich Nickelwolframat vorliegen, wie zuvor angenommen, es sei denn, das Wolframedukt wäre mit Nickel kontaminiert gewesen. Somit bleibt die Identität der Nebenphase weiterhin ungeklärt, eine Reaktion der Peroxidreste mit dem Substrat in den früheren Synthesen kann aber ausgeschlossen werden.

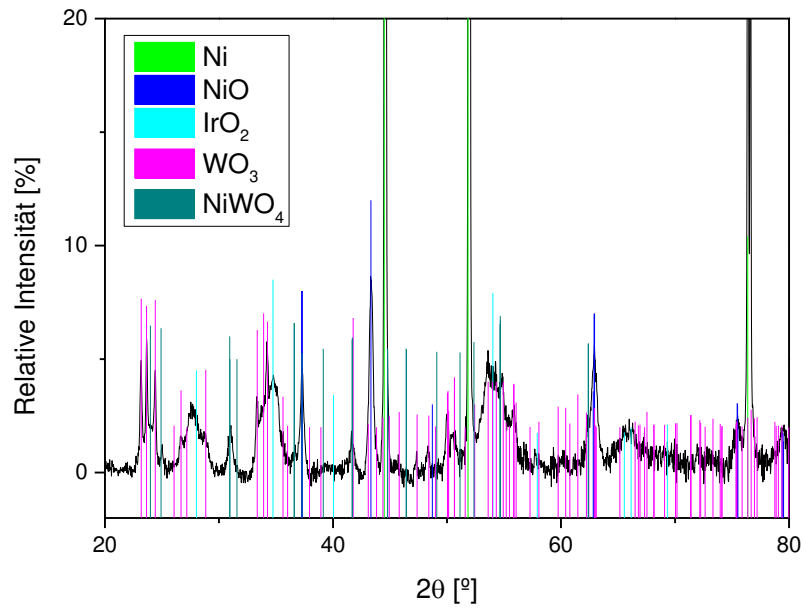


Abbildung 132: Röntgendiffraktogramme der Beschichtung Ir/W_1:1_powder.

Zwar bleibt das Pulver-Coating elektrochemisch hinter der Performance der konventionell hergestellten 1:1-Variante zurück (Abbildung 133), die Beschichtung blieb jedoch stabil. Somit wurde ein Vergleichspunkt zur Aktivitätsbestimmung des Pulvers erstellt und die entsprechenden Pulverproben an BMS und Vinoba Vijayaratnam übergeben. Allerdings lagen bis zum Ende des Projektes noch keine Ergebnisse dieser Proben vor.

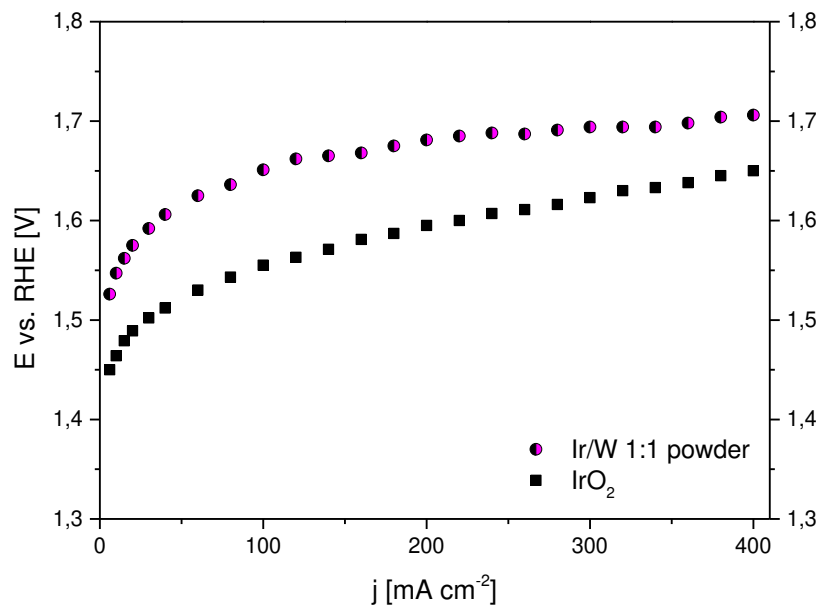


Abbildung 133: Potential-Stromdichte-Charakteristik der Probe Ir/W_1:1_powder mit IrO₂-Referenz.

Diskussion

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die entsprechenden Synthesen zur Umsetzung der jeweiligen Proben auf den die jeweils umgekehrte Reaktion im System betreffenden Messaufbau erfolgreich waren. Leider zeigte sich in den elektrochemischen Untersuchungen und in der Strukturaufklärung, dass die getesteten Materialien für einen 1:1-Vergleich nicht geeignet sind. Ausnahme dabei ist das Pulver aus Iridium- und Wolframoxid, welches wesentlich schlechtere Werte lieferte als die direkte Beschichtung, allerdings stabil auf der Elektrode verblieb. Zu der Performance dieses Pulvers bei der Sauerstoffreduktion liegt jedoch bis dato weder im Labor- noch im Technikumsmaßstab ein Ergebnis vor, obwohl es dafür hauptsächlich hergestellt wurde.

3.12 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Teil der vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit konnte erfolgreich ein für den schwach sauren pH-Bereich ausgelegtes Zellsystem auf den stark basischen pH-Bereich umgerüstet werden, wobei eigens dafür hergestellte Referenzelektroden zum Einsatz kamen. Außerdem wurden erfolgreich Maßnahmen umgesetzt, um das Mess-Setup dahingehend zu optimieren, dass der zuvor ungleichmäßige, unzureichende Elektrolyttransport gleichmäßiger vonstatten ging und die Antwortsignale deutlich geglättet wurden. Somit wurde ein voll funktionales, dichtes System generiert, das reproduzierbare Messungen unter den chemisch anspruchsvollen Bedingungen lieferte. Zusätzlich wurde auf Basis der dadurch erlangten Erkenntnisse eine Langzeitmesszelle entworfen und konstruiert.

Es wurde eine Vielzahl von Oxidbeschichtungen aus verschiedenen Elementen über den Sol-Gel-Prozess hergestellt, bezüglich Struktur und Oberfläche charakterisiert und in den beschriebenen Messzellen elektrochemisch auf Basis der Performance einer selbst hergestellten Iridiumoxid-Benchmark-Elektrode untersucht. Dabei wurden in einem ersten Vorscreening mehrere binäre Oxide untersucht, die anschließend untereinander und/oder mit anderen Elementen, zum Teil auch als Gradienten, kombiniert wurden.

Besonders hervorzuheben ist dabei die gute katalytische Aktivität der Beschichtungen aus Rutheniumoxid, dessen entsprechende 1:1-Mischung mit Mangan, sowie Iridium/Wolfram im Verhältnis 1:1. Die beiden letztgenannten lagen als Mischoxide vor, die, ebenso wie RuO_2 eine drastische Reduzierung der Überspannung um bis zu 160 mV bewirkten. Ebenfalls zu erwähnen ist die 2:1-Kombination aus Kobalt und Eisen, die eine mit Iridiumoxid vergleichbare Aktivität zeigte, dabei aber vollkommen ohne Edelmetall auskommt.

Darauf basierend gelang es, besonders vielversprechende Kombinationen mit alternativen Synthesemethoden darzustellen, wie Sandwich-Strukturen oder eingebettete, zum Teil selbst hergestellte Partikel. Bei diesen wurden vor allem bei den alternierenden Schichten deutlich geschlossener Oberflächen erreicht, welche zwar die Aktivität negativ beeinflussten, jedoch eine bessere Langzeitstabilität bewirkten.

Entsprechende Langzeittests wurden erfolgreich über eine Dauer von 120 Stunden durchgeführt und ermöglichten eine Beurteilung der Stabilität der Elektroden-

beschichtungen unter Dauerbelastung bei erhöhter Temperatur und in stark basischem Medium. Hierbei konnte erfolgreich gezeigt werden, dass Wolframoxid tatsächlich eine stabilisierende Wirkung in Kombination mit Iridiumoxid hat. Gleichzeitig wurde auch der positive Effekt der weniger aufgerissenen Oberfläche bei den Sandwich-Strukturen aus Rutheniumoxid und Kobalt- bzw. Manganoxid nachgewiesen.

Zusätzlich wurde eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt, basierend auf den entsprechenden Rohstoffpreisen der verwendeten Elemente auf dem Weltmarkt, wobei Iridium verständlicher Weise am schlechtesten abschneidet, da es mit Abstand das teuerste der verwendeten Elemente war. Umgekehrt lag dabei Co/Fe 2:1 mit einem um zwei Größenordnungen geringeren Preis weitab von allen übrigen vielversprechenden Proben und ist somit die kostengünstigste Option.

Zwar würde zusammenfassend eine Empfehlung klar vom entsprechenden Fokus eines Zellenherstellers und Anlagenbetreibers abhängen, jedoch würde die Wahl aller Wahrscheinlichkeit nach auf die alternierende Ruthenium/Kobalt-Probe oder die zuvor erwähnte 2:1-Mischung aus Kobalt und Eisen fallen, da diese insgesamt eine solide Stabilität bei guter bis sehr guter Performance zeigen. Dabei sind diese die beiden wirtschaftlich günstigsten der zuvor ausgewählten, vielversprechendsten Proben. Die edelmetallfreie Variante besitzt zusätzlich den Vorteil, wegen des vergleichsweise großen weltweiten Angebots der Elemente nicht so schnell in Abhängigkeiten zu geraten oder den zum Teil drastischen Preisschwankungen strategischer Materialien ausgesetzt zu sein, wie es bei Ruthenium oder Iridium der Fall ist.

Für die Austestung auf Bifunktionalität wurden Anstrengungen unternommen, die Materialien beider Projektteile – Sauerstoffentwicklung und -verzehr – auf das jeweils andere Messsystem anzupassen. Dazu wurden Pulverproben sowie entsprechende Vergleichsproben angefertigt. Allerdings stellten sich viele der untersuchten Optionen als nicht verwendbar dar oder benötigen weiterer Untersuchungen in zukünftigen Arbeiten.

Abschließend wurde die Iridiumoxid-Beschichtung auf Batteriemastab hochskaliert und in Zusammenarbeit mit der Universität Duisburg/Essen in einer wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterie gegen reines Nickelmetall getestet. Das Coating zeigte auch dort eine sehr gute katalytische Wirkung, folglich können die im Labormaßstab erhaltenen Ergebnisse als repräsentativ für ein Realsystem angesehen werden.

Allerdings ist eine Vergleichbarkeit mit bestehenden Literaturergebnissen – sowie ein Vergleich dieser untereinander – nur schwer zu realisieren, da meistens verschiedene Substrate, Zellkonstruktionen und Beschichtungsmengen verwendet werden. Hier wäre es sinnvoll, wenn die Forschungsgruppen sich auf ein gemeinsames Layout und Messparameter einigen würden, wie dies in der jüngeren Vergangenheit auf dem Gebiet der Redox-Flow-Batterien der Fall war.

Für zukünftige Forschungsarbeiten, die auf den vorliegenden Ergebnissen aufbauen können, bietet sich in erster Linie ein Up-Scaling der vielversprechendsten Proben an, um mögliche, bisher nicht abschätzbare negative Effekte, die in Gegenwart von Zink auftreten könnten, auszuschließen und die Laborergebnisse zu bestätigen. Ebenso sinnvoll sind Variationen der Partikelgrößen bei den eingebetteten Partikeln, sowie weitere Kombinationen der untersuchten Elemente, die hier nicht berücksichtigt wurden, aber auch auf den hier dargestellten Ergebnissen basierende Weiterentwicklungen der Proben mit der besten Performance. Zusätzlich wäre es sinnvoll, weitere Proben im Langzeittest zu untersuchen.

Im Zusammenhang mit dem Realsystem ist es außerdem unabdingbar, dass die Beschichtungen zum einen in Form von Pulvern in einer GDE auf Bifunktionalität getestet werden, zum anderen aber auch untersucht wird, wie die Materialien als Coating auf echte oder simulierte Lade-Entlade-Zyklen reagieren, vor allem auf die gegenläufige Reaktion.

Es ist damit zu rechnen, dass die Zink-Luft-Batterie in den nächsten Jahren als risikoarmer Energiespeicher weiter im Gespräch bleibt, da die Energiewende weiter voranschreitet und bisher noch keine flächendeckenden Lösungen eruiert wurden, um die Spannungsspitzen der regenerativen Energien abzufangen. Gleichzeitig können die Lithiumbatterien auf Grund des Gefahrenpotentials und der damit verbundenen Kosten an Peripheriegeräten z.B. zur Kühlung bisher nicht den vollständigen Durchbruch verbuchen. Gleiches gilt für die Vanadium-Redox-Flow-Batterie auf Grund der insgesamt hohen Kosten und dem Risiko einer krebserregenden Substanz. Folglich bleibt die sekundäre Zink-Luft-Batterie, auch auf Grund der Fortschritte der damit verbundenen Forschung der letzten Jahre und der dadurch klar erkennbaren Relevanz der Technologie [23, 76], eine gute Alternative zur Energiespeicherung.

4. Modifikation von Elektrodenoberflächen

Der nachfolgende Teil der vorliegenden Arbeit entstand im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes „Effizienzsteigerung bei der Chlorproduktion“ mit dem Förderkennzeichen 033R018A. Im dabei bearbeiteten Teilvorhaben 3: *Herstellung und Pre-Screening von Elektrokatalysatoren* hatte sich bereits herausgestellt, dass ein Ruthenium-Titan-Mischoxid im molaren Verhältnis 3:7 sowohl die katalytische Aktivität als auch die elektrochemische Stabilität deutlich verbessert. [77]

Im Vorfeld wurde in diesem von *Bayer MaterialScience* initiierten Projekt in Zusammenarbeit mit Dr. Aleksandar Zeradjanin (Universität Bochum, Arbeitsgruppe Prof. Schuhmann) der Einfluss der Risse in der typischen mud-crack-Struktur auf die katalytische Aktivität der Beschichtung untersucht. Dabei ergab sich eine erhöhte Aktivität in den Rissen, was zu erwarten war, da diese eine deutliche Vergrößerung der aktiven Oberfläche erzeugen und somit deutlich mehr aktive Zentren zur Verfügung stehen.

Da jedoch besagte Rissstruktur auch gleichzeitig eine stärkere Abnutzung bzw. Passivierung der Elektrode bedeuten kann – die vergrößerte Oberfläche stellt folgerichtig auch eine größere Kontaktfläche zur aggressiven Elektrolytphase dar – wurde nach Möglichkeiten gesucht, die Breite und Homogenität der Risse zu beeinflussen.

Vortests in einer dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit [60] hatten gezeigt, dass die Verwendung von Ethylenglykol (EG) als Lösungsmittel generell zu kleineren Rissen führt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Ethylenglykol mit 198°C einen wesentlich höheren Siedepunkt aufweist und somit eine Vortrocknung vor dem Kalzinieren notwendig ist. Da dieser Temperschritt unterhalb des Siedepunktes erfolgt, wird das Lösungsmittel nur sehr langsam entfernt. Bei Isopropanol beispielsweise, das als Standard in diesem Projekt verwendet wurde, liegt der Siedepunkt bei 82°C, der Dampfdruck allerdings bei 42 hPa, also ungefähr achtmal so hoch wie bei Ethylenglykol. Folglich entweicht Isopropanol bei der Trocknung bei Raumtemperatur vergleichsweise schnell, wodurch den suspendierten oder gelösten Teilchen weniger Zeit bleibt, sich zu ordnen.

Die eingebrachten Spannungen im Coating sind also bei Verwendung von Isopropanol höher; beim Kalzinieren können also breitere, tiefere und möglicherweise ungleichmäßigere Risse auftreten. Folglich wurde entschieden, mit Gemischen beider Lösungsmittel und anderen Vertretern nach geeigneten Systemen zu suchen, die bei variierenden Syntheseparametern unterschiedliche Rissbreiten ergeben.

4.1 Synthese

Von Bayer MaterialScience (BMS) wurden zwei in-house hergestellte Referenzproben zur Verfügung gestellt, die im Gegensatz zu den in dieser Arbeit präparierten Elektroden über Thermolyse dargestellt wurden (Tabelle 7).

Tabelle 7: Eckdaten der von BMS zur Verfügung gestellten Referenzproben

| Probenkennung | Präparation | Ru-Gehalt / g m ⁻² | Ir-Gehalt / g m ⁻² | E vs. NHE / V bei 400 mA cm ⁻² |
|--|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
| KINT-710 Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ | BMS: thermische Zersetzung | 12,1 | - | 1,444 |
| KINT-787-10 Ru _{0,17} Ir _{0,087} Ti _{0,743} O ₂ | BMS: thermische Zersetzung | 5,44 | 5,38 | 1,403 |

Bei der Synthese der alternativen Katalysatorbeschichtungen wurde ähnlich verfahren wie in Kapitel 3, Herstellungsmethode war der Sol-Gel-Prozess. Wie jedoch bereits erwähnt, war hier die molare Zusammensetzung mit 30% Ruthenium und 70% Titan fest vorgegeben. Diese Zusammensetzung ist darauf zurückzuführen, dass oberhalb von 30% Ruthenium eine Entmischung der beiden Metallspezies auftritt. [59]

Als Substrat wurde gemäß Projektvorgabe Titan verwendet. Dabei kamen geglähte Titanscheiben zum Einsatz, deren Größe und Reinheit mit den Vorgaben an die Nickelsubstrate aus Kapitel 3 übereinstimmten, da der Hersteller hier ebenfalls die Firma *Goodfellow* war. Auch die Vorbehandlung der Substrate gestaltete sich mit Sandstrahlen, Ätzen in Oxalsäure und kurzzeitiger Aufbewahrung unter Isopropanol identisch.

Als Gesamtvolumen für die Beschichtung einer Elektrode wurden 400 µL festgelegt, sodass erneut sieben Einzelaufträge zu je 57,1 µL resultieren. Ruthenium- und Titansole wurden getrennt angesetzt. Da geeignete Titanspezies wie das verwendete Isopropylat sehr oxophil sind und zu einer beschleunigten Bildung von Titandioxid durch Reaktion mit der Feuchtigkeit der Umgebungsluft neigen, musste bei der Herstellung des Titansols ein Komplexbildner verwendet werden. Dieses wurde in Form von Diacetonalkohol (DAA) im Überschuss vorgelegt und nach Zugabe zur entsprechenden Lösungsmittelfraktion für wenigstens eine Stunde gerührt. Um den Eintrag feuchter Umgebungsluft zu minimieren, wurden das Gefäß mit dem Lösungsmittel/DAA-Gemisch, das Behältnis mit der Titanspezies und die entsprechende Pipette in ein mit getrocknetem Stickstoff geflutetes Glasgefäß verbracht. Die Zudosierung erfolgte ebenfalls in diesem Gefäß. Anschließend wurde das Gemisch für mehrere Stunden

kräftig gerührt und schließlich mit dem Ruthenium-Sol, für welches das Trichlorid verwendet wurde, vermischt und erneut gerührt. Das Sol wurde gemäß Literaturvorgabe mit konzentrierter Essigsäure und entionisiertem Wasser versetzt und für mindestens 12 Stunden unter Luftabschluss gerührt. [61] Da unterschiedliche Mischungsverhältnisse oft zur Entmischung führten, wird sich in der Folge auf die 1:1-Mischungen beschränkt und der Fokus eher auf die Trocknungstemperaturen gelegt.

Der Auftrag der Sole auf die Elektroden erfolgte via Drop-Coating, gefolgt vom entsprechenden Trocknungsschritt (Tabelle 8). Danach wurde eine 15-minütige Prä-Kalzination bei 250°C durchgeführt, die notwendig war, um eine Vororientierung der Titanspezies zu gewährleisten. Diese ist zur Herstellung von Ruthenium-Titan-Mischoxiden unabdingbar, da Titan hierbei in seiner Rutil-Modifikation vorliegen muss. Würde der beschriebene Vortemperungsschritt nicht stattfinden, entstünde ein Gemisch aus Anatas- und Rutilphase, wobei erstere überwiegen würde. Somit käme es eher zu einer Phasenseparation und letztendlich zur Bildung eines Oxidgemisches anstatt eines Mischoxids. [56, 59]

Tabelle 8: Übersicht der variierten Syntheseparameter

| Probe | Lösemittel | Trocknungstemperatur |
|--------------|-------------------|-----------------------------|
| IsoRT | Isopropanol | 23°C |
| EG175 | Ethylenglykol | 175°C |
| T110 | 1:1 i-PrOH/EG | 110°C |
| T135 | 1:1 i-PrOH/EG | 135°C |
| T160 | 1:1 i-PrOH/EG | 160°C |
| T185 | 1:1 i-PrOH/EG | 185°C |

Anschließend erfolgte die eigentliche Kalzinierung bei 450°C, ebenfalls für 15 Minuten; bei der letzten Schicht wurde die Kalzinierzeit auf eine Stunde verlängert.

Allen Proben gemein ist der geringe Edelmetallgehalt. Auf jeder Elektrode befanden sich ca. 5,65 g Ruthenium, was eine Verringerung der Kosten des Coatings um wenigstens 50 Prozent mit sich brachte. Jede Probe wurde zum Nachweis der Reproduzierbarkeit zweimal angefertigt, jeweils aus einem neu hergestellten Sol; die Benennung der beiden Elektroden war dabei immer A und B.

4.2 Charakterisierung

4.2.1 Röntgendiffraktometrie

Wie bereits in Kapitel 3.4.3.1 diente die Röntgendiffraktometrie zur Strukturaufklärung und somit zur Kontrolle, ob das gewünschte Produkt erzielt wurde. Dabei wurden die identischen Einstellungen und Geräte verwendet, wie in oben genanntem Kapitel beschrieben.

In Abbildung 134 sind die sechs selbst hergestellten Varianten im Vergleich aufgeführt. Dazu wurden die entsprechenden Messkurven wieder auf 100% normiert und dann gestaffelt übereinander geplottet. Die vorliegende Reihenfolge ist am rechten Bildrand aufgeführt. Hierbei ist der Kurvenverlauf an sich gut zu erkennen, zur genaueren Betrachtung wurde jedoch Abbildung 135 erstellt, wobei der Winkelbereich von 24° bis 42° 2θ stark vergrößert dargestellt und dadurch die Ausprägung der Peak-Verschiebungen klarer zu erkennen ist.

Sofort fällt auf, dass die unerwünschte Anatas-Modifikation von Titandioxid nicht auftritt, was durch die darauf abzielende Reaktionsführung erreicht wurde.

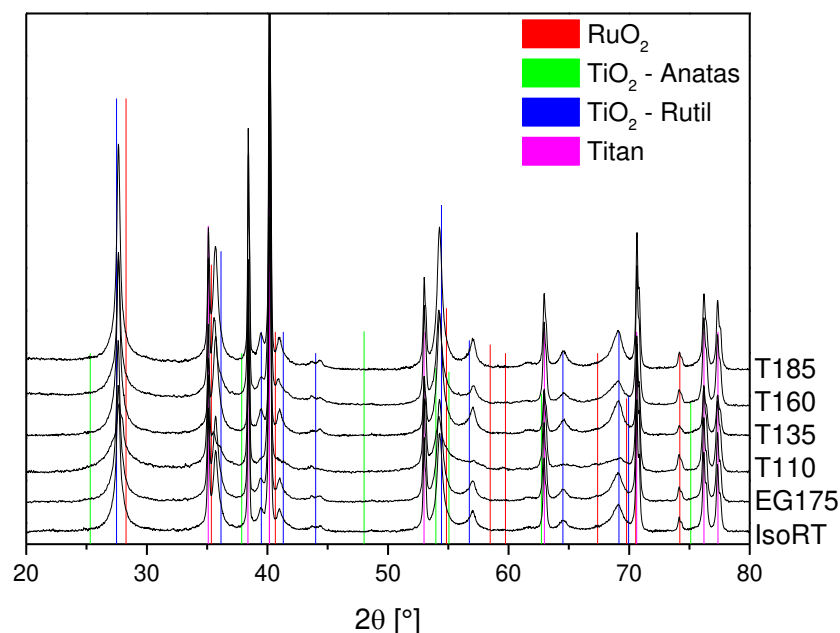


Abbildung 134: Röntgendiffraktogramme der unterschiedlich hergestellten Ru-Ti-Oxide im Vergleich, jeweils A-Probe.

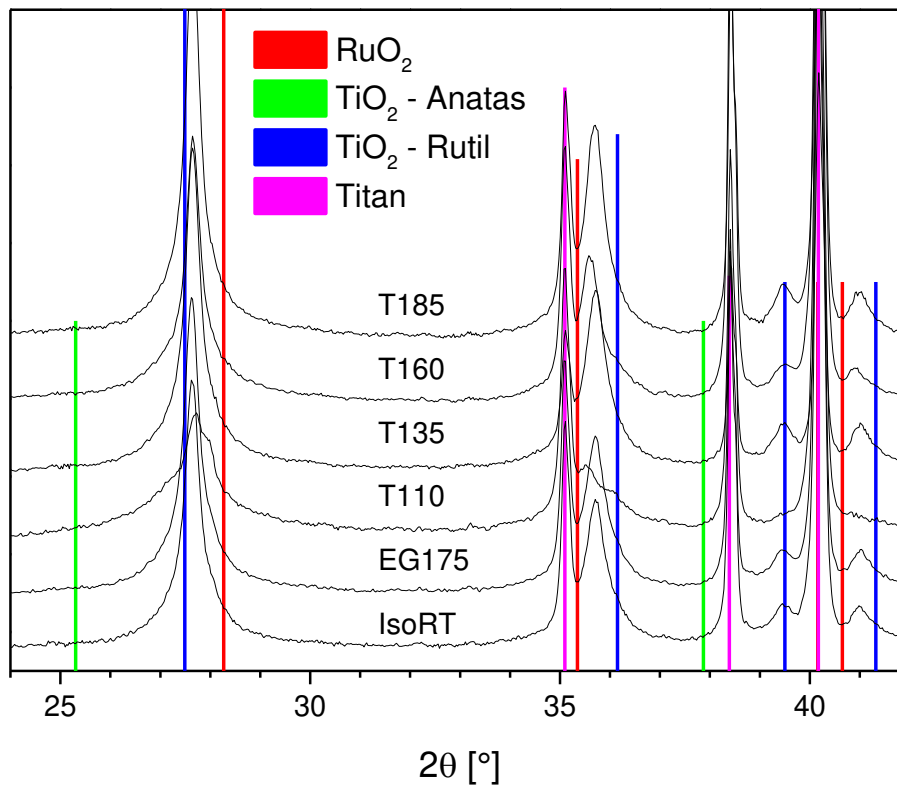


Abbildung 135: Vergrößerter Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme der unterschiedlich hergestellten Ru-Ti-Oxide im Vergleich, jeweils A-Probe.

In dieser Abbildung ist gut zu erkennen, dass sich das erwünschte Mischoxid gebildet hat, vor allem bei 35,8°, aber auch bei 41° und 27,7°.

Das Indiz für die Mischoxidbildung ist der jeweilige Reflex, der zwischen den zu erwartenden Signalen der beiden einzelnen Oxide zu finden ist [59]. Dabei fällt jedoch auf, dass es bei der Probe T110 wohl zu einer Entmischung der Oxidphasen während der Trocknung kam, eventuell auch bei T160, dort jedoch in sehr geringem Maße. Dieser Umstand wurde in den nachfolgenden Betrachtungen berücksichtigt.

4.2.2 Oberflächencharakterisierung

4.2.2.1 Rissbreitenverteilung

Um eine Statistik über die auftretenden Rissbreiten der Elektroden aufstellen zu können, wurde zunächst eine Bildgröße gewählt, deren Fläche groß genug war, um eine

ausreichende Menge an Einzelinformationen zu bieten. Dabei wurde eine 2500fache Vergrößerung gewählt, was zu Bildern mit einer Bemaßung von $47,7 \mu\text{m} \times 35,7 \mu\text{m}$ und somit einem betrachteten Flächeninhalt von ungefähr $1700 \mu\text{m}^2$ führte. Bei der Auswahl der Bildausschnitte wurde darauf geachtet, dass die abgebildete Oberfläche und die dargestellte Struktur charakteristisch für die gesamte Elektrode waren. Die REM-Aufnahmen wurden mit Hilfe der Software *GNU Image Manipulation Program (GIMP) 2.6* ausgewertet. Dazu wurde, wie in Abbildung 136 zu erkennen, das Bild durch eine Gittermaske in einzelne Quadrate unterteilt. Anschließend wurde anhand der bereits im Bild vorhandenen Skala die exakte Größe definiert und Quadrat für Quadrat die Breite der Risse notiert.

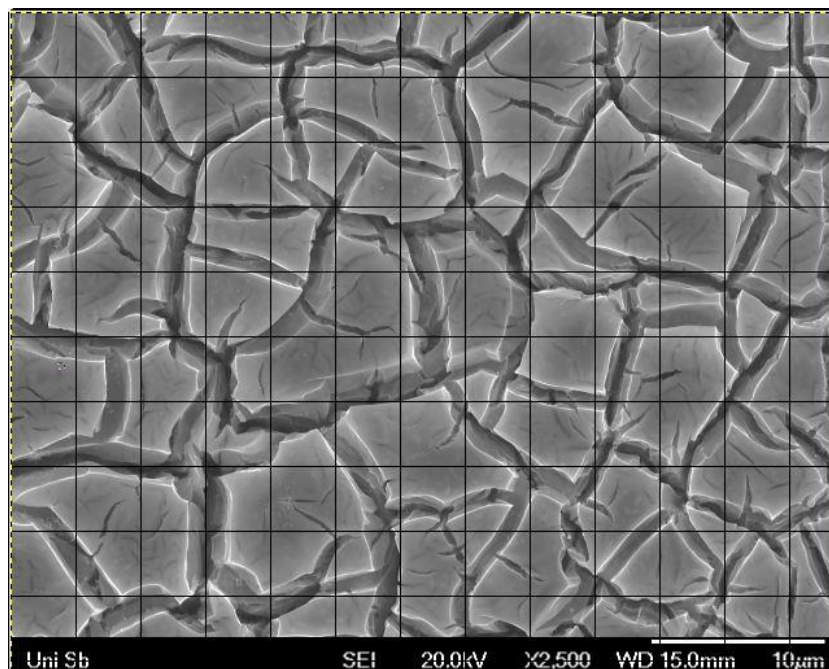
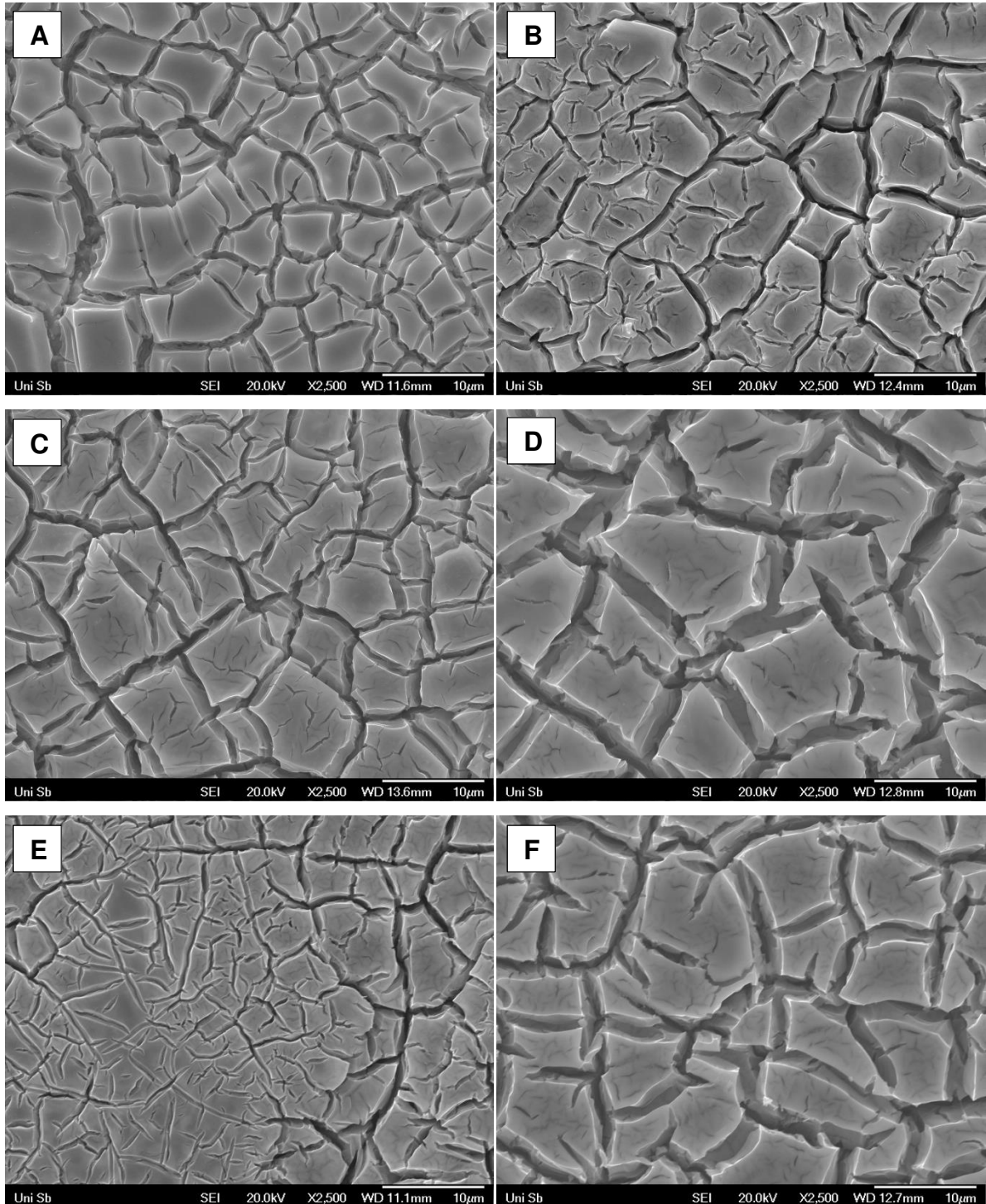


Abbildung 136: REM-Aufnahme der Probe T110B mit Raster zur Rissbreitenbestimmung.

Es wurde festgelegt, dass immer der oberste Rand eines Risses gewertet wird, d.h. Risse, die sich innerhalb größerer Risse befanden, wurden nicht zusätzlich gezählt. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass eine tatsächliche Aussage über die Tiefe der Risse nicht möglich war. Zwar liegen die Bilder in Graustufen vor, jedoch kann eine hellere oder dunklere Schattierung nicht einer exakten Tiefe bzw. Höhe zugeordnet werden.

Verlief ein Riss exakt auf einer Trennlinie, wurde er dem ersten betrachteten Quadrat, an dem er Anteil hatte, zugeordnet und im Folgenden nicht mehr gewertet. Das Bild wurde schrittweise von links oben nach rechts unten Zeile für Zeile abgerastert. Die

Messwerte wurden auf eine Nachkommastelle gerundet und mit Hilfe des Programms Origin gemäß ihrer Häufigkeit klassiert. Dabei betrug die gewählte Klassenbreite 0,2 μm .



**Abbildung 137: REM-Aufnahmen der unterschiedlichen Proben, jeweils A-Probe;
A: IsoRT, B: EG175, C: T110, D: T135, E: T160, F: T185.**

Die resultierenden Histogramme (Abbildung 138) stimmen mit den qualitativen Aussagen, die anhand der REM-Aufnahmen (Abbildung 137) gemacht werden können, sehr deutlich überein:

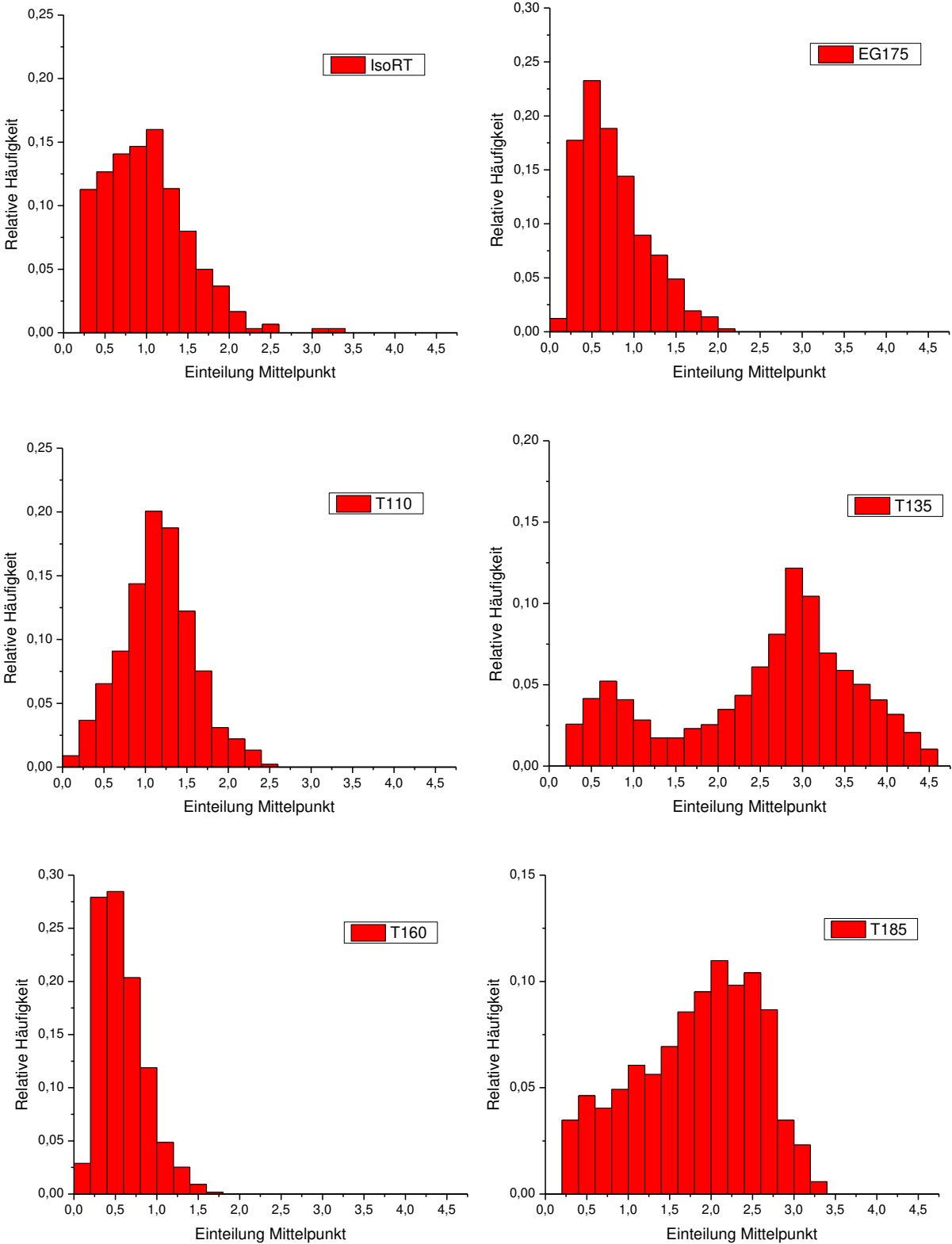


Abbildung 138: Histogramme der 6 unterschiedlichen Probenpaare, jeweils über A- und B-Version gemittelt.

- Die aus Isopropanol hergestellte Probe mit Standard-Trockenschritt bei Raumtemperatur (**IsoRT**) zeigt eine sehr breite Verteilung mit recht geringen Häufigkeiten, wobei das Maximum ungefähr bei 1 μm liegt. Auch liegen stellenweise recht tief wirkende Risse vor, bei denen die darin erkennbare Struktur sehr an das Aussehen der unbeschichteten Elektrode erinnert.
- Ethylenglykol als Lösungsmittel mit einer Trocknungstemperatur von 175°C (**EG175**) liefert, wie erwartet, eine schmalere Verteilung mit Rissbreiten, die eher im Bereich 0,5 μm angesiedelt sind.
- Die Probe **T110** aus der 50:50-Mischung der beiden Lösungsmittel zeigt eine Verteilung, die von allen Darstellungen am ehesten an eine Standard-Normalverteilung nach Gauß erinnert. Es liegen mit 1,2 μm Rissbreiten vor, die der Isopropanol-Variante ähnlich sind.
- Bei **T135** fällt auf, dass auf den ersten Blick die Risse gleichmäßig größer wirken, bei genauerer Betrachtung liegen jedoch auch viele kleine Risse vor, was zu zwei Maxima in der Verteilung führt, die bei 0,7 und bei 3,0 μm liegen. Generell fällt die Verteilung sehr breit aus mit relativ geringen Häufigkeiten. Dennoch zeigen sich hier Risse mit Breiten bis zu 4,5 μm .
- Die bei 160°C getrocknete Variante (**T160**) zeigt anhand der REM-Aufnahme, dass es hier anscheinend zu einer Entmischung der beiden Lösungsmittel kam; insgesamt blieben die Rissbreiten jedoch sehr klein, wodurch eine der schmalsten Verteilungen um eine gemittelte Breite von 0,5 μm resultiert.
- Im Falle der letzten Probe (**T185**) ist zu erkennen, dass erneut größere Risse um 2 μm vorliegen, recht breit verteilt und dadurch wiederum mit geringeren Häufigkeiten. Dabei fällt auf, dass wie bei Probe T135 die Verteilung daraus resultiert, dass neben den Hauptrissen, die wesentlich breiter ausfallen, zusätzlich kleiner Risse in den entstehenden „Inseln“ vorliegen.

Anzumerken ist hier, dass die beiden Referenzen nicht derart analysiert werden konnten, da die Rissverteilungen sehr ungleichmäßig über die gesamte Elektrodenoberfläche ausfielen und sehr oft auch Teile der Beschichtung herausgebrochen waren. Beides ist durch den wesentlich größeren Herstellprozess zu erklären.

4.2.2.2 Oberflächenanteile

Da die in Graustufen dargestellten REM-Aufnahmen zwar eine qualitative Aussage über die Tiefe der Risse und somit das entsprechende Volumen zulassen, eine exakte Bestimmung jedoch nur Mittels *focused-ion-beam* (FIB) möglich gewesen wäre, wurde beschlossen, den prozentualen Anteil der Risse an der Gesamtoberfläche zu bestimmen. Des Weiteren ist die FIB-Analyse eine zerstörende Messung und die Dicke der Beschichtung – wie in einer vorangegangenen Arbeit [60] gezeigt – auf Grund der ungleichmäßigen Oberfläche des Substrats nicht überall gleich groß.

Es wurden die bereits in Kapitel 4.2.2.1 verwendeten Aufnahmen ausgewertet. Im Programm Adobe Photoshop wurde zuerst der im Bild (Abbildung 139) unten positionierte Informationsbalken entfernt.

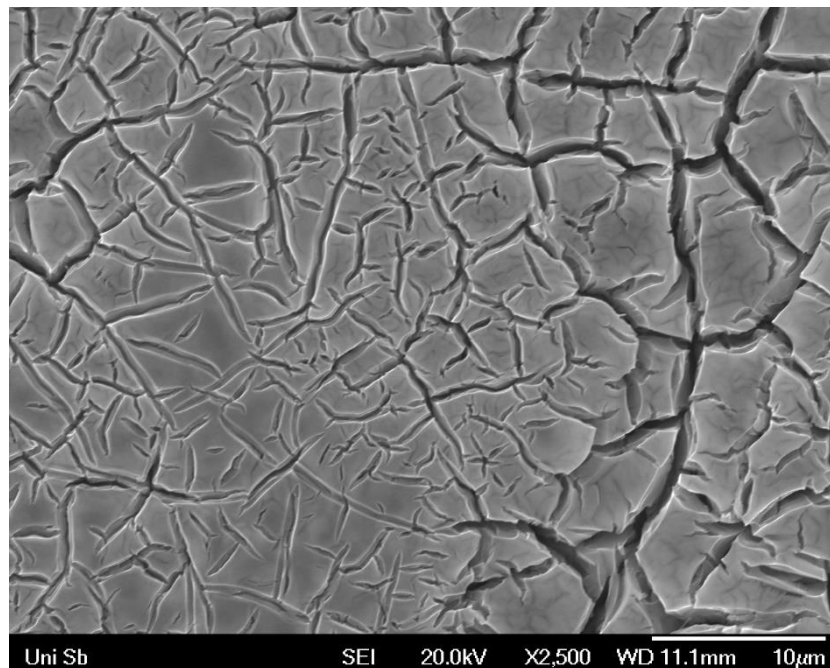


Abbildung 139: REM-Aufnahme der Probe T160A.

Anschließend wurden die Konturen der Risse mit der Farbe Schwarz nachgezogen und schließlich auch die Zwischenräume schwarz eingefärbt. Schwarz wurde daher ausgewählt, da die Bilder in Graustufen vorlagen und zuvor bzgl. der entsprechenden Farbkanalverteilungen untersucht wurden. Ein „echtes“ Schwarz, d.h. K = 100% im CMYK-Schema, kam nirgends vor; alternativ hätte auch über die RGB-Skala eine reine Buntfarbe gewählt werden können.

Von dem so erhaltenen Bild (Abbildung 140) wurde nun die schwarze Farbe getrennt selektiert und eine „Messung“ der vorliegenden Pixelanzahl durchgeführt. Anschließend wurde das gesamte Bild ausgewählt und eine weitere Messung initiiert. Anhand dieser Daten wurde der prozentuale Anteil der Risse an der Gesamtoberfläche bestimmt (Abbildung 141).



Abbildung 140: REM-Aufnahme der Probe T160A mit schwarz eingefärbten Rissen zur Quantifizierung der Anteile der Risse an der Oberfläche.

Wie in der folgenden Darstellung zu erkennen ist, liegen im Falle von T135 und T185 mit ca. 49% die höchsten Anteile an gerissener Oberfläche vor, wobei gleichzeitig, wie im vorherigen Kapitel aufgezeigt, auch die größten Rissbreiten vorhanden waren.

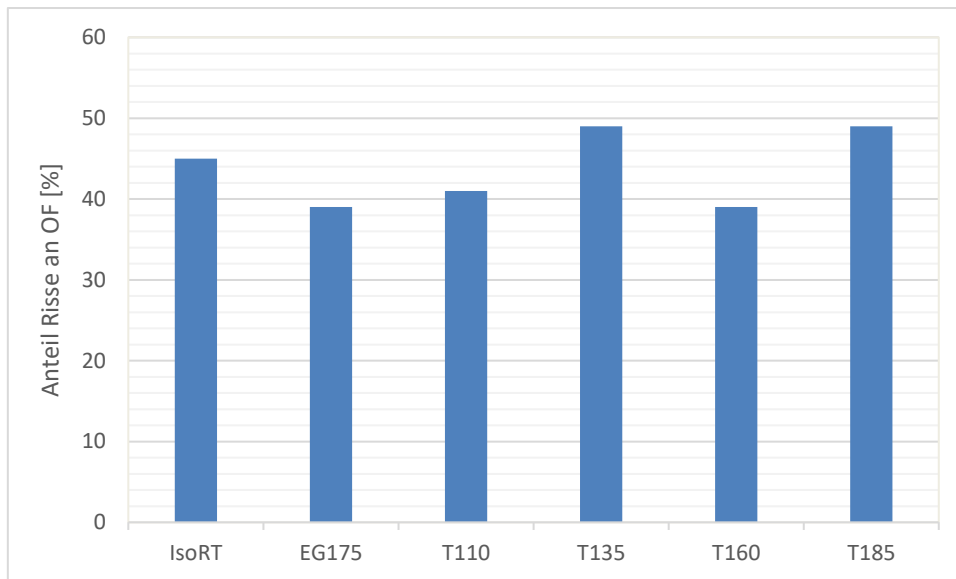


Abbildung 141: Prozentuale Anteile der Risse an der Elektrodenoberfläche.

Mit 45% erreicht auch die Isopropanol-Variante höhere Werte als die übrigen drei Proben, die 39% bzw. 41% Risse aufweisen.

4.2.3 Katalytische Aktivität

Um mögliche positive Effekte der Oberflächenstruktur feststellen zu können, wurden Tests der elektrokatalytischen Aktivität durchgeführt, wobei – wie auch in Kapitel 3 – das Absenken der Überspannung analysiert wurde, hier allerdings für die Chlorgasentwicklung an Stelle der von Sauerstoff, welche im vorliegenden Fall eher vermieden werden sollte. Als Zelle wurde hier die 8fach-Grundform verwendet, die später für das ZinkPlus-Projekt abgeändert wurde. Folglich kamen Silberchlorid-Elektroden zum Einsatz; als Elektrolyt diente 3,5M NaCl-Lösung mit pH 3, die Temperatur des Elektrolyten betrug gemäß industriellem Standard 80°C. Das Ausgangssetup für die Messungen wurde exakt beibehalten, d.h. aufgrund des weniger aggressiven Elektrolyten konnte eine normale Schlauchpumpe verwendet werden. Ein Zwischenreservoir zur Pulsationshemmung war hier nicht erforderlich, da die merkliche Chlorentwicklung erst bei höheren Stromdichten einsetzt als die von Sauerstoff.

Die Steuerung und Aufnahme der Messungen erfolgte über EC-Lab und den entsprechenden Potentiostaten von *BioLogic*. Im Förderprojekt wurde ein Bezug auf die

Normalwasserstoffelektrode (NHE) vereinbart, da sie im Großteil der zu Projektbeginn vorliegenden Literatur Verwendung fand. Folglich wurden alle nachfolgenden Ergebnisse auf die entsprechende Elektrode normiert. Oft werden in der Literatur [59, 78] entsprechende Ergebnisse der gleichen chemischen Zusammensetzung mit Bezug auf die jeweilige voltammetrische Ladung dargestellt, um mögliche geometrische Effekte auszublenden. Da hier jedoch genau diese im Fokus standen, wurde keine entsprechende Normierung durchgeführt.

Die Probe IsoRT erreichte trotz weniger als 50% Edelmetallgehalt das annähernd gleiche Potential wie die Referenzprobe Kint710 und entspricht somit den generellen Erwartungen aus dem Verbundprojekt (Abbildung 142). Bei der in Ethylenglykol hergestellten Probe wird ein wesentlich schlechteres Ergebnis erzielt, welches ca. 45 mV über der Referenz liegt. Dies ist wahrscheinlich sowohl auf die vergleichsweise kleinen Rissbreiten, als auch auf die geringen Anteile der Risse an der Gesamtoberfläche zurückzuführen.

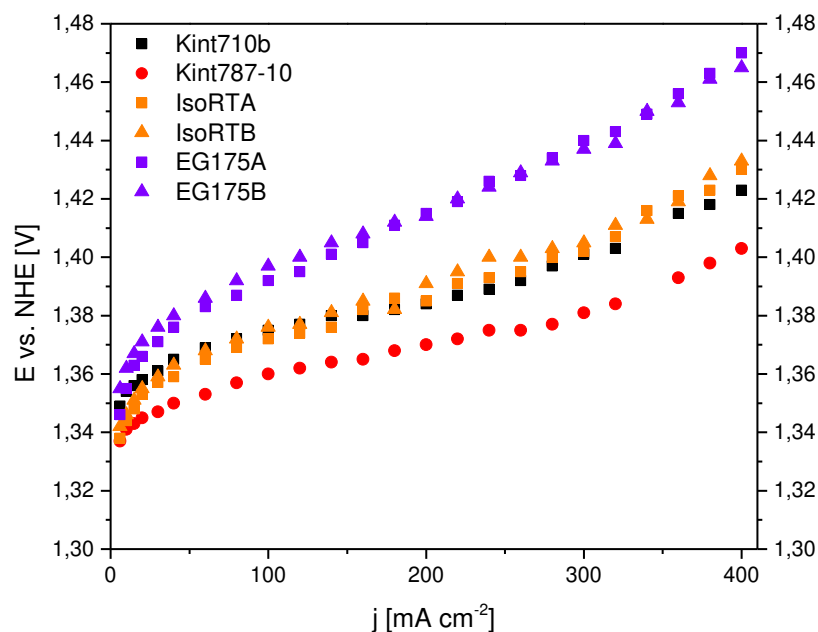


Abbildung 142: Potential-Stromdichte-Charakteristika der Proben IsoRT A, B und EG175 A, B mit den beiden Referenzmessungen.

Die Proben T110, T135 und T160 weisen mit 1,415 V, 1,405 V und 1,410 V sehr ähnliche Potentiale auf und liegen dabei genau zwischen den beiden Referenzmessungen (Abbildung 143, Abbildung 144).

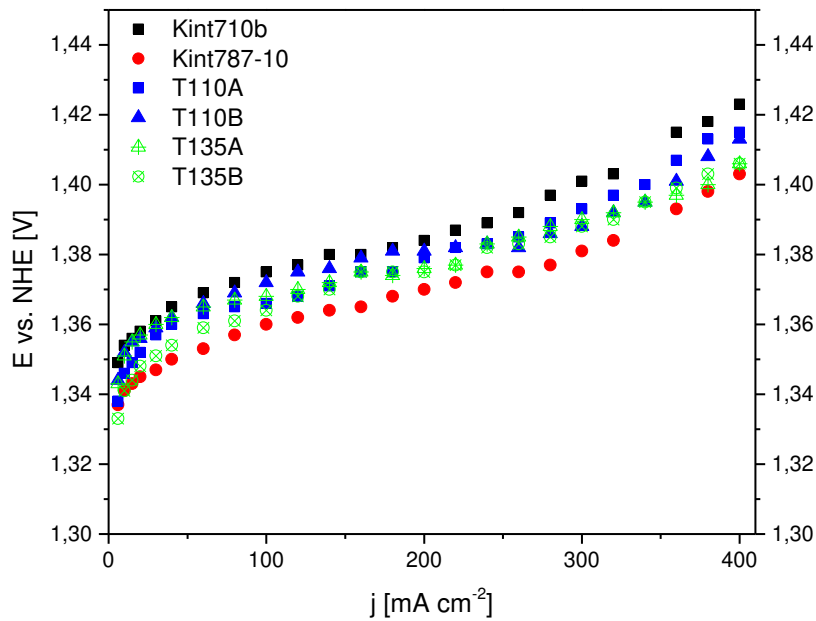


Abbildung 143: Potential-Stromdichte-Charakteristika der Proben T110 A, B und T135 A, B mit den beiden Referenzmessungen.

Mit Abstand das beste Ergebnis erzielte hierbei die Variante T185, deren Potential bei 400 mA zwar nur um 11 mV geringer ausfällt, als bei der Referenz Kint787-10, jedoch wie in den übrigen Fällen mit deutlich geringerem Edelmetallgehalt auskommt.

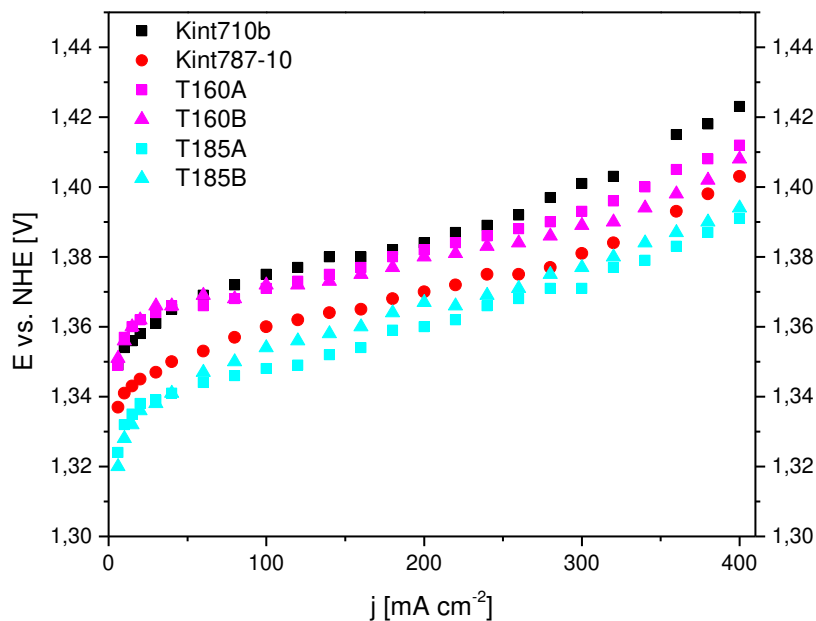


Abbildung 144: Potential-Stromdichte-Charakteristika der Proben T160 A, B und T185 A, B mit den beiden Referenzmessungen.

4.3 Zusammenfassung

In diesem zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden erfolgreich Mischoxide aus Ruthenium und Titan hergestellt, wobei unterschiedliche Lösemittel und thermische Vor- und Nachbehandlungen zum Einsatz kamen. Dabei gelang es, unterschiedliche Rissbreiten und verschiedene Rissbreitenverteilungen darzustellen. Mit Hilfe mehrerer Programme zur Bildbearbeitung wurden Oberflächenaufnahmen der besagten Proben derart modifiziert und ausgewertet, dass sowohl der prozentuale Anteil der Risse an der Elektrodenoberfläche, als auch Häufigkeitsverteilungen für die Rissbreiten ermittelt werden konnten.

Zusammenfassend lässt sich aus den erhaltenen Ergebnissen folgern, dass zwar eine große Anzahl an Rissen in der Oberfläche bereits positive Auswirkungen auf die Aktivität hat, dass jedoch eine große, durchschnittliche Rissbreite hier auch einen deutlichen Unterschied macht. Dies ist dadurch begründet, dass sowohl mehr aktive Zentren vorliegen, diese aber auch für den Elektrolyten besser zugänglich sein müssen. So wurden die besten Ergebnisse für die Probe T185 erhalten, die sowohl fast 50% ge-crackte Oberfläche, als auch eine mittlere Rissbreite von ca. 2 μm bei etwas breiterer Verteilung aufwies. Dabei wurde eine bessere katalytische Aktivität für die Chlorentwicklung erreicht, als bei den Referenzelektroden, obwohl im Vergleich nur 50% der Edelmetallbeladung verwendet wurde.

Die Ergebnisse aus Kapitel 4 wurden zum Teil in Form eines Posterbeitrags präsentiert:

B. Schley, V. Trieu, H. Natter, J. Kintrup, A. Bulan, R. Hempelmann, *Ruthenium-basierte Mischoxid-Anoden mit definierter Oberflächenstruktur als Elektrokatalysatoren für die Chlor-Alkali-Elektrolyse*, **November 2012**, Energietransformationen – Die Rolle der Chemie, Karlsruhe

5. Literatur

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Erneuerbare Energien*, <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Dossier/erneuerbare-energien>.
- [2] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, *Bilanz zur Energiewende 2015*, <https://www.bundesregierung.de/resource/blob/997532/438096/18fd7dc41876b13597a1fd151c186cb9/2015-03-23-bilanz-energiewende-2015-data.pdf?download=1>.
- [3] BMWi, *SINTEG: „Schaufenster intelligente Energie - Digitale Agenda für die Energiewende“*, https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Downloads/I/informationen-zum-sinteg-programm.pdf?__blob=publicationFile&v=4.
- [4] K. Linnenfelser, *Lastganglinien als Erfolgskontrolle der Energiewende mit Windenergie- und Photovoltaik-Anlagen*, <https://www.vernunftkraft.de/erfolgskontrolle-der-energiewende-politik/>.
- [5] C. Bonfiglio, W. Roessler, in *5th International IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference: September 7-11, 2009, Dearborn, Michigan, USA*, IEEE. [Piscataway, N.J.] **2009**.
- [6] A. Pellegri, B. M. Broman, *US6475661*.
- [7] H. Ma, B. Wang, Y. Fan, W. Hong, *Energies* **2014**, 7 (10), 6549 – 6557.
- [8] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [9] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7th ed., Walter de Gruyter, Berlin **2007**.
- [10] D. V. Ragone, in SAE Technical Paper Series, SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States **1968**.
- [11] Y. K. Tan, S. Panda, *Review of Energy Harvesting Technologies for Sustainable Wireless Sensor Network*, InTech **2010**.
- [12] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3rd ed., Enke, Stuttgart **1981**.
- [13] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Vanadium - ToxFAQs™*, Atlanta, <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts58.pdf> **2012**.
- [14] K. Harting, U. Kunz, T. Turek, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2012**, 226, 151 – 166.
- [15] Y. Li, H. Dai, *Chemical Society reviews* **2014**, 43 (15), 5257 – 5275.

- [16] J.-S. Lee, S. Tai Kim, R. Cao, N.-S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, J. Cho, *Advanced Energy Materials* **2011**, *1* (1), 34 – 50.
- [17] J. Fu, Z. P. Cano, M. G. Park, A. Yu, M. Fowler, Z. Chen, *Advanced materials* **2017**, *29* (7). DOI: 10.1002/adma.201604685.
- [18] K. Wang, P. Pei, Z. Ma, H. Chen, H. Xu, D. Chen, X. Wang, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (45), 22648 – 22655.
- [19] S. J. Banik, R. Akolkar, *Electrochimica Acta* **2015**, *179*, 475 – 481.
- [20] J. L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega, T. W. Chapman, E. Chainet, *Journal of Applied Electrochemistry* **2013**, *43* (3), 289 – 300.
- [21] B. Kavitha, P. Santhosh, M. Renukadevi, A. Kalpana, P. Shakkthivel, T. Vasudevan, *Surface and Coatings Technology* **2006**, *201* (6), 3438 – 3442.
- [22] K. Wang, P. Pei, Z. Ma, H. Xu, P. Li, X. Wang, *Journal of Power Sources* **2014**, *271*, 65 – 75.
- [23] J. F. Parker, C. N. Chervin, I. R. Pala, M. Machler, M. F. Burz, J. W. Long, D. R. Rolison, *Science* **2017**, *356* (6336), 415 – 418.
- [24] H.-H. Cheng, C.-S. Tan, *Energy Procedia* **2009**, *1* (1), 925 – 932.
- [25] F. Mansfeld, S. Gilman, *Journal of The Electrochemical Society* **1970**, *117* (10), 1328.
- [26] G. Juhel, B. Beden, C. Lamy, J. M. Leger, R. Vignaud, *Electrochimica Acta* **1990**, *35* (2), 479 – 481.
- [27] A. Puapattanakul, S. Therdthianwong, A. Therdthianwong, N. Wongyao, *Energy Procedia* **2013**, *34*, 173 – 180.
- [28] K. Wongrujipairoj, L. Poolnapol, A. Arpornwichanop, S. Suren, S. Kheawhom, *Physica Status Solidi B* **2017**, *254* (2). DOI: 10.1002/pssb.201600442.
- [29] Y.-D. Cho, G. T.-K. Fey, *Journal of Power Sources* **2008**, *184* (2), 610 – 616.
- [30] V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin, W. Qu, *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (5), 1271 – 1291.
- [31] S. Trasatti, *Electrochimica Acta* **2000**, *45* (15-16), 2377 – 2385.
- [32] S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, M. Berrettoni, G. Zangari, Y. Kiros, *Electrochimica Acta* **2012**, *82*, 384 – 391.
- [33] L. D. Burke, O. J. Murphy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1980**, *109* (1-3), 199 – 212.
- [34] H. Ma, C. Liu, J. Liao, Y. Su, X. Xue, W. Xing, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *247* (1-2), 7 – 13.

- [35] J. Aromaa, O. Forsén, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 6104 – 6110.
- [36] C. Iwakura, A. Honji, H. Tamura, *Electrochimica Acta* **1981**, *26* (9), 1319 – 1326.
- [37] J. A. Koza, Z. He, A. S. Miller, J. A. Switzer, *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (18), 3567 – 3573.
- [38] A. Manabe, M. Kashiwase, T. Hashimoto, T. Hayashida, A. Kato, K. Hirao, I. Shimomura, I. Nagashima, *Electrochimica Acta* **2013**, *100*, 249 – 256.
- [39] L. M. Da Silva, J.F.C. Boodts, L. A. de Faria, *Electrochimica Acta* **2001**, *46* (9), 1369 – 1375.
- [40] M. V. Makarova, J. Jirkovský, M. Klementová, I. Jirka, K. Macounová, P. Krtil, *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (5), 2656 – 2664.
- [41] J. Ahmed, B. Kumar, A. M. Mugweru, P. Trinh, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, A. K. Ganguli, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (44), 18779 – 18784.
- [42] C.-H. Wang, C.-W. Yang, Y.-C. Lin, S.-T. Chang, S. L.Y. Chang, *Journal of Power Sources* **2015**, *277*, 147 – 154.
- [43] N. Xu, J. Qiao, Q. Nie, M. Wang, H. Xu, Y. Wang, X.-D. Zhou, *Catalysis Today* **2018**, *318*, 144 – 149.
- [44] F. T. Goh, Z. Liu, X. Ge, Y. Zong, G. Du, T. A. Hor, *Electrochimica Acta* **2013**, *114*, 598 – 604.
- [45] A. R. Mainar, L. C. Colmenares, O. Leonet, F. Alcaide, J. J. Iruin, S. Weinberger, V. Hacker, E. Iruin, I. Urdanpilleta, J. A. Blazquez, *Electrochimica Acta* **2016**, *217*, 80 – 91.
- [46] J. Xu, Q. Li, M. K. Hansen, E. Christensen, A. L. Tomás García, G. Liu, X. Wang, N. J. Bjerrum, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (24), 18629 – 18640.
- [47] A. Garsuch, A. Panchenko, C. Querner, A. Karpov, S. Huber, R. Oesten, *Electrochemistry Communications* **2010**, *12* (11), 1642 – 1645.
- [48] P. Ganesan, P. Ramakrishnan, M. Prabu, S. Shanmugam, *Electrochimica Acta* **2015**, *183*, 63 – 69.
- [49] C. Li, Z. Zhang, M. Wu, R. Liu, *Materials Letters* **2019**, *238*, 138 – 142.
- [50] K. Wang, Z. Tang, W. Wu, P. Xi, D. Liu, Z. Ding, X. Chen, X. Wu, S. Chen, *Electrochimica Acta* **2018**, *284*, 119 – 127.

- [51] M. Wang, C. Zhang, T. Meng, Z. Pu, H. Jin, D. He, J. Zhang, S. Mu, *Journal of Power Sources* **2019**, *413*, 367 – 375.
- [52] D. Levy, M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications*, Bd. 2, Wiley **2015**.
- [53] M. N. Rahaman, *Ceramic processing*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton **2017**.
- [54] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim **2010**.
- [55] J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems*, Wiley-Interscience publication, Wiley, New York **1987**.
- [56] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Vieweg+Teubner Verlag **2015**.
- [57] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, Springer Berlin Heidelberg **2013**.
- [58] L. Reimer, P. W. Hawkes, D. L. MacAdam, A. L. Schawlow, K. Shimoda, A. E. Siegman, T. Tamir, H. K. Lotasch, *Scanning Electron Microscopy*, Springer **1998**.
- [59] V. Trieu, Elektrochemische Synthese von Dimensionsstabilen Anoden für die Chlorelektrolyse, *Dissertation*, Universität des Saarlandes **2011**.
- [60] B. Schley, Herstellung und Charakterisierung dimensionsstabiler Anoden mit Spinell-, Perowskit- und Nioboxidstruktur mittels Sol-Gel-Prozess, *Diplomarbeit*, Universität des Saarlandes **2011**.
- [61] R. Chen, Electrochemical chlorine evolution at sol-gel derived mixed oxide electrocatalyst coatings, *Dissertation*, Universität des Saarlandes **2010**.
- [62] M. A. Petit, V. Plichon, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *444*, 247 – 252.
- [63] J. Eigeldinger, H. Vogt, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 4449 – 4456.
- [64] C.-L. Wu, C.-K. Wang, C.-K. Lin, S.-C. Wang, J.-L. Huang, *Surface and Coatings Technology* **2013**, *231*, 403 – 407.
- [65] F. Vicent, E. Morallón, *Journal of Applied Electrochemistry* **1998**, *28* (6), 607 – 612.
- [66] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Nature materials* **2011**, *10*, 780 – 786.

- [67] B. M. Jović, V. D. Jović, U.Č. Lačnjevac, L. Gajić-Krstajić, N. V. Krstajić, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40* (33), 10480 – 10490.
- [68] L. de Rogatis, M. Cargnello, V. Gombac, B. Lorenzut, T. Montini, P. Fornasiero, *ChemSusChem* **2010**, *3* (1), 24 – 42.
- [69] Y. Wang, J.-C. Shi, J.-L. Cao, G. Sun, Z.-Y. Zhang, *Materials Letters* **2011**, *65* (2), 222 – 224.
- [70] S. Chattopadhyay, S. P. Chakraborty, D. Laha, R. Baral, P. Pramanik, S. Roy, *Cancer nanotechnology* **2012**, *3* (1-6), 13 – 23.
- [71] Matalary, *Latest and Historical Metal Prices*, www.metalary.com.
- [72] SIX Financial Information Deutschland GmbH, *Rohstoffe - Rohstoffpreise - Rohstoffkurse*, <https://www.boerse-online.de/rohstoffe>.
- [73] Adeos Media GmbH, *Kobaltpreise*, <https://www.kobaltpreis.eu/>.
- [74] A. Weidenkaff, S. G. Ebbinghaus, T. Lippert, *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (4), 1797 – 1805.
- [75] L. Predoana, B. Malic, M. Kosec, M. Carata, M. Caldararu, M. Zaharescu, *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, *27* (13-15), 4407 – 4411.
- [76] Ryou Byoung Hoon, Kong Jae Kyung, *US2019051948*.
- [77] V. Trieu, B. Schley, H. Natter, J. Kintrup, A. Bulan, R. Hempelmann, *Electrochimica Acta* **2012**, *78*, 188 – 194.
- [78] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochimica Acta* **1990**, *35* (1), 263 – 267.

6. Anhang

6.1 Liste der verwendeten Chemikalien, Geräte und Programme

Tabelle 9: Liste der verwendeten Chemikalien

| Substanz | Reinheit | Hersteller |
|---|----------------------------------|---------------|
| $\text{IrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ | 52%, 54,2% Ir | Chempur |
| $\text{IrCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | 53,12% Ir | Chempur |
| $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | 98% | Fluka |
| $\text{Mn}(\text{NO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | 98% | Alfa Aesar |
| $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | reinst | ACROS |
| $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 97% | Alfa Aesar |
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | reinst | ACROS |
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | zur Analyse | Merck |
| W (Pulver) | >99% | Fluka |
| $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ | 40,2%, 40,6% 41,5%, 41,95% Ru | Chempur |
| $\text{SnCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ | 98% | Alfa Aesar |
| $\text{Ti}(\text{i-PrOH})_4$ | >97% | Alfa Aesar |
| $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 99,99% | Alfa Aesar |
| $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | 99% | Merck |
| $\text{RuO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ | 60% Ru | Chempur |
| KOH | 85% | ACROS |
| NaCl | technical | ACROS |
| 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon | >98% | Alfa Aesar |
| Benzylhexadecyldimethylammoniumchlorid | reinst | Sigma Aldrich |
| Isopropanol | zur Synthese | ZChL der UdS |
| Ethanol | zur Synthese | ZChL der UdS |
| Ethylenglykol | 95% | ZChL der UdS |
| Essigsäure | 80% | ZChL der UdS |
| Salzsäure | 36% | ZChL der UdS |

Tabelle 10: Liste der verwendeten Geräte

| Gerät | Hersteller | Kennung |
|---------------------------|----------------------------|----------------|
| Potentiostat | Princeton Applied Research | VMP3 |
| Röntgendiffraktometer | PANalytical B.V. | X'Pert Pro MPD |
| Rasterelektronenmikroskop | Jeol | JxA-840A |
| Membranpumpe | KNF Neuberger GmbH | SIMDOS 10 |

Tabelle 11: Liste der Verwendeten Software-Programme

| Programm und Version | Hersteller |
|-----------------------------|-------------------------------|
| EC-Lab 10.10 | Bio-Logic-Science-Instruments |
| X'Pert Data Collector 2.2f | PANalytical B.V. |
| X'Pert Highscore Plus 2.2c | PANalytical B.V. |
| Excel 2007, 2010 | Microsoft |
| Word 2007, 2010 | Microsoft |
| Origin 8.1, 9.0 | OriginLab Corporation |
| CorelDRAW x5 | Corel Corporation |
| GIMP 2.6 | The GIMP Team |
| Citavi 5.0 | Swiss Academic Software |
| Photoshop CS4 | Adobe |

Tabelle 12: Liste der verwendeten XRD-Referenzkarten

| Substanz | Kartenummer |
|--------------------------------|--------------------|
| WO ₃ | 98-007-1692 |
| Ti | 98-007-2165 |
| RuO ₂ | 98-003-9570 |
| TiO ₂ Rutil | 98-002-2059 |
| Ni kubisch | 98-006-0941 |
| NiO | 98-004-9131 |
| NiWO ₄ | 98-000-4117 |
| Mn ₃ O ₄ | 98-008-8817 |

| | |
|--|---------------|
| $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ | 01-073-8369 |
| IrO_2 | 98-006-3069 |
| Fe_3O_4 | 98-001-2141 |
| CuO | 98-001-7517 |
| Co_3O_4 | 98-001-0247 |
| TiO_2 Anatas | 98-009-4635 |
| SnO_2 | 98-006-5473 |
| $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ | 98-009-6042 |
| La_2O_3 HT | 98-004-2291 |
| La_2O_3 | 98-005-1224 |
| CoO | JCPDS 73-1701 |

6.2 Konstruktionszeichnungen der 2fach Messzelle

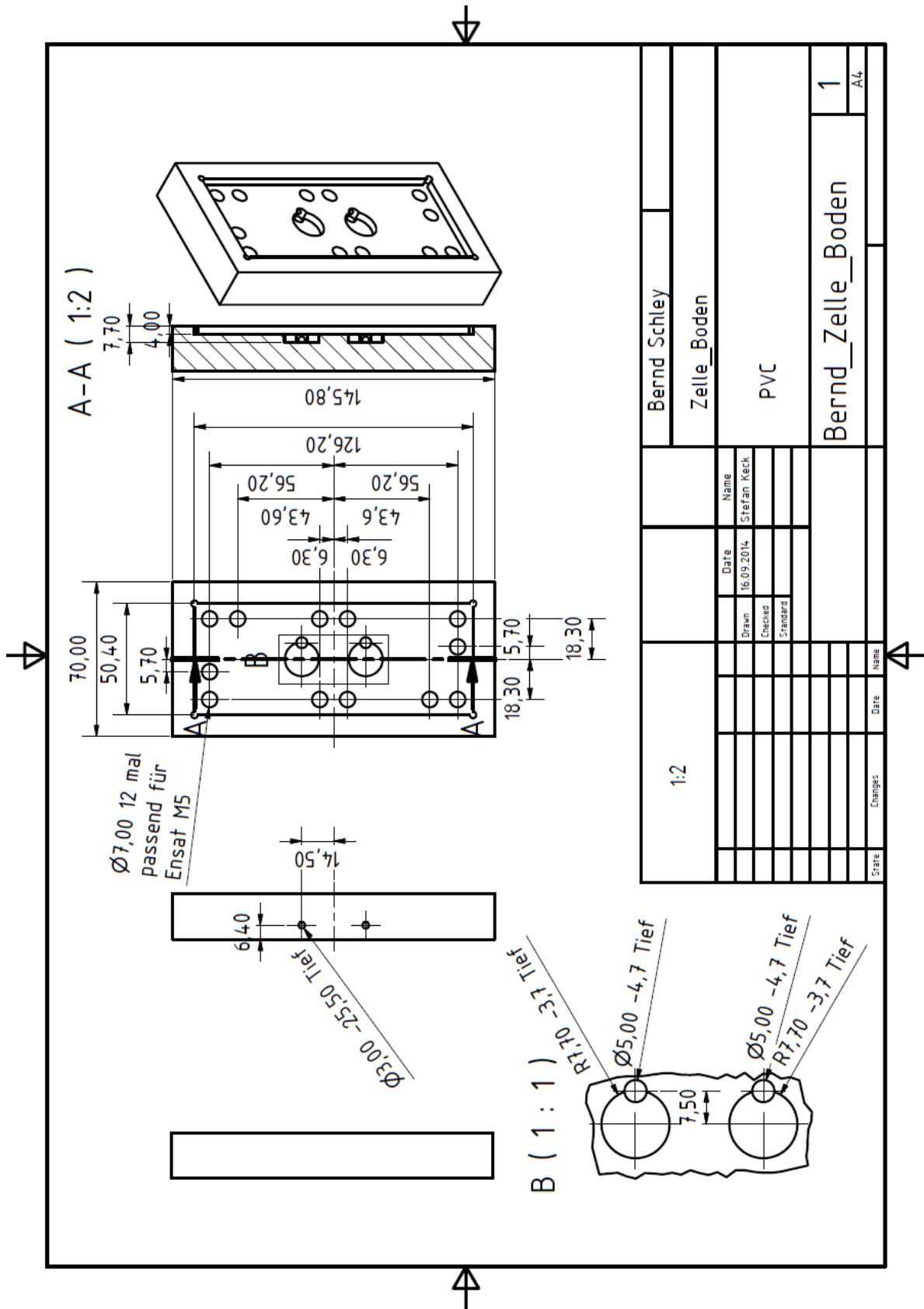


Abbildung 145: Konstruktionszeichnung der 2fach Langzeitmesszelle, unterer Teil.

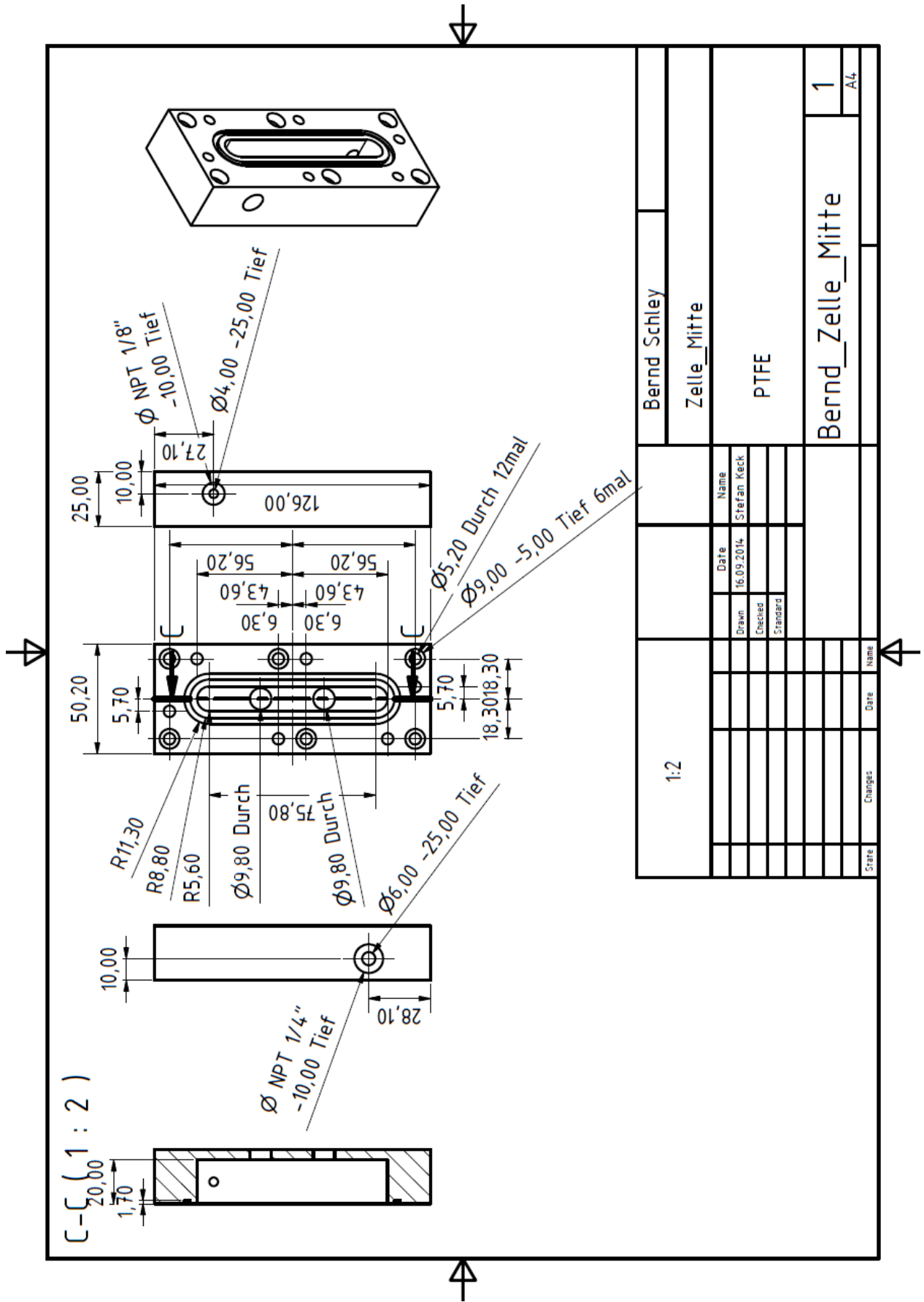


Abbildung 146: Konstruktionszeichnung der 2fach Langzeitmesszelle, mittlerer Teil.

7. Danksagung

Hiermit möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann für die interessante und aktuelle Themenstellung, sowie die finanzielle und kompetente fachliche Unterstützung. Ohne die erstklassige Laborausstattung, vor allem den Potentiostaten, wäre die Durchführung der vorliegenden Arbeit so nicht möglich gewesen.
- Herrn Dr. Harald Natter für die fachliche Betreuung, auch und besonders bei den jeweiligen Fachtreffen und den Projektmeetings.
- Allen Projektpartnern des BMWi Verbundprojekts „ZnPLUS - Wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien zur Energiespeicherung“ für die ausgezeichnete wissenschaftliche und organisatorische Zusammenarbeit, besonders den Teams der UDE und der TU Clausthal.
- Allen Projektpartnern des BMBF-Verbundprojektes „Effizienzsteigerung bei der Chlorproduktion“ für die ausgezeichnete wissenschaftliche und organisatorische Zusammenarbeit.
- Meinen Projektpartnern Dr. Ruiyong Chen und Dr. Vinh Trieu für die gute Zusammenarbeit, letzterem besonders für die Unmengen an nützlichem Fachwissen, sowohl in Theorie als auch in Praxis.
- Meiner Projektpartnerin Dr. Vinoba Vijayaratham für die gute Zusammenarbeit sowie die zahlreichen fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen.
- Meiner Praktikantin Ioana Sîrbu von der Universität Iași für die von ihr hergestellten Proben und dem ehrlichen Interesse an ihr zuvor unbekanntem wissenschaftlichen Zusammenhängen.
- Herrn Dieter Münch für die Herstellung unzähliger, filigraner Referenzelektroden, die Beschaffung von Laborutensilien und die netten Diskussionen.

- Dr. Stefan Keck für die Hilfe bei der Konstruktion der Langzeitmesszelle und gute kollegiale Zusammenarbeit.
- Frau Elfi Jungblut für die ICP-OES-Messungen und ihre stets fröhliche und kollegiale Art.
- Frau Sylvia Kuhn für die REM- und TEM-Aufnahmen.
- Meinen Kollegen Matthias Wotocek, Francesco Arena, Patricia Madigan, Konstantin Weißhaar, Anette Britz Grell und in besonderem Maße meinem langjährigen Freund Matthias Niebergall für die gute Zusammenarbeit und die schöne Zeit.
- Frau Petra Theobald für die nette Unterstützung bei der Bewältigung aller administrativen Arbeiten.
- Der Werkstatt der Physikalischen Chemie für die Anfertigung und Reparatur der Messzellen.

Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank meinem Großvater Josef Jochum, meinen Eltern, meiner Schwester Anne und meiner Ehefrau Julia, die mich im Laufe des Studiums und während der Promotion auf jede erdenkliche Art und Weise unterstützt und stets an mich geglaubt haben. Vielen Dank für Alles!

8. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben. Die aus anderer Quelle oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der entsprechenden Quelle gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in identischer oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Kaiserslautern, den

Bernd Schley