

Technische Universität Graz

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik



Elektrochemische Charakterisierung bifunktionaler Gasdiffusionselektroden für elektrisch wiederaufladbare Zink-Luft Zellen

Masterarbeit

von

Stephan Weinberger

vorgelegt zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplomingenieurs der Studienrichtung Technische Chemie

Graz, im Oktober 2012

Betreuer: Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor HACKER

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

1. Allgemeines.....	4
1.1. Das Zink-Luft Element.....	4
1.1.1. Zink-Luft Zelltypen.....	6
1.1.2. Die Zellreaktionen	6
1.1.3. Vorteile des Zink-Luft Akkumulators.....	7
1.1.4. Nachteile des Zink-Luft Akkumulators.....	7
1.1. Die Zink Elektrode.....	8
1.1.1. Allgemeines	8
1.1.2. Pourbaixdiagramm – Wasserstoffentwicklung	8
1.2. Die bifunktionale Sauerstoffelektrode	10
1.2.1. Allgemein.....	10
1.2.2. Aufbau	11
1.2.3. Reaktionsmechanismen	12
1.2.4. Zusammensetzung der Aktivschicht.....	13
2. Untersuchungsmethoden	15
2.1. Strom-Spannungskennlinie.....	15
2.1.1. Das Gleichstromersatzschaltbild	16
2.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	21
2.2.1. Die Impedanz.....	21
2.2.2. Impedanzen von Kapazitäten, Induktivitäten und ohmschen Widerständen.....	23
2.2.3. Der Schritt zur Spektroskopie.....	24
2.2.4. Der Schritt zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie	24
2.2.5. Modellierung von Ersatzschaltbildern (ESB)	26
2.2.6. Darstellung von Impedanzspektren	27
3. Experimenteller Teil	29
3.1. Der Versuchsaufbau	30
3.2. Leistungsfähigkeit der untersuchten Elektroden	31
3.3. Lebensdaueruntersuchungen.....	34
3.3.1. Vorversuche.....	35
3.3.2. Lebensdaueruntersuchung bei $\pm 200 \text{ mA cm}^{-2}$	36
3.3.3. Lebensdaueruntersuchung bei $\pm 5 \text{ mA cm}^{-2}$	37
3.3.4. Auswertung der Lebensdaueruntersuchungen.....	38
3.4. Ergänzende Untersuchungen	38
3.4.1. Profilometermessung	39
3.4.2. Durchlässigkeit der Elektroden für Elektrolyt	40
4. Ergebnisse.....	42
4.1. Stromdichte-Potential Kennlinien	42

4.1.1.	Einfluss des Betriebsgases	43
4.1.2.	Einfluss des Herstellungsverfahrens.....	44
4.1.3.	Wirksamkeit des Katalysators	45
4.2.	Elektrochemische Impedanzspektren	46
4.2.1.	Variation des Betriebsgases	50
4.2.2.	Einfluss von Abschirmungseffekten auf den Elektrolytwiderstand.....	52
4.2.3.	Erhöhung des Elektrolytwiderstandes im Laufe der LDU.....	52
4.2.4.	Ohmsche Verteilung – Bedeutung des hochfrequenten Halbkreises	53
4.2.5.	Verwendete Ersatzschaltung und Datenfitting	53
4.3.	Lebensdaueruntersuchungen (LDU).....	55
4.3.1.	Lebensdaueruntersuchung bei $\pm 200 \text{ mA cm}^{-2}$	55
4.3.2.	Lebensdaueruntersuchung bei $\pm 5 \text{ mA cm}^{-2}$	58
4.3.3.	Ergänzende LDU	59
4.4.	Ergänzende Untersuchungen	60
5.	Diskussion	61
5.1.	Stromdichte-Potential Kennlinien	61
5.2.	Impedanzspektren	63
5.3.	Mögliche Ursachen für Degradation der Luftelektrode	65
6.	Zusammenfassung und Ausblick	67
7.	Anhang.....	69
7.1.	Box Behnken Plan	69
7.2.	Auswertung des Box Behnken Plans nach Bewertungskriterien.....	70
7.3.	Messprotokolle für das BaSyTec CTS.....	71
7.4.	Verwendete Einstellungen am Zahner IM6ex	72
7.5.	Messdaten	73
8.	Literatur	90

Kurzfassung

Titel: Elektrochemische Charakterisierung bifunktionaler Gasdiffusionselektroden für elektrisch wiederaufladbare Zink-Luft Zellen

Stichwörter: Metall-Luft Element, Zink, Bifunktionale Gasdiffusionselektrode, Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), Lebensdaueruntersuchung

Elektrisch wiederaufladbare Zink-Luft Zellen erreichen sehr hohe spezifischen Energiedichten. Diese Arbeit untersucht verschiedene Ansätze zur Gestaltung der Luftelektrode als bifunktionale Elektrode.

Die bifunktionale Elektrode ermöglicht sowohl die Entladung als auch die Ladung der Gesamtzelle ohne besondere konstruktive Maßnahmen, wie etwa die Verwendung separater Elektroden für die Sauerstoffreduktion und Hydroxidoxidation.

Der Schwerpunkt der Evaluierung der hergestellten Gasdiffusionselektroden liegt auf der Ermittlung der kinetischen Verluste und der Lebensdauer der Elektroden unter Testbedingungen. Dazu werden stationäre Stromdichte-Potential Kennlinien und Elektrochemische Impedanzspektren der bifunktionellen Elektroden aufgezeichnet. Zur Feststellung der Lebensdauer werden beschleunigte Alterungsverfahren eingesetzt.

Abstract

Title: Electrochemical Characterization of bifunctional gas diffusion electrodes for the electrically rechargeable Zinc Air Battery

Keywords: metal air element, zinc, bifunctional gas diffusion electrodes, electrochemical impedance spectroscopy, lifetime investigation

Electrically rechargeable Zinc-Air batteries enable a very high specific energy. This work investigates different possibilities to manufacture bifunctional electrodes.

The bifunctional electrodes enable the discharge reaction as well as the charge reaction of the whole cell. The electrodes do not require a special cell design like distinctive electrodes for oxygen reduction and hydroxide oxidation.

The focus of this evaluation is the determination of kinetic losses and the lifetime of these electrodes under testing conditions. In order to achieve this goal stationary current density vs. potential characteristics and electrochemical impedance spectra are recorded. To determine the lifetime, accelerated aging procedures are applied.

1. Allgemeines

1.1. Das Zink-Luft Element

Nicht wiederaufladbare Zink-Luft Batterien (Primärelemente) sind schon lange bekannt und zeichnen sich vor allem durch eine hohe spezifische Energie von 1,35 kWh pro Kilogramm Zink aus (bei einer angenommenen Zellspannung E_0 von 1,65 V). Der derzeitige Anwendungsbereich dieses Batterietyps liegt vor allem dort, wo hohe Energiedichten erforderlich sind, wie zum Beispiel in Hörgeräten.



Abbildung 1 Kommerzielle Zink-Luft Primärzellen in verschiedenen Zellgrößen. Dabei codiert sowohl die Ziffernfolge als auch die Farbe der Abziehfolie die Zellgröße. Buchstaben vor und nach der Zellgröße sind herstellerabhängig [1].

Das Zink-Luft Element wird zur Gruppe der Metall-Luft Elemente gezählt. Als solches stellt es eine Art Hybrid zwischen Akkumulatoren und Brennstoffzellen dar. Dabei kann die Zinkelektrode als Anode (negative Aktivmasse) eines Akkumulators, die Sauerstoffelektrode als Kathode (positive Aktivmasse) einer Brennstoffzelle angesehen werden. Damit ergibt sich einer der wichtigsten Vorteile des Zink-Luft Elementes. Da Sauerstoff aus der Umgebungsluft bezogen wird, trägt lediglich das verwendete negative Aktivmaterial zum Gesamtgewicht bei. Die Gewichtsersparnis durch die Verwendung von Sauerstoff als positives Aktivmaterial führt zu der hohen spezifischen Energie. Das Zink-Luft Element verbindet die Vorteile der Batterie- und Brennstoffzellentechnologie. Einerseits besteht es aus einem sicheren, festen Brennstoff (Zink) andererseits aus einem fast allgegenwärtigen Oxidationsmittel (Sauerstoff). Gegenüber anderen Metall-Luft Elementen hat Zink den Vorteil der hohen Verfügbarkeit. Außerdem kann auf brennbare, organische Lösungsmittel verzichtet werden. Abbildung 2 zeigt einen Überblick der theoretischen und praktischen spezifischen Energien aktuell genutzter und zukünftig in Verwendung stehender wiederaufladbarer Speichersysteme (Sekundärelemente).

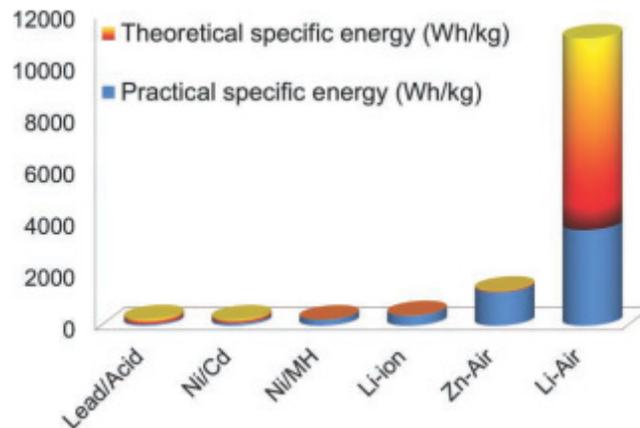


Abbildung 2 Vergleich der theoretisch erreichbaren und praktisch zu erwartenden spezifischen Energien verschiedener Batteriesysteme [2].

In Abbildung 2 sticht ein weiteres Metall-Luft Element, das Lithium-Luft Element hervor. Dieses hat gegenüber dem Zink-Luft Element den Vorteil der höheren Zellspannung bei höherem Ladung-zu-Masse-Verhältnis¹ und folglich auch eine weit höhere theoretische spezifische Energie. Durch die höhere Zellspannung muss jedoch die Gesamtzelle komplexer aufgebaut sein, was in der Praxis wiederum zu einer geringeren spezifischen Energie führt. Das Zink-Luft Element hat die zweithöchste spezifische Energie unter den oben abgebildeten Batterietypen. Das Verhältnis von theoretischer und praktischer spezifischer Energie des Zink-Luft Elementes ist verglichen mit dem des Lithium-Luft Elementes deutlich günstiger.

Der kommerzielle Erfolg elektrisch wiederaufladbarer sekundärer Zink-Luft Elemente ist noch ausgeblieben. Die Herausforderungen liegen dabei hauptsächlich in der Steigerung der Zyklenfestigkeit. Dafür ist die reversible Zink Elektrode notwendig. Ebenso muss die Lufterlektrode unter den stark oxidierenden Bedingungen, während des Aufladens stabil sein. Durch den Einsatz eines geeigneten Katalysators an der Lufterlektrode wird nicht nur die Effizienz gesteigert. Als positiver Nebeneffekt steigt dabei auch die Lebensdauer der Lufterlektrode, da im Ladebetrieb die hohen, stark oxidierenden Potentiale an der Lufterlektrode vermieden werden [2].

Nichts desto trotz ist im Sinne einer nachhaltigen Energiewirtschaft, welche neben einem höheren Anteil an erneuerbaren Energien eine verstärkte und energieeffizientere Energiespeicherung fordert, die Verwendung sekundärer Zink-Luft Zellen anzustreben.

¹ Die Ladungsmenge pro Gramm Zink beträgt $z \cdot F \cdot m / M(\text{Zn}) = 2952 \text{ As}$ während bei Lithium die Ladungsmenge $z \cdot F \cdot m / M(\text{Li}) = 13900 \text{ As}$ pro Gramm beträgt.

1.1.1. Zink-Luft Zelltypen

Es gibt drei Arten von Zink-Luft Zellen. Neben dem Primärelement (1), wurden auch bereits mechanisch wiederaufladbare Zellen (2) erprobt. Energieeffiziente elektrisch wiederaufladbare Elemente (3) stellen jedoch noch immer große Herausforderungen dar.

Die Hauptprobleme letzterer sind vor allem die Zyklisierbarkeit der Zinkelektrode und die Effizienzverluste durch kinetische Hemmungen an der Sauerstoffelektrode. Abbildung 3 zeigt das Schema einer elektrisch wiederaufladbaren Zink-Luft Zelle. Der dargestellte Typ besteht aus zwei Lufterlektroden bestehend aus jeweils der Gasdiffusionsschicht (GDL) und der Aktivschicht (AL), sowie der Zinkelektrode und dem die Zinkelektrode umschließenden Separator. Als Elektrolyt dient in der Regel 20 – 40 Gew% Kalilauge.

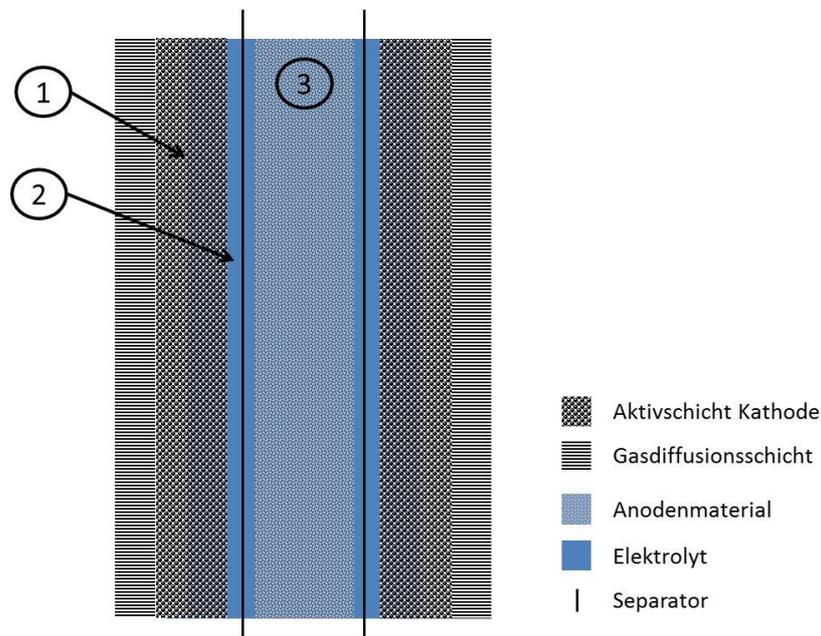


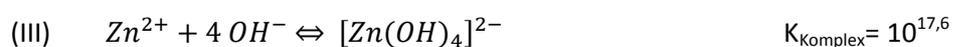
Abbildung 3 Schematischer Aufbau einer elektrisch wiederaufladbaren Zink Luft Zelle.

1.1.2. Die Zellreaktionen

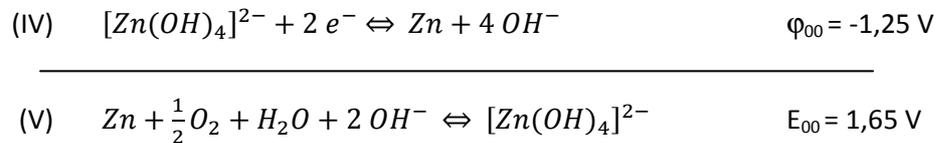
Innerhalb der alkalischen Zink-Luft Zelle laufen im Idealfall nur folgende Reaktionen ab:



Es ist jedoch zu beachten, dass im stark alkalischen Bereich die exergone Reaktion



stattfindet und sich somit beim Entladevorgang statt dem unlöslichen ZnO bzw. Zn(OH)₂, lösliches Zinkat ([Zn(OH)₄]²⁻) bildet. Beachtet man die konsekutive Reaktion (III) wird Reaktion (I) zu Reaktion (IV). Zieht man nun Reaktion (IV) von Reaktion (II) ab, gelangt man zur Entladereaktion (V).



Ist der Elektrolyt jedoch einmal an Kaliumtetrahydroxozinkat(II) gesättigt, zerfällt [Zn(OH)₄]²⁻ zu ZnO, H₂O und zwei OH⁻.

1.1.3. Vorteile des Zink-Luft Akkumulators

- Die hohe spezifische Energie von 1,35 kWh pro kg Zink (bei 1,65 V) bzw. 1,08 kWh pro kg Zinkoxid (bei 1,65 V) macht dieses Element für viele Einsatzgebiete interessant (z.B.: unterbrechungsfreie Spannungsversorgung, Transport)
- Die ausreichende Verfügbarkeit der Rohstoffe führt zu einem kostengünstigen System.
- Der Einsatz wässriger Elektrolyte führt zu einem geringeren Brandrisiko als bei vergleichbaren elektrochemischen Energiespeichern, welche auf organische Lösungsmittel angewiesen sind.

1.1.4. Nachteile des Zink-Luft Akkumulators

- Die Reduktion von Sauerstoff ist kinetisch stark gehemmt. Selbst bei Verwendung von Edelmetallkatalysatoren entstehen dadurch deutliche Energieeffizienzverluste.
- Durch das Gleichgewicht mit einer gelösten Zinkverbindung ist die negative Elektrode Shape-Change-Effekten unterworfen.

1.1. Die Zink Elektrode

1.1.1. Allgemeines

Zink wird aufgrund des unedlen Charakters ($E_{00} = -0,7628 \text{ V vs. NHE}$) schon lange als Basismaterial von Anoden in der Batterietechnologie und im Korrosionsschutz eingesetzt. Gegenwärtig ist die kommerzielle Verwendung von reinem Zink als Anodenmaterial jedoch nur auf Primärelemente beschränkt.

Wiederaufladbare Zinkelektroden werden entweder im geladenen Zustand als Zinkelektrode gefertigt oder im entladenen Zustand als Zinkoxidelektrode (ZnO) hergestellt. Da ZnO ein Halbleiter ist werden dem Aktivmaterial mitunter leitfähigkeitserhöhende Additive zugemengt. Bei Zinkoxidelektroden ist auch die Zugabe eines Bindemittels nötig, um den Zusammenhalt des Aktivmaterials zu gewährleisten.

Nachdem Zink unedler als Wasserstoff ist, ist vor allem die Wasserstoffentwicklung als Nebenreaktion, welche zur Selbstentladung führt zu beachten. Die Verwendung eines basischen Elektrolyten, welcher zwar das Wasserstoffentwicklungspotential senkt, reicht aufgrund des gebildeten Tetrahydroxozinkatkomplexes (siehe 1.1.2), der die Zn^{2+} Konzentration senkt und damit ebenso das Potential der Zinkelektrode senkt, dazu nicht aus².

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Vermeidung der Dendritenbildung beim Ladeprozess bzw. die Vermeidung jeglicher Art von Geometrieänderung der Zinkelektrode (engl. „shape change“) im Verlauf der Lade-/Entladezyklen.

1.1.2. Pourbaixdiagramm – Wasserstoffentwicklung

Die Vorteile des Zink-Luft Elements sind die hohe spezifische Energie und die Nutzbarkeit des wässrigen Elektrolyten. Damit diese allerdings genutzt werden können, ist eine große Überspannung der Wasserstoffentwicklungsreaktion an der Zinkelektrode, wodurch sich das elektrochemische Spannungsfenster eines wässrigen Elektrolyten vom theoretischen (thermodynamischen) Wert 1,23 V zu größeren Werten (der Wert hängt von der tolerierten Wasserstoffentwicklungsrate ab) erweitert, nötig.

² Die Verwendung eines stark alkalischen Elektrolyten ist allerdings notwendig um eine hohe Leitfähigkeit zu erhalten und die Zinkelektrode vor dem Passivieren zu bewahren. Dies wäre zwar auch im sauren möglich, allerdings wurden auch kinetische Vorteile bei der Sauerstoffreduktion[6] an der Lufterlektrode beobachtet.

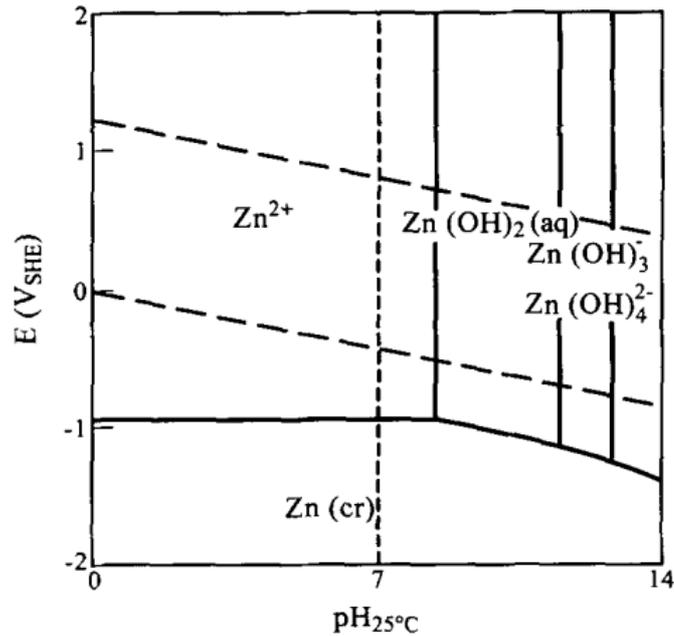


Abbildung 4 Pourbaix Diagramm von Zink bei 25°C [3].

Im abgebildeten Zink Pourbaixdiagramm ist zu erkennen, dass sich die Zinkelektrode mit einem Potential von ca. -1,25 V (vs. NHE) bei einem pH Wert von 14 weder im immunen noch in einem passiven Bereich befindet, jedoch ist die nötige Überspannung für die merkliche Wasserstoffentwicklung (bzw. Zinkkorrosion) hoch genug [3]. Abbildung 5 zeigt qualitativ wie wichtig es ist die Zinkelektrode so zu gestalten, dass die Wasserstoffentwicklungsreaktion eine hohe Überspannung (siehe Abbildung 5 Kurve 2) benötigt. Ist die Wasserstoffentwicklung hingegen nicht gehemmt (siehe Abbildung 5 Kurve 2') kommt es unter Zinkkorrosion (siehe Abbildung 5 Kurve 1) zur Ausbildung eines Mischpotentials und folglich zur Selbstentladung. Außerdem würde die nahezu ungehemmte Wasserstoffentwicklung, wie etwa in Abbildung 5 Kurve 2' dargestellt das Laden der Zelle verhindern, und es würde lediglich das Lösungsmittel zersetzen und die Abscheidung von Zink verhindern.

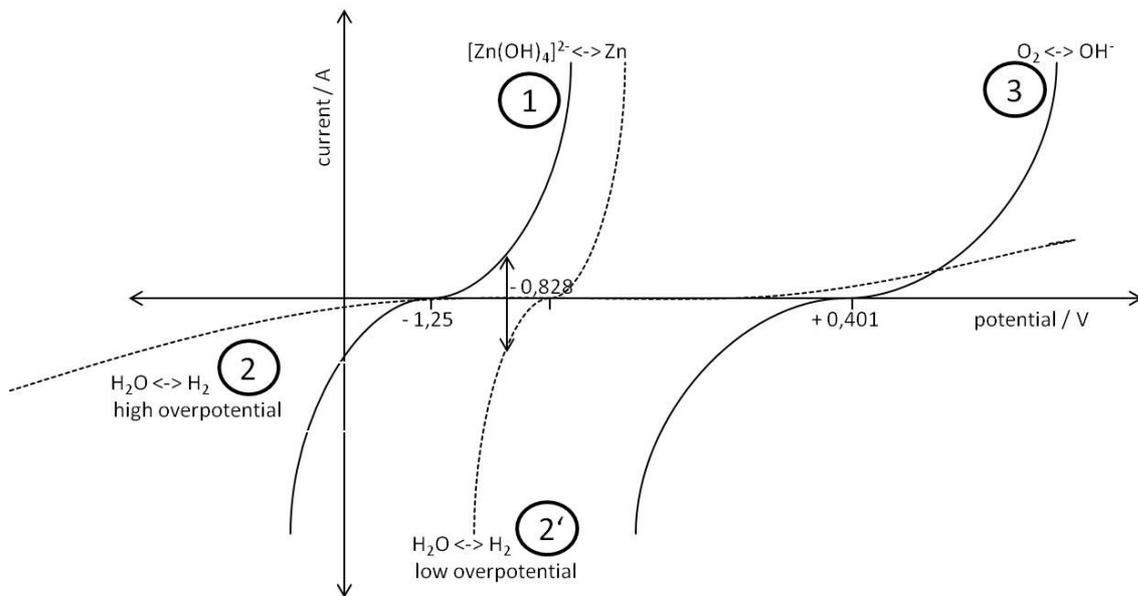


Abbildung 5 Wasserstoffentwicklung bei der Selbstentladung und Bildung von Mischpotentialen

Aus diesem Grund ist es zuweilen noch immer notwendig der Zinkoxidelektrode Zusätze wie Bleioxid beizumengen, welche die nötige Überspannung für die Wasserstoffentwicklung erhöhen. Eine Alternative zu diesen teilweise schwermetallhaltigen Inhibitoren ist die Verwendung organischer Makromoleküle, wie etwa Polyethylenglykol (PEG). Diese adsorbieren an der Zinkoberfläche und erhöhen so die Überspannung der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER). Die Zugabe solcher Additive, welche die HER verhindern, kann eingeschränkt werden. Dazu muss allerdings die Zinkelektrode aus hochreinem Zink bestehen.

1.2. Die bifunktionale Sauerstoffelektrode

1.2.1. Allgemein

Im Gegensatz zu den bereits im Handel erhältlichen Zink-Luft Primärelementen (siehe Abbildung 1) benötigt die elektrisch wiederaufladbare Zink-Luft Batterie (Sekundärelement) neben der für den Ladebetrieb modifizierten Zinkelektrode ebenfalls eine angepasste Lufterlektrode.

Hierfür gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten die Lufterlektrode anzupassen. Erstens können zwei separate Lufterlektroden verwendet werden. Dabei wird eine Elektrode für die Entladung (Sauerstoffreduktion) und eine weitere Elektrode für die Ladung (Hydroxidoxidation) eingesetzt. Zweitens gibt es die Möglichkeit eine sogenannte bifunktionale Elektrode, bei der die entsprechenden Lade- und Entladereaktionen am selben Ort stattfinden, zu verwenden. Als dritte Alternative können Mehrschichtelektroden hergestellt werden, wobei separate Schichten für Sauerstoffverbrauch und Sauerstoffentwicklung verwendet werden [4].

Eine wesentliche Aufgabe der Sauerstoffelektrode besteht darin, die gesamte Zelle vor dem Auslaufen des Elektrolyten zu bewahren. Gleichzeitig soll die Gasdurchlässigkeit jedoch erhalten bleiben. Dies geschieht durch das hydrophobe Bindemittel.

1.2.2. Aufbau

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Elektroden bestehen aus zwei Schichten, der Gasdiffusionsschicht (GDL) und der Aktivschicht (AL). Die gasdurchlässige Schicht leitet das Reaktionsgas Sauerstoff bei der Entladung zur Aktivschicht weiter. Beim Laden der Zelle führt die Gasdiffusionsschicht (GDL)³ den in der Aktivschicht (AL) entwickelten Sauerstoff an die Umgebung ab.



Abbildung 6 Sauerstoffelektroden bestehend aus einer Gasdiffusionsschicht (1) und einer Aktivschicht (2)

Damit beim Entladen an der reaktiven Oberfläche der Kathode immer genügend Sauerstoff zur Reduktion vorliegt ist es wichtig, die Diffusionswege für Sauerstoff in der flüssigen Phase⁴ gering zu halten. Gleichzeitig muss jedoch ein Weg zum Abtransport des Produkts (OH^-) über die flüssige Phase erhalten bleiben. Um nun hohe Reaktionsraten bei geringen Überspannungen zu ermöglichen, muss die Benetzung der Aktivschicht optimal eingestellt sein. Das Ziel ist es also eine möglichst große Drei-Phasen-Grenzfläche zu schaffen. Dadurch werden diffusive Hemmungen minimiert und die Ausnutzung des Katalysators maximiert.

³ Im Sinne einer besseren Reproduzierbarkeit des Versuchsplans wurde für alle in dieser Arbeit behandelten Sauerstoffelektroden Gasdiffusionsschichten des Typs Toray Paper, TP-090T verwendet.

⁴ Der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in der flüssigen Phase ist ca. 10^5 mal kleiner als in der Gasphase.

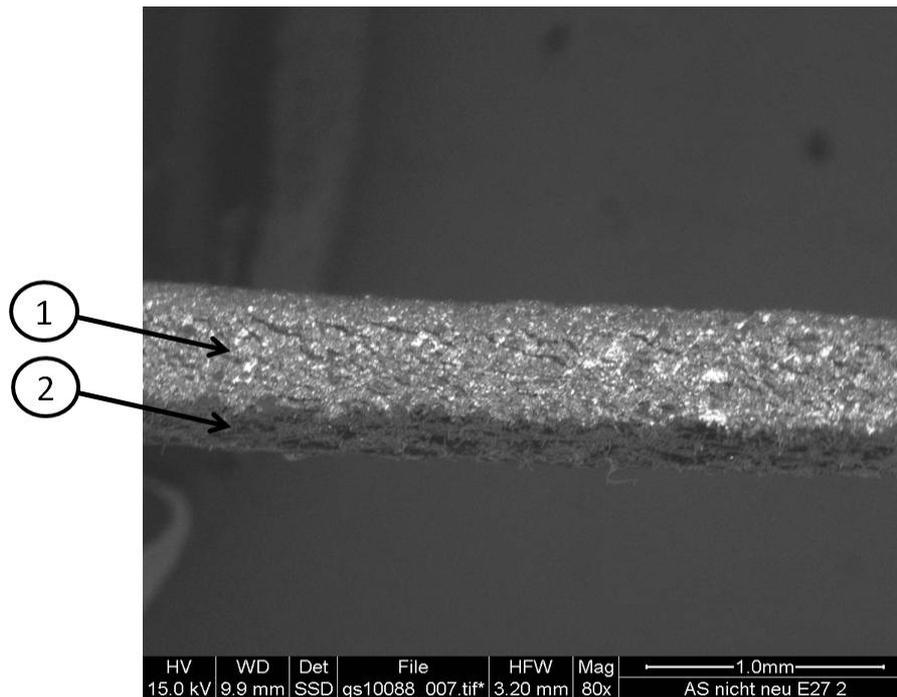
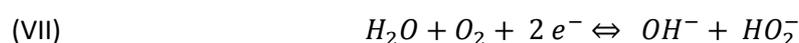
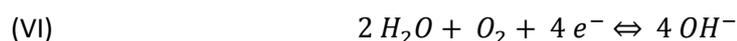


Abbildung 7 Querschnitt der Lufterlektrode bestehend aus (1) Aktivschicht und (2) Gasdiffusionsschicht (TP-090T)
Elektrode: E27;
REM: FEI ESEM Quanta 200 des ZFE-FELMI Graz

1.2.3. Reaktionsmechanismen

Für die Sauerstoffreduktionsreaktion gibt es, unabhängig vom eingesetzten Katalysator, mehrere denkbare Reaktionsmechanismen. Innerhalb der gängigen Literatur [5] werden zwei (bzw. drei) unterschiedliche Mechanismen genannt.

Einerseits der direkte 4-Elektronen-Mechanismus bei dem alle vier notwendigen Elektronen zur Reduktion von elementarem Sauerstoff in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt übertragen werden. Andererseits der sogenannte 2-Elektronen-Mechanismus⁵ bei dem im ersten Schritt Peroxid gebildet wird, welches dann disproportioniert (auch indirekter 4-Elektronen-Mechanismus genannt [6]) oder elektrochemisch umgesetzt (auch (2+2)-Elektronen-Mechanismus genannt) wird. Im Folgenden sind diese Reaktionen für die alkalische Umgebung der Zink-Luft Zelle gegeben.



⁵ Auch beim 2-Elektronen-Mechanismus werden in Summe vier Elektronen für die Reduktion eines O₂ Moleküls benötigt.

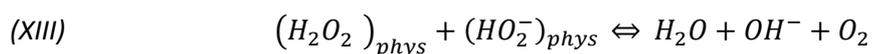
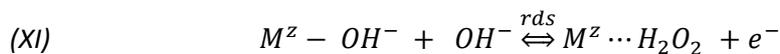
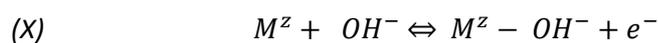


Die hier nicht erwähnten elementaren Zwischenstufen, welche Adsorption und Desorption des Produkts oder Zwischenprodukts an einem katalytisch aktiven Zentrum mit in Betracht ziehen, wurden bisher vor allem mit Platin als Katalysator in saurer Umgebung untersucht.

Bei auf Kohlenstoff basierenden Elektroden im basischen Milieu und der Verwendung von Perovskitkatalysatoren ist der 2-Elektronen-Mechanismus für die Sauerstoffreduktion wahrscheinlich. Die einleitende eigentliche Reduktion findet dabei am Katalysatorträger statt, der Katalysator beschleunigt dabei die anschließende Peroxiddisproportionierung (siehe (VIII)). Lediglich ein geringer Anteil des gebildeten HO_2^- wird am Katalysator elektrochemisch weiterreduziert (siehe (IX)) [4,7–9].

Dies bedeutet zum einen, dass Perovskitkatalysatoren nicht (wie etwa Platin im sauren) den direkten 4-Elektronen-Mechanismus beschleunigen und zum anderen, dass die Wahl des Trägermaterials für die Katalyse von großer Bedeutung ist.

Die zur Ladung des Akkus benötigte Sauerstoffoxidationsreaktion (OER) kann grundsätzlich genau in umgekehrter Reihenfolge wie die Reduktion erfolgen, jedoch ist der dafür notwendige einleitende Komproportionierungsschritt unwahrscheinlich. Die elementaren Zwischenschritte der Sauerstoffoxidation verlaufen deshalb nach einem anderen Schema. Obwohl diese anodische Reaktion bislang weniger untersucht ist, kann ein Reaktionsschema angegeben werden. Vielfach wird von folgenden elementaren Zwischenschritten ausgegangen.



Bei Perovskiten ist dabei die elektrochemische Desorption von OH (siehe Glg. (XI)) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [7].

1.2.4. Zusammensetzung der Aktivschicht

Die verwendete Aktivschicht besteht aus drei Bestandteilen, dem Katalysator, dem Supportmaterial und dem Bindemittel, welches auch als Hydrophobierungsmittel wirkt.

Als Katalysator wird in der vorliegenden Arbeit ausschließlich $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CO}_3$ eingesetzt, welcher mittels der amorphen Citrat-Vorläufer-Methode (engl. amorphous citrate precursor method, kurz ACP) dargestellt wird. Dieser Perovskitkatalysator zeichnet sich durch hohe Stabilität unter kathodischen und anodischen Bedingungen aus und ist seinem Manganit-Derivat an Aktivität überlegen [8,10]. Da bereits gezeigt wurde, dass die katalytische Aktivität dieses bifunktionalen Katalysators von der spezifischen Oberfläche abhängt, wird die ACP-Methode zur Herstellung gewählt. Dieses Verfahren garantiert gegenüber anderen Methoden eine ausreichend große Oberfläche (abhängig von der thermischer Behandlung ca. $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bis $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) für den Einsatz als Katalysator [11].

Als Supportmaterial werden Kohlenstoffnanofasern (HTF150FF/LHT der Fa. C-Polymers) eingesetzt. Zweck des Supportmaterials ist, nicht nur die Katalysatormenge zu senken, sondern auch für ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu sorgen. Kohlenstoffnanofasern weisen eine höhere Korrosionsbeständigkeit als die herkömmlich eingesetzten Kohlenstoffmodifikationen auf.

Als Bindemittel wird Polytetrafluoroethylen (PTFE) eingesetzt. PTFE ist unter basischen Bedingungen stabil und kann aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften gleichzeitig als Hydrophobierungsmittel eingesetzt werden.

2. Untersuchungsmethoden

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Methoden zur Charakterisierung der hergestellten Elektroden eingesetzt. Diese werden hier erläutert.

2.1. Strom-Spannungskennlinie

Die stationäre Strom-Spannungskennlinie stellt den Zusammenhang zwischen der Zellspannung und der Stromdichte innerhalb einer elektrochemischen Zelle dar. Diese Methode wird häufig in der Brennstoffzellenforschung verwendet, da dort die Zellspannung nicht vom Ladezustand der Zelle abhängt⁶. Die Methode erlaubt es, einen schnellen Überblick über die Leistungsfähigkeit der untersuchten Zelle zu erlangen.

Zur Aufnahme der Kennlinie wird in der Regel der Zellstrom stufenweise mittels eines elektronischen Lastwiderstandes erhöht. Bei jeder Zellstromstufe wird nach Einstellung einer konstanten Spannung ein Wert aufgezeichnet und der Zellstrom zur nächsten Zellstromstufe erhöht.

Die so erhaltenen Kurven enthalten üblicherweise drei Bereiche. Im Bereich kleiner Stromdichten ist diese Kurve exponentiell von der notwendigen Überspannung abhängig. Dieser Bereich folgt einer sogenannten Butler-Volmer-Kinetik und wird als aktivierungskontrollierter Bereich bezeichnet. Erhöht man die Zellstromdichte weiter sind die ohmschen Einflüsse des Elektrolyten, die Leitungswiderstände und die Kontaktwiderstände nicht mehr vernachlässigbar. Dort hängt die Zellspannung linear von der Stromdichte ab. Dieser Abschnitt der Kurve wird als ohmscher Bereich bezeichnet werden. Wird die Zellstromdichte noch weiter erhöht, gelangt man in den Bereich, in dem der Strom fast unabhängig von der Zellspannung ist. Dieser Bereich der Kennlinie wird als diffusionslimitierter Bereich bezeichnet. Das Erreichen dieser Limitierung legt die maximale Stromdichte und das Leistungsoptimum fest. Wird die Kennlinie jedoch nicht bis in diesen Bereich aufgezeichnet (z.B. um diese vor vorzeitiger Degradation zu bewahren) kann in der Regel auch kein Leistungsoptimum festgestellt werden.

⁶ Bei Primärelementen werden häufig galvanostatische Entladekennlinien zur Charakterisierung verwendet, da dort auf eine möglichst konstante Zellspannung über den gesamten Verlauf der Entladung abgezielt wird. Bei Brennstoffzellen hängt jedoch die Zellspannung hauptsächlich von der Stromdichte ab und Einflüsse wie den Ladezustand gibt es nicht.

2.1.1. Das Gleichstromersatzschaltbild

Durch Verwendung von Gleichstromersatzschaltbildern kann der Einfluss einzelner Elemente auf die Kennlinie verdeutlicht werden. Dazu werden zunächst stationäre Verhältnisse vorausgesetzt.

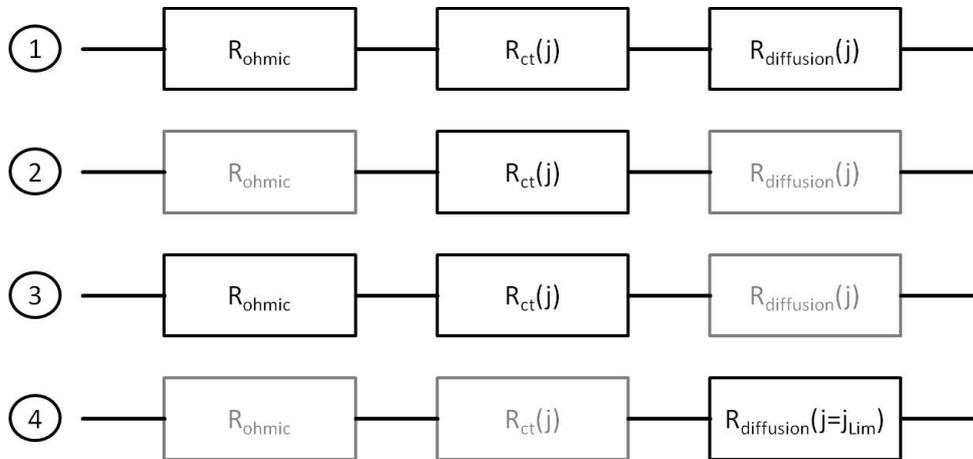


Abbildung 8 Gleichstromersatzschaltungen bei verschiedenen Stromdichtebereichen

- (1) Allgemein bzw. bei hohen Stromdichten**
- (2) bei kleinen Stromdichten**
- (3) bei kleinen bis mittleren Stromdichten**
- (4) bei der Grenzstromdichte**

Abbildung 8/1 zeigt die Ersatzschaltung einer Elektrode, welche in einer drei Elektrodenanordnung unter stationären Verhältnissen gemessen wird. Diese Messanordnung führt dazu, dass die Ersatzschaltelemente der Gegenelektrode entfallen. Kapazitive und induktive Widerstände entfallen als parallel geschaltete Leerläufe und in Serie geschaltete Kurzschlüsse ebenso aus der Gleichstromersatzschaltung.

Die Abbildung 8/2 bis Abbildung 8/4 zeigen das Ersatzschaltbild für verschiedene Stromdichtebereiche. Während bei sehr geringen Stromdichten hauptsächlich der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} (engl. charge transfer resistance) für die Überspannungsverluste ausschlaggebend ist (siehe Abbildung 8/2), ist bei mittleren Stromdichten auch R_{ohmic} (siehe Abbildung 8/3) wesentlich. Bei hohen Stromdichten ist der Diffusionswiderstand $R_{diffusion}$ ausschlaggebend (siehe Abbildung 8/4). Dieser ist für den maximal mögliche Stromdichte j_{lim} verantwortlich. Die Summe der entsprechenden Überspannungsverluste bildet die Gesamtüberspannung.

Bei den verwendeten Elementen handelt es sich nur bei R_{ohmic} , der die Summe aller Kontakt-, Leitungs-, und Elektrolytwiderstände ist, um einen ohmschen Widerstand. D.h. Der differentielle

Widerstand⁷ ist gleich dem absoluten Widerstand und konstant bzw. unabhängig von der Stromdichte.

Der Ladungsdurchtrittswiderstand (R_{ct}), der durch die Butler-Volmer-Gleichung⁸ beschrieben wird, geht mit zunehmender Überspannung (siehe Abbildung 9/1) und folglich auch mit zunehmender Stromdichte gegen null, ebenso der differentielle Ladungsdurchtrittswiderstand (r_{ct}).

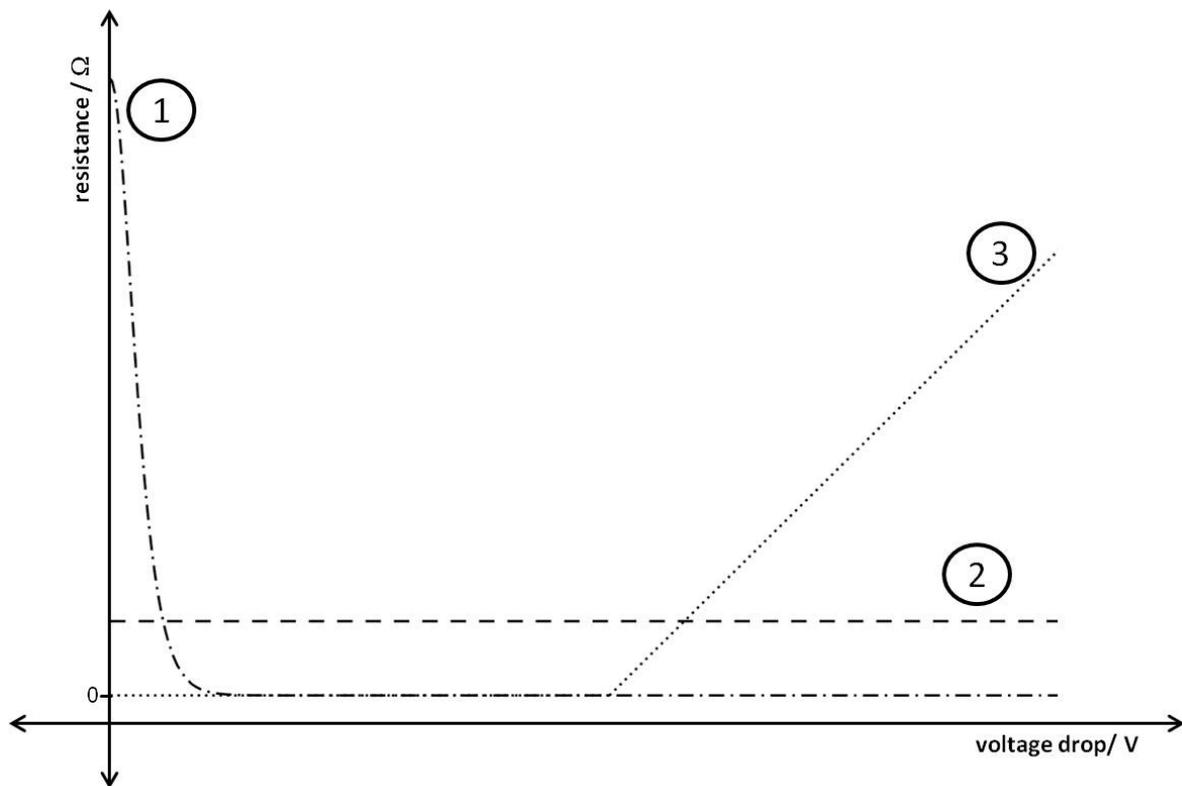


Abbildung 9 Schematische Widerstände als Funktion des Spannungsabfalls eines (1) Durchtrittswiderstandes, eines (2) ohmschen Widerstandes und des (3) Diffusionswiderstandes (ab Grenzstromdichte)

Bei noch größeren Stromdichten bzw. Überspannungen steigt der sich einstellende stationäre Konzentrationsgradient der Edukte an, der der Produkte fällt ab. Dies führt zunächst zu höheren Diffusionsraten der Edukte und Produkte, die auch nötig sind, um den erhöhten Strom zu halten. Solange der Konzentrationsgradient erhöht werden kann, existiert zwar keine Diffusionslimitierung,

⁷ Der Zusammenhang zwischen differentiellen Widerständen (Kleinschreibung) $r = \frac{du}{di}$ und absoluten Widerständen (Großschreibung) $R = \frac{U}{I}$ kann mit U gegen I oder auch mit I gegen U Kennlinien verdeutlicht werden. Formelmäßig kann der Zusammenhang wie folgt beschrieben werden:

$$U \text{ vs. } I: R = \frac{U}{I} = \frac{\int_0^I \frac{du}{di} di}{I} = \frac{\int_0^I r(i) di}{I}$$

$$I \text{ vs. } U: R = \frac{I}{G} = \frac{I}{\int_0^U \frac{di}{du} du} = \frac{I}{\int_0^U \frac{1}{r(u)} du}$$

⁸ Die Butler-Volmer-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Stromdichte (j) von der aufzuwendenden Überspannung(η). Der Durchtrittswiderstand kann daraus mit $R_{ct} = \frac{\eta}{j(\eta)}$ berechnet werden.

die endliche Geschwindigkeit der Diffusion muss aber bei Überspannungen in Betracht gezogen werden. Liegt nun in der Zone vor der Elektrodenoberfläche, aus der der Ladungsdurchtritt erfolgt eine geringere Konzentration an Edukten vor, tritt als zusätzliche Überspannung die Konzentrationsüberspannung in Erscheinung. Diese lässt sich ausgehend von der konzentrationsabhängigen Butler-Volmer-Gleichung unter Vernachlässigung von Rückreaktionen (also nur kathodische oder anodische Reaktionsrichtung, was für hohe Überspannungen gegeben ist) herleiten [12]. Die folgende Gleichung stellt die von der Überspannung (η) abhängige Stromdichte einer kathodischen Reduktion unter Vernachlässigung der anodischen Rückreaktion dar.

$$(Glg. 1.) \quad j^-(\eta) = n F c_{Ox}^s k_0^- e^{\left[-\frac{(1-\alpha)nF\phi_0}{RT} - \frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right]}$$

Dabei steht der Ausdruck c_{Ox}^s für die sich einstellende Konzentration des Edukts der Reduktionsreaktion vor der Elektrodenoberfläche. Weicht diese Konzentration von der Konzentration c_{Ox}^0 ab, kann die Überspannung durch Umschreiben der Butler-Volmer-Gleichung unter Vernachlässigung der Rückreaktion (Glg. 1.) und Bezug auf die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte (j_0) wie folgt dargestellt werden.

$$(Glg. 2.) \quad \eta = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \left[\ln\left(\frac{|j|}{j_0}\right) + \ln\left(\frac{c_{Ox}^0}{c_{Ox}^s}\right) \right]$$

Aus diesem Ausdruck kann die sogenannte Konzentrationsüberspannung (η_{conc}) als additives Glied zur Aktivierungsüberspannung entnommen werden. Alternativ könnte man die Konzentrationsüberspannung als Teil der Aktivierungsüberspannung sehen und R_{ct} zuschreiben. In der Regel wird jedoch die Konzentrationsüberspannung explizit angegeben.

$$(Glg. 3.) \quad \eta_{conc} = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{c_{Ox}^0}{c_{Ox}^s}\right)$$

Sie gibt an, wie sich die Änderung einer Konzentration an der Oberfläche der Elektrode auf die Aktivierungsüberspannung auswirkt. Wobei c_{Ox}^s wiederum im Falle stationärer Verhältnisse vom 1. Fick'schen Gesetz abhängig ist.

Ist hingegen die eigentliche Durchtrittsreaktion kaum gehemmt, tritt im Fall großer Stromdichten eine ähnliche Überspannung, die Diffusionsüberspannung (η_{diff}) in Erscheinung. Man kann diesen Überspannungsanteil berechnen in dem man voraussetzt, dass keine Durchtrittsüberspannung vorliegt und sich, aufgrund unterschiedlicher Konzentrationen im Lösungsinnen (c_i^0) und an der

Elektrodenoberfläche (c_i^s), eine Überspannung entsprechend der Potentialdifferenz zwischen Lösung und Oberfläche einstellt⁹.

$$\text{(Glg. 4.)} \quad \eta_{diff} = \varphi_0(c_i^0) - \varphi_0(c_i^s) = \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_{i=1}^k \nu_i \frac{c_i^s}{c_i^0} \right)$$

Dieser Überspannungsanteil kann mit der Stromdichte bei stationären Verhältnissen ausgehend vom 1. Fick'schen Gesetz verknüpft werden.

$$\text{(Glg. 5.)} \quad j = n F D \frac{c^0 - c^s}{\delta_N} \text{ oder für den Grenzfall } j = \lim_{c^s \rightarrow 0} n F D \frac{c^0 - c^s}{\delta_N}$$

$$\text{(Glg. 6.)} \quad j = j_{lim} = n F D \frac{c^0}{\delta_N}$$

Wird nun die Stromdichte (j) mit der Grenzstromdichte (j_{lim}) in Bezug gesetzt, wird die Diffusionsüberspannung (η_{diff}) für ein Edukt erhalten (Glg. 7.). Durch die Additivität der einzelnen Diffusionsüberspannungen aller an der Reaktion teilhabenden Spezies, kann die gesamte Diffusionsüberspannung angegeben (Glg. 8.) werden.

$$\text{(Glg. 7.)} \quad \frac{j}{j_{lim}} = \frac{c^0 - c^s}{c^0} = \left(1 - \frac{c^s}{c^0} \right) = 1 - \exp \left[\frac{nF}{RT} \eta_{diff} \right]$$

$$\text{(Glg. 8.)} \quad \eta_{diff} = \frac{RT}{nF} \sum \nu_i \ln \left(1 - \frac{j_i}{j_{lim,i}} \right)$$

Sobald allerdings der maximal mögliche Konzentrationsgradient erreicht ist, führt eine weitere Erhöhung der Überspannung nicht mehr zu einer Erhöhung des Stromes. An dieser Stelle wird der differentielle Diffusionswiderstand unendlich groß¹⁰ (Unstetigkeit). Absolut gesehen nimmt der Diffusionswiderstand genau den Wert an, der nötig ist, um den Überspannungsanteil, der oberhalb der Grenzstromdichte anfällt, zu realisieren. Unterhalb der Grenzstromdichte kann der Diffusionswiderstand mit (Glg. 8.) berechnet werden. Ab dem Erreichen einer Grenzstromdichte ist der Diffusionswiderstand proportional der aufgezwungenen Überspannung bzw. dem Spannungsabfall an der Elektrode (siehe Abbildung 9/3).

Die endliche Geschwindigkeit des Massentransports durch Diffusion kann also zwei Ersatzschaltelementen zugeschrieben werden. Für den Fall, dass keine Änderung der Aktivierungsüberspannung bei Erhöhung der Stromdichte auftritt, kann diese dem Diffusionswiderstand (R_{diff}) zugeordnet werden. Für den Fall, dass eine Änderung der Stromdichte eine Änderung der Aktivierungsüberspannung hervorruft, kann die entstehende

⁹ Die Berechnung erfolgt analog zur Berechnung der Gleichgewichtszellspannung einer Konzentrationszelle, wodurch kein Standardpotential in der Berechnung nötig ist.

¹⁰ Da es sich hierbei strenggenommen um eine Unstetigkeit als Folge des Unbestimmtwerdens handelt, kann eigentlich auch kein Differential oder ein „differentieller“ Widerstand gebildet werden.

Konzentrationsüberspannung entweder als Teil der Aktivierungsüberspannung dem Durchtrittswiderstand (R_{ct}) oder dem Diffusionswiderstand zugeordnet werden. Im ersteren Fall sind nur die Konzentrationsunterschiede im Inneren der Lösung und an der Elektrodenoberfläche für die verursachte Überspannung ausschlaggebend. Im letzteren Fall nimmt die Änderung der Konzentration an der Oberfläche der Elektrode Einfluss auf die Kinetik der Reaktion. Die beschreibenden Gleichungen (vgl. (Glg. 3.) und (Glg. 4.)) unterscheiden sich allerdings nur durch das Vorhandensein des Symmetriefaktors (α).

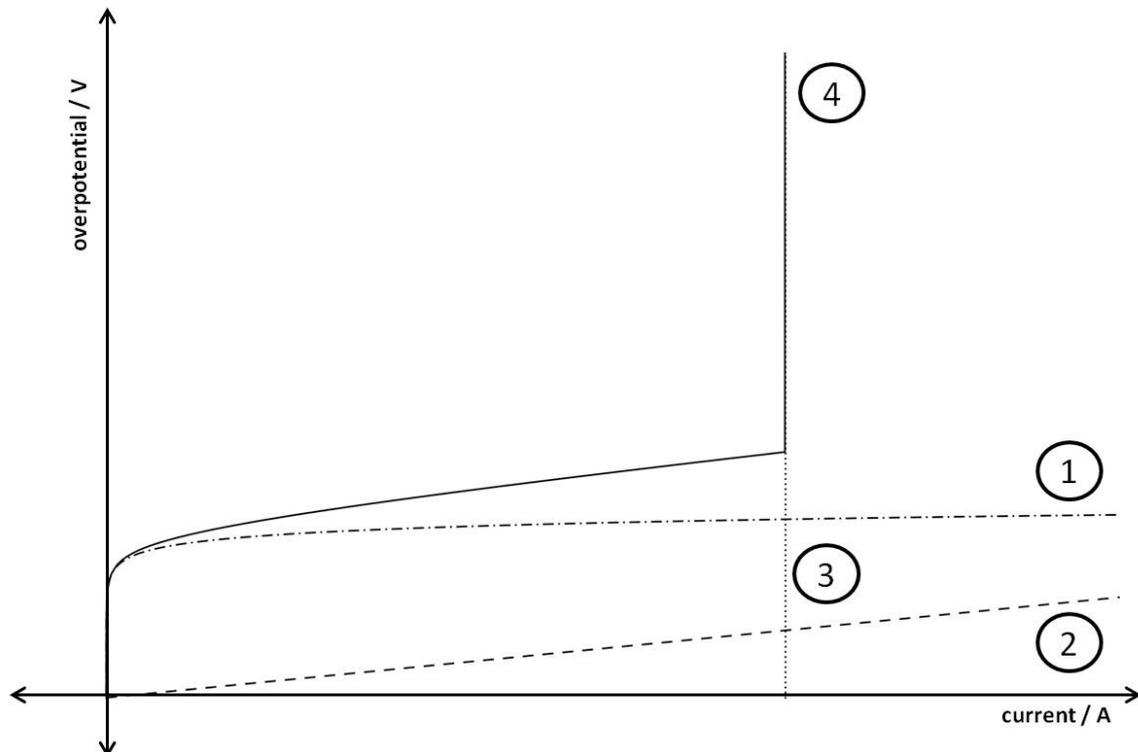


Abbildung 10 (1) Überspannung durch Aktivierung (2) Überspannung durch Elektrolytwiderstand (3) Überspannung bei Diffusionslimitierung (4) Summe der Überspannungen bzw. stationäre Strom-Überpotential Kennlinie einer ideal planaren Elektrode im anodischen Bereich

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für kleine Stromdichten (aktivierungskontrollierter Bereich) der Durchtrittswiderstand groß ist und nahezu die gesamte Überspannung auf diesen Widerstand zurückzuführen ist. Bei mittleren Stromdichten ist der Spannungsabfall über den ohmschen Widerständen nicht mehr zu vernachlässigen. Bei der Grenzstromstärke bewirkt jede weitere Erhöhung des Spannungsabfalles über den Interfacebereich keine Erhöhung des Stromes und es steigt lediglich die Diffusionsüberspannung.

2.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Ein elektrochemisches Impedanzspektrum stellt das Übertragungsverhalten zwischen sinusförmiger Spannung (entspricht Eingangssignal) und sinusförmigem Strom (entspricht Ausgangssignal) abhängig von der Frequenz des Ein- bzw. Ausgangssignals dar. Durch Analyse dieses Übertragungsverhaltens können einerseits Reaktionsmechanismen qualitativ bestätigt werden. So kann etwa das Auftreten eines induktiven Verhaltens für adsorbierte Zwischenprodukte stehen. Andererseits können unter Verwendung eines dem Mechanismus adäquaten Ersatzschaltbildes (siehe Abbildung 39) die teilhabenden Schritte quantifiziert werden. Diese Quantifizierung kann bei einfachen Ersatzschaltbildern grafisch erfolgen, bei komplexeren Ersatzschaltungen muss jedoch ein Parameterfitting durchgeführt werden¹¹.

Der Vorteil dieser Methode ist, dass mit einem relativ simplen Versuchsaufbau Prozesse, welche innerhalb verschiedenen Zeitskalen ablaufen, aufgetrennt werden können¹². Um im Bilde eines Ersatzschaltbildes zu bleiben: es ist möglich zusätzlich zum frequenzunabhängigen Elektrolytwiderstand (R_{ohmic}) und zum frequenzunabhängigen differentiellen Durchtrittswiderstand (r_{ct}), frequenzabhängige Impedanzen, wie zum Beispiel die differentielle Doppelschichtkapazität (C_{dl}) zu bestimmen[13,14].

2.2.1. Die Impedanz

Um den Widerstand eines elektrischen Bauteils oder einer Gruppe von Bauteilen im Fall von Gleichstrom zu beschreiben, reichen sogenannte stationäre Strom-Spannungskennlinien aus. Wenn es sich auch mathematisch bei diesen Kennlinien nicht immer um Funktionen handelt, geben sie dennoch den funktionalen Zusammenhang zwischen Spannung und Strom wieder. Dabei ist zu beachten, dass dieser Zusammenhang zeitunabhängig ist. Ist solch eine Kennlinie durch eine direkt proportionale Funktion zwischen Strom und Spannung darstellbar, so spricht man von ohmschen Widerständen. Der Widerstand kann in diesem Spezialfall durch eine einzige Zahl zeitunabhängig beschrieben werden¹³.

Im Fall von zeitlich nicht konstanten Strömen reicht ein solcher konstanter Wert allein nicht mehr aus, um die resultierende Spannung bei einem bestimmten aufgezwungenen Strom zu beschreiben. Im Allgemeinen muss zur Beschreibung des Übertragungsverhaltens zwischen Strom und Spannung die entsprechende Differentialgleichung oder ein System von Differentialgleichungen aufgestellt und

¹¹ Für dieses Parameterfitting gibt es bereits kommerzielle Software, welche meist den Messgeräten beiliegt.

¹² Sofern sich die charakteristischen Zeiten τ_i bzw. Frequenzen τ_i^{-1} genügend (mindestens 2 Dekaden) unterscheiden.

¹³ Auch ideale Kapazitäten und ideale Induktivitäten können jeweils durch einen einzigen Parameter beschrieben werden. Diese haben aber bei der Diskussion von Gleichstrom und Gleichspannung keine Bedeutung.

für die jeweiligen Störfunktionen gelöst werden. In der Regel tritt jedoch in den Lösungsfunktionen die Zeit als zusätzliche Variable auf. Dies wäre an sich nicht störend, jedoch kann kein zeitlich konstantes Übertragungsverhältnis, welches analog zu ohmschen Widerstand R wäre, bestimmt werden.

Allerdings stellt sich für den Sonderfall von sinusförmiger Erregung (aufgezwungener Strom oder angelegte Spannung) beim Lösen solcher Systeme (auch im Experiment) heraus, dass sich nach einer kurzen „Einschwingphase“ eine ebenfalls periodische sinusförmige¹⁴ Antwort (resultierender Spannung oder resultierender Strom) einstellt. Dies gilt auch, wenn die Erregung um einen gewissen Arbeitspunkt stattfindet. Das Antwortsignal schwingt in diesem Fall mit einer charakteristischen Amplitude mit einer charakteristischen Phasenverschiebung um einen konstanten Wert¹⁵.

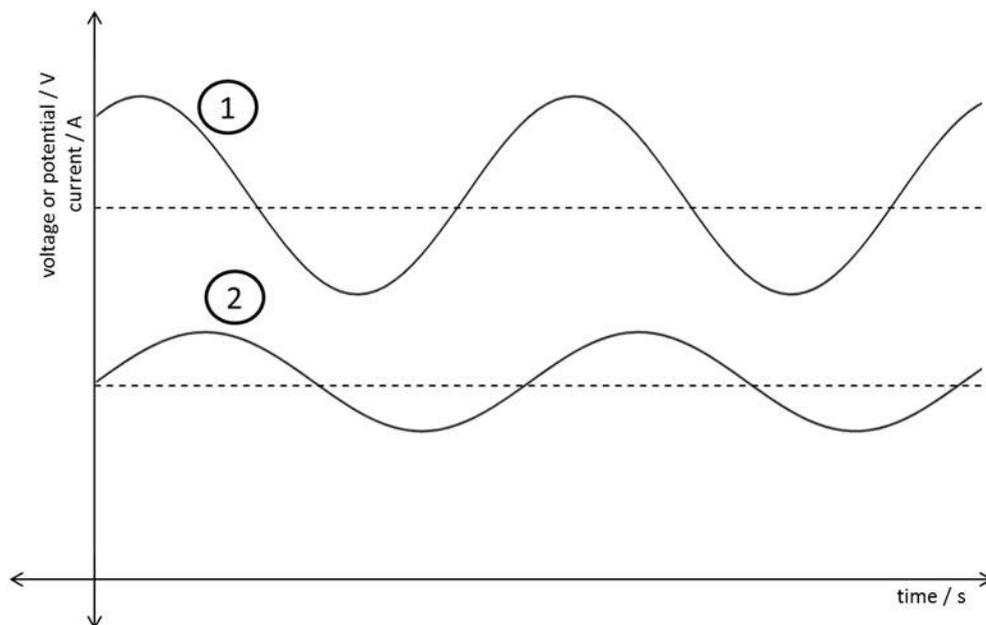


Abbildung 11 Übertragungsverhalten zwischen Mischstrom (1) und Mischspannung (2) (jeweils bestehend aus sinusförmiger und konstanter Komponente)

Dieses Übertragungsverhalten kann bei sinusförmigen Wechselspannungen sehr komfortabel mit einer einzigen komplexen Zahl, der Impedanz („Wechselstromwiderstand“) oder auch der Admittanz („Wechselstromleitfähigkeit“) beschrieben werden. Dazu werden das Erregungssignal und das Antwortsignal als komplexe Funktionen dargestellt.

¹⁴ Die Antwort des Systems ist solange verzerrungsfrei, solange die Amplitude der Anregung nicht den sogenannten linearen Bereich verlässt.

¹⁵ Beispiel: Hat das Eingangssignal bzw. die Erregung eine sinusförmige Schwingung mit einem Gleichstromanteil von $+100\text{ mA}$ und einen Wechselstromanteil mit der Amplitude von $\pm 5\text{ mA}$, so könnte die Antwort ebenfalls eine sinusförmige Schwingung derselben Frequenz mit einem Gleichspannungsanteil von $0,6\text{ V}$ und einem Wechselspannungsanteil mit einer Amplitude von $\pm 6\text{ mV}$ sein.

$$(Glg. 9.) \quad \underline{u(t)} = \hat{u}[\cos(\omega t + \varphi_u) + j \sin(\omega t + \varphi_u)] = \hat{u} e^{j(\omega t + \varphi_u)}$$

$$(Glg. 10.) \quad \underline{i(t)} = \hat{i}[\cos(\omega t + \varphi_i) + j \sin(\omega t + \varphi_i)] = \hat{i} e^{j(\omega t + \varphi_i)}$$

Hierbei stellt der Realteil den jeweiligen Augenblickswert (Wirkanteil) dar, während der imaginäre Teil als mathematisches Hilfsmittel (Blindanteil) angesehen werden kann¹⁶. Wird nun die komplexe Spannung durch den komplexen Strom geteilt, erhält man eine komplexe Zahl, die Impedanz.

$$(Glg. 11.) \quad \underline{Z} = \frac{\hat{u} e^{j(\omega t + \varphi_u)}}{\hat{i} e^{j(\omega t + \varphi_i)}} = \frac{\hat{u}}{\hat{i}} e^{j(\varphi_u - \varphi_i)} = |Z| e^{j\varphi}$$

Mit diesen zeitunabhängigen Impedanzen (beachte Großschreibung) kann nun in gleicher Weise, wie im Gleichstromfall mittels der Kirchhoff'schen Regeln gerechnet werden. So können erst Impedanzen einzelner Schaltungselemente und aus diesen die Gesamtimpedanz bei einer bestimmten Frequenz berechnet werden.

Anschließend können die fehlenden Größen (bei vorgegebenen sinusförmigen Strom die Spannung und vice versa) abhängig von der Zeit (t) mittels der zuvor berechneten Gesamtimpedanz berechnet werden.

Ist allerdings weder die (Differential-)Gleichung, die den Zusammenhang zwischen Strom und Spannung liefert, noch die Schaltung selbst bekannt oder kann die (Differential-)Gleichung nicht gelöst werden, kann die Impedanz bei einer bestimmten Frequenz bzw. Winkelgeschwindigkeit experimentell bestimmt werden. Diese Impedanz ist dann aber nur für diese eine Frequenz gültig, da sie nur in seltenen Fällen auch von der Frequenz unabhängig ist.

2.2.2. Impedanzen von Kapazitäten, Induktivitäten und ohmschen Widerständen

Kennt man nun den formellen Zusammenhang zwischen zeitabhängigem Strom und Spannung in Form von Gleichungen, kann damit das Übertragungsverhalten bei sinusförmiger Anregung, also die Impedanz, als Funktion der Winkelgeschwindigkeit für viele elektrische Bauteile oder Ersatzschaltungselemente berechnet und tabelliert werden. Dies soll hier zunächst für einen idealen Kondensator gezeigt werden.

Der Strom durch einen Kondensator ist bekanntlich proportional zur angelegten Spannungsänderung.

$$(Glg. 12.) \quad \underline{i} = C \frac{d\underline{u}}{dt}$$

¹⁶ Die Bedeutung des imaginären Anteils spielt jedoch eine Rolle wenn man z.B. die Energiespeicherung im elektrischen Feld eines Kondensators oder im magnetischen Feld einer induktiven Last betrachtet.

Setzt man nun für die komplexe Spannung $\underline{u} = \hat{u} e^{j\omega t}$ ein, erhält man für den resultierenden komplexen Strom $\underline{i} = C \hat{u} e^{j\omega t} j\omega$. Damit ergibt sich für die resultierende Impedanz¹⁷

$$(Glg. 13.) \quad \underline{Z} = \frac{\underline{u}}{\underline{i}} = \frac{\hat{u} e^{j\omega t}}{C \hat{u} e^{j\omega t} j\omega} = \frac{1}{j\omega C} = \frac{-j}{\omega C} = \frac{e^{-j\frac{\pi}{2}}}{\omega C}$$

Für die weiteren Elemente ergibt sich auf ähnliche Art und Weise

Tabelle 1 Impedanzen der gängigsten elektrischen Bauteile

Bauteil	\underline{Z}	Symbol
Widerstand	R	
Spule	$j\omega L$	
Kondensator	$\frac{1}{j\omega C}$	

2.2.3. Der Schritt zur Spektroskopie

Wenn aber nicht die Impedanz an sich von Interesse ist, sondern die der Impedanz zugrundeliegende bekannte oder unbekannte elektrische Schaltung (oder Ersatzschaltung), können zunächst die Impedanzen bei verschiedenen Frequenzen gemessen werden. Anschließend können die Parameter einer plausiblen Ersatzschaltung solange variiert werden, bis das gemessene Spektrum mit dem Spektrum der angenommen Ersatzschaltung möglichst genau übereinstimmt¹⁸.

Die so gefitteten Parameter können nun die einzelnen Bauteile der Schaltung oder Ersatzschaltung beschreiben.

2.2.4. Der Schritt zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie

Elektrodenprozesse können ebenfalls mit Ersatzschaltungen modelliert und beschrieben werden. Die dabei verwendeten Elemente können idealen elektrischen Bauteilen wie Kondensatoren, Spulen usw.

¹⁷ Berechnet man mit der so erhaltenen Impedanz eines Kondensators der resultierenden komplexen Strom bei vorgegebener komplexer Spannung erhält man den Ausdruck:

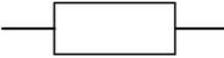
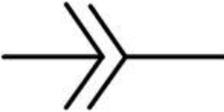
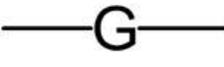
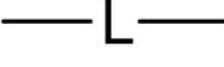
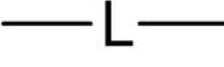
$$\underline{i} = \frac{\underline{u}}{\underline{Z}} = \frac{\hat{u} e^{j\omega t}}{\frac{e^{-j\frac{\pi}{2}}}{\omega C}} = \hat{u} \omega C e^{j(\omega t + \frac{\pi}{2})} = \hat{i} e^{j(\omega t + \frac{\pi}{2})} = \hat{i} \left[\cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) + j \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \right].$$

Man erkennt nun die bekannte Tatsache, dass der Augenblickswert des Stromes (= Realteil von \underline{i}) am Kondensator der Spannung um einen Phasenwinkel von $\frac{\pi}{2}$ vorseilt.

¹⁸ Eine etwas veraltete Alternative zu diesem Parameterfitting könnte mittels Abgleich an einer Brückenschaltung erfolgen.

(siehe Tabelle 1) entsprechen. Vielfach werden aber spezialisierte elektrische Ersatzschaltungselemente, welche elektrochemische oder physikalische Abläufe besser beschreiben verwendet. Die wichtigsten Elemente sollen in folgender Tabelle aufgelistet werden.

Tabelle 2 Spezielle Elemente elektrochemischer Ersatzschaltungen

Element	Z	Symbol	Beschreibung
Faraday Impedanz	R		Hinderung des Elektronendurchtritts
Konstantphasenelement (CPE)	$\frac{1}{T(j\omega)^P}$		Verteilung von Kapazitäten
Warburg 1	$R \frac{\tanh[(jT\omega)^P]}{(jT\omega)^P}$		Transport durch Pore mit Durchtrittsreaktion am Porenende
Warburg 2	$R \frac{\coth[(jT\omega)^P]}{(jT\omega)^P}$		Transport durch Pore Kein Durchtritt am Porenende
Gerischer	$\frac{1}{Y_0\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{\omega^2 + K_a^2 + K_a}{\omega^2 + K_a^2}} - j \sqrt{\frac{\omega^2 + K_a^2 - K_a}{\omega^2 + K_a^2}} \right)$		vorgelagerte chemische Reaktion oder poröse Elektrode
De Levie finit	$\left(\frac{R}{\Lambda^2}\right) \coth\left(\Lambda^{\frac{1}{2}}\right)$ mit $\Lambda = \frac{1}{\frac{1}{A} + B(j\omega)\phi}$		wie Warburg 2 aber mit Durchtrittsreaktion an Porenwand
De Levie semiinfiniit	$\left(\frac{R}{\Lambda^2}\right) \coth\left(\Lambda^{\frac{1}{2}}\right)$ mit $\Lambda = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{A} + B(j\omega)\phi}}$		Wechselsignal erreicht nicht Porenende

Obwohl in obiger Tabelle zwar explizit ein Konstantphasenelement (CPE) aufgelistet ist, welches einen nicht idealen Kondensator beschreibt, ist zu beachten, dass es sich bei den einfachen passiven Elementen laut Tabelle 1 ebenfalls um Konstantphasenelemente handelt.

2.2.5. Modellierung von Ersatzschaltbildern (ESB)

Die Modellierung von Ersatzschaltbildern erfolgt nach folgenden Regeln.

- Sowohl jeder an den Elektrodenreaktionen teilhabende Prozess, als auch jedes Messungsartefakt, wird durch ein Impedanzelement, welches durch zumindest einen oder mehrere Parameter charakterisiert wird dargestellt.
- Kinetisch ungehemmte Prozesse können vernachlässigt werden. Dies kann unter anderem vom Arbeitspunkt abhängen (Diffusion spielt nur bei genügend großen Gleichströmen eine Rolle)
- Nacheinander ablaufende Prozesse werden durch eine Serienschaltung dargestellt
- Parallel ablaufende Prozesse werden durch eine Parallelschaltung der entsprechenden Elemente dargestellt.

Sind die ablaufenden Prozesse einer bestimmten elektrochemischen Reaktion genau bekannt, kann somit das adäquate ESB erstellt werden und die entsprechenden charakteristischen Parameter grafisch oder numerisch bestimmt werden.

Sind die zugrundeliegenden Prozesse allerdings nicht genau bekannt, müssen mehrere mögliche ESBs in Betracht gezogen werden. Dabei ist zu beachten, dass die Impedanz als Funktion der Frequenz oder Winkelgeschwindigkeit durch verschiedene Funktionen oder verschiedene Schaltungen dargestellt werden kann. Dies führt dazu, dass ein Impedanzspektrum mit mehreren Ersatzschaltungen problemlos gefittet werden kann, obwohl das verwendete ESB durch keinen physikalisch passenden Hintergrund aufgebaut wird¹⁹.

Als Ausgangspunkt für die Modellierung von ESBs eines Elektrodeninterfaces wird häufig von folgender Schaltung gestartet.

¹⁹ Man kann z.B. jedes Impedanzspektrum einfach durch eine Serienschaltung von vielen $R|C$ -Gliedern darstellen. Was ein Datenfitting ermöglicht, aber keine sinnvolle Deutung der Parameter zulässt.

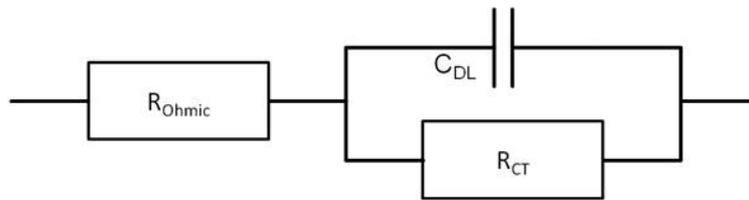


Abbildung 12 Einfache Ersatzschaltung (R-R|C) einer Halbzellenmessung

Hierbei stellt R_{Ohmic} die Summe aller Kontakt-, Leitungs- und Elektrolytwiderstände dar. Darauf folgt die Parallelschaltung des Ladungsdurchtrittswiderstandes (R_{CT}) und des Kondensators (C_{DL}). Diese Verschaltung wird verständlich, wenn bedacht wird, dass sich die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtrittes (also die Stromdichte) erst ändert, wenn sich eine ausreichende Änderung des Spannungsabfalls über der Doppelschicht einstellt.

Der Ladungsdurchtrittswiderstand wird hierbei durch ein lineares Bauteil symbolisiert, diese Näherung gilt allerdings nur, wenn die Amplitude des Erregungssignals klein genug gehalten wird. Würde hingegen die Amplitude zu groß gewählt, würde sich das nicht lineare Verhalten des Durchtrittswiderstandes (siehe Abbildung 9/1) über die harmonischen Verzerrungen zeigen.

Da es sich dabei um einen differentiellen Widerstand handelt, hängt dessen Wert ebenfalls vom gewählten Arbeitspunkt (Vorspannung oder Gleichstromanteil) ab. D.h. er wird bei größeren Stromdichten kleiner.

Für reale Ersatzschaltungen sind noch weitere Bauteile zu ergänzen. Teilweise müssen ideale Bauteile sogar ersetzt werden (siehe 4.2.5).

2.2.6. Darstellung von Impedanzspektren

Zur grafischen Darstellung gibt es grundsätzlich zwei Varianten, einerseits das sogenannte Bode-Diagramm, andererseits die Ortskurve (vielfach auch als Nyquist-Diagramm²⁰ bezeichnet). Während beim Bode Diagramm der Betrag der Impedanz gegen den dekadischen Logarithmus der Frequenz aufgetragen wird, werden bei der Ortskurve die Impedanzen in der komplexen Zahlenebene dargestellt.

²⁰ Der Begriff Nyquist-Diagramm stammt eigentlich aus dem Bereich der Regelungstechnik und wird dort zur Darstellung und Analyse von Übertragungsverhalten verwendet. Im Unterschied zu den hier behandelten Impedanzspektren, welche das Übertragungsverhalten an Zweipolen darstellen, werden im Nyquist-Diagramm streng genommen nur Vierpole behandelt.

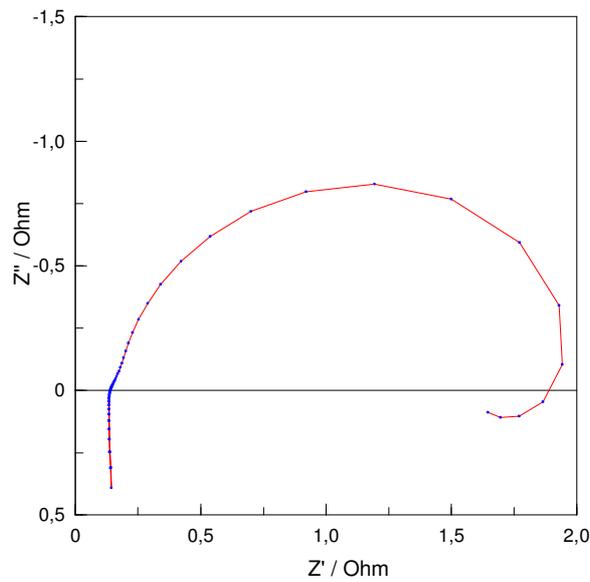


Abbildung 13 Ortskurve eines Impedanzspektrums

Bei beiden Darstellungsvarianten ist jedoch ein gewisser Informationsverlust zu beachten. Bei der Ortskurve geht die Information über die Frequenzabhängigkeit verloren. Aus diesem Grund werden vielfach explizit die charakteristischen Frequenzen²¹ im Spektrum markiert. Im Bode-Diagramm geht hingegen die Information über die Phasenverschiebung verloren. Deshalb wird das Bode-Diagramm meist nur in Verbindung mit dem entsprechenden Phasengang abgebildet.

²¹ Diejenige Frequenz, bei der der Realteil der Impedanz dem Imaginärteil der Impedanz betragsgleich ist.

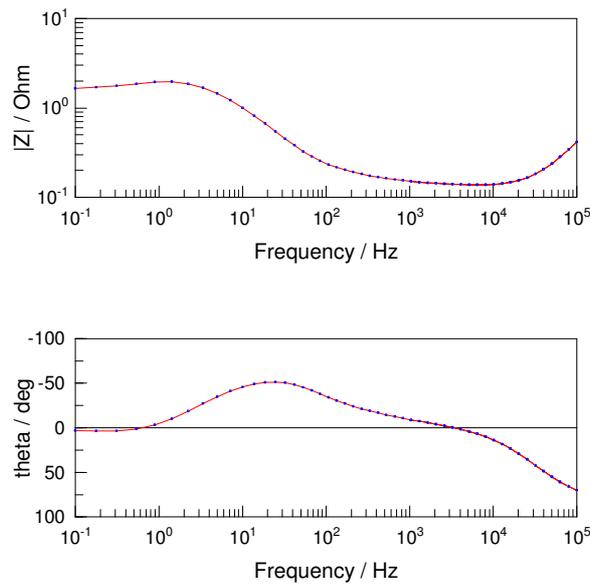


Abbildung 14 Bode-Diagramm eines Impedanzspektrums (oben) ergänzt durch den entsprechenden Phasengang (unten)

3. Experimenteller Teil

Es wurden Elektroden laut einem Box Behnken Plan hergestellt (siehe 7.1) und in einer Halbzelle in Hinblick auf Leistungsverluste und Lebensdauer charakterisiert. Dieser statistische Plan wird hier kurz umrissen.

Der Plan umfasst die Herstellung und Charakterisierung von insgesamt 42 Elektroden. Diese unterscheiden sich im Herstellungsverfahren, im Katalysatorgehalt, im Polytetrafluoroethylengehalt (PTFE) und in der Gesamtbeladung. Zu jedem dieser Variablen existieren drei Faktorstufen (-1, 0, 1). Jede Faktorstufe einer Variablen entspricht einem bestimmten Gehalt oder einem bestimmten Herstellungsverfahren. Somit ergeben sich theoretisch $3^4 = 81$ Permutationen. Ziel dieses Versuchsplanes ist jedoch nicht die Elektrode mit der besten Strom-Potential Kennlinie zu finden, sondern den Einfluss der einzelnen Faktoren auf diese zu bestimmen und zu quantifizieren. Deshalb kann die Anzahl der zu charakterisierenden Elektroden auf 42 reduziert werden.

Nach der Auswertung dieses Plans können quantitative Aussagen über die Auswirkung der Änderung einer Variablen um eine Faktorstufe auf ein bestimmtes Bewertungskriterium getroffen werden²².

²² Beispiel: Wie wirkt sich die Erhöhung des Katalysatorgehalts um eine Stufe bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} auf das Elektrodenpotential aus?

3.1. Der Versuchsaufbau

Die hergestellten Elektroden werden zur elektrochemischen Charakterisierung in einer auf 30 °C thermostatisierten Glaszelle in einer Drei-Elektroden-Anordnung vermessen.

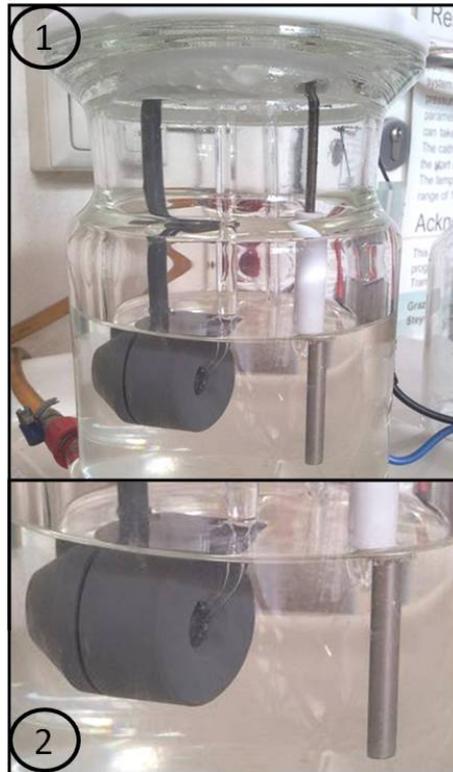


Abbildung 15 Assemblierte Testzelle (1) und Zoom auf Halbzellenanordnung (2)

Dazu wird die Elektrode halbiert und ein Stück der Elektrode wird für den Einbau in die Elektrodenhalterung zurechtgeschnitten (siehe Abbildung 16/1) und in der Elektrodenhalterung montiert (siehe Abbildung 16/2), wobei das Schraubgewinde mit einer Lage Teflonband abgedichtet wird. Danach werden die Elektrodenhalterung und die Lugginkapillare mittels des zur Messzelle passenden Adapters korrekt zueinander positioniert²³. Dieses Arrangement wird wiederum in einer mit 6 molarer Kalilauge gefüllten Messzelle platziert. Nach dem Anschließen des Betriebsgases und der elektrischen Kontakte an dem entsprechenden Messgerät und dem Füllen der Elektrolytbrücke kann mit der elektrochemischen Charakterisierung begonnen werden (siehe 3.2 und 3.3).

²³ Korrekt positioniert bedeutet, dass der Abstand zwischen Lugginkapillare und Elektrodenoberfläche ca. 2 mm beträgt, sodass es zu keiner Abschirmung kommt, aber dennoch der iR-Drop nicht zu groß wird.

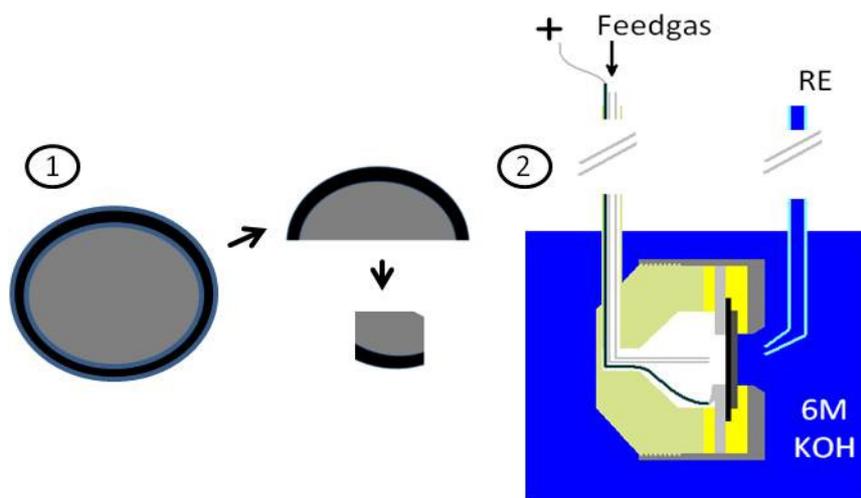


Abbildung 16 Zurechtschneiden der Elektroden (1) und schematischer Querschnitt der montierten Elektrodenhalterung (2)

3.2. Leistungsfähigkeit der untersuchten Elektroden

Zur Feststellung der Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellen werden in der Regel sogenannte stationäre Strom-Spannungs Charakteristiken oder Kennlinien (siehe 2.1) aufgezeichnet. Im Falle von den hier behandelten Halbzellenexperimenten wird jedoch von Stromdichte-Potential Kennlinien gesprochen²⁴. Damit ergibt sich einerseits der Vorteil die kinetischen Verluste einfach einer Anode oder Kathode zuordnen zu können, andererseits ergibt sich die Einschränkung, dass keine Leistungsdichte-Stromdichte Charakteristiken²⁵, wie bei Vollzellen üblich, dargestellt werden können.

Die Charakterisierung läuft nach folgendem Schema unter Sauerstoff und unter synthetischer Luft als Betriebsgas ab. An der Testelektrode werden im ersten Schritt zehn Stromdichte-Potential Kennlinien (Abbildung 17/1) im Bereich zwischen -200 mA cm^{-2} und $+200 \text{ mA cm}^{-2}$ mit einem dafür angelegten Messprotokoll (siehe Tabelle 8), welches im Bereich kleiner Stromdichten viele und im Bereich großer Stromdichten wenige Messpunkte aufnimmt, aufgezeichnet. Danach werden elektrochemische Impedanzspektren (EIS) im sogenannten pseudogalvanostatischen²⁶ Modus an neun Arbeitspunkten

²⁴ Bei der Aufzeichnung von Strom-Spannungskennlinien von Brennstoffzellen wird in der Regel auf den Einsatz einer Referenzelektrode verzichtet. In den hier durchgeführten Halbzellenversuchen wird allerdings eine Referenzelektrode mit bekanntem, fixem Potential eingesetzt. Bei den zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode gemessenen stromdichteabhängigen Spannungen handelt es sich also um Potentiale bezogen auf das Potential der eingesetzten Referenzelektrode. Es handelt sich dabei nicht um die Zellstromdichteabhängige Zellspannung.

²⁵ Es können jedoch Verlustleistungs-Stromdichte Diagramme erstellt werden.

²⁶ Die Firma Zahner veranschaulicht mit dem Ausdruck „pseudogalvanostatisch“, dass es sich grundsätzlich um einen potentiostatischen Modus zur Impedanzmessung handelt. Gegenüber einem herkömmlichen potentiostatischen Modus, bei dem eine Wechselspannung einer gewissen Gleichspannung aufaddiert wird, wird hierbei jedoch der Gleichspannungsanteil einer Mischspannung softwaremäßig nachgeregelt, sobald der resultierende Gleichstromanteil gewisse Grenzen verlässt. Es wird also innerhalb der Messgerätesoftware zwar ein Strom als Arbeitspunkt und eine Wechselspannungsamplitude als Eingangssignal eingestellt, jedoch ist

(siehe Tabelle 3) im Bereich zwischen 100 mHz und 100 kHz aufgezeichnet. Nach Umstellung der Gasversorgung werden ebenfalls neun EIS Messungen unter synthetischer Luft als Betriebsgas aufgezeichnet.

Tabelle 3 Frequenzbereich, Arbeitspunkte und Amplitude der aufgezeichneten EIS, welche jeweils unter Sauerstoff und synthetischer Luft als Betriebsgas aufgezeichnet werden.

Messbereich	100 mHz bis 100 kHz
Arbeitspunkte / mA cm ⁻²	0
	-10
	-20
	-50
	-100
	10
	20
	50
	100
Amplitude / mV	10

Im letzten Schritt werden erneut Stromdichte-Potential Kennlinien unter synthetischer Luft aufgezeichnet.

dabei zu bedenken, dass in Wahrheit nur die für den gewünschten Gleichstrom nötige Spannung als Arbeitspunkt automatisch gewählt und nachgeregelt wird.

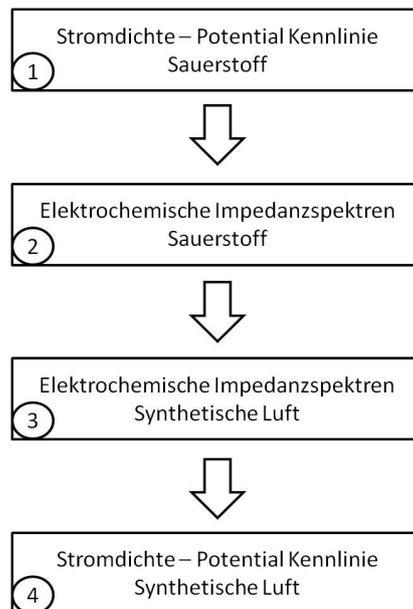


Abbildung 17 Flussschema zur Performance Charakterisierung

Auf diese Art werden 10 Stromdichte-Potential Kennlinien unter Sauerstoff und weitere 10 Stromdichte-Potential Kennlinien unter synthetischer Luft aufgezeichnet. Vor allem innerhalb der ersteren Messungen ist ein gewisses Einlaufverhalten, welches aber nach wenigen Zyklen bereits verschwindet, zu erkennen. Deshalb werden für die weiteren Auswertungen jeweils nur die 10. Kennlinien verwendet.

Die resultierenden Stromdichte-Potential Kennlinien werden mittels Daten aus den EIS Messungen um den iR -Drop²⁷ korrigiert. Hierfür wird der rein reale Widerstand (ca. $0,3 \Omega$ bis $0,7 \Omega$) beim hochfrequenten Schnittpunkt des Impedanzspektrums mit der Realteilachse (HFR) notiert (siehe Tabelle 17). Da sich diese Werte bei verschiedenen Arbeitspunkten geringfügig unterscheiden können, werden hierfür die Spektren der kathodischen Messungen mit einem Gleichstromanteil von -50 mA cm^{-2} mit synthetischer Luft als Betriebsgas verwendet.

Um die so erhaltenen korrigierten Kennlinien miteinander zu vergleichen, werden die Potential-Werte bei bestimmten Stromdichtebeträgen (jeweils ein anodischer und kathodischer Potentialwert) abgelesen und notiert. Nun wird vom jeweiligen anodischen Potential das entsprechende

²⁷ Mit dem Ausdruck iR -Drop wird im Falle einer 3-Elektroden Anordnung der Spannungsabfall im stromdurchflossenen Bereich zwischen der Elektrodenoberfläche und der Spitze der Luggin Kapillare bezeichnet. Hier werden jedoch zusätzlich auch alle Spannungsabfälle durch Kontaktwiderstände und Leitungswiderstände mit berücksichtigt und abgezogen.

kathodische Potential (d.h. bei der betragsgleichen kathodischen Stromstärke) abgezogen. Die so erhaltenen Potentialdifferenzen dienen nun als Bewertungskriterium²⁸.

Auf diese Art und Weise werden für alle untersuchten Elektroden Bewertungskriterien für die Stromdichten $\pm 1 \text{ mA cm}^{-2}$, $\pm 5 \text{ mA cm}^{-2}$, $\pm 10 \text{ mA cm}^{-2}$, $\pm 20 \text{ mA cm}^{-2}$ unter der Verwendung von synthetischer Luft als Betriebsgas erstellt. Mit diesen Werten können nun die Elektroden, welche laut Box-Behnken Plan erstellt werden, verglichen werden.

3.3. Lebensdaueruntersuchungen

Zur Feststellung der Lebensdauer einer Auswahl der hergestellten Elektroden werden verschiedene Messskripte am BaSyTec CTS (Cell Test System) implementiert. Dabei werden die Elektroden abwechselnd anodisch und kathodisch belastet. Obwohl es sich bei diesen Untersuchungen nicht um „Zyklisierungen“ im eigentlichen Sinn handelt²⁹ wird im Folgenden dennoch von Zyklen gesprochen. Dabei ist allerdings stets zu beachten, dass es sich um keine Vollzellen handelt.

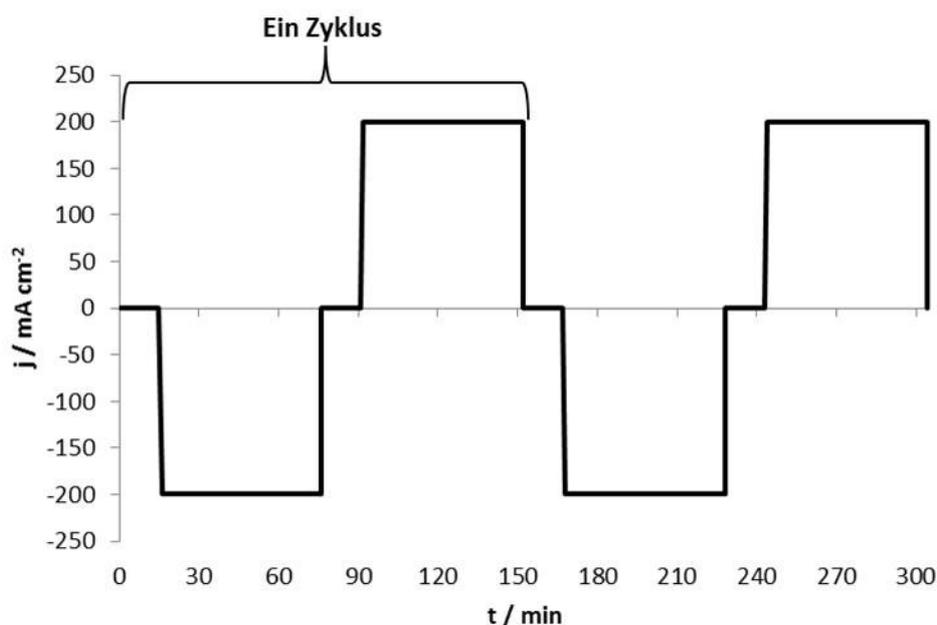


Abbildung 18 Schematische Darstellung zweier Zyklen, wie sie im Messskript definiert werden. Hier sind zwei Zyklen bei jeweils -200 mA cm^{-2} und $+200 \text{ mA cm}^{-2}$ dargestellt. Das entsprechende Elektrodenpotential wird vom Messgerät aufgezeichnet.

²⁸ Durch diese Differenzbildung werden Messfehler durch eventuelle Temperaturdrifts der nicht thermostatisierten Referenzelektrode aufgehoben.

²⁹ Üblicherweise werden Vollzellen, welche über eine bestimmte Kapazität (Ah) verfügen abwechselnd geladen und entladen, was als „Zyklisieren“ bezeichnet wird. In dieser Arbeit werden allerdings ausschließlich Halbzellen-Experimente an Luft Elektroden, welche keine definierte Kapazität aufweisen durchgeführt. Die „Kapazität“ kann also willkürlich durch Dauer und Stromdichte der Belastungsphasen festgelegt werden.

Bei den Lebensdaueruntersuchungen wird stets synthetische Luft als Betriebsgas verwendet. Der Fluss wird mittels eines Nadelventils und eines Agilent Flowmeters vor dem Start auf ca. 60 mL min^{-1} eingestellt, um die ausreichende Versorgung der Elektrode im kathodischen³⁰ Betrieb (Entladebetrieb) bzw. um konstante Konzentrationen an der dem Gas zugewandten Seite im anodischen Betrieb (Ladebetrieb) sicherzustellen.

3.3.1. Vorversuche

Zur Abschätzung der Lebensdauer wird zunächst in einem Vorversuch geklärt, unter welchen Bedingungen die hergestellten Elektroden Degradation in einer annehmbaren Zeit aufzeigen. Dazu wird eine Elektrode alternierend anodisch und kathodisch belastet. Dabei wird der unter 3.1 beschriebene Versuchsaufbau (ohne Thermostatisierung) verwendet. Mittels BaSyTec CTS wird ein Messskript erstellt, welches in folgender Abbildung schematisch dargestellt ist.

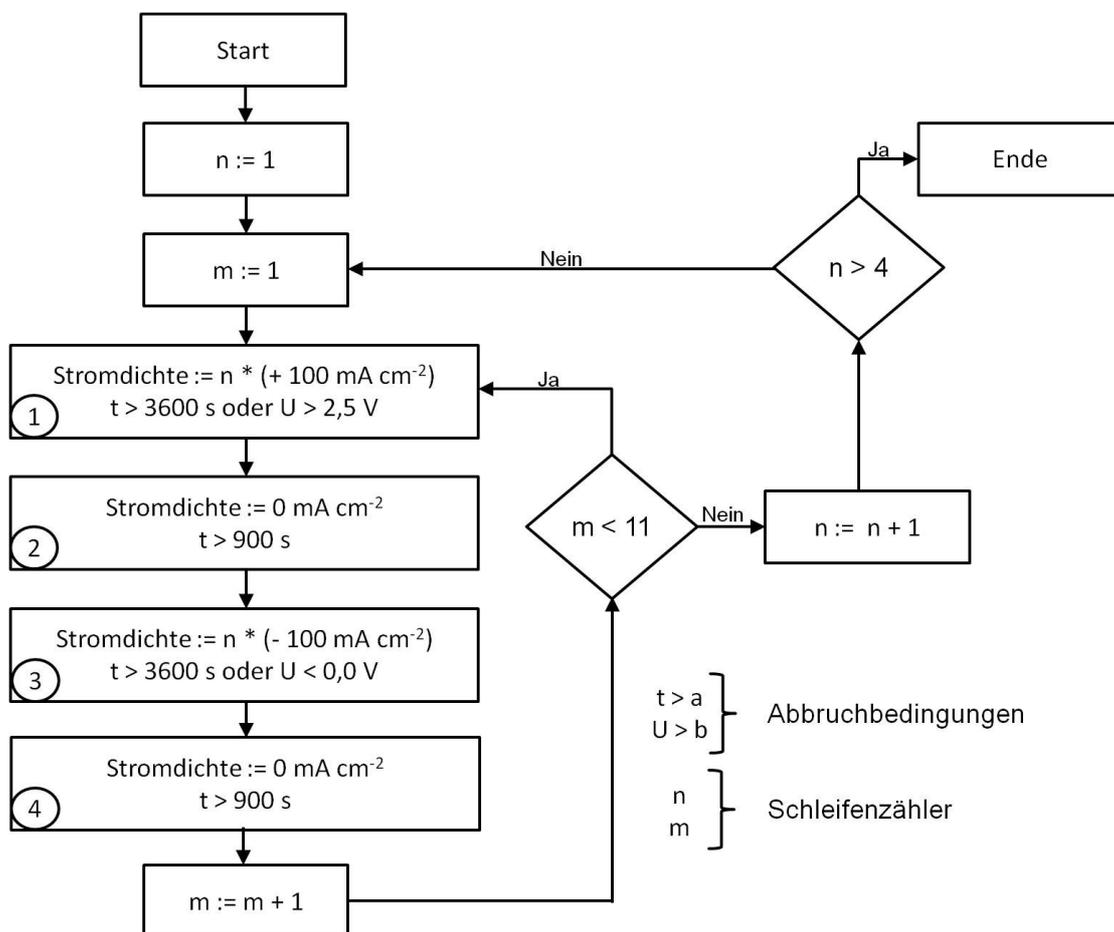


Abbildung 19 Fließschema Vorversuch zu den Lebensdaueruntersuchungen

³⁰ Für eine stöchiometrische Versorgung wären bei einem Strom von 200 mA ein Sauerstofffluss von $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ notwendig bzw. $3,5 \text{ mL min}^{-1}$ bei Verwendung von synthetischer Luft (20 vol\% O_2). Umgekehrt ist bei einem Sauerstofffluss von 60 mL min^{-1} ein maximaler Strom von $15,6 \text{ A}$ möglich (bzw. $3,12 \text{ A}$ bei Verwendung von synthetischer Luft)

Der Test wird an einer bereits charakterisierten Elektrode (E21) unter synthetischer Luft als Betriebsgas durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass bei Stromdichten von 300 mA cm^{-2} eine deutliche Verschlechterung der Performance auftritt. Deshalb wird für die folgenden Lebensdaueruntersuchungen eine alternierende Stromdichte von $\pm 200 \text{ mA cm}^{-2}$ für jeweils 1 h und Pausen (Stromdichte = 0 mA cm^{-2}) von 15 min dazwischen gewählt.

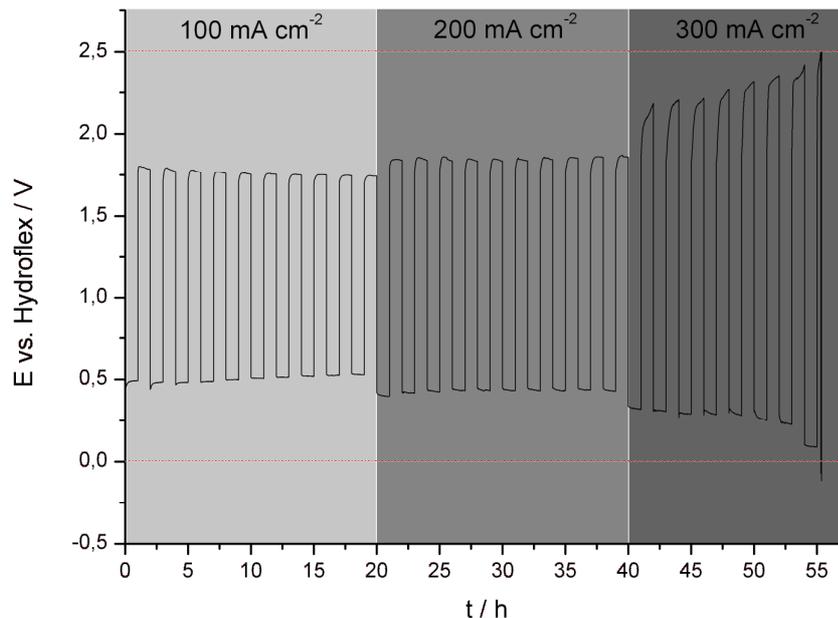


Abbildung 20 Vorversuch zur Festlegung der Testbedingungen in den folgenden Lebensdaueruntersuchungen an Elektrode E21 unter synthetischer Luft

3.3.2. Lebensdaueruntersuchung bei $\pm 200 \text{ mA cm}^{-2}$

Ausgehend von den Erkenntnissen der Lebensdauervorversuche wird für die Charakterisierung mittels BaSyTec CTS ein passendes Messskript (siehe Abbildung 21) erstellt. Die gewählten Testbedingungen sollen einerseits Reproduzierbarkeit andererseits eine annehmbare Messdauer ermöglichen. Bei der Skriptentwicklung wird sowohl auf „Schichtbetrieb“ als auch auf „Wochenenden“ geachtet. Dies ist unter anderem der Grund dafür, dass jeweils nach zehn Zyklen eine längere Pause (siehe Abbildung 21/5) festgelegt wird. Die längere Pause soll jedoch auch – falls erwünscht – ermöglichen, die zu testende Elektrode mittels EIS zu charakterisieren. Treten keine besondere Veränderungen auf, kann innerhalb der Messsoftware zu den nächsten 10 Zyklen weitergeschaltet werden, ohne dass die gesamte Pause abgewartet werden muss.

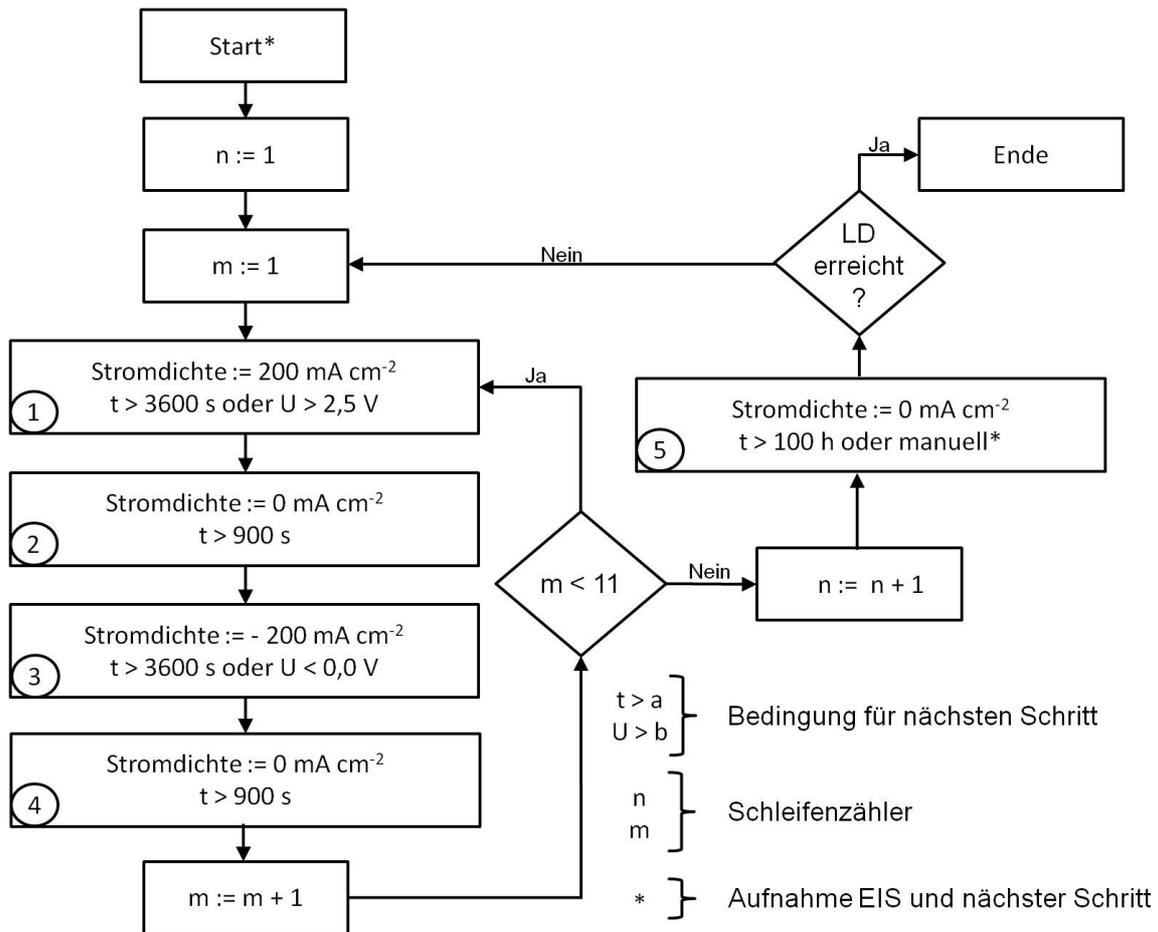


Abbildung 21 Schema des Messskripts zur Bestimmung der Lebensdauer bei harschen Bedingungen

3.3.3. Lebensdaueruntersuchung bei $\pm 5 \text{ mA cm}^{-2}$

Um die Erkenntnisse der Lebensdaueruntersuchungen bei den relativ harschen Bedingungen von $\pm 200 \text{ mA cm}^{-2}$ mit den Zyklisierungsversuchen der Anodenentwicklung zu vergleichen, wird ein einheitliches Messskript erstellt. Aufgrund der sehr langen Dauer dieses Versuches wird dieser Test nur einmal an einer Elektrode durchgeführt.

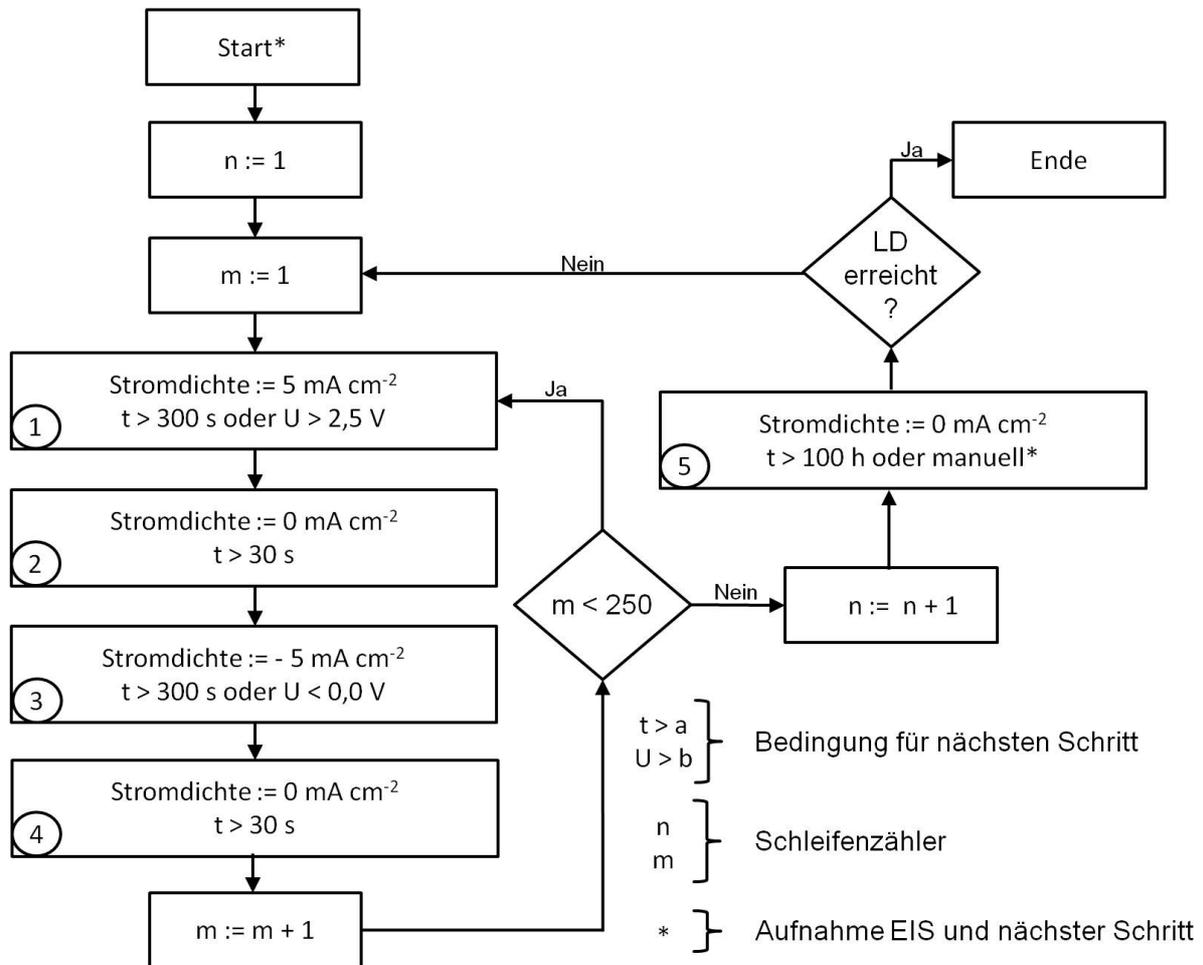


Abbildung 22 Schema des Messskripts zur Bestimmung der Lebensdauer bei Vergleichsbedingungen

3.3.4. Auswertung der Lebensdaueruntersuchungen

Da im Laufe der Lebensdaueruntersuchungen sehr große Rohdatenmengen entstehen, welche nicht ohne weiteres dargestellt werden können, ist es notwendig, diese zu komprimieren, um die vernünftige Darstellung der Messergebnisse zu ermöglichen. Zu diesem Zweck werden die aufgezeichneten Potentialwerte von jeder kathodischen und jeder anodischen Belastungsphase gemittelt. Da in jedem Zyklus eine kathodische und eine anodische Belastungsphase durchlaufen wird, erhält man so jeweils zwei Mittelwerte pro Zyklus. Diese arithmetischen Mittelwerte können ohne weitere Probleme abhängig von der Zyklennummer dargestellt werden.

3.4. Ergänzende Untersuchungen

Im Zuge der Arbeiten wurden verschiedene Phänomene beobachtet, welche Fragen aufwarfen. Um diese zu beantworten wurden folgende Untersuchungen nötig.

3.4.1. Profilometermessung

Degradierte Elektroden zeigen an der dem Elektrolyten ausgesetzten Stelle nach den Lebensdaueruntersuchungen Vertiefungen (siehe Abbildung 23). Für die Erfassung dieser Änderung der Elektrodentopografie haben sich, obwohl diese mit freiem Auge gut erkennbar sind, optische Fotografien als unzureichend herausgestellt. Ein weiterer Grund für den Einsatz der Profilometrie ist, dass sich eine Korrelation zwischen Lebensdauer und Schichtdicke gezeigt hat. Diese Korrelation steigert wiederum die Bedeutung der Schichtdicke und der Topografie. Eine weitere denkbare Alternative, um diesen Abtrag an Aktivmaterial zu bestätigen und zu quantifizieren, würde die Bestimmung der Gewichtsänderung vor und nach der elektrochemischen Charakterisierung erfordern. Diese einfache Bestimmung scheidet aber leider aus, da beim Ausbau Aktivmaterial an den Dichtungsmaterialien der Elektrodenhalterung haftet.

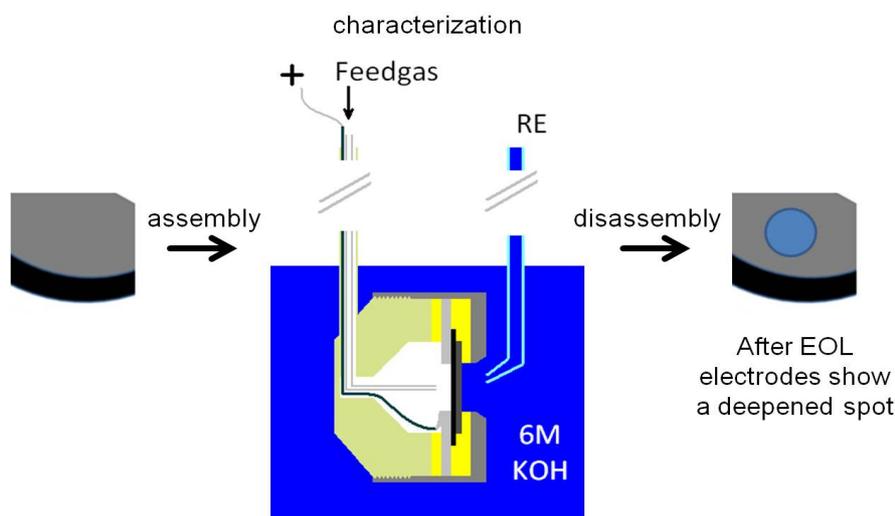


Abbildung 23 Während der elektrochemischen Charakterisierung bilden sich Vertiefungen an der dem Elektrolyten ausgesetzten Stelle aus.

Die profilometrischen Messungen werden am JOANNEUM RESEARCH in Weiz an einen Veeco Dektak 150 surface profiler durchgeführt. Für die Messungen wird ein 25 µm Stylus verwendet. Dabei wird die Höhenänderung entlang der gedachten Mittellinie der vertieften Stellen aufgezeichnet.

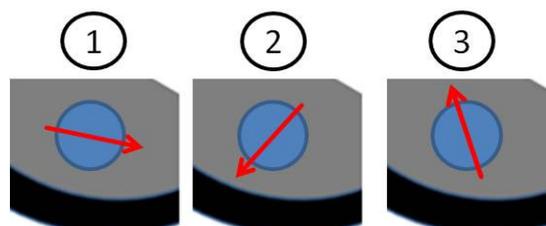


Abbildung 24 Schema der Orientierung (rote Pfeile) der aufgezeichneten Höhenprofile

Die Höhenprofile werden soweit es möglich ist pro Elektrode dreimal mit verschiedener Orientierung (siehe Abbildung 24) aufgezeichnet³¹. Zu Vergleichszwecken werden unbenutzte Elektroden sowie die blanke Gasdiffusionsschicht vermessen.

3.4.2. Durchlässigkeit der Elektroden für Elektrolyt

Einige Elektroden zeigen nach dem Ausbau aus der Elektrodenhalterung kleine alkalische Tröpfchen an der Außenseite der Gasdiffusionsschicht. Dies tritt vor allem nach Lebensdaueruntersuchungen auf. Auch bei einem zusätzlich eingeführten Reinigungsschritt³² nach der Charakterisierung zeigen sich diese Tröpfchen.

Während der elektrochemischen Untersuchung in der Halbzelle kann jedoch nur die dem Elektrolyten zugewandte Seite eingesehen werden. Die Bildung dieser Tröpfchen an der begasten Seite kann also nicht beobachtet werden. Es ergeben sich prinzipiell zwei Möglichkeiten für deren Bildung:

- ⇒ Der Elektrolyt kriecht in den Elektrodenraum und gelangt von dort direkt oder durch Verdunstung und Kondensation auf die hydrophobe Rückseite der Gasdiffusionsschicht (die Elektrodenhalterung besteht aus noch hydrophoberen, reinem PTFE).
- ⇒ Der Elektrolyt gelangt durch die Elektrode hindurch.

Nachdem dieses Phänomen auch beim Reinigungsschritt³² für die post mortem Analysen auftritt kann ein direktes Umwandern der Elektrode ausgeschlossen werden. Für die weitere Unterscheidung ob Elektrolyt durch die Elektrode gelangt oder ob Flüssigkeit an der Gasseite kondensiert wird folgender Test durchgeführt:

Es werden zwei bereits charakterisierte, aber nicht gereinigte Elektroden in einer mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{deion.}}$ gefüllte Petrischale platziert. Eine der beiden Elektroden hat dabei keinen Kontakt mit Wasser, die andere

³¹ Es stellt sich während der Charakterisierung heraus, dass Profilometermessungen an GDEs nur bedingt geeignet sind. Dies hat hauptsächlich zwei Gründe. Einerseits ist die Probenvorbereitung für Profilometermessungen nicht geeignet. Diese kann aber der Messung angepasst werden. Andererseits ist das Verfahren zu empfindlich, wodurch in weiterer Folge relativ zum Startpunkt nur Höhenänderungen im Bereich von $\pm 250 \mu\text{m}$ aufgezeichnet werden können, die Schwankungen der Elektrodendicke kann aber höher sein.

³² Bei verschiedenen post mortem Untersuchungen hat sich die nach der elektrochemischen Untersuchung in der Elektrode enthaltene KOH als störend erwiesen. Die Elektroden werden deshalb nach der Elektrochemischen Untersuchung für mind. 24 h in einer Petrischale mit deionisiertem Wasser gewaschen.

schwimmt auf der Wasseroberfläche. Nun wird die Petrischale verschlossen³³. Beide GDEs befinden sich in derselben Atmosphäre.

Nach ca. drei Stunden haben sich an der Elektrode, welche mit flüssigem Wasser in Kontakt steht die oben erwähnten Tröpfchen ausgebildet, während sich an der anderen Elektrode kein vermeintliches Kondenswasser gesammelt hat.

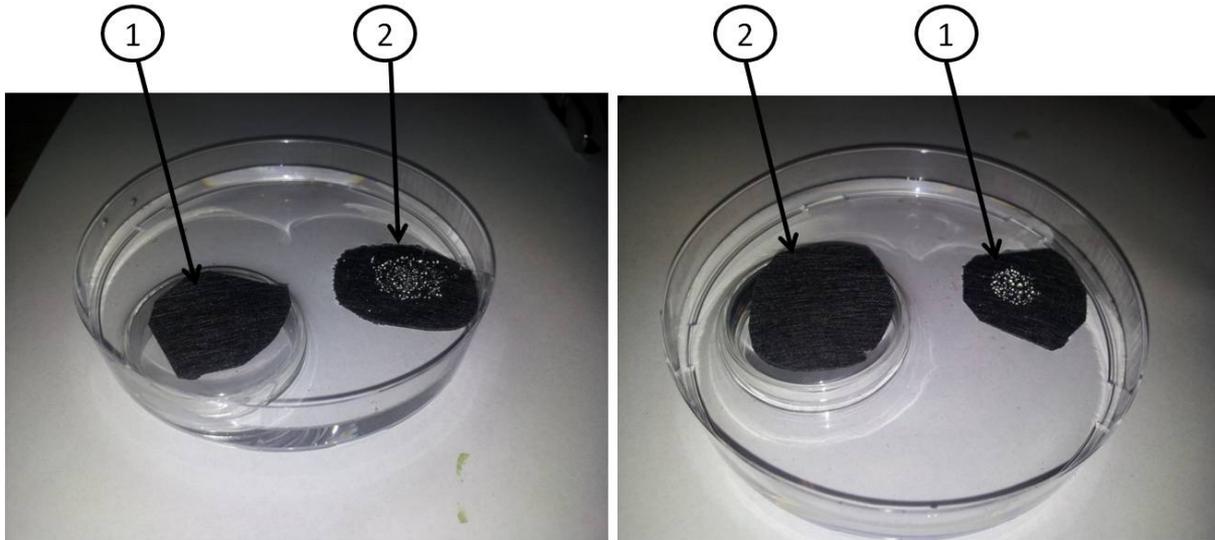


Abbildung 25 Probe und Gegenprobe E4 (1) und E29 (2)

Nun wird zur Gegenprobe der Versuch wiederholt, jedoch mit der zuvor schwimmenden Elektrode ohne Wasserkontakt und mit der zuvor trockenen Elektrode nun schwimmend. Nach ca. drei Stunden zeigt sich dasselbe Ergebnis (siehe Abbildung 25). Die nun schwimmende Elektrode E4 weist nun die Tröpfchen auf während die trockene, aber derselben Atmosphäre ausgesetzten Elektrode E29 keine Tröpfchen aufweist.

³³ Für die Abbildungen wurde der Deckel von den Petrischalen entfernt

4. Ergebnisse

4.1. Stromdichte-Potential Kennlinien

Die aufgezeichneten Stromdichte-Potential Kennlinien werden für verschiedene Bewertungskriterien laut Box Behnken Plan ausgewertet. Dabei dienen die jeweiligen Potentialdifferenzen zwischen den Stromdichten

- $+1 \text{ mA cm}^{-2}$ und -1 mA cm^{-2} ,
- $+5 \text{ mA cm}^{-2}$ und -5 mA cm^{-2} ,
- $+10 \text{ mA cm}^{-2}$ und -10 mA cm^{-2}
- $+20 \text{ mA cm}^{-2}$ und -20 mA cm^{-2}

als Bewertungskriterien. Die folgende Tabelle (siehe Tabelle 4) gibt an wie sich diese Potentialdifferenzen bei der Erhöhung einer Variablen um eine Faktorstufe ändern³⁴. Dabei entsprechen die angegebenen Effekt-Werte den gewichteten Mittelwerten des Bewertungskriteriums aller Elektroden des jeweiligen Herstellungsverfahrens mit der jeweiligen Faktorstufe als Gewichtungsfaktor (siehe 7.2). Bei hohen Stromdichten hat die Elektrodenmorphologie starken Einfluss auf die Überspannung. Dies führt wiederum zu starker statistischer Streuung und macht die Auswertung hinsichtlich dem Effekt der Faktorstufenerhöhung bei höheren Stromdichten unzweckmäßig.

Tabelle 4 Auswertung des Box Behnken Plans bei vier verschiedenen Bewertungskriterien

	Kriterium		Effekt / V		
	Stromdichte	Kat	PTFE	Loading	Signifikanz
	$\pm x \text{ mA cm}^{-2}$	+1	+1	+1	
Sedimentiert	1	-0,083	0,006	0,080	0,019
	5	-0,009	0,002	0,018	0,015
	10	0,006	0,003	0,011	0,008
	20	0,019	0,004	0,007	0,002
Gewalzt	1	-0,055	-0,002	-0,011	0,009
	5	-0,021	0,006	0,004	0,003
	10	-0,014	0,009	0,006	0,003
	20	-0,010	0,011	0,008	0,001

³⁴ Beispiel: Erhöht man die Gesamtbelastung einer sedimentierten Elektrode um eine Faktorstufe, also um 5 mg cm^{-2} , so wird die Potentialdifferenz zwischen dem Betrieb bei 1 mA cm^{-2} und -1 mA cm^{-2} unter synthetischer Luft um 80 mV erhöht – wirkt sich also negativ auf die Energieeffizienz einer Vollzelle aus.

Die gesprühten Elektroden werden nicht charakterisiert, da diese zu rissig für die elektrochemische Untersuchung sind und der Charakterisierung durch die Aufnahme von Stromdichte-Potential Kennlinien nicht standhalten³⁵.

Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit sind die Stromdichte-Potential Kennlinien der sedimentierten und gewalzten Elektroden abhängig von der konstant gewählten Faktorstufe und dem Betriebsgas im Anhang (siehe Abbildung 51 bis Abbildung 66) separat dargestellt.

4.1.1. Einfluss des Betriebsgases

Es zeigt sich ein Einfluss des verwendeten Betriebsgases auf die Leistungsfähigkeit der Elektroden. Bei höheren Eduktaktivitäten bzw. bei höherem Sauerstoffpartialdruck an der Luftpotelektrode steigt das Gleichgewichtspotential an. Dieser thermodynamische Einfluss ist allerdings recht gering³⁶.

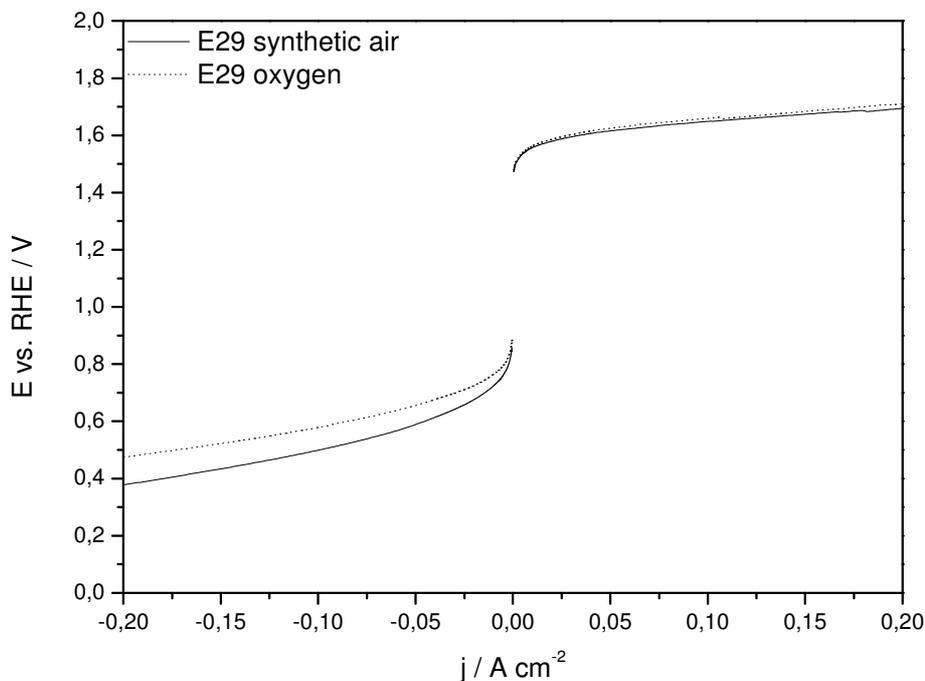


Abbildung 26 Einfluss des Betriebsgases auf die Stromdichte-Potential Kennlinie von Elektrode E29

Elektrode: E29;

Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min⁻¹) bzw. Sauerstoff (60 mL min⁻¹)

In den Stromdichte-Potential Kennlinien zeigt sich diese thermodynamische Betrachtung durch eine Verschiebung der Kennlinie zu negativeren Potentialwerten bei kleinerem Sauerstoffpartialdruck

³⁵ Der Versuchsplan kann nicht ausgewertet werden, sobald das interessierende Bewertungskriterium einer Elektrode verfälscht ist.

³⁶ Der Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf das Gleichgewichtspotential ist nach der Nernstgleichung mit -10 mV beim Übergang von reinem Sauerstoff als Betriebsgas zu synthetischer Luft mit einem Partialdruck von 0,2 bar relativ gering im Vergleich zu den Überspannungsverlusten bei Stromfluss.

bzw. zu positiveren Werten bei höherem Sauerstoffpartialdruck.

Als zusätzliche Auswirkung auf die Stromdichte-Potential Kennlinie zeigt sich abgesehen von dieser Verschiebung um einen konstanten Wert, die von der Stromdichte abhängige Vergrößerung der Überspannungsverluste bei Verwendung von synthetischer Luft. Dieser signifikantere Einfluss ist auf Konzentrationsüberspannungen zurückzuführen. Die Ursache für diesen erschwerten Massentransports stellt wiederum der erhöhte Stickstoffanteil dar. Der Effekt tritt unter kathodischen Bedingungen verstärkt auf.

4.1.2. Einfluss des Herstellungsverfahrens

Der Einfluss des Herstellungsverfahrens auf die Leistungsfähigkeit zeigt sich am deutlichsten in der größeren Streuung der Kennlinien im Bereich größerer Stromdichten (größer 10 mA cm^{-2}). Diese erhöhte Streuung korreliert mit der herstellungsabhängigen Streuung der Elektrodendicken.

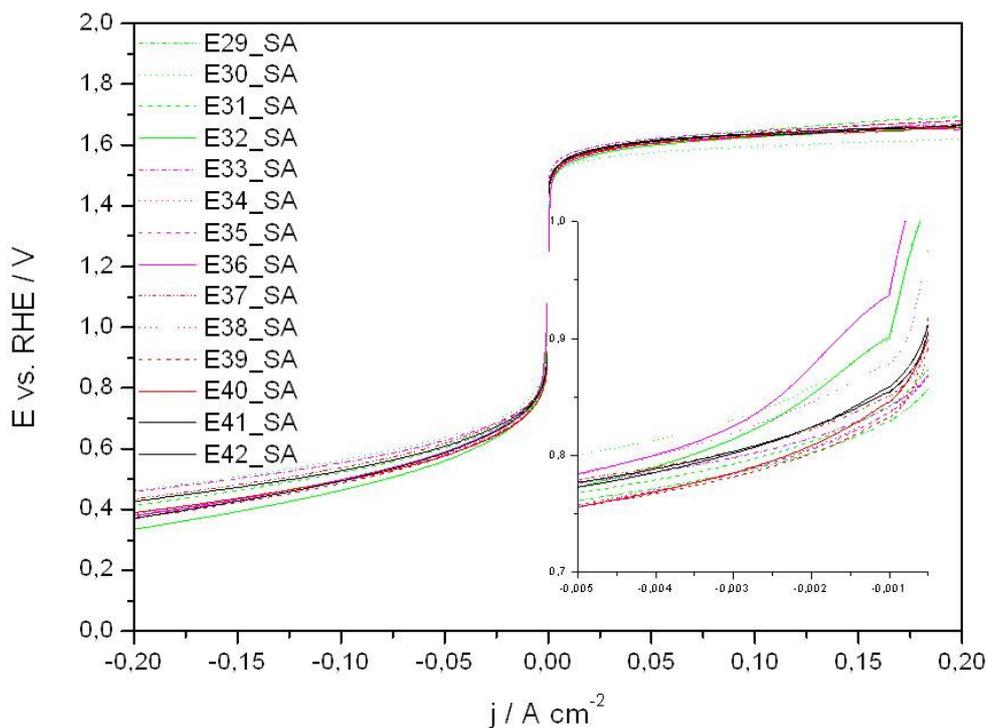


Abbildung 27 Gewalzte Elektroden mit synthetischer Luft als Betriebsgas

Elektrode: E29 bis E42;

Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

So ergibt sich für die Elektroden, die mit dem Kalanderverfahren hergestellt werden eine durchschnittliche Elektrodendicke von 0,72 mm bei einer Standardabweichung von 0,05 mm, während sedimentierte Elektroden bei einer durchschnittlichen Dicke von 0,70 mm eine Standardabweichung von 0,18 mm aufweisen.

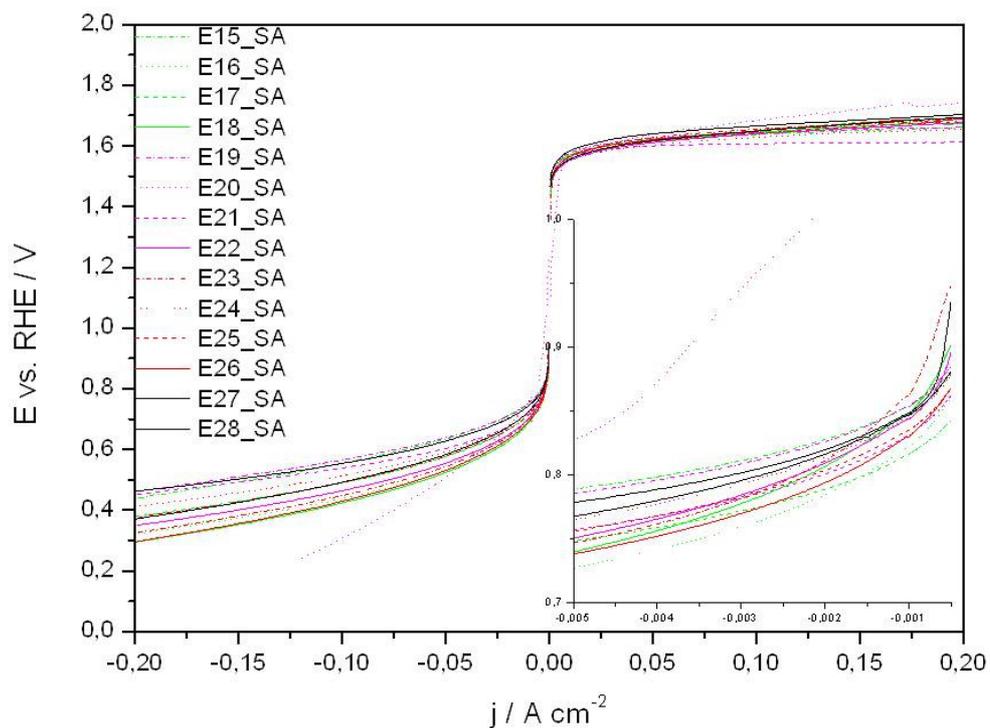


Abbildung 28 Sedimentierte Elektroden mit synthetischer Luft als Betriebsgas (Gasfluss = 60 mL min⁻¹)
Elektrode: E15 bis E28;
Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min⁻¹)

Diese höhere Standardabweichung wirkt sich in weiterer Folge auf die anfallenden Konzentrationsüberspannungen aus.

4.1.3. Wirksamkeit des Katalysators

Zu Vergleichszwecken, um die Wirksamkeit des dargestellten Katalysators zeigen zu können, wird eine „Dummyelektrode“ ohne Katalysatoranteil hergestellt und ebenfalls mit Hilfe der Stromdichte-Potential Kennlinien charakterisiert.

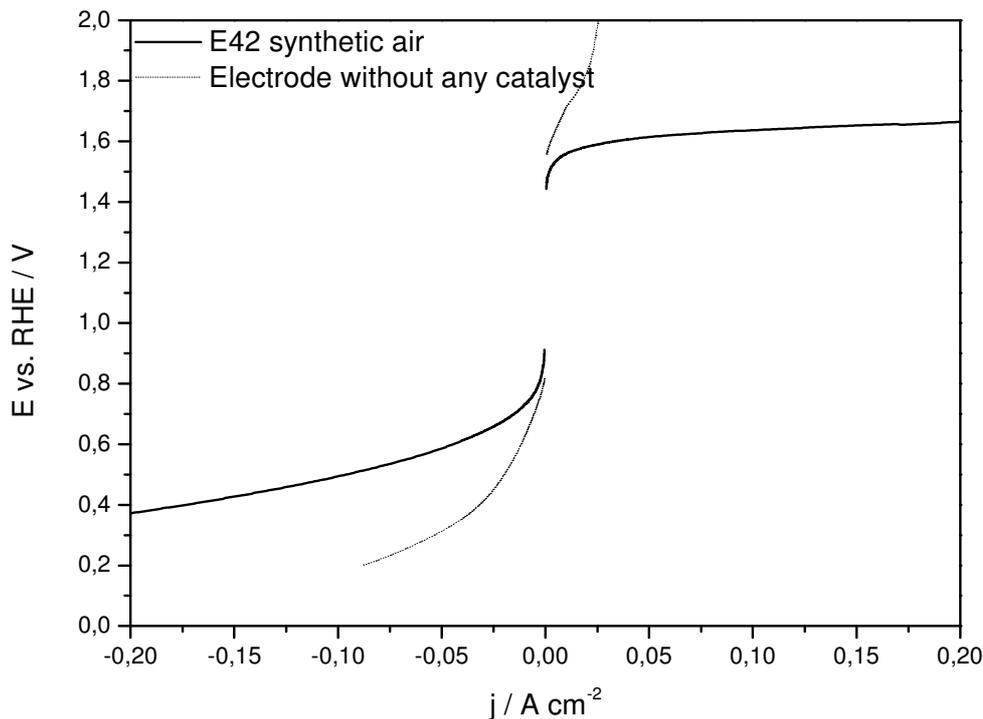


Abbildung 29 Vergleich einer Elektrode 42 mit Katalysator und einer Dummyelektrode ohne Katalysator
 Elektrode: E42; Dummyelektrode;
 Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min⁻¹)

Beim Vergleich mit einer Elektrode mit Katalysator zeigt sich der Effekt des Katalysators auf die Überspannungsverluste deutlich.

4.2. Elektrochemische Impedanzspektren

Die aufgezeichneten EIS weichen aufgrund der Verteilung von Zeitkonstanten vom Spektrum einer einfachen Ersatzschaltung einer planaren Elektrode ab. Anstatt eines Halbkreises mit einer definierten Zeitkonstante erscheint im Nyquist-Diagramm ein gedrückter Halbkreis (siehe Abbildung 30). Diese Abweichung tritt bei einem Übergang von einer glatten Elektrodenoberfläche zu rauen oder porösen Oberflächen auf. Das resultierende Spektrum kann dann durch viele parallel verschaltete (R-R||C)-Ersatzschaltungen erklärt werden. Für die Zwecke des Parameterfittings kann dieses Phänomen auch mittels des Konstantphasenelementes anstelle der idealen Kapazität beschrieben werden. Eine Verschaltung von n parallelen (R-R||C)-Ersatzschaltungen ist hingegen eher für Simulationen zu bevorzugen.

Eine weitere typische Charakteristik der Spektren ist die parasitäre Messleitungsimpedanz im hochfrequenten Teil der Spektren (siehe Abbildung 30/2). Dieser Effekt kann durch Verwendung

spezieller Kabel und Kabelführung unterbunden werden, ist aber bei Berücksichtigung in der verwendeten Ersatzschaltung vernachlässigbar [15].

Die aufgezeichneten elektrochemischen Impedanzspektren bei kathodischen Betriebspunkten zeigen unabhängig vom Betriebsgas neben dem üblichen parasitären, induktiven Effekt im hochfrequenten Teil des Spektrums eine weitere induktive Schleife im niederfrequenten Bereich (siehe Abbildung 30/1). Solche niederfrequenten induktiven Schleifen werden bislang Relaxationsreaktionen zugeschrieben, welche eine adsorbierte Spezies als Zwischenstufe aufweisen. *Svensson et al.* hingegen erklärt dieses Verhalten mithilfe numerischer Simulationen über den Effekt von Migration und Diffusion von OH^- innerhalb poröser Strukturen [16].

Die folgende Abbildung zeigt dazu die Ortskurve eines typischen Impedanzspektrums mit den oben beschriebenen Charakteristika.

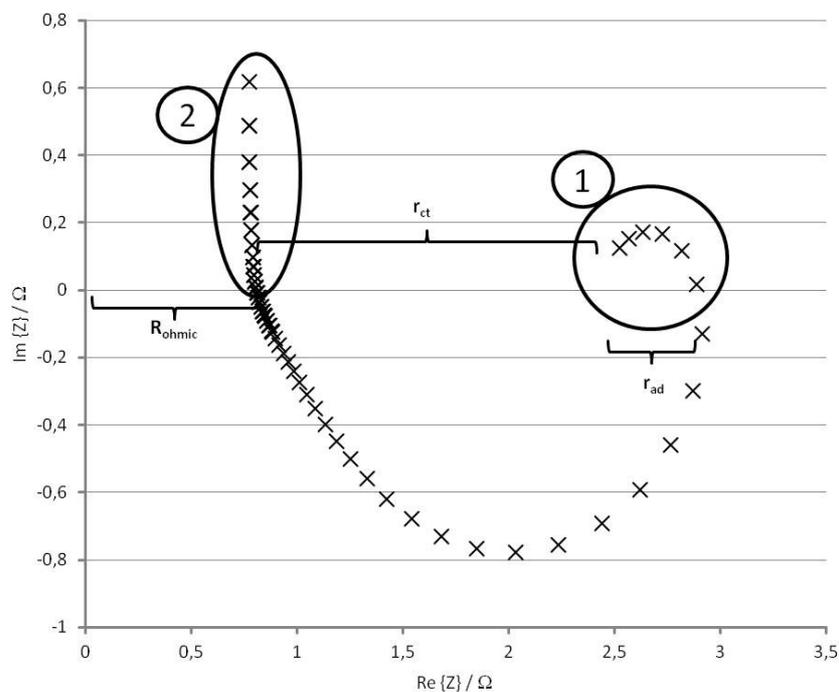


Abbildung 30 Typische Ortskurve einer bifunktionalen Lufolektrode.

Elektrode: E42;
Arbeitspunkt: -100 mA cm^{-2} ;
Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Bei den aufgezeichneten Spektren zeigt sich eine – nicht unerwartete – Abhängigkeit vom gewählten Arbeitspunkt. Mit betragsmäßig größer werdenden Arbeitspunkten (Stromdichte) wird dabei der differentielle Durchtrittswiderstand (r_{ct}) kleiner, wohingegen der Elektrolytwiderstand (R_{ohmic}) nahezu konstant bleibt (siehe Abbildung 31 und Abbildung 32). Dies ist natürlich auch im flacher werden der

Stromdichte-Potential Charakteristik bzw. im steiler werden der Potential-Stromdichte Charakteristik bei Erhöhung des Betrags der Stromdichte ersichtlich.

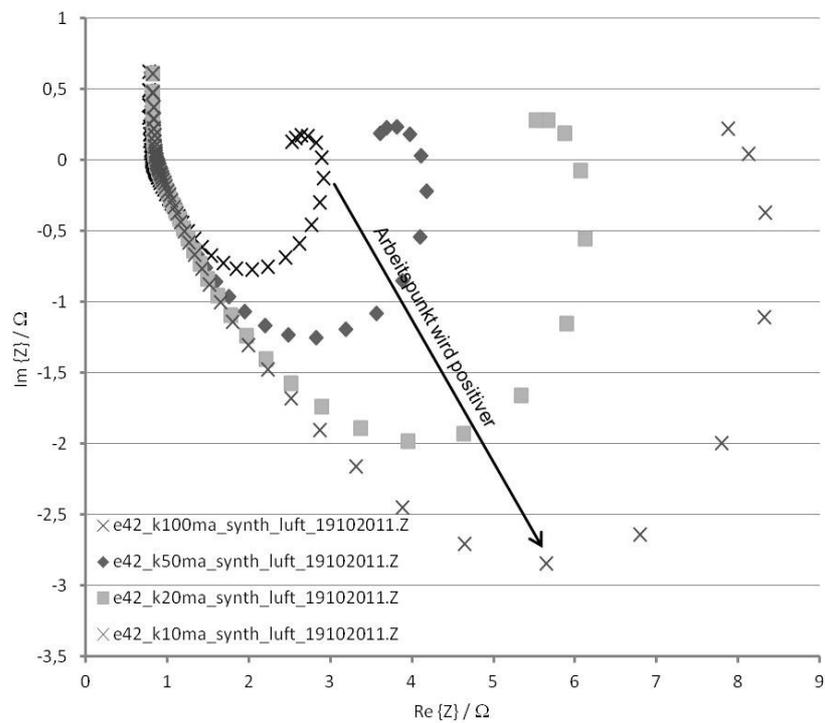


Abbildung 31 EIS Spektren mit kathodischen Arbeitspunkten.

Elektrode: E42;
Arbeitspunkte: -10 mA cm⁻²; -20 mA cm⁻²; -50 mA cm⁻²; -100 mA cm⁻²;
Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min⁻¹)

Außerdem zeigen anodische EIS bei betragsgleichen Stromdichten wie die entsprechenden kathodischen Spektren nur etwa halb so große differentielle Durchtrittswiderstände auf. Diese Tatsache bestätigt wiederum die unterschiedlichen Mechanismen von Sauerstoffentwicklung und Sauerstoffverzehr.

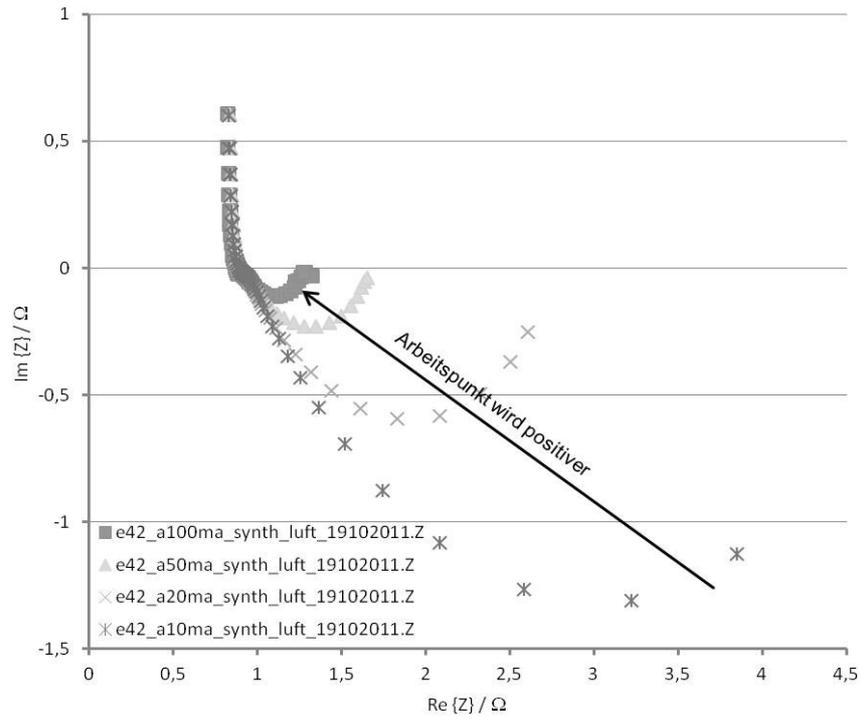


Abbildung 32 EIS Spektren mit anodischen Arbeitspunkten.

Elektrode: E42;
Arbeitspunkte: +10 mA cm⁻²; +20 mA cm⁻²; +50 mA cm⁻²; +100 mA cm⁻²;
Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min⁻¹)

Bei anodischen Spektren mit hohen Stromdichten zeigt sich als zusätzliches Messungsartefakt im niederfrequenten Teil des Spektrums, die Entstehung und Ablösung von Sauerstoffblasen zwischen der Elektrodenoberfläche und der Spitze der Lugginkapillare. Diesen Effekt ist ebenfalls als Drift im hochfrequenten Teil der Spektren erkennbar (siehe Abbildung 33/2). Dabei muss berücksichtigt werden, dass zwischen der ersten Impedanzmessung bei 1 kHz und dem erneuten Messen bei 1 kHz ca. 80 s verstreichen (siehe Abbildung 49). In dieser Zeit entstehen bei 100 mA ungefähr 0,5 μL Sauerstoff bzw. es könnten sich, wenn der gesamte gebildete Sauerstoff elektrolytseitig entweicht, 95 Gasblasen (bei einem Blasendurchmesser von $d_{\text{Gasblasen}} = 1 \text{ mm}$) bilden und ablösen. Dies kann eine geringfügige Änderung des ohmschen Widerstandes während der Messung verursachen.

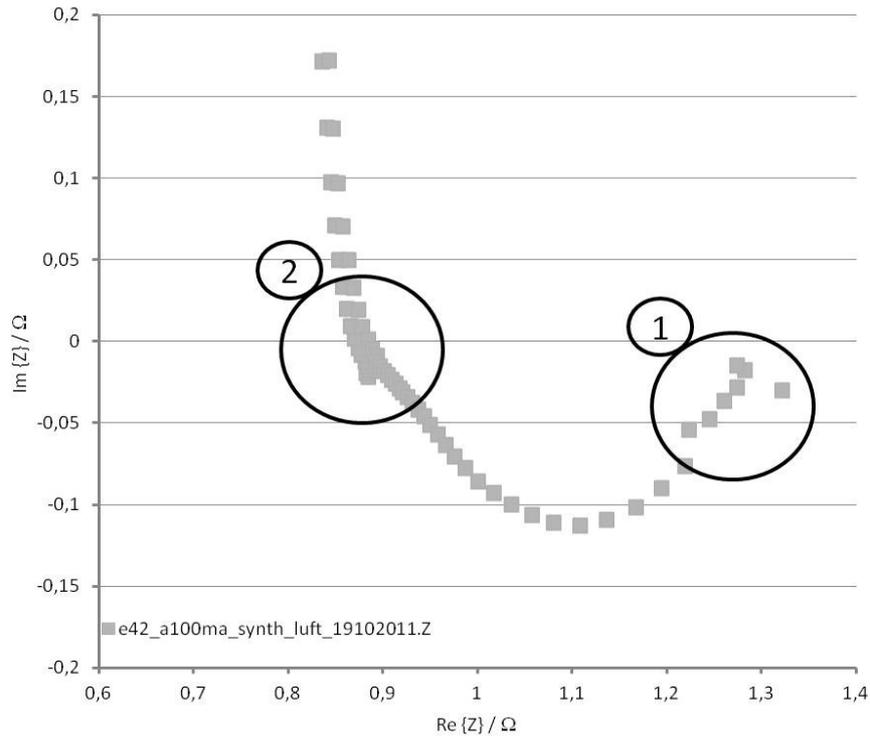


Abbildung 33 EIS bei anodischen Arbeitspunkten zeigen „Abperlen“ des entwickelten Sauerstoffs im niederfrequenten Teil des Spektrums (1), ebenso als Drift im Hochfrequenten Teil des Spektrums (2)

Elektrode: E42;
Arbeitspunkt: +100 mA cm⁻²;
Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min⁻¹)

4.2.1. Variation des Betriebsgases

Bei Verwendung von synthetischer Luft steigt der differentielle Widerstand bei kathodischen Arbeitspunkten gegenüber der Verwendung von reinem Sauerstoff deutlich an. Dies ist einerseits durch die geringere Austauschstromdichte (j_0) bei kleinerem Sauerstoffpartialdruck erklärbar, andererseits kann auch der Massentransport diese Erhöhung verursachen.

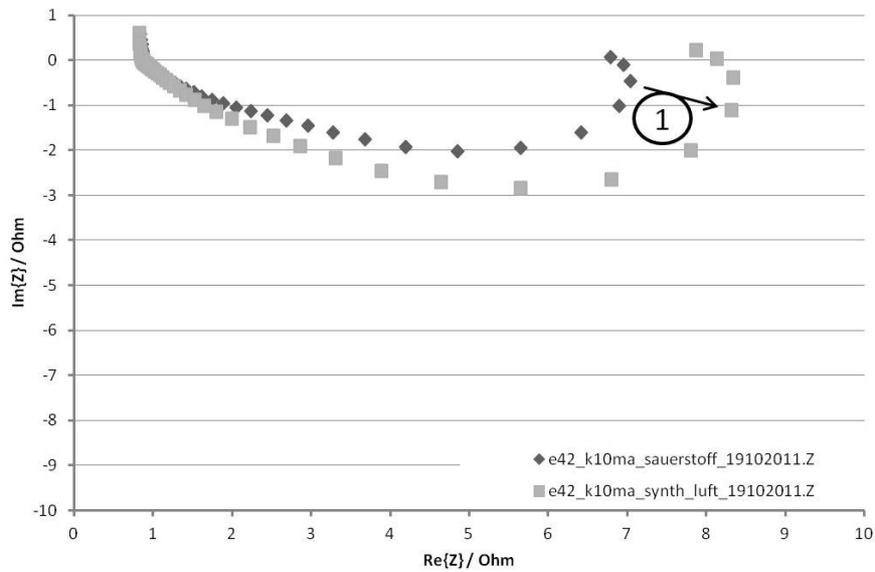


Abbildung 34 EIS einer Elektrode beim Übergang von Sauerstoff zu synthetischer Luft (1)

Elektrode: E42;
Arbeitspunkt: -10 mA cm^{-2} ;
Betriebsgas: Sauerstoff (60 mL min^{-1}); synthetische Luft (60 mL min^{-1})

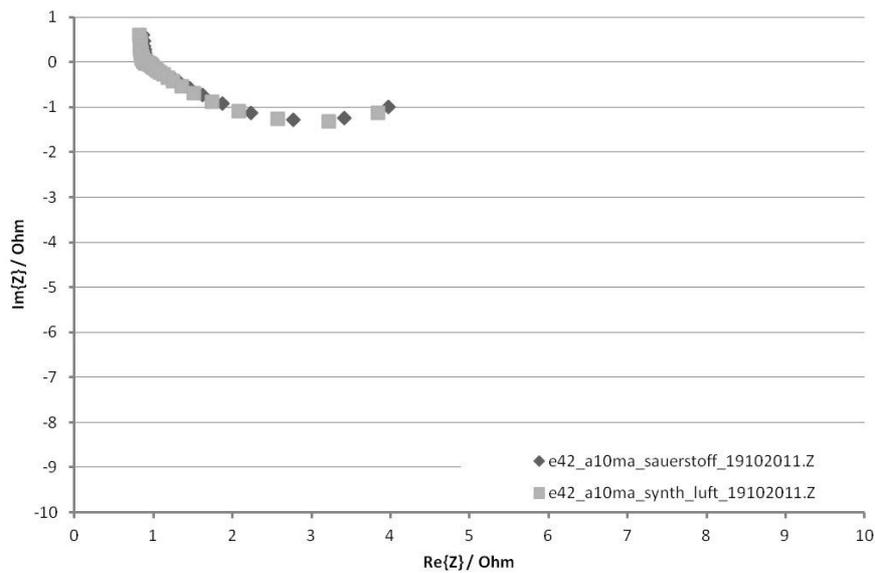


Abbildung 35 EIS einer Elektrode beim Übergang von Sauerstoff zu synthetischer Luft

Elektrode: E42;
Arbeitspunkt: $+10 \text{ mA cm}^{-2}$;
Betriebsgas: Sauerstoff (60 mL min^{-1}); synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Im anodischen Bereich ist keine signifikante Absenkung des differentiellen Widerstandes erkennbar. Dies deutet auf eine konstante Sauerstoffaktivität unter anodischen Bedingungen im Interfacebereich der Elektrode hin.

4.2.2. Einfluss von Abschirmungseffekten auf den Elektrolytwiderstand

Durch die sehr nahe Positionierung der Luggin-Kapillare gegenüber der Elektrodenoberfläche von ca. 2 mm werden bei größeren Stromdichten scheinbar kleinere Elektrolytwiderstände bestimmt³⁷. Dies ist durch die teilweise Abschirmung des Stromes durch die Luggin-Kapillare erklärbar. Dadurch ist die tatsächliche Amplitude der Stromdichte geringer als die gemessene Amplitude der Stromdichte, mit welcher die Impedanz berechnet wird.

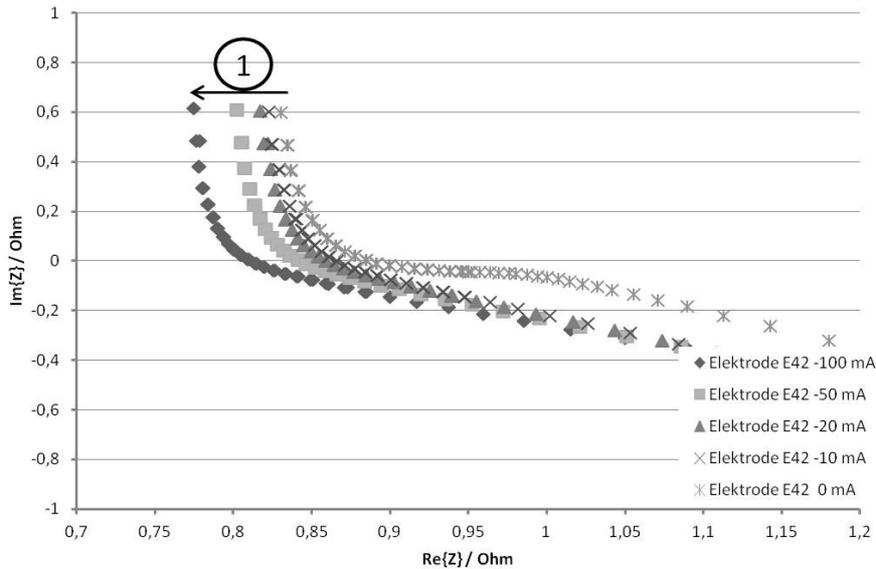


Abbildung 36 Zoom auf den hochfrequenten Teil der EIS einer Elektrode bei ansteigenden kathodischen Arbeitspunkten (1)

Elektrode: E42;
Arbeitspunkte: 0 mA cm^{-2} ; -10 mA cm^{-2} ; -20 mA cm^{-2} ; -50 mA cm^{-2} ; -100 mA cm^{-2} ;
Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Für die iR Korrektur der Stromdichte-Potential Kennlinien wird deshalb immer der bei -50 mA cm^{-2} bestimmte Elektrolytwiderstand herangezogen.

4.2.3. Erhöhung des Elektrolytwiderstandes im Laufe der LDU

Die aufgezeichneten EIS verändern sich im Lauf der Lebensdaueruntersuchungen. Mit zunehmender Zyklenzahl vergrößert sich der Elektrolytwiderstand. Dies ist jedoch nicht auf die Änderungen des Elektrolyten zurückzuführen. Die Zunahme rührt vielmehr von der auch optisch sichtbaren Ausdünnung der Elektrode her. Dadurch vergrößert sich der Abstand zwischen Luggin-Kapillare und Elektrodenoberfläche.

³⁷ Der Elektrolytwiderstand, welcher für den iR Drop im stromdurchflossenen Bereich zwischen Spitze der Luggin-Kapillare und Elektrodenoberfläche verantwortlich ist, kann am hochfrequenten Schnittpunkt des Impedanzspektrums mit der Realteilachse des Spektrums abgelesen werden.

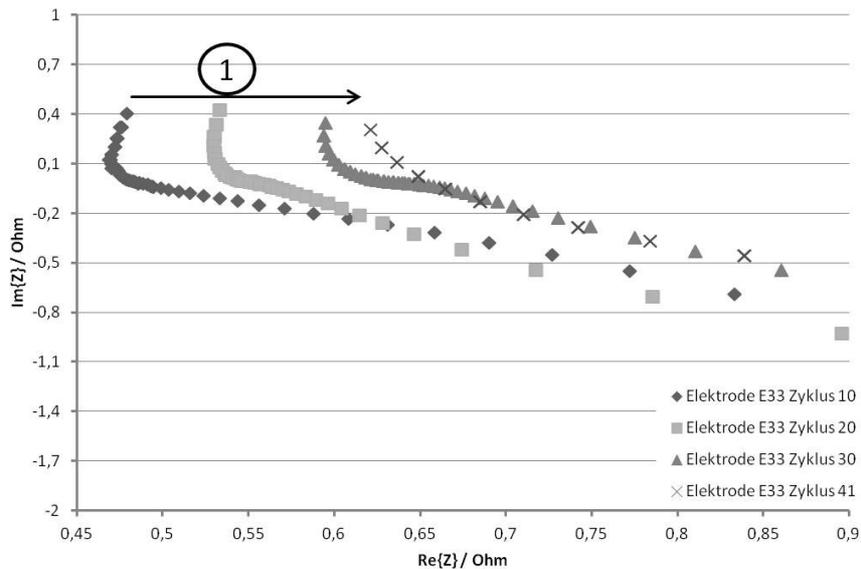


Abbildung 37 Zoom auf den hochfrequenten Teil der EIS einer Elektrode bei zunehmender Zyklenzahl (1)
Elektrode: E33 im Verlauf der LDU
Arbeitspunkte: -10 mA cm^{-2}
Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

4.2.4. Ohmsche Verteilung – Bedeutung des hochfrequenten Halbkreises

Im Laufe der Lebensdaueruntersuchung zeigt sich die Entwicklung eines zweiten Halbkreises im hochfrequenten Teil des Spektrums (siehe Abbildung 43/1). Bemerkenswert hierbei ist, dass es sich nicht um die Aufspaltung von Durchtrittshinderung und Massentransporthinderung handelt. Dies liefert Hinweise für die Verbesserung der Elektrodenherstellung und der Messkonfiguration. Der Effekt wird bei der Erstellung des Ersatzschaltbildes berücksichtigt (siehe 4.2.5) und im Zuge der Diskussion (siehe 5.2) eingehend behandelt.

4.2.5. Verwendete Ersatzschaltung und Datenfitting

Für das Datenfitting werden verschiedene Ersatzschaltungen getestet. Alle getesteten Ersatzschaltungen enthalten dabei zumindest drei Impedanzelemente, welche in Serie geschaltet werden.

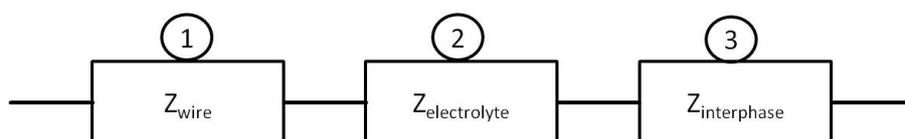


Abbildung 38 Allgemeiner Aufbau getesteten Ersatzschaltungen

Eines dieser Impedanzelement stellt die Leitungsimpedanz der verwendeten Messleitungen dar und ist für die weitere Diskussion von geringer Bedeutung. Ein weiteres Impedanzelement ist nötig, um den Elektrolytwiderstand zu charakterisieren und wird durch einen ohmschen Widerstand

dargestellt. Das dritte und wichtigste ist im Gegensatz zu den ersten beiden Elementen wiederum aus mehreren Einzelimpedanzen zusammengesetzt.

Um nun möglichst alle gemessenen Spektren mit allen darin auftretenden Phänomenen miteinander vergleichen zu können, ist eine Ersatzschaltung, welche universell eingesetzt werden kann nötig. Das bedeutet, es soll unter anodischen, wie auch unter kathodischen Bedingungen ein Parameterfitting ermöglichen. Ebenso soll es Impedanzelemente enthalten, welche erst bei fortschreitender Degradation der Elektrode in Erscheinung treten.

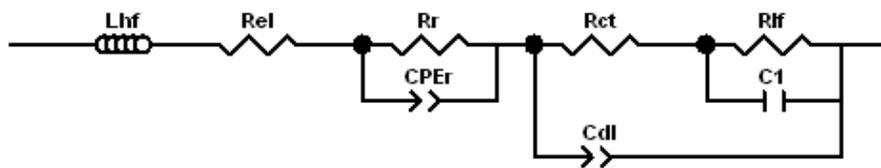


Abbildung 39 Verwendete Ersatzschaltung. Es werden nur einfache Elemente, die mit maximal zwei Parametern beschrieben werden, verwendet.

Die hier abgebildete Ersatzschaltung zeichnet sich gegenüber anderen Möglichkeiten durch die einfachen Elemente aus. Zählt man die für die Beschreibung der Schaltung benötigten Parameter, kommt man auf zehn. Diese Anzahl kann bei anderen ESBs deutlich höher ausfallen, wodurch auch die Signifikanz der erhaltenen Parameter sinkt³⁸. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Parallelschaltung von R_r und CPE_r nur an geschädigten bzw. an Elektroden, welche längere Zeit in Betrieb sind, auftreten. Bei neuen Elektroden wiederum ergibt sich eine Reduktion auf sieben Parameter. Diese geringe Anzahl von Ersatzschaltelementen hat sich beim Datenfitting als vorteilhaft erwiesen.

Ein weiterer Vorteil ist, dass die Startwerte für die numerische Regression (mittels Software³⁹) einfach „abgelesen“ werden können. Dies verringert die Wahrscheinlichkeit sich in ein lokales Minimum des Fehlerabstandquadrates zu fitten.

Die Parallelschaltung von R_{lf} und C_1 repräsentiert die häufig genannte „induktive Schleife“ im niederfrequenten Bereich des Spektrums und könnte auch durch eine $R||L$ Schaltung modelliert

³⁸ Mit einer zunehmenden Anzahl an Parameter einer Ersatzschaltung nimmt der Einfluss einzelner Parameter auf die gefittete Impedanzfunktion ab. Dies führt in weiterer Folge dazu, dass die Parameter einzelner Elemente in einem großen Wertebereich variiert werden können, ohne dabei die Qualität der Regression merklich zu beeinflussen. In weiterer Folge sind bei Ersatzschaltungen mit einer hohen Anzahl an Parametern die erhaltenen Werte mit großen Unsicherheiten verbunden. Deshalb ist eine Ersatzschaltung mit wenigen Parametern anzustreben.

³⁹ Für diese nicht-lineare komplexe Regression (engl.: complex non linear least square, CNLS) gibt es Software von verschiedenen Anbietern. Für diese Arbeit wird die kostenlose Version von „ZView“ der Firma Scribner verwendet.

werden. Die Werte für R_{if} und C_1 sind dabei negativ in einer $R||L$ Schaltung positiv. Bei beiden Varianten bleibt die Summe von R_{if} und R_{ct} dieselbe und kann aus dem Nyquist-Diagramm durch Extrapolieren abgeschätzt werden. Dadurch ist es in einfacher Weise möglich die entsprechenden Startwerte abzuschätzen und auch die daraus resultierenden, gefitteten Werte zu überprüfen.

4.3. Lebensdaueruntersuchungen (LDU)

4.3.1. Lebensdaueruntersuchung bei $\pm 200 \text{ mA cm}^{-2}$

Die mit den unter 3.3.2 beschriebenen Messparametern bestimmten Lebensdauermessungen weisen erreichbare Zyklenzahlen im Bereich von 26 bis 68 Zyklen auf. Dabei zeigen sich drei Phasen innerhalb des Messverlaufes (siehe Abbildung 40). In der ersten Phase nimmt die Elektrodenperformance zu, dabei steigen die kathodischen Potentiale, während die anodischen Potentiale sinken. In der zweiten Phase sind die jeweils kathodischen und anodischen Potentiale nahezu konstant. In der letzten Phase zeigt sich ein rascher Abbau der Elektrodenperformance.

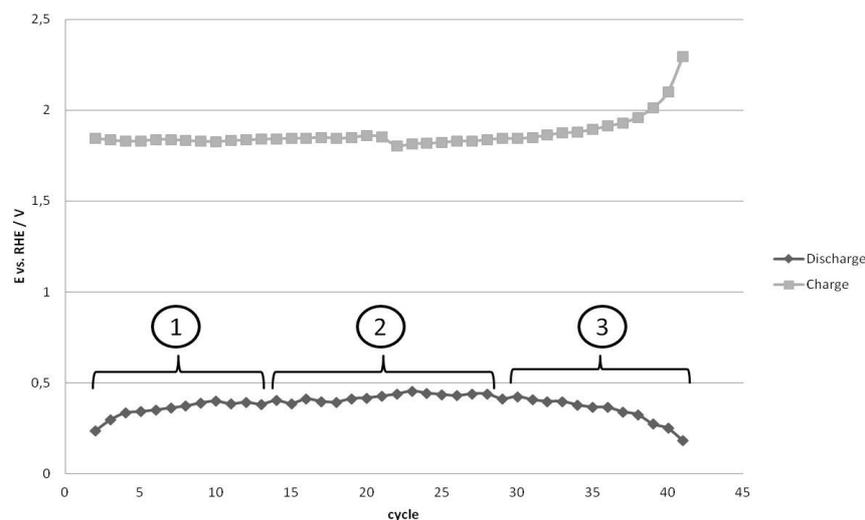


Abbildung 40 Gemittelte Potentiale der kathodischen und anodischen Halbzyklen einer Lebensdaueruntersuchung zeigen Einlaufverhalten(1), stationäre Phase(2) und Degradationserscheinungen(3)

Elektrode: E29;
Bedingungen: $\pm 200 \text{ mA cm}^{-2}$ (siehe 3.3.2)
Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Bei der Auswertung der erreichten Zyklenzahl erkennt man eine Korrelation mit den Schichtdicken der Elektroden. Die folgende Tabelle zeigt diesen Zusammenhang. Dazu sind die Elektrodendicken, welche nach der Herstellung bestimmt werden (d), die daraus berechneten Schichtdicke der Aktivschicht (d_{AL}), der Abbau an Schichtdicke ($d_{Verlust}$), sowie die Restschichtstärke der Aktivschicht angegeben (d_{Rest}). Die letzteren zwei Größen basieren dabei auf den Ergebnissen der profilometrischen Untersuchungen.

Tabelle 5 Erreichte Zyklenzahlen der LDU getesteten Elektroden

Elektrode	d [mm]	d _{AL} [mm]	d _{Verlust} [mm]	d _{Rest} [mm]	Zyklenzahl []
E28	0,64	0,36	k.A.	k.A.	26
E15	0,95	0,67	k.A.	k.A.	33
E31	0,62	0,34	0,15	0,19	37
E9	0,53	0,25	k.A.	k.A.	38
E27	0,67	0,39	0,15	0,24	40
E29	0,7	0,42	0,25	0,17	40
E38	0,63	0,35	0,16	0,19	46
E37	0,75	0,47	k.A.	k.A.	46
E33	0,75	0,47	k.A.	k.A.	47
E36	0,83	0,55	k.A.	k.A.	53
E30	0,7	0,42	k.A.	k.A.	59
E25	1,14	0,86	0,28	0,58	63
E22	0,78	0,5	0,07	0,44	68

Die daraufhin durchgeführte Regression zeigt eine Steigung von 35 Zyklen pro mm Aktivschicht. Neben dem Einbruch der Elektrodenperformance tritt bei fortschreitender Belastung ein weiterer Effekt innerhalb der kathodischen und anodischen EIS Spektren auf (siehe Abbildung 42/1).

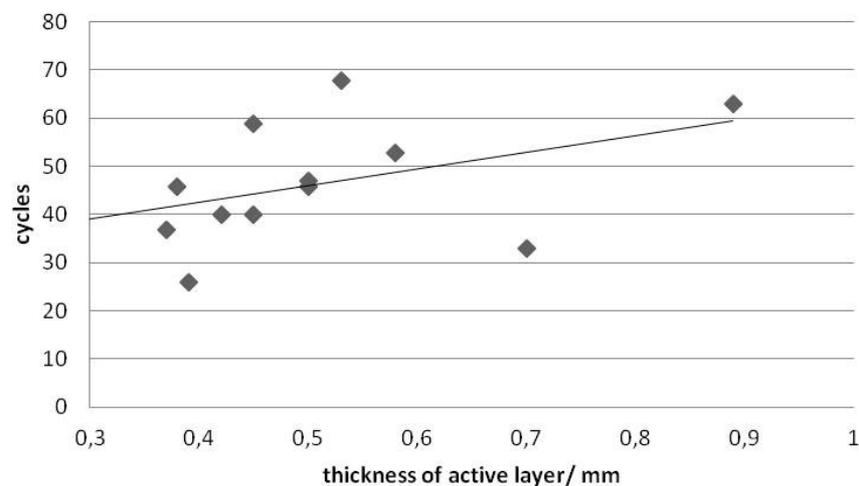


Abbildung 41 Zusammenhang der erreichten Zyklenzahl und der Dicke der Aktivschicht

Parallel zum Erreichen der Abbruchbedingungen der Lebensdaueruntersuchung kommt ein weiterer Halbkreis im hochfrequenten Abschnitt der EIS Spektren zum Vorschein. Dieser tritt unabhängig vom Arbeitspunkt im selben Ausmaß auf und ist sowohl bei kathodischen Arbeitspunkten, als auch bei anodischen Arbeitspunkten zu finden.

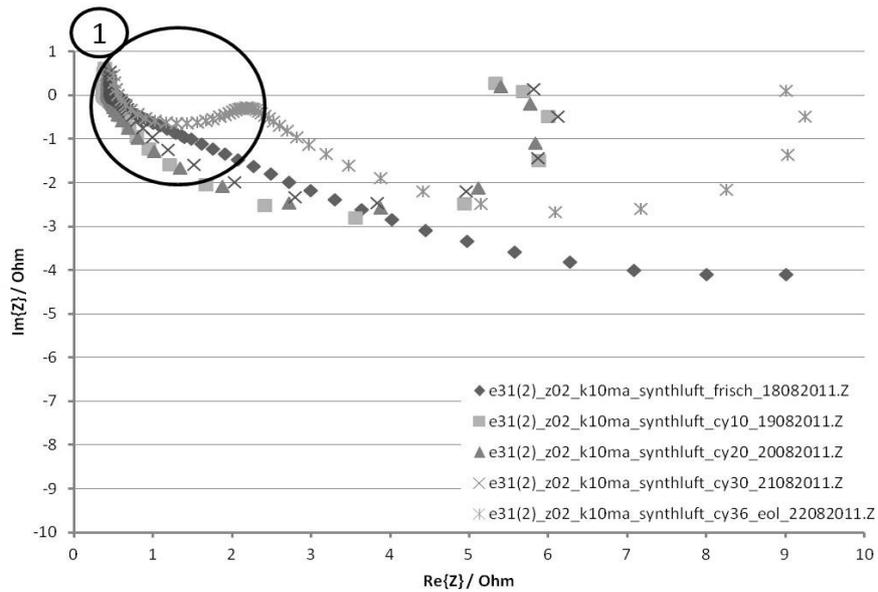


Abbildung 42 Veränderung der EIS im Verlauf einer Lebensdaueruntersuchung

Elektrode: E31 frisch, nach 10, 20 und 30 Zyklen und nach Überschreiten der Lebensdauer
 Arbeitspunkt: -10 mA cm^{-2}
 Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

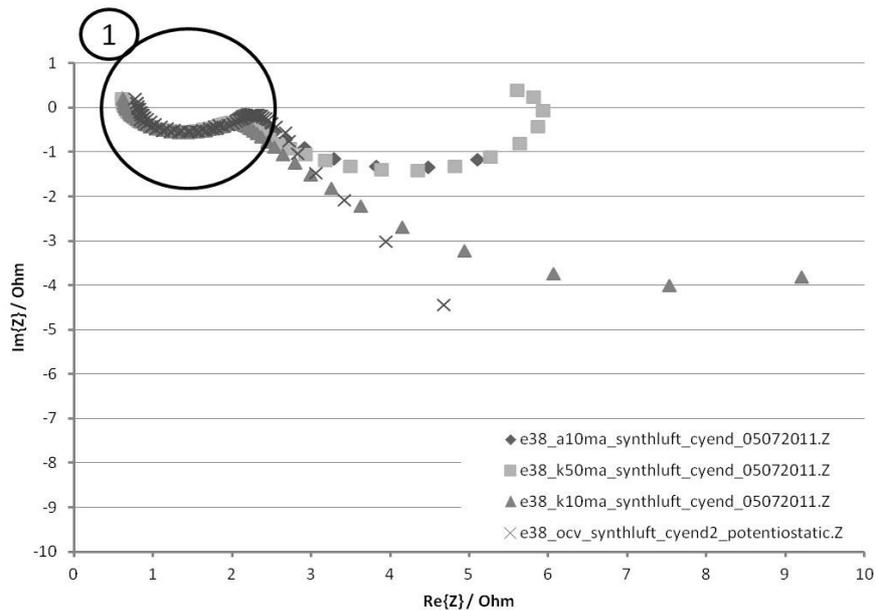


Abbildung 43 Der im Verlauf der LDU entstehende Halbkreis im hochfrequenten Teil des Spektrums (1) ist unabhängig vom Arbeitspunkt.

Elektrode: E38 nach Überschreiten der Lebensdauer (nach 46 Zyklen)
 Arbeitspunkte: $+10 \text{ mA cm}^{-2}$, 0 mA cm^{-2} , -10 mA cm^{-2} und -50 mA cm^{-2}
 Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Wie zu erwarten war, wächst außerdem der differentielle Durchtrittswiderstand (r_{ct}) nach anfänglicher Verringerung in den ersten Zyklen in den letzten Zyklen stark an (siehe Abbildung 42).

4.3.2. Lebensdaueruntersuchung bei $\pm 5 \text{ mA cm}^{-2}$

Bei milderen Bedingungen kann innerhalb des Testzeitraums keine Abnahme der Elektrodenperformance festgestellt werden. Die getestete Elektrode erhöht im Testzeitraum kontinuierlich die Leistungsfähigkeit (siehe Abbildung 44).

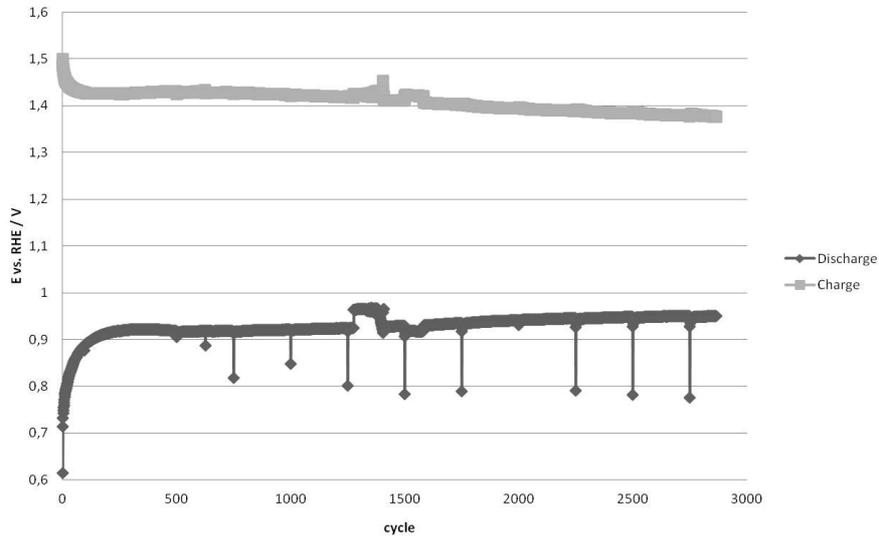


Abbildung 44 Gemittelte Potentiale der kathodischen und anodischen Halbzyklen einer Lebensdaueruntersuchung bei milderen Bedingungen

Elektrode: E30;

Bedingungen: $\pm 5 \text{ mA cm}^{-2}$ (siehe 3.3.3)

Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Dabei nähern sich die gemittelten kathodischen und anodischen Potentiale immer weiter an. Eine erreichbare Zyklenzahl analog zu 4.3.1 ist nicht feststellbar. Dieses Verhalten ähnelt jedoch der ersten Phase der Lebensdaueruntersuchungen bei $\pm 200 \text{ mA cm}^{-2}$ (siehe Abbildung 40/1). Demzufolge entspricht der Zustand der Elektrode E30 nach 2800 Zyklen unter milderen Bedingungen einer anderen Elektrode E30 nach ungefähr 10 Zyklen unter harscheren Bedingungen.

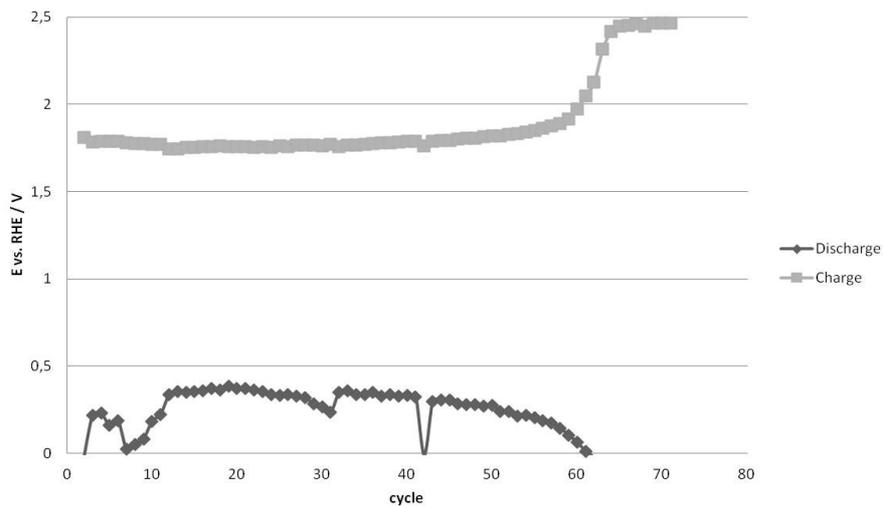


Abbildung 45 Verlauf der LDU derselben Elektrode unter harscheren Bedingungen zeigt eine Lebensdauer von 59 Zyklen

Elektrode: E30;
Bedingungen: $\pm 200 \text{ mA cm}^{-2}$ (siehe 3.3.2)
Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Vergleicht man die milderen Bedingungen mit den harschen, kann man die Zyklenzahl bei $\pm 5 \text{ mA cm}^{-2}$ auf über 17 000 extrapolieren⁴⁰. Vergleicht man den Verlauf hingegen ausgehend von den Ergebnissen aus 4.3.3 (keine indirekt proportionale Korrelation von Stromdichte und Lebensdauer) liegt die erreichbare Zyklenzahl zwischen den gemessenen 2800 Zyklen und den oben genannten 17 000 Zyklen.

4.3.3. Ergänzende LDU

Um die gemessenen Zyklenzahlen unter Testbedingungen besser in Zyklenzahlen unter realen Betrieb umrechnen zu können, werden ergänzend an einer Elektrode Lebensdaueruntersuchungen bei drei verschiedenen Stromdichten, sonst aber denselben Bedingungen, wie unter 3.3.2 bestimmt.

⁴⁰ Der Vergleich der LDU bei $\pm 200 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 1h \rightarrow 59 Zyklen) und den LDU bei $\pm 5 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 5 min \rightarrow über 2800 Zyklen) ergibt wie folgt erwartete Zyklenzahl von >17 000. Dazu betrachtet man unter der Voraussetzung, dass der Zusammenhang linear ist, dass die Performance bis zum 2800. Zyklus bei den milderen Bedingungen noch immer angestiegen ist. Diese Performancesteigerung ist bei den harscheren Bedingungen nur bis zum zehnten Zyklus beobachtbar. Folglich wird die gleiche Performance von 10 Zyklen nach den harschen Bedingungen bei >2800 Zyklen nach den milden Bedingungen erreicht. Damit ergibt sich mit relativ großer Unsicherheit eine erwartete Lebensdauer von über 16520 Zyklen

$\left(\frac{2800 \text{ "LD5 Zyklen"}}{10 \text{ "LD200 Zyklen"}} \cdot 59 \text{ "erreichbare LD 200 Zyklen"}\right)$.

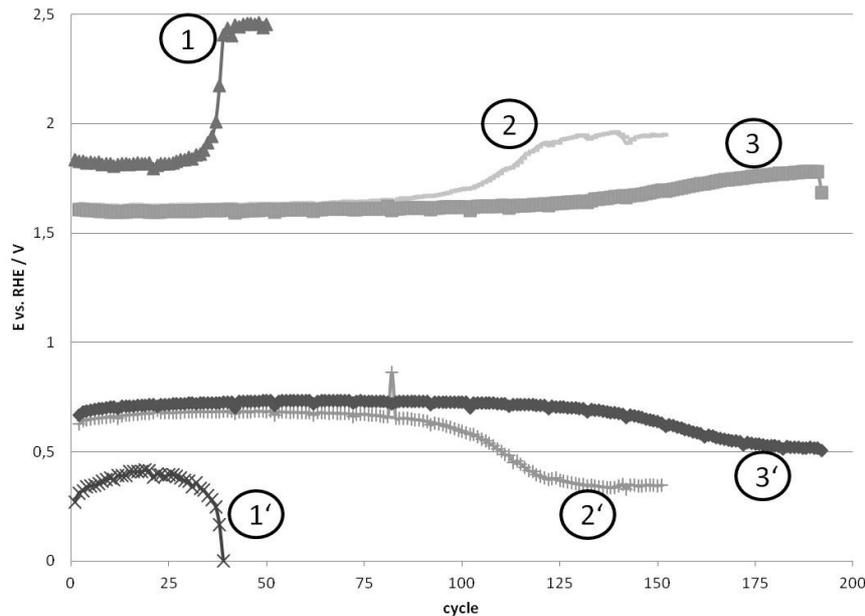


Abbildung 46 Verlauf der LDU derselben Elektrode bei unterschiedlichen Zyklierstromstärken
 Elektrode: E9;
 Bedingungen: (1) $\pm 200 \text{ mA cm}^{-2}$, (2) $\pm 50 \text{ mA cm}^{-2}$ und (3) $\pm 25 \text{ mA cm}^{-2}$
 Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Dabei erhöht sich die Zyklenzahl von 38 Zyklen ($\pm 200 \text{ mA cm}^{-2}$) über 150 Zyklen ($\pm 50 \text{ mA cm}^{-2}$) auf 190 Zyklen ($\pm 25 \text{ mA cm}^{-2}$). Der Zusammenhang zwischen Zyklenzahl und Stromdichten ist jedoch nicht indirekt proportional. Eine Überprüfung hinsichtlich einer Korrelation zwischen der erreichten Zyklenzahl und den irreversiblen Verlusten durch die anfallenden Überspannungen bei bestimmten Stromdichten ergibt ebenfalls keinen linearen Zusammenhang. Für die Erstellung einer Korrelationsfunktion zwischen Lebensdauer und irreversiblen Verlusten sind weitere LDU erforderlich.

4.4. Ergänzende Untersuchungen

Es werden verschiedene ergänzende qualitative bis semiquantitative Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse sollen hier kurz zusammengefasst werden.

- Die Tests nach 3.4.2 haben ergeben, dass der Elektrolyt die GDE durchdringen kann. Dies hat sich auch in anderen aktuell durchgeführten Arbeiten am Institut bereits bestätigt.
- Die Profilometermessungen haben den Abtrag an Aktivmaterial bestätigt. Der in den Lebensdauermessungen entstehende Verlust schwankt im Bereich von 14 % bis 60 % des Volumens des Aktivmaterials. Dabei weist die Elektrode mit der höchsten Lebensdauer (E22) den geringsten Abtrag auf.
- Es kann ausgeschlossen werden, dass Reaktionen am Stromableiter stattfinden.

5. Diskussion

Im Zuge der Diskussion wird, wenn möglich, auf die Auswertung der Elektroden nach bestimmten Bewertungskriterien zurückgegriffen. Dabei werden die auftretenden Effekte pro Änderung einer Faktorstufe mit der Differenz des Bewertungskriteriums der Zentralelektroden verglichen. Diese Differenz kann als Maß für die Signifikanz eines Effektes dienen.

5.1. Stromdichte-Potential Kennlinien

Die aufgezeichneten Kennlinien weisen bis auf wenige Ausnahmen (E20) nur geringe Unterschiede in den Leistungsdaten auf. Einige Trends können jedoch unter Beachtung der Signifikanz abgeleitet werden.

Es zeigt sich die erwartete Verminderung der Überspannungen **bei Erhöhung des Katalysatorgehalts** im Bereich geringer Stromdichten. Dieser Trend kann trotz des geringen Effektes statistisch belegt werden. So nimmt bei der Erhöhung des Katalysatorgehalts um eine Faktorstufe (10 Gew%) das Bewertungskriterium ab, die Performance nimmt also zu (siehe Tabelle 4). Dies bedeutet unter anderem, dass bei Nutzung einer Stromdichte von $+5 \text{ mA cm}^{-2}$ zum Laden einer Zink-Luft Vollzelle mit einer Kapazität⁴¹ von $17,0 \text{ mAh cm}^{-2}$ und ebenfalls -5 mA cm^{-2} zum Entladen dieser bei gleichzeitiger Erhöhung des Katalysatorgehaltes um eine Faktorstufe Energie in der Höhe von $1,28 \text{ MJ cm}^{-2}$ pro Zyklus durch Verringerung von Überspannungsverlusten eingespart werden können. Ob dieser Effekt ausreicht, um eine Nettoenergieeinsparung zu bewirken hängt von der nötigen Arbeit zur Herstellung der Elektrode ab. Bleibt die Herstellungsarbeit konstant werden Energieverluste vermindert. Ist jedoch die Arbeit für die Herstellung des Katalysators größer als die Arbeit für die Herstellung und Reinigung des Kohlenstoffsupports⁴², muss die Zyklenbeständigkeit ausreichend hoch sein, um Energie einsparen zu können.

Ein weiterer Effekt ist die negative Beeinflussung der Leistungsfähigkeit **durch Erhöhung des Teflongehaltes** im Bereich geringer Stromdichten (bis 20 mA cm^{-2}). Dieser Effekt ist durch die mit steigendem Teflongehalt geringer werdende Benetzung der Elektrode erklärbar. Die geringere Benetzung führt zu höheren realen Stromdichten, welche nach Butler-Volmer-Kinetik erst bei höheren Überspannungen möglich sind. *Bursell et al.* beobachtet bei höheren kathodischen und

⁴¹ Die von uns verwendeten Zinkoxidgegenelektroden weisen einer theoretische „einseitige“ Kapazität von 1200 mAh auf. Die davon für die Zyklierung genutzte Kapazität ist 120 mAh. Unter Bezug auf die geometrische Oberfläche, der der Lufterlektrode zugewandten Seite von $7,065 \text{ cm}^2$ ($d = 30 \text{ mm}$) ergibt sich dabei eine „einseitige“ nutzbare Kapazität von $16,98 \text{ mAh cm}^{-2}$.

⁴² In der hier diskutierten Betrachtung wird, wie auch im Versuchsplan, davon ausgegangen, dass eine Erhöhung des Katalysatorgehaltes oder des Teflongehaltes eine Verringerung der Masse der Kohlenstoffsupportmaterials bewirkt.

anodischen Stromdichten hingegen eine Verbesserung der Performance durch Steigerung des Teflongehaltes (siehe Abbildung 47) [10].

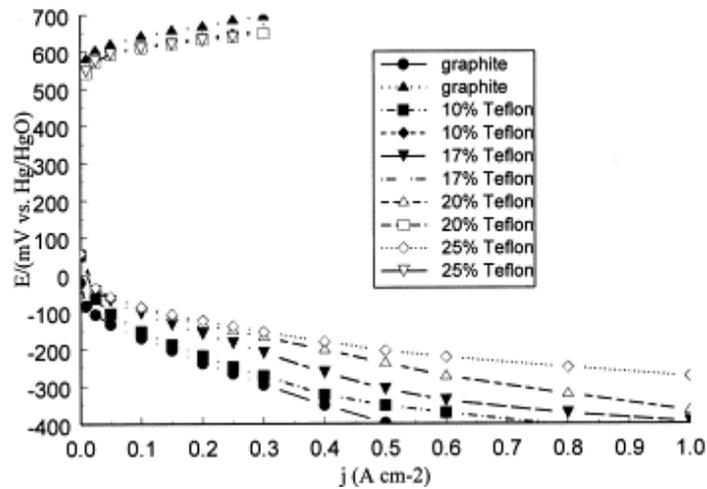


Abbildung 47 Anodische und kathodische Polarisationskurven von $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ bei verschiedenen PTFE Konzentrationen und einer Nullprobe [10].

Eine mögliche Erklärung für diese unterschiedlichen Aussagen zur Teflonabhängigkeit bietet der unterschiedliche Aktivierungsgrad der Elektroden. In den Stromdichte-Potential Messungen hat sich gezeigt, dass frisch eingebaute Elektroden durch die hydrophoben Bestandteile zunächst nur sehr wenig benetzt. Diese anfänglich geringe Benetzung nimmt dann während der Charakterisierung ab, d.h. die Elektrode wird stärker benetzt, wodurch die Leistungsfähigkeit der Elektrode zunimmt. Dies ist durch kleiner werdende kapazitive Effekte in den Kennlinien, wie auch optisch durch das Verschwinden des glänzenden Gaspolsters im Interphase-Bereich, erkennbar (siehe „Einlaufverhalten“ 3.2). Elektroden mit geringerem Teflongehalt können so den aktivierteren Zustand vortäuschen. Dieser Effekt würde dann bei längerer Aktivierung verschwinden und Elektroden würden wie von *Bursell et al.* beobachtet, bei höherem Teflongehalt erhöhte Aktivität aufweisen [10].

Ein quantitativer Einfluss des Herstellungsverfahrens auf die Elektrodenleistungsfähigkeit kann aufgrund des Versuchsplans – welcher eigentlich aus drei Versuchsplänen besteht – nicht angegeben werden. Einige Tendenzen sind aber dennoch zu nennen. Grundsätzlich scheint nur das Kalanderverfahren für die Herstellung von Elektroden mit Aktivschichtdicken im Millimeterbereich tauglich. Zwar ermöglicht das Sprühverfahren eine hohe Homogenität der Aktivschicht, jedoch muss für praktische Schichtdicken der Sprühvorgang mehrmals durchgeführt werden. In den dabei notwendigen Trocknungszeiten kommt es vermehrt zur Bildung von Rissen innerhalb der Aktivschicht. Ein weiteres Problem ist die prozessbedingte geringe Wiederfindungsrate des Aktivmaterials und der hohe Verbrauch an Dispersionsmittel (Isopropanol). Das Sedimentationsverfahren hingegen erlaubt zwar die Aufbringung größerer Aktivschichtdicken in einem Schritt, kann aber nicht kontinuierlich geführt werden. Ebenso ist die Streuung der

Performance höher. Diese erhöhte Streuung kann zwei Ursachen haben. Einerseits kann es an der ebenfalls größeren Streuung der Schichtdicken liegen, andererseits kann die Ursache darin bestehen, dass beim Sedimentationsprozess – speziell bei der Applikation größerer Schichtdicken – die einzelnen Komponenten der Aktivschicht unterschiedlich schnell sedimentieren und es so zu einer Schichtung kommen kann. Je nach Sedimentationsdauer ist dieser Effekt verschieden stark ausgeprägt. Das Kalanderverfahren hingegen eignet sich für praxisorientierte Schichtdicken. Ebenso ist es möglich ein Stromableitgitter in die Elektrode einzubringen. Allerdings beansprucht bei diesem Verfahren die Homogenisierung des Aktivschicht-Gemisches, aufgrund der kleineren Menge an Dispersionsmittel mehr Zeit.

Der Einfluss des Betriebsgases auf die Performance der getesteten Elektroden ist grundsätzlich wie erwartet. Es zeigen sich zusätzlich zur Änderung der Thermodynamik auch Konzentrationslimitierungen. Diese werden bei der Verwendung von Sauerstoff als Betriebsgas durch höhere anodische Potentiale sichtbar. Kathodisch wirkt sich diese Konzentrationsüberspannung, bei Verwendung von synthetischer Luft als Betriebsgas, durch eine Senkung der Potentiale zu negativeren Werten aus. Bemerkenswert ist dabei, dass sich diese erhöhten Überspannungen im kathodischen Bereich stärker auswirken als im anodischen Bereich. Dafür gibt es mehrere Erklärungen, einerseits den Symmetriefaktor (α) innerhalb der Butler-Volmer- Gleichung und andererseits die Konzentrationsverhältnisse. Diese ändern sich beim Übergang von synthetischer Luft zu Sauerstoff im kathodischen stärker als im anodischen Betrieb.

5.2. Impedanzspektren

Mithilfe der Impedanzspektren wurden passende Ersatzschaltbilder (siehe Abbildung 39) erstellt. Es zeigt sich, dass Konzentrationsüberspannungen neben den Durchtrittsüberspannungen eine wesentliche Rolle spielen. Da allerdings die Kinetik der Sauerstoffreduktion per se hohe Überspannungen erfordert liegen Zeitkonstanten und charakteristische Frequenzen zu nahe beieinander, um in den Ortskurven noch als separate Halbkreise aufgetrennt zu sein. Für die Ersatzschaltung wird deshalb auf separate Elemente für Elektronendurchtritt und Massentransporthinderung verzichtet.

Eine **niederfrequente induktive Schleife** zeigt sich in allen kathodischen EIS Spektren. Sie wird in der Literatur allgemein über Relaxationsreaktionen erklärt. Bei der Sauerstoffreduktionsreaktion wird diese adsorbierten Spezies zugeschrieben. Dieses Phänomen findet in der erstellten Ersatzschaltung durch ein weiteres RC-Glied Geltung, ist aber, da es sich hierbei um keine mechanistische Arbeit handelt eher nebensächlich. Wie bereits in den Ergebnissen erwähnt, wird dazu nicht auf eine $R||L$

Schaltung zurückgegriffen, was zwar zunächst zu kuriosen negativen Widerständen und Kapazitäten führt aber beim Datenfitting von Vorteil ist.

Der im hochfrequenten Abschnitt des Spektrums **allmählich entstehende Halbkreis** tritt erst nach längerem Betrieb der Elektroden in Erscheinung (siehe Abbildung 42). Der Effekt ist ansatzweise bereits sehr frühzeitig zu erkennen tritt aber in der Regel erst an LDU getesteten Elektroden auf. Diesen Halbkreis könnte einfach der Hemmung Faradayscher Reaktionen zugeschrieben werden. Das Anwachsen der Massentransporthemmung würde in diesem Fall zu einer sichtbaren Auftrennung zwischen Durchtrittswiderstand und Massentransportwiderstand in der Ortskurve führen. Der Halbkreis darf jedoch nicht mit elektrochemischen Reaktionen erklärt werden. Würde es sich dabei tatsächlich um eine Faradaysche Impedanz handeln, welche zusammen mit der elektrochemischen Doppelschicht ein RC-Glied bildet, müsste der Durchmesser des hochfrequenten Halbkreises vom Arbeitspunkt abhängen. Dieses Verhalten ist jedoch nicht aufgetreten. Der Durchmesser ist bei verschiedenen Arbeitspunkten aber bei gleichem Elektrodenalter vielmehr erstaunlich konstant. Dies spricht für einen ohmschen Widerstand parallel zu einem kapazitiven Widerstand. *Huang et al.* erklärt solch ein Verhalten allgemein mit ohmschen Prozessen im Inneren einer porösen Struktur, bezieht sich dabei hingegen auf keine Lebensdaueruntersuchungen [17].

Eine alternative Erklärung für das Auftreten eines zusätzlichen hochfrequenten Halbkreises ist zum Beispiel, dass Elektrolyt in den Zwischenraum zwischen Stromableiter und Gasdiffusionsschicht gelangt. Dadurch wird zum Einen der elektronische Kontakt verschlechtert, zum Anderen wird die Ausbildung von Doppelschichten ermöglicht. Strom müsste also bevor er die eigentliche Elektroden/Elektrolyt Grenzfläche passiert zuvor noch die Parallelschaltung eines Kontaktwiderstandes und einer Kapazität einer Doppelschicht queren. Dies würde bereits ein solches Verhalten erklären.

Eine andere Erklärung für den zusätzlichen Halbkreis im hochfrequenten Bereich der Spektren liefert folgender Gedankengang. Durch die Verwendung eines Ringes als Stromableiter und der Voraussetzung, dass die Stromdichte an der gesamten, dem Elektrolyt ausgesetzten Oberfläche konstant ist, muss der Strom radial über die GDL oder AL nach innen fließen. Abgesehen von der Stromverteilung entlang des Elektrodenradius stellt so die GDL/AL einen Vorwiderstand dar. Wird nun die GDL/AL mit Elektrolyt befeuchtet nimmt die Kapazität entlang dieses Vorwiderstandes zu. So wird ebenfalls ein RC-Glied aufgebaut. Dieses würde sich allerdings so auswirken, dass der hochfrequente Schnittpunkt mit der Realteilachse (HFR) mit zunehmender Benetzung der ohmschen Serienwiderstände mit Elektrolyt kleiner wird. Dagegen spricht auch, dass *Huang et al.* dasselbe Phänomen beschreibt, allerdings unter Verwendung eines höher leitfähigen Nickel-Stromableitergitters, wodurch der Halbkreis unsignifikant würde [17].

Eine andere Möglichkeit wäre, dass innerhalb des normalen Betriebes aufgrund des ohmschen Widerstands nur ein geringer Teil der Elektrode in unmittelbarer Nähe zum Stromableiter für Durchtrittsreaktionen genutzt werden kann. Mit zunehmender Belastungsdauer wird die Benetzbarkeit durch abnehmende Hydrophobizität vor allem in diesen Teilen höher. Ab einem gewissen Zeitpunkt nimmt dann die Polarisierung über Konzentrationslimitierung in diesen Regionen der Elektrode zu. In weiterer Folge werden Teile der Elektrode, die bis zu diesem Zeitpunkt weniger genutzt werden, für die elektrochemische Reaktion erschlossen. Dabei steigt aber der ohmsche Widerstand innerhalb einer Zone, welche mit Elektrolyt benetzt ist an. So entsteht wiederum ein RC-Glied. Der Anstieg wäre allerdings allmählich und nicht innerhalb weniger Zyklen bei Lebensdaueruntersuchungen.

5.3. Mögliche Ursachen für Degradation der Lufterlektrode

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Degradation der getesteten Elektroden nicht wie erwartet durch das Ausfallen von unlöslichen Karbonaten innerhalb der GDE oder den allmählichen Verlust an katalytischer Aktivität erfolgt. Es zeigt sich eher verstärkte Konzentrationslimitierung als Folge des Verlustes an Hydrophobizität der GDL. Dieser Zunahme an Hydrophilie wird auch von *Borup et al.* erwähnt [18] und auf die stark oxidierenden Bedingungen verwiesen.

Das Versagen der Elektrode im Zuge von Lebensdaueruntersuchungen kann man sich wie folgt erklären. Durch den **Verlust an Hydrophobizität** wird die Leistungsfähigkeit der Elektrode, da die aktive Fläche der Aktivschicht zunimmt, zunächst gesteigert. Danach bleibt die Elektrodenperformance für längere Zeit konstant. Gegen Ende der Lebensdauer wird die gesamte Aktivmasse jedoch mit Elektrolyt benetzt. Dabei wird die Gasdiffusionsschicht ebenfalls benetzt bzw. geflutet. Dieses Fluten mit Elektrolyt führt zu einem zusätzlichen RC-Glied im hochfrequenten Teil der EIS Spektren an degradierten Elektroden. Dieses kann auf mehrere Arten erklärt werden (siehe 5.2). Als Folge der gefluteten GDL ist auch die Diffusion erschwert, was zu vermehrten Konzentrationsüberspannungen im anodischen sowie im kathodischen führt.

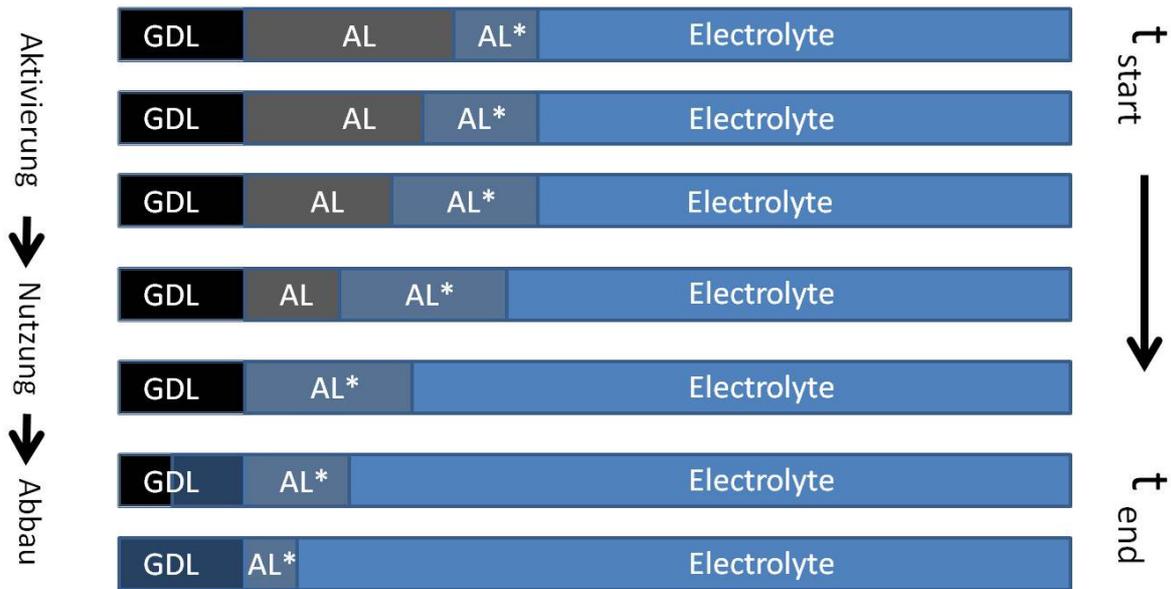


Abbildung 48 Degradationsmodell basierend auf dem Hydrophobizitätsverlust und Ausdünnung der Elektroden

Ein weiterer Aspekt ist der **Abbau der Aktivmasse und die Ausdünnung der Elektrode**. Diesen kann man auf Erosion in Folge der Sauerstoffentwicklung innerhalb der Aktivschicht zurückführen. Eine alternative Erklärung würde die Kohlenstoffkorrosion darstellen. Diese ist aber aufgrund des Schadensbildes als unwahrscheinlich anzusehen. Prinzipiell kann diese zwar im alkalischen Elektrolyten oberhalb eines Potentials von $-0,621\text{ V}$ gegen die NHE (oder $0,207\text{ V}$ gegen RHE) ablaufen. Im sauren Milieu wird jedoch nur Kohlenstoffkorrosion oberhalb von $0,9\text{ V}$ berichtet. Setzt man als Anhaltspunkt voraus, dass die Überspannung im alkalischen ähnlich hoch ist, wie im sauren Elektrolyt kann die elektrochemische Korrosion auch erst oberhalb von $0,9\text{ V}$ gegen RHE auftreten. Dieses Potential wird im Entladebetrieb unterschritten wodurch nur mit sehr langsamer Kohlenstoffkorrosion über elektrochemischen Weg zu rechnen ist. Im Ladebetrieb oder auch im offenen Zustand wo das Potential über $1,2\text{ V}$ gegen RHE liegt, kann es daher prinzipiell zur Ausbildung von Mischpotentialen unter Kohlenstoffkorrosion kommen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wurden mehrere Herstellungsmethoden von Lufterlektroden für den Einsatz im Zink-Luft Sekundärelement untersucht. Die Materialien wurden gemäß den Betriebsbedingungen für den Einsatz in stark alkalischer und oxidierender Umgebung ausgewählt.

Sowohl für die Reduktion des elementaren Sauerstoffs aus der Umgebungsluft als auch für die Oxidation von Hydroxid aus dem Elektrolyten wurde der bifunktionelle Perovskitkatalysator ($\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$) eingesetzt. Als Trägermaterial für den Katalysator wurden Kohlenstoffnanofasern verwendet. Diese Kohlenstoffmodifikation ist gegenüber Rußen besonders oxidationsstabil. Als Binde- und Hydrophobierungsmittel wurde das (elektro)chemisch stabile Polytetrafluoroethylen (PTFE) eingesetzt.

Drei Aspekte waren bei den Untersuchungen besonders wichtig.

- (I) Die Charakterisierung der Leistungsfähigkeit der Elektroden durch die Aufnahme von Stromdichte-Potential Kennlinien.
- (II) Die Charakterisierung der Lebensdauer mit Hilfe der von geeigneten beschleunigten Alterungsverfahren.
- (III) Die Erstellung des adäquaten Ersatzschaltbildes (ESB) durch die Aufnahme von elektrochemischen Impedanzspektren (EIS) in verschiedenen Arbeitspunkten.

Das Ersatzschaltbild wurde mit den Ergebnissen der Lebensdaueruntersuchungen (LDU) derart modifiziert, dass auch die Alterungserscheinungen abgebildet werden können.

Die Aktivität des hergestellten Katalysators wurde mit den Stromdichte-Potential Kennlinien gezeigt. Im ausgewerteten Stromdichtebereich (bis 20 mA cm^{-2}) zeigte sich, dass die Erhöhung des Katalysatorgehalts (gegenüber dem Katalysatorgehalt der Zentrumselektroden) positiv auf das Bewertungskriterium auswirkt. Die Steigerung des Katalysatorgehalts um 10 wt % wirkt sich bei 1 mA cm^{-2} mit der Senkung des Bewertungskriteriums um 55 mV aus. Bei 20 mA cm^{-2} bewirkt die Erhöhung des Katalysatorgehalts die Senkung des Bewertungskriteriums um 10 mV.

Die Erhöhung des PTFE Gehalts oder der Gesamtbeladung wirkt sich hingegen negativ auf das Bewertungskriterium aus. Diese negative Auswirkung nimmt mit steigenden Stromdichten zu. Während die Erhöhung des PTFE Gehalts um 5 wt % bei 1 mA cm^{-2} keine signifikante Auswirkung zeigt, erhöht sich das Bewertungskriterium bei 20 mA cm^{-2} um 11 mV.

Die Anzahl der erreichten Lebensdauerzyklen bei Zyklisierungsstromdichten von $\pm 200 \text{ mA cm}^{-2}$ liegen zwischen 26 und 68 Zyklen, bei Zyklisierungsstromdichten von $\pm 5 \text{ mA cm}^{-2}$ wurde nach 2800 Zyklen noch kein Abbau der Leistungsfähigkeit detektiert. Dabei korreliert die Zyklenzahl mit der Aktivschichtdicke bzw. mit der Gesamtbeladung. Elektrode 22 und Elektrode 25, welche über die

höchste Gesamtbeladung verfügen, erreichten die höchsten Zyklenzahlen.

Die Lebensdaueruntersuchungen haben gezeigt, dass höhere Aktivschichtdicken und folglich auch höhere Gesamtbeladungen zu höheren Lebensdauern führen. Nach Überschreiten der Lebensdauer tritt die Abnahme der Elektrodenleistungsfähigkeit innerhalb recht kurzer Zeit ein. Dabei wird die Gasdiffusionsschicht mit Elektrolyt geflutet, wodurch die Massentransporthinderung zunimmt. Dies ist in den EIS durch die Vergrößerung des differentiellen Widerstands, r_{ct} sichtbar. Zusätzlich tritt ein Halbkreis im hochfrequenten Bereich der Impedanzspektren auf. Dieser Halbkreis indiziert die Flutung der Elektrode und ist nicht mit kinetischen Verlusten der Durchtrittsreaktion erklärbar.

Für den kommerziellen Einsatz von wiederaufladbaren Zink-Luft Zellen wird die Erhöhung der Lebensdauer der Lufterlektroden angestrebt. Mögliche Ansätze dazu sind:

- (I) Steigerung der Hydrophobizität der Gasdiffusionselektroden. Dadurch wird den Auswirkungen des Hydrophobizitätsverlustes bzw. der Flutung der Elektrode entgegenkommen.
- (II) Aufbau der Elektrode aus zwei Schichten mit unterschiedlich starker Hydrophobizität. Dies wird durch unterschiedlichen PTFE Gehalt der Schichten unter Einsatz des Walzverfahrens erreicht. Die kommerzielle Gasdiffusionsschicht, welche bisher verwendet wird, ist für die Reproduzierbarkeit der Halbzellenexperimente von Vorteil, wird aber in diesem Zuge durch eine günstigere hydrophobe Schicht ersetzt.
- (III) Einsatz von immobilisierten Elektrolyten bzw. der Einsatz stabiler, anionenleitfähiger Membranen. Dadurch werden die Auswirkungen des Verlustes an Hydrophobizität verhindert.
- (IV) Erhöhung der Schichtdicken der Lufterlektrode. Dazu wird die Gesamtbeladung erhöht und die Steigerung der Lebensdauer erreicht.
- (V) Aufklärung der Ursache des Hydrophobizitätsverlustes. Dies erlaubt das gezielte Unterbinden dieses Effektes.

7. Anhang

7.1. Box Behnken Plan

In der „Design of Experiments“ Phase wurde ein statistischer Plan aufgestellt, um mit einer möglichst geringen Anzahl an Versuchen einen relativ großen Bereich zu in Hinblick auf Leistungsfähigkeit zu screenen. Dazu wurde der Box Behnken Plan ausgewählt.

Bei diesem Schema kann bei der Auswertung der Bewertungskriterien der Einfluss der Änderung einer Variablen bestimmt werden. Ebenso ermöglichen Box Behnken Pläne die Auswertung von Faktorwechselwirkungen (FWW). Im Idealfall kann man also synergetische Effekte feststellen.

In vorliegenden Fall werden genauer genommen drei Box Behnken Pläne aufgestellt – jeweils ein Plan pro Herstellungsverfahren. Es werden drei Verfahren ausgewählt:

- das Sprühverfahren
- das Sedimentationsverfahren
- das Walzverfahren (Kalander)

Innerhalb jedes Verfahrens werden 13 Elektroden unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Sogenannte Zentrumselektroden werden doppelt hergestellt. Insgesamt ist demnach die Herstellung von 14 Elektroden pro Verfahren notwendig.

Die Elektroden eines Verfahrens unterscheiden sich hinsichtlich dreier Variablen, nämlich dem Katalysatorgehalt, dem PTFE-Gehalt und der Gesamtbeladung. Für alle Elektroden wird Kohlenstoffpapier der Firma Toray (Toray Paper, TP-090T) als Gasdiffusionsschicht verwendet. Die veränderlichen Größen werden in drei Stufen (Faktorstufen) variiert -1, 0, und +1.

Tabelle 6 Wertetabelle der Faktorstufen

	Variable	Einheit	Faktorstufe		
			-1	0	1
A	Katalysatoranteil	wt %	20	30	40
B	PTFE Anteil	wt %	10	15	20
C	Gesamtbeladung	mg cm ⁻²	15	20	25

Insgesamt ergibt sich so eine Matrix von 42 herzustellenden Elektroden.

Tabelle 7 Übersicht der verwendeten Box Behnken Pläne

Bezeichnung „EXX“			A	B	C	FWW
Gesprayt	Sedimentiert	Gewalzt				
1	15	29	-1	-1	0	
2	16	30	1	-1	0	A,B
3	17	31	-1	1	0	
4	18	32	1	1	0	
5	19	33	-1	0	-1	
6	20	34	1	0	-1	A,C
7	21	35	-1	0	1	
8	22	36	1	0	1	
9	23	37	0	-1	-1	
10	24	38	0	1	-1	B,C
11	25	39	0	-1	1	
12	26	40	0	1	1	
13	27	41	0	0	0	Zentrum
14	28	42	0	0	0	

7.2. Auswertung des Box Behnken Plans nach Bewertungskriterien

Der Box Behnken Plan kann nach verschiedenen Bewertungskriterien ausgewertet werden. Dazu wird zunächst das gewünschte Bewertungskriterium festgelegt und für jede Elektrode tabelliert. Danach werden für jeden Faktor und jede Faktorwechselwirkung – gewichtet nach der jeweiligen Faktorstufe (+1, -1 oder 0) – entsprechende Effektsummen gebildet.

$$Effektsumme = \sum_{i=1}^N (Faktorstufe_i * Bewertungskriterium)$$

mit $N = \text{Anzahl Elektroden pro Herstellungsvariante}$

diese Effektsummen werden danach nach

$$Effekt = \frac{Effektsumme}{\sum_{i=1}^N |Faktorstufe_i|}$$

auf einen durchschnittlichen Effekt normiert. Auf diese Art und Weise werden alle in dieser Arbeit genannten Effekte berechnet.

7.3. Messprotokolle für das BaSyTec CTS

Tabelle 8 Messprotokoll zur Aufzeichnung von zehn Stromdichte-Potential Kennlinien

Label	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Aktion	Registrierung
1	Start				
2	Cycle-start				
3	Pause		t>15min	Next	t=1s
4	Discharge	I=0.5mA	t>15min	Next	t=1s
5	Ramp-i	I1=-0.5mA Slope=-1uA/s I2=-1mA	t>500s U<0.2V	Next Goto Pause2	t=1s
6	Ramp-i	I1=-1mA Slope=-10uA/s I2=-10mA	t>900s U<0.2V	Next Goto Pause2	t=1s
7	Ramp-i	I1=-10mA Slope=- 100uA/s I2=-40mA	t>300s U<0.2V	Next Goto Pause2	t=1s
8	Ramp-i	I1=-40mA Slope=-1mA/s I2=-200mA	t>160s U<0.2V	Next	t=1s
9	PAUSE2	Pause	t>15min	Next	t=1s
10	Charge	I=0.5mA	t>15min	Next	t=1s
11	Ramp-i	I1=0.5mA Slope=1uA/s I2=1mA	t>500s U>2.2V	Next Goto ENDE	t=1s
12	Ramp-i	I1=1mA Slope=10uA/s I2=10mA	t>900s U>2.2V	Next Goto ENDE	t=1s
13	Ramp-i	I1=10mA Slope=100uA/s I2=40mA	t>300s U>2.2V	Next Goto ENDE	t=1s
14	Ramp-i	I1=40mA Slope=1mA/s I2=200mA	t>160s U>2.2V	Next	t=1s
15	ENDE	Cycle-end	Count=10		
16	Stop				

7.4. Verwendete Einstellungen am Zahner IM6ex

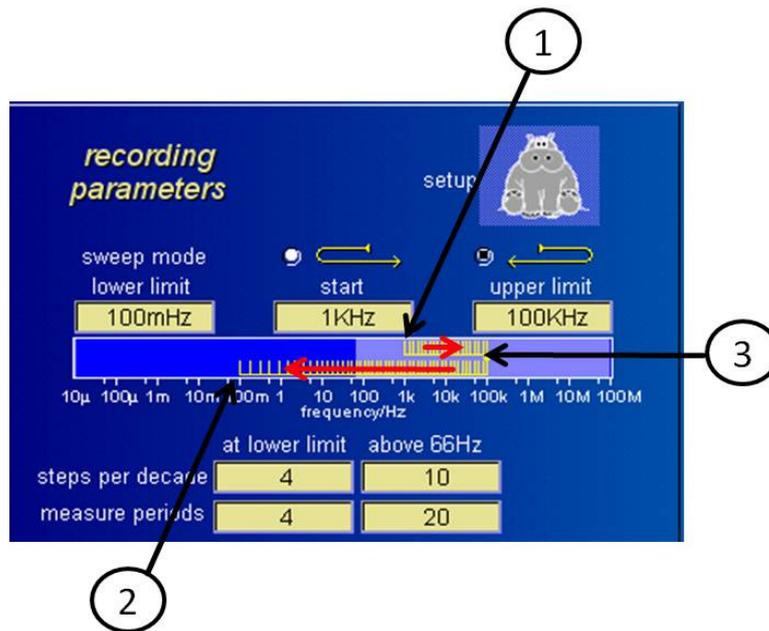


Abbildung 49 Ausschnitt der Benutzeroberfläche in dem die verwendeten Messfrequenzen eingestellt werden. Die angezeigten Werte werden für sämtliche EIS Messungen verwendet, wobei (1) die Frequenz der als erstes aufgezeichneten Impedanz (1 kHz), (2) die als letztes aufgezeichnete Impedanz (100 mHz) und (3) die höchste Frequenz (100 kHz) bei der ein Impedanzwert aufgezeichnet wird darstellen.

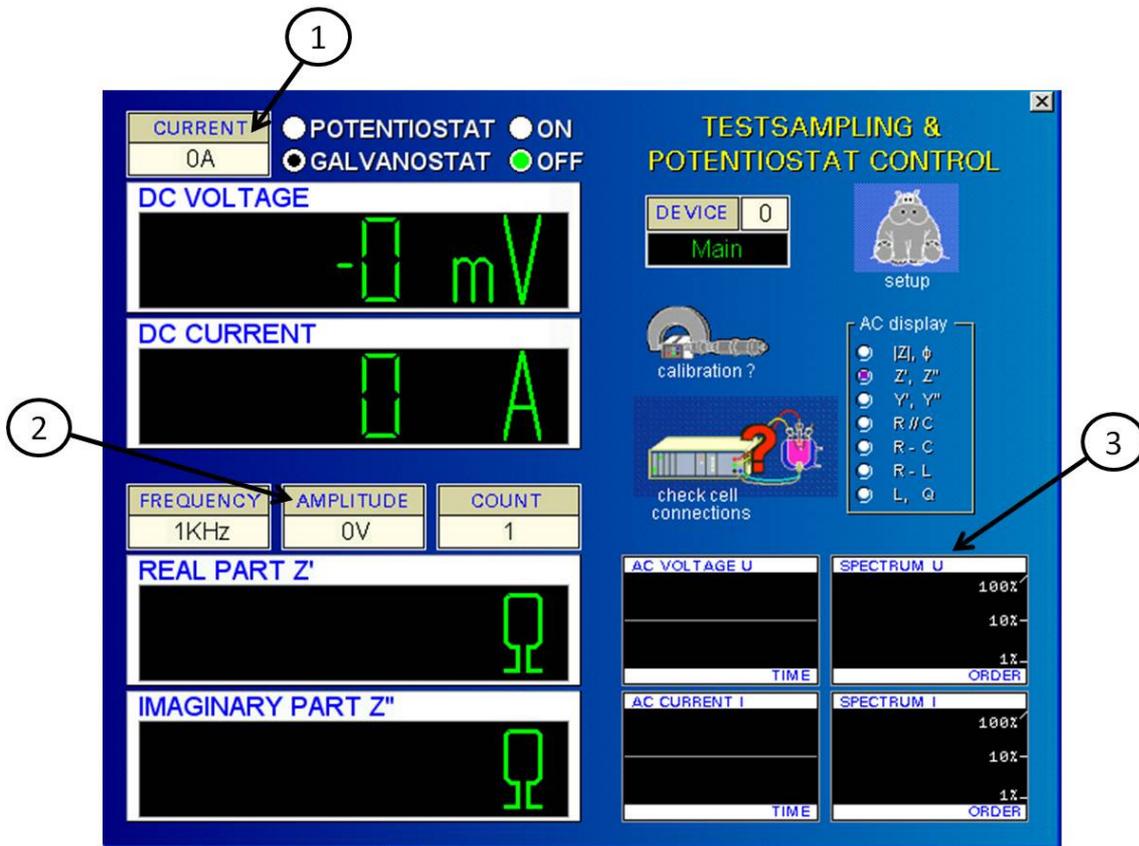
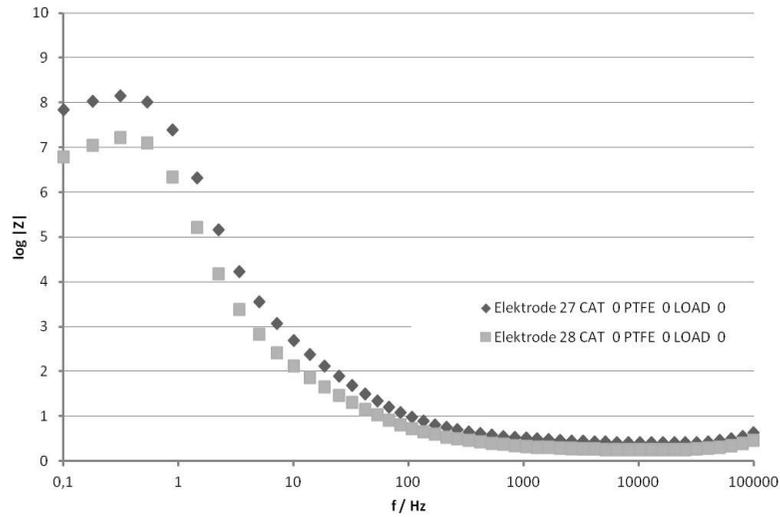
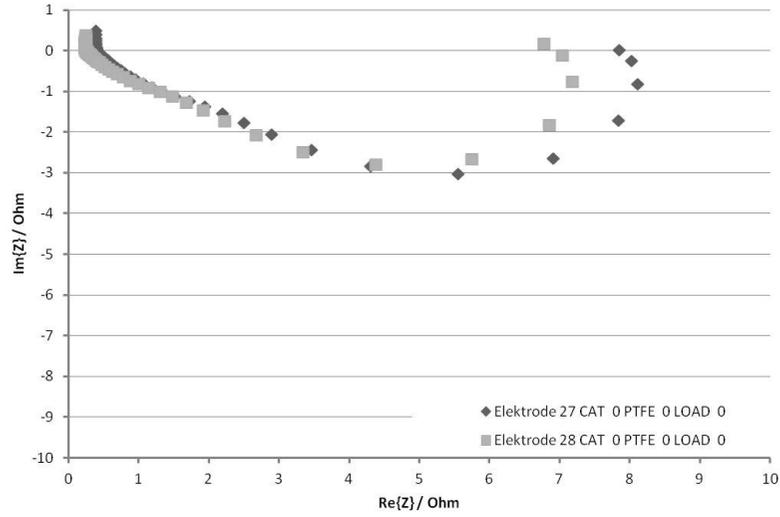


Abbildung 50 Ausschnitt der Benutzeroberfläche, in welchem Arbeitspunkt (1) und Amplitude (2) gewählt werden können. In den Kontrollfeldern (3) kann überprüft werden, ob es zu Verzerrungen kommt.

Tabelle 9 EIS der sedimentierten Zentrumelektroden unter synthetischer Luft (60 mL min^{-1})



Betriebsgas synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Arbeitspunkt kathodisch 10 mA cm^{-2}

Amplitude 10 mV (pseudogalvanostatisch)

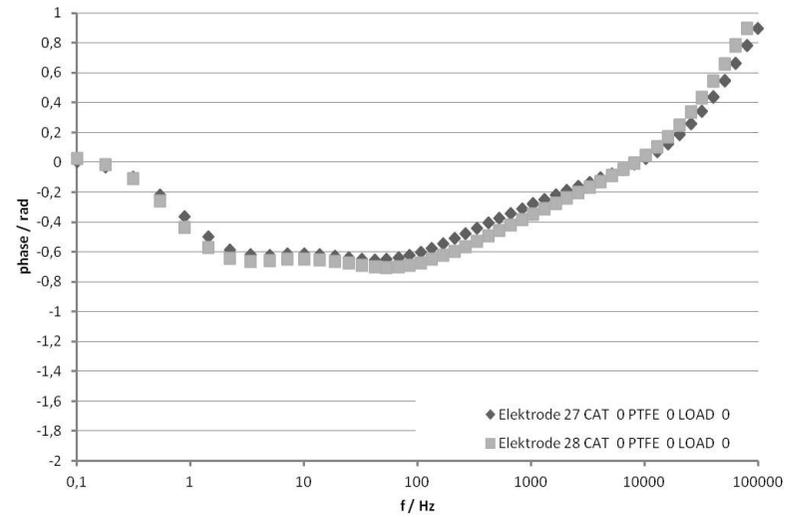
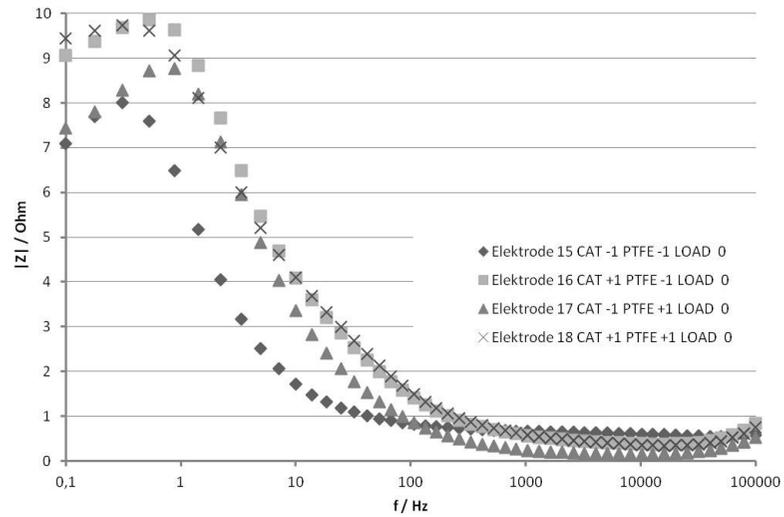
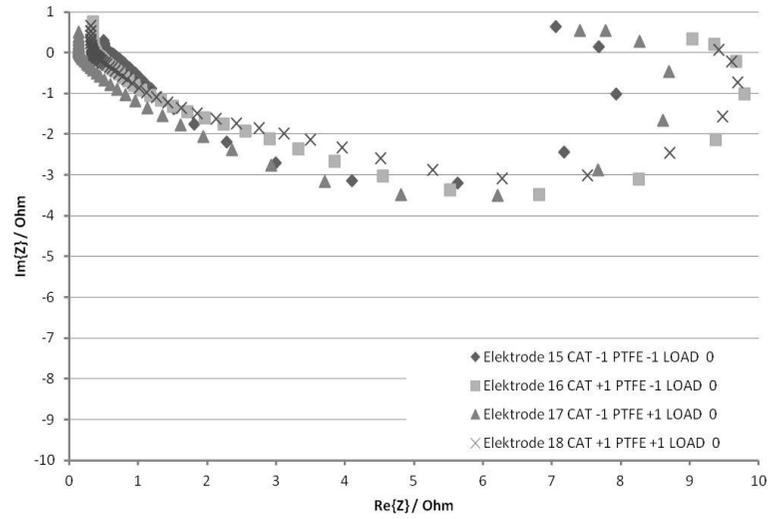


Tabelle 10 EIS der sedimentierten Elektroden unter synthetischer Luft (60 mL min^{-1}) bei konstanter Gesamtbelastung



Betriebsgas synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Arbeitspunkt kathodisch 10 mA cm^{-2}

Amplitude 10 mV (pseudogalvanostatisch)

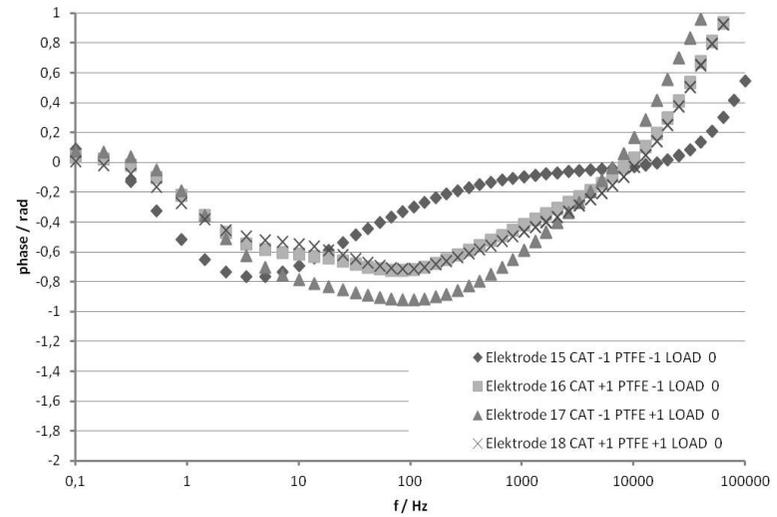
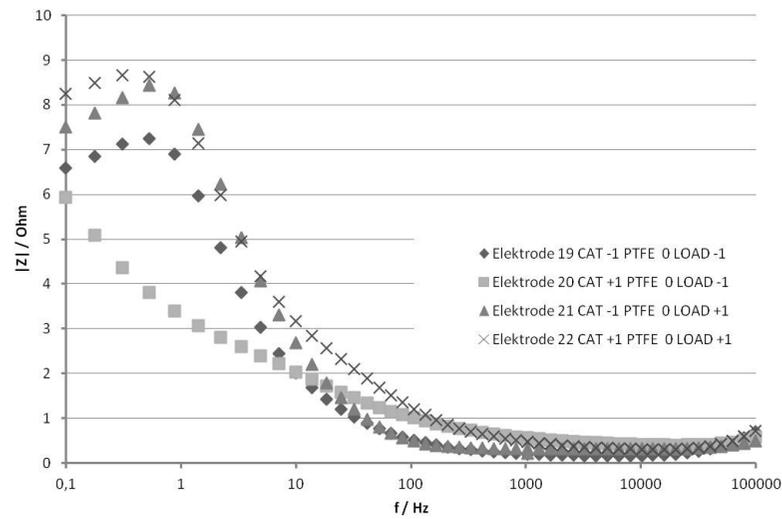
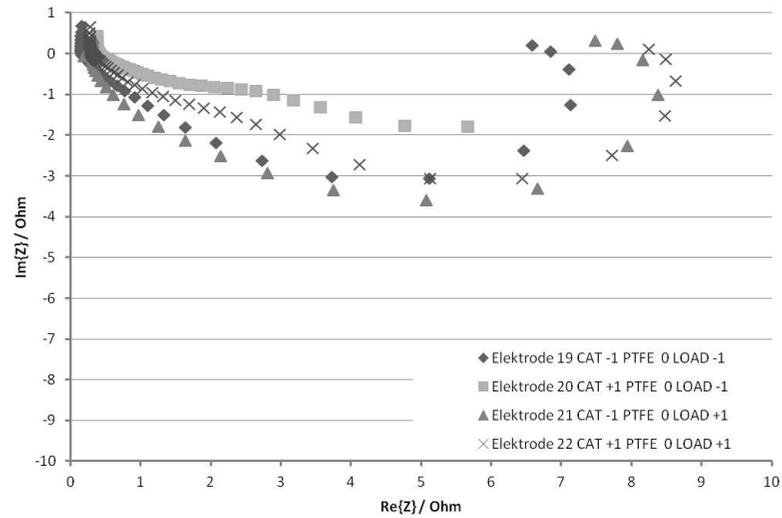


Tabelle 11 EIS der sedimentierten Elektroden unter synthetischer Luft (60 mL min^{-1}) bei konstantem PTFE Gehalt



Betriebsgas synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Arbeitspunkt kathodisch 10 mA cm^{-2}

Amplitude 10 mV (pseudogalvanostatisch)

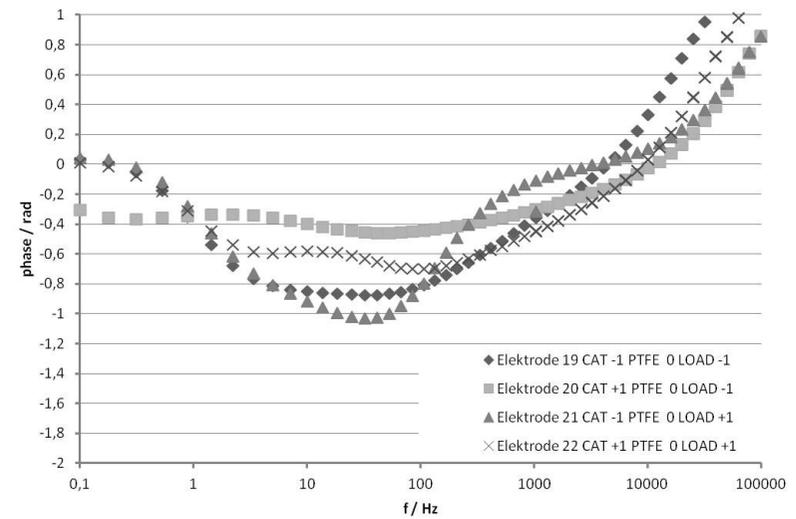
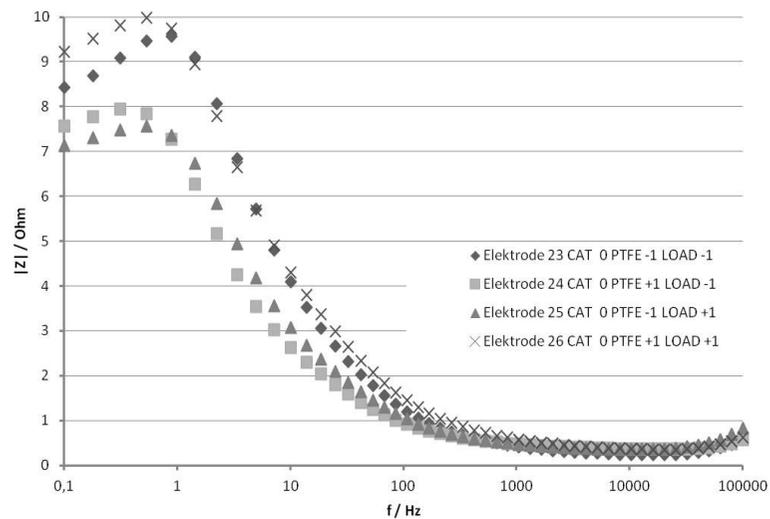
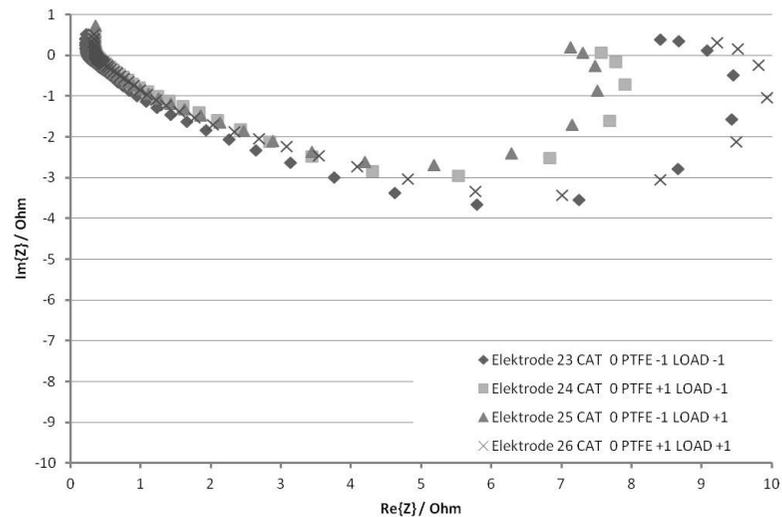


Tabelle 12 EIS der sedimentierten Elektroden unter synthetischer Luft (60 mL min^{-1}) bei konstantem Katalysatoranteil



Betriebsgas synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Arbeitspunkt kathodisch 10 mA cm^{-2}

Amplitude 10 mV (pseudogalvanostatisch)

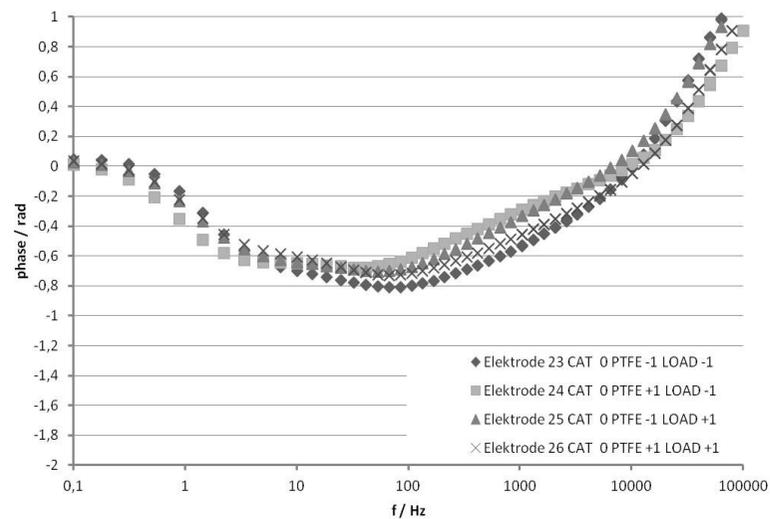
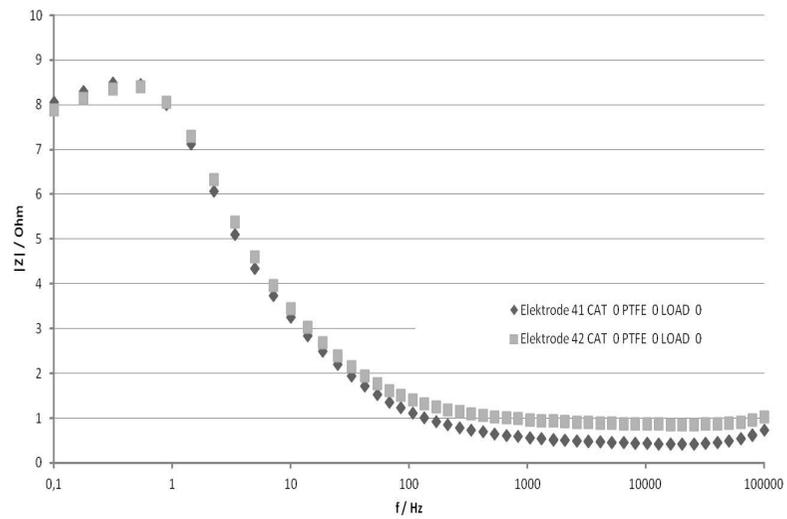
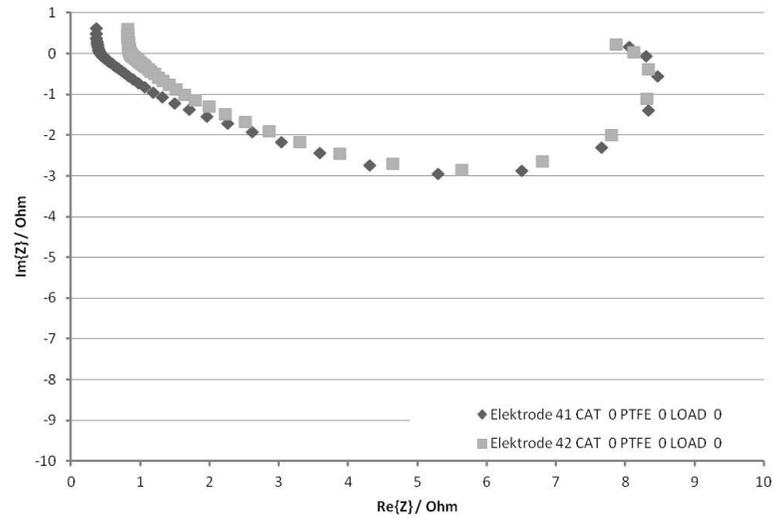


Tabelle 13 EIS der gewalzten Zentrums Elektroden unter synthetischer Luft (60 mL min⁻¹)



Betriebsgas synthetische Luft (60 mL min⁻¹)

Arbeitspunkt kathodisch 10 mA cm⁻²

Amplitude 10 mV (pseudogalvanostatisch)

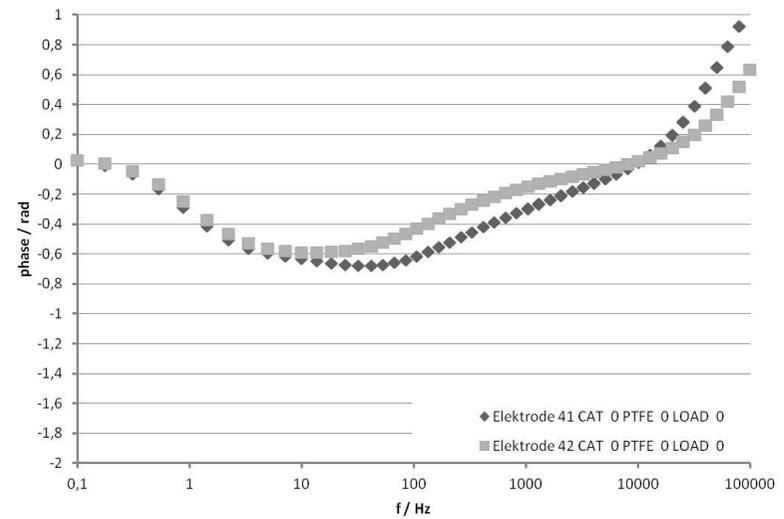
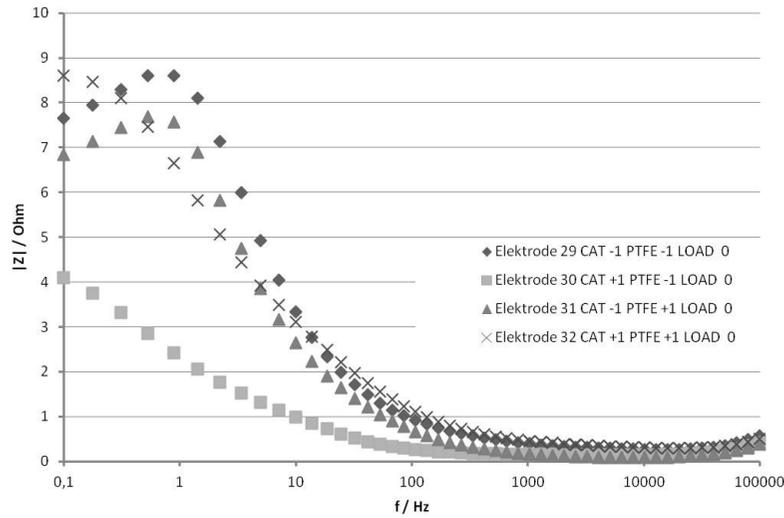
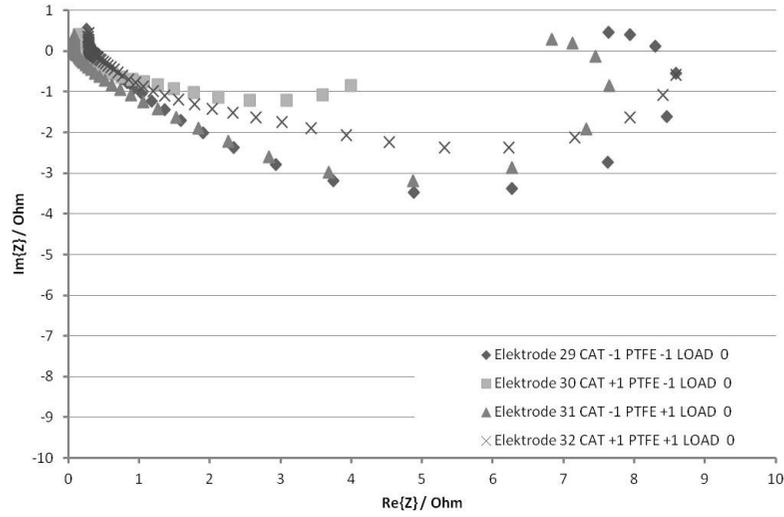


Tabelle 14 EIS der gewalzten Elektroden unter synthetischer Luft (60 mL min⁻¹) bei konstanter Gesamtbeladung



Betriebsgas synthetische Luft (60 mL min⁻¹)

Arbeitspunkt kathodisch 10 mA cm⁻²

Amplitude 10 mV (pseudogalvanostatisch)

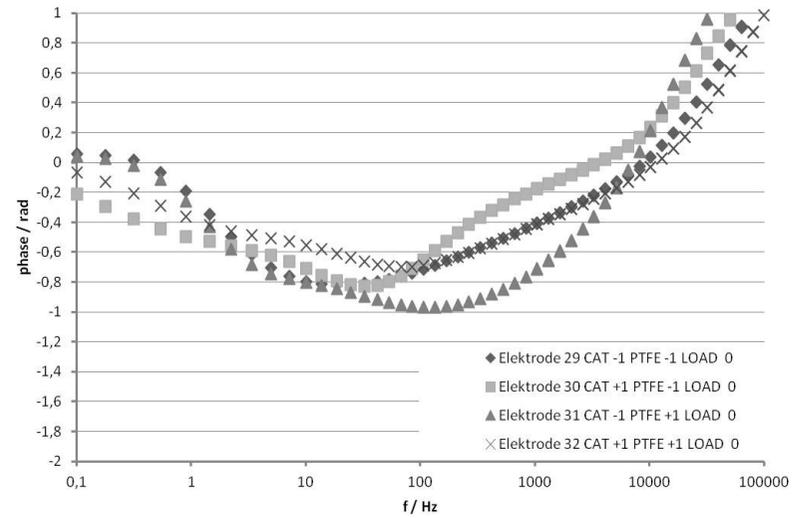
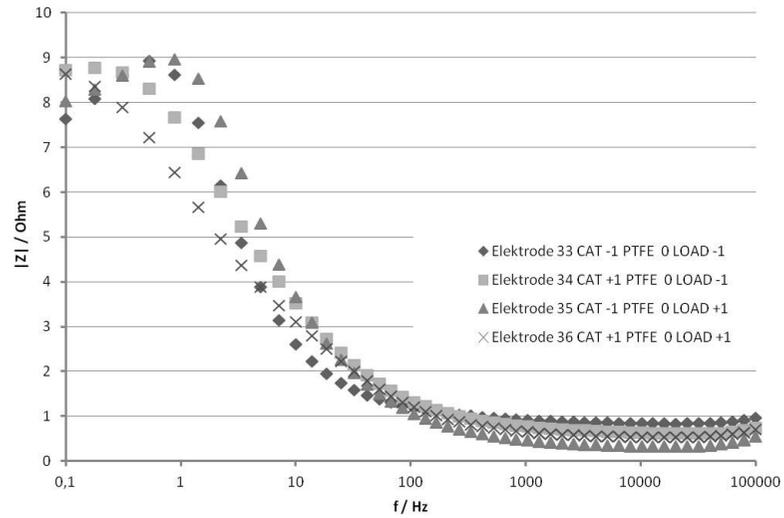
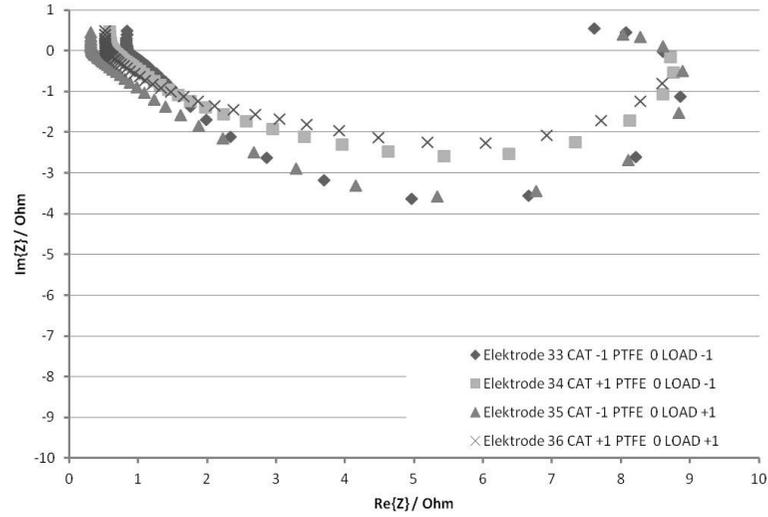


Tabelle 15 EIS der gewalzten Elektroden unter synthetischer Luft (60 mL min^{-1}) bei konstantem PTFE Gehalt



Betriebsgas synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Arbeitspunkt kathodisch 10 mA cm^{-2}

Amplitude 10 mV (pseudogalvanostatisch)

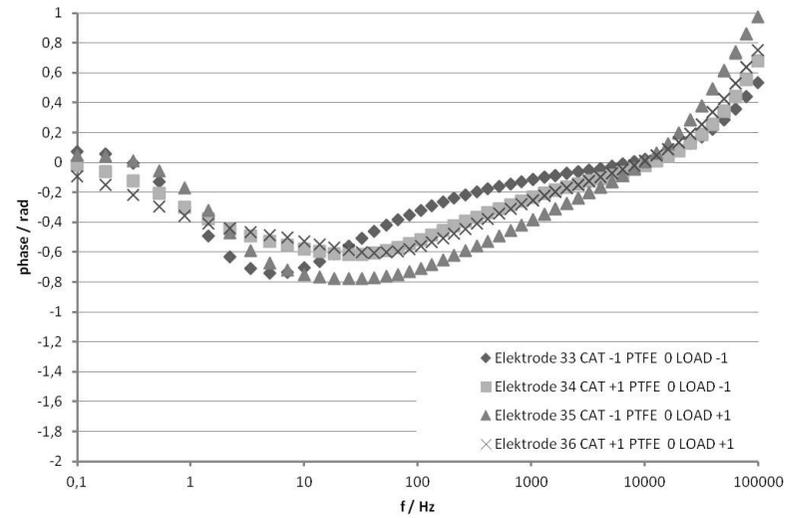
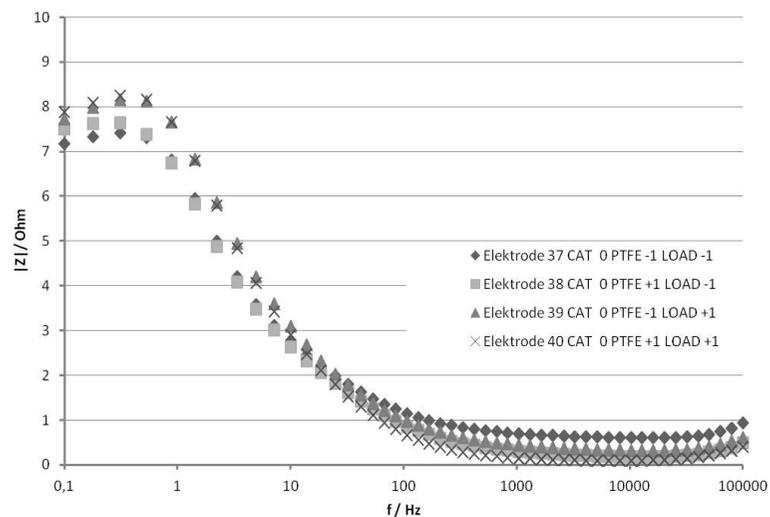
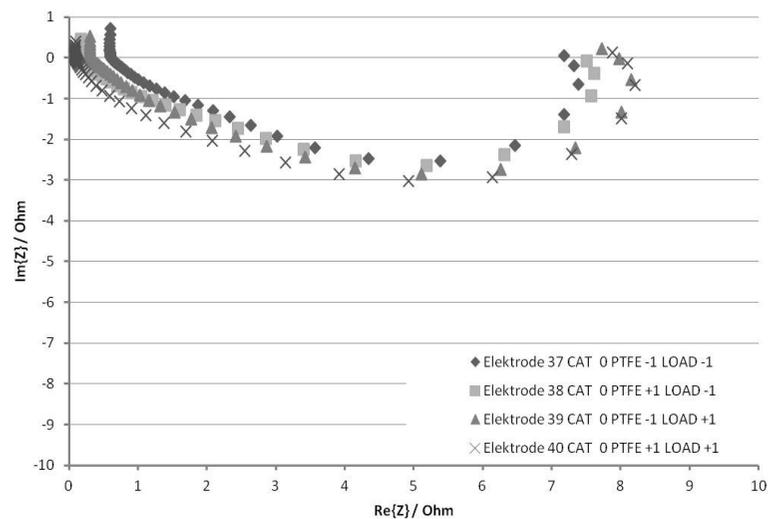


Tabelle 16 EIS der gewalzten Elektroden unter synthetischer Luft (60 mL min^{-1}) bei konstantem Katalysatoranteil



Betriebsgas synthetische Luft (60 mL min^{-1})

Arbeitspunkt kathodisch 10 mA cm^{-2}

Amplitude 10 mV (pseudogalvanostatisch)

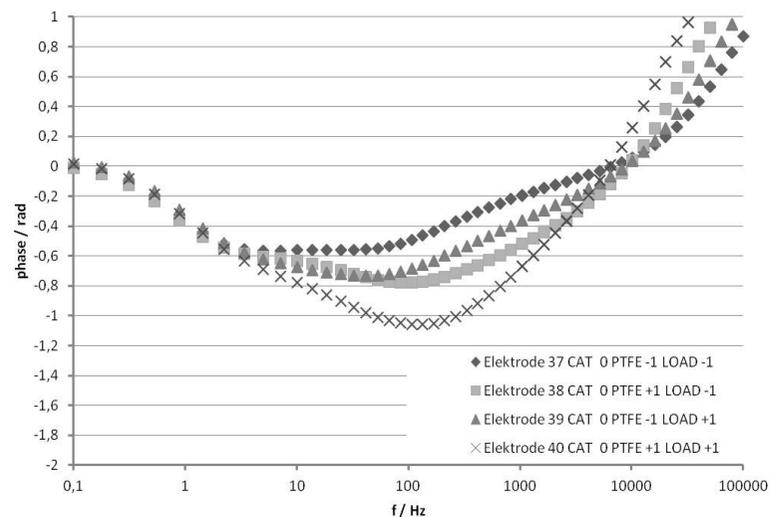


Tabelle 17 Widerstände welche zur iR Drop Korrektur verwendet werden. Aus kathodischen EIS bei -50 mA cm^{-2} abgelesen.

Elektrode	R / Ω	Elektrode	R / Ω
E15	0,5734	E29	0,2084
E16	0,3455	E30	0,1351
E17	0,1331	E31	0,0814
E18	0,3158	E32	0,2377
E19	0,1514	E33	0,8406
E20	0,3424	E34	0,6254
E21	0,3016	E35	0,2714
E22	0,2639	E36	0,5267
E23	0,2239	E37	0,6047
E24	0,3509	E38	0,1611
E25	0,3426	E39	0,2991
E26	0,3287	E40	0,0802
E27	0,3887	E41	0,4448
E28	0,2296	E42	0,8416
		ZOXY	0,4473

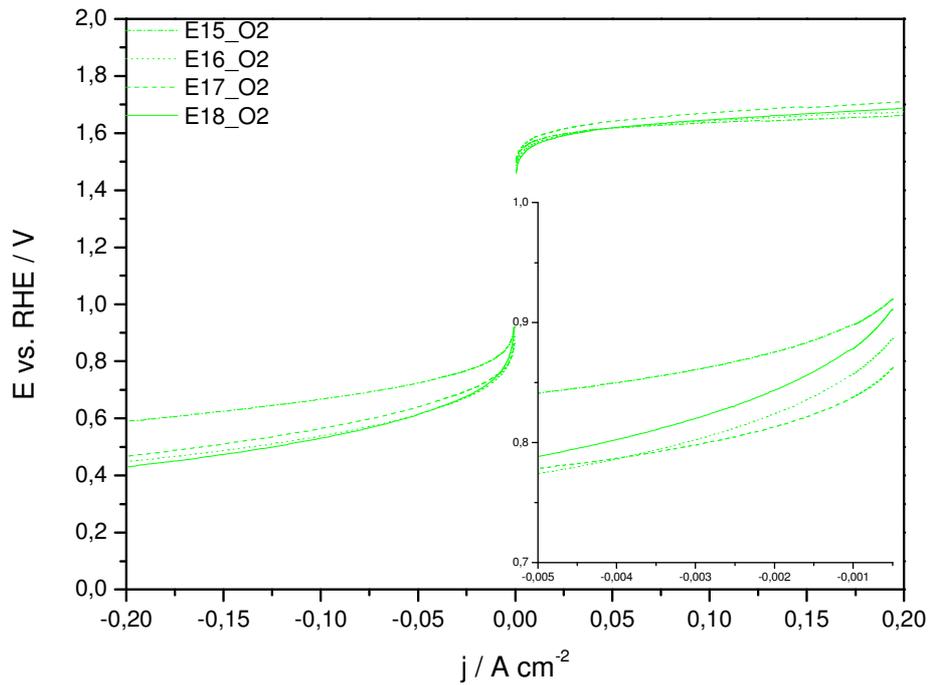


Abbildung 51 Sedimentierte Elektroden mit konstanter Gesamtbelastung

Elektrode: E15 bis E18;
Betriebsgas: Sauerstoff (60 mL min^{-1})

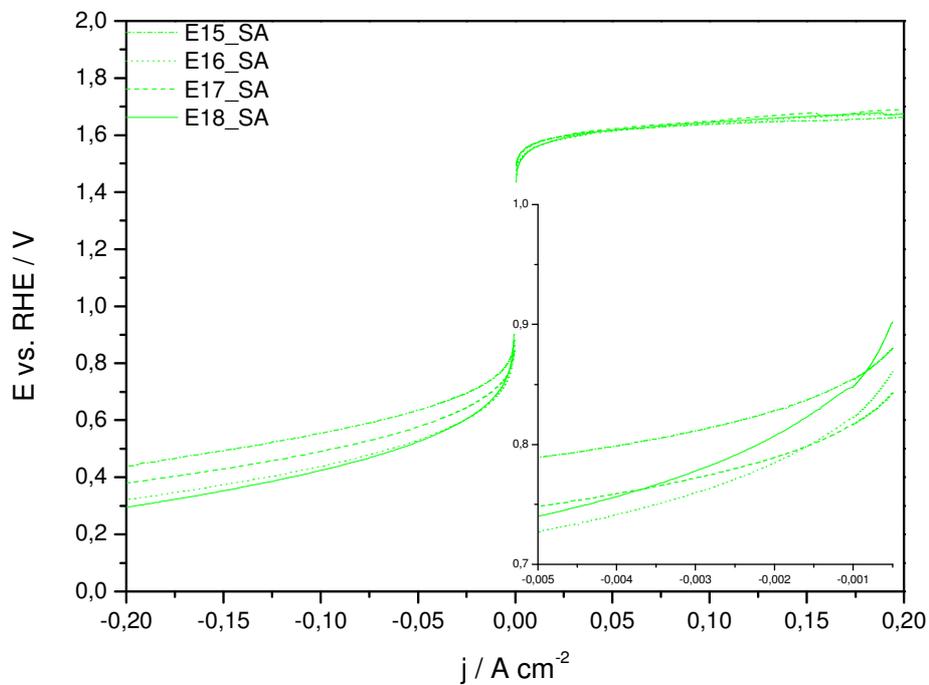


Abbildung 52 Sedimentierte Elektroden mit konstanter Gesamtbelastung

Elektrode: E15 bis E18;
Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

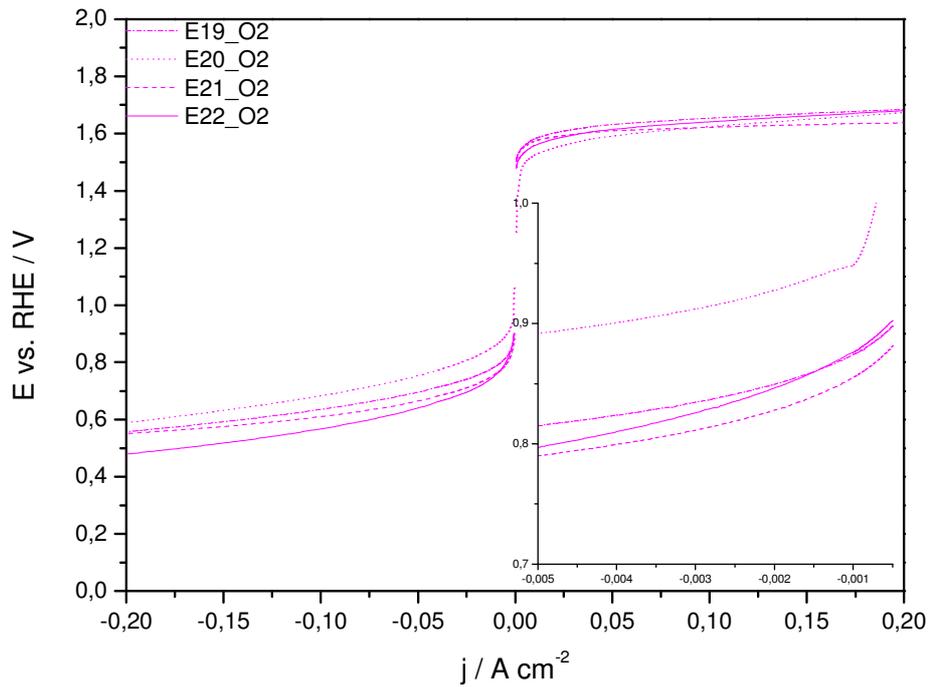


Abbildung 53 Sedimentierte Elektroden mit konstantem PTFE-Gehalt

Elektrode: E19 bis E22;

Betriebsgas: Sauerstoff (60 mL min^{-1})

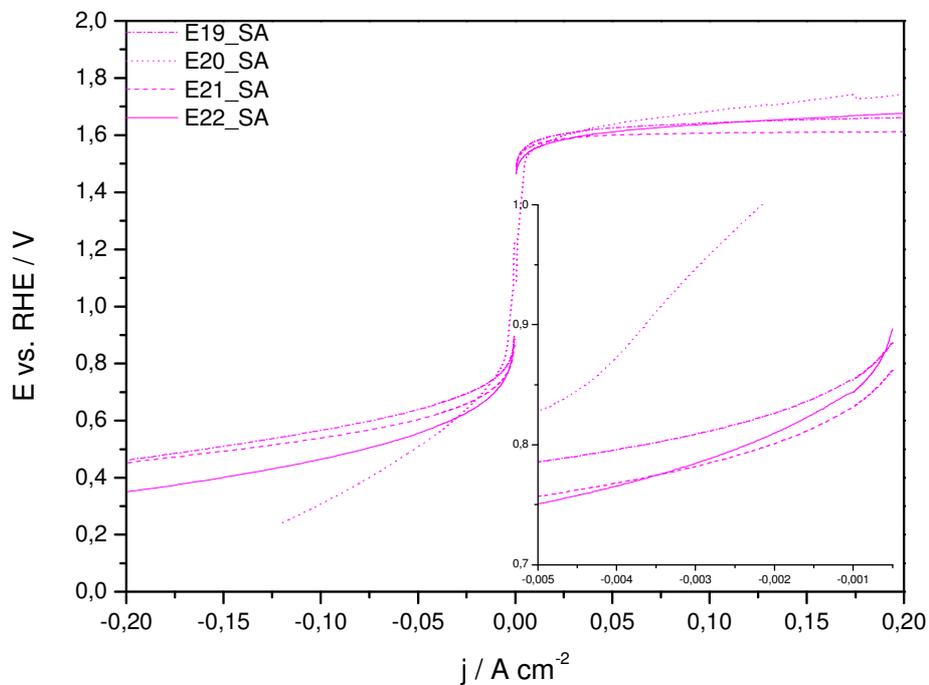


Abbildung 54 Sedimentierte Elektroden mit konstantem PTFE-Gehalt

Elektrode: E19 bis E22;

Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

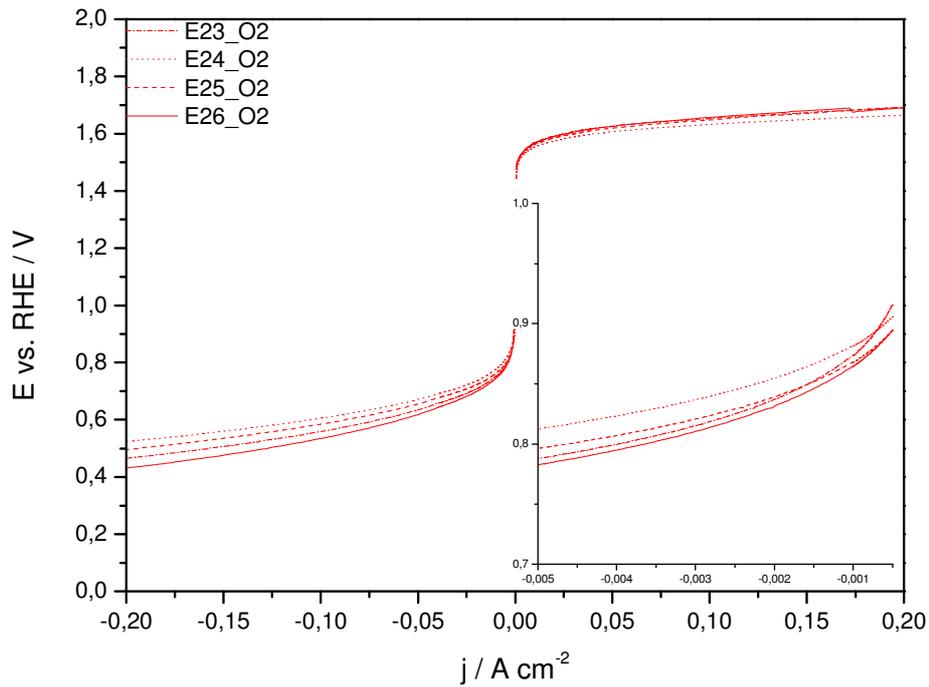


Abbildung 55 Sedimentierte Elektroden mit konstantem Katalysatorgehalt

Elektrode: E23 bis E26;

Betriebsgas: Sauerstoff (60 mL min^{-1})

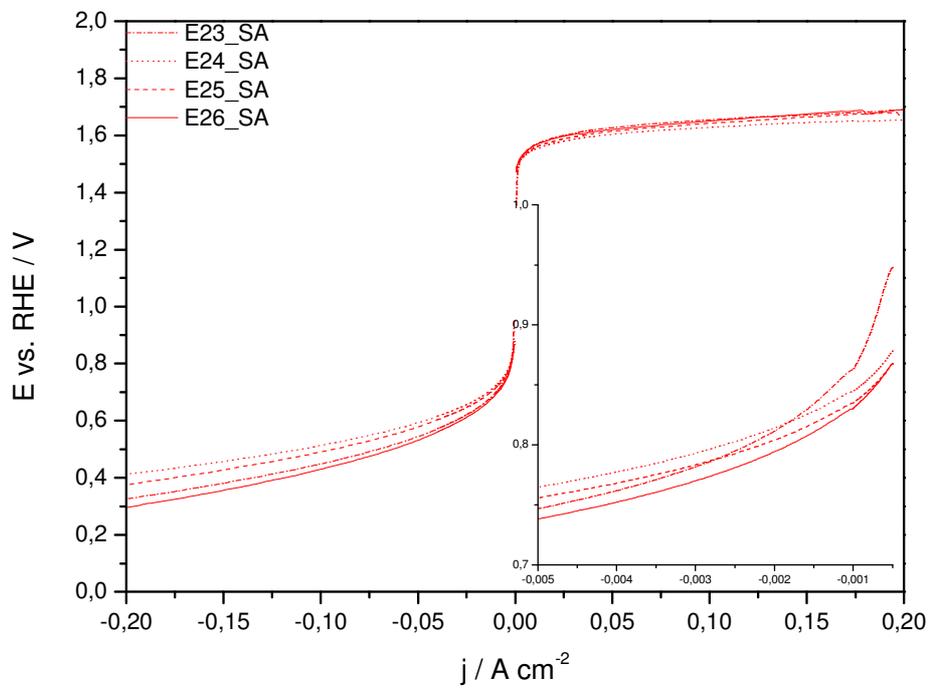


Abbildung 56 Sedimentierte Elektroden mit konstantem Katalysatorgehalt

Elektrode: E23 bis E26;

Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

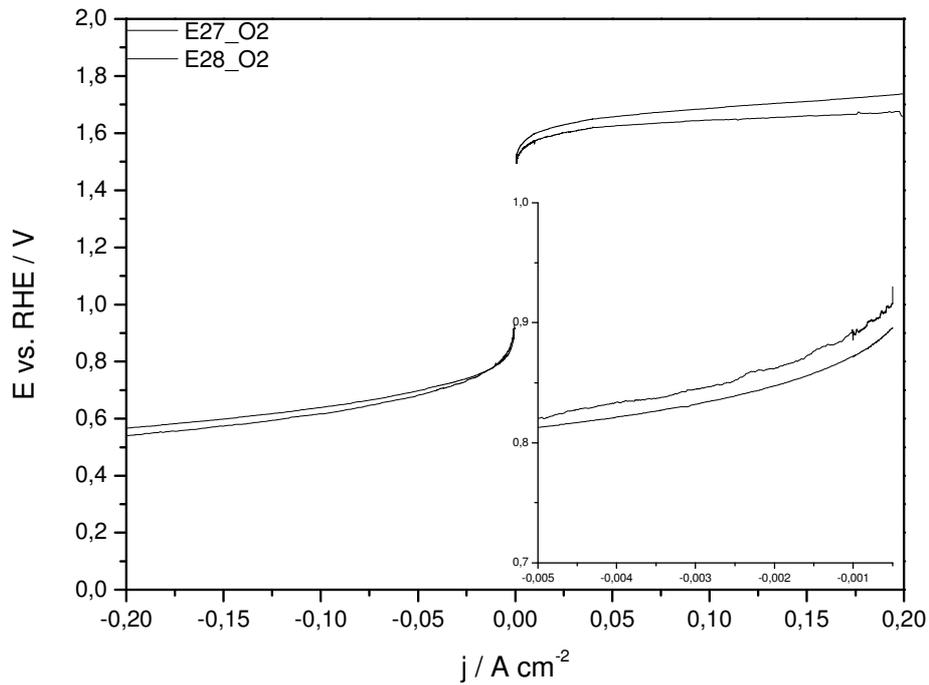


Abbildung 57 Sedimentierte Zentrumselektroden

Elektrode: E27 und E28;

Betriebsgas: Sauerstoff (60 mL min^{-1})

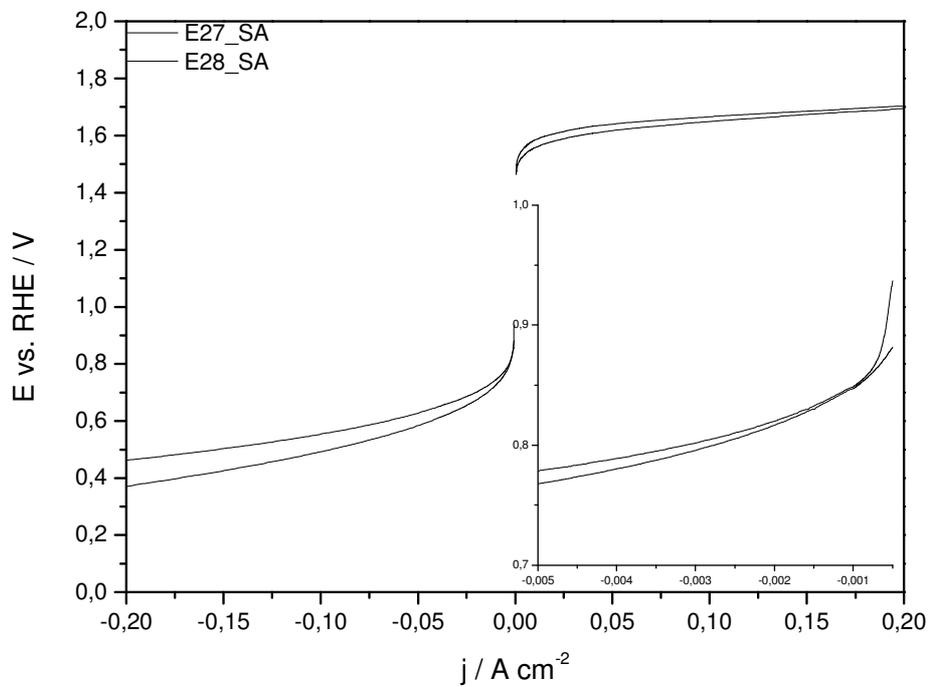


Abbildung 58 Sedimentierte Zentrumselektroden

Elektrode: E27 und E28;

Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

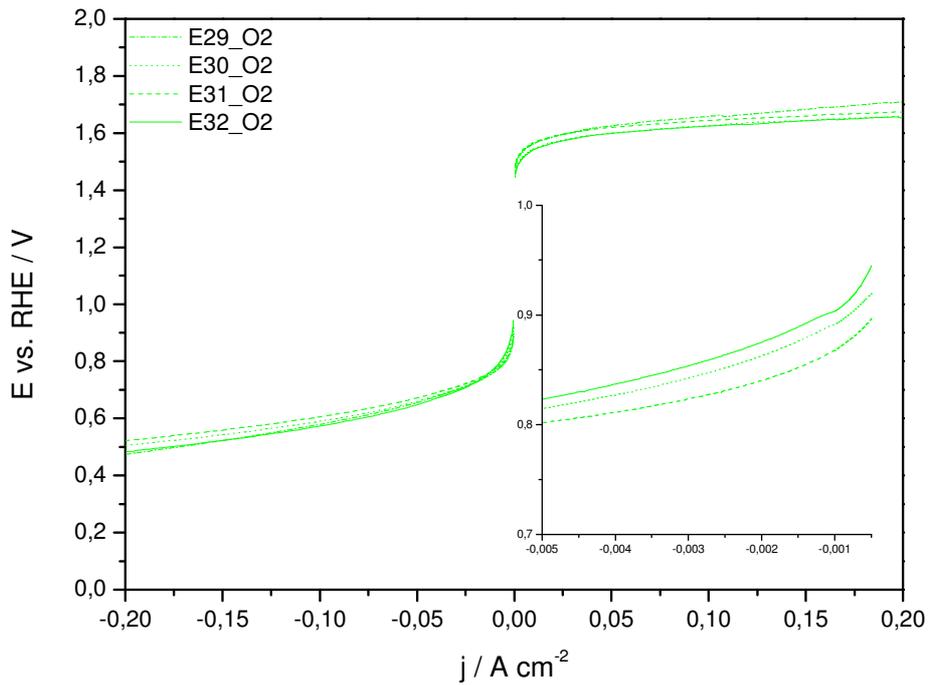


Abbildung 59 Gewalzte Elektroden mit konstanter Gesamtbeladung

Elektrode: E29 bis E32;

Betriebsgas: Sauerstoff (60 mL min^{-1})

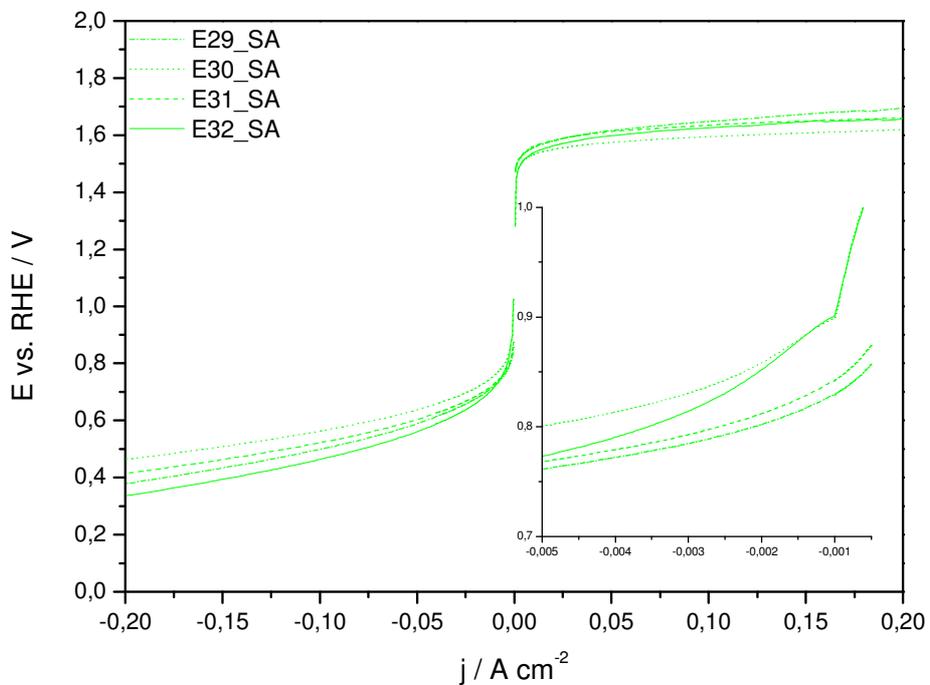


Abbildung 60 Gewalzte Elektroden mit konstanter Gesamtbeladung

Elektrode: E29 bis E32;

Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

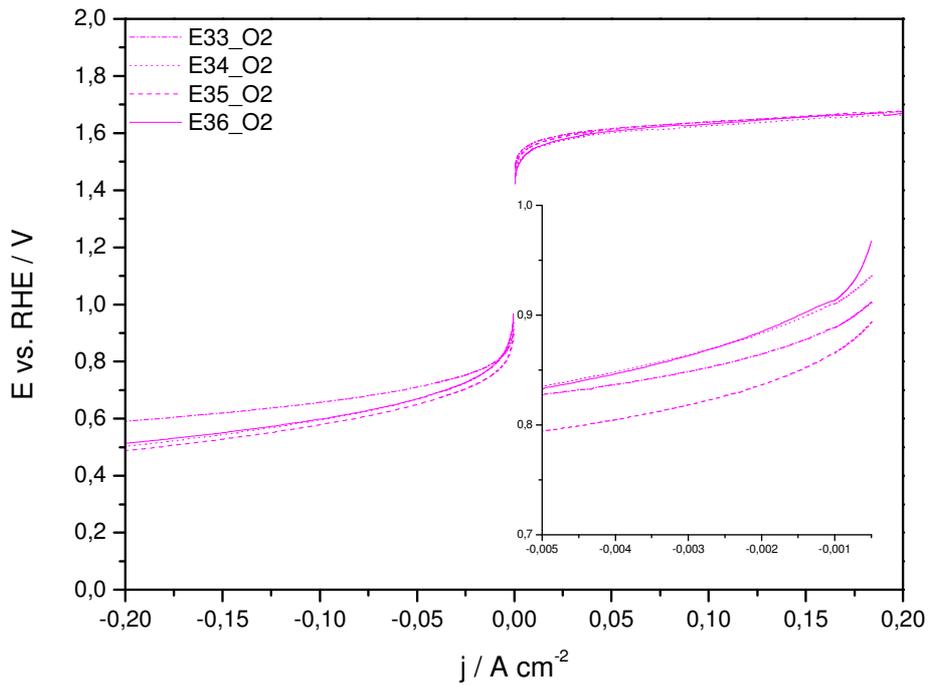


Abbildung 61 Gewalzte Elektroden mit konstantem PTFE-Gehalt

Elektrode: E33 bis E36;

Betriebsgas: Sauerstoff (60 mL min^{-1})

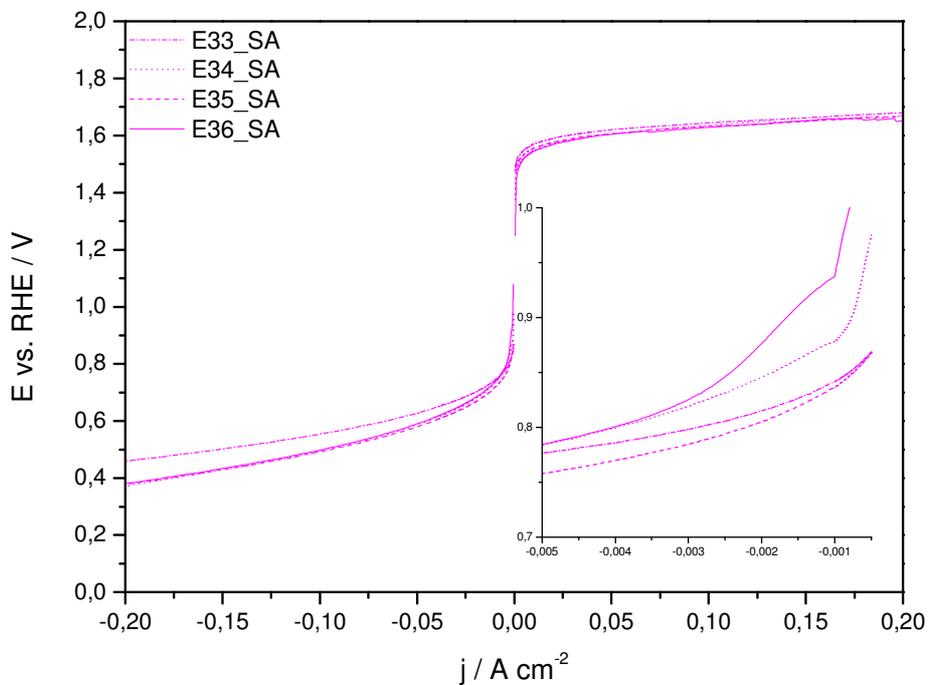


Abbildung 62 Gewalzte Elektroden mit konstantem PTFE-Gehalt

Elektrode: E33 bis E36;

Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

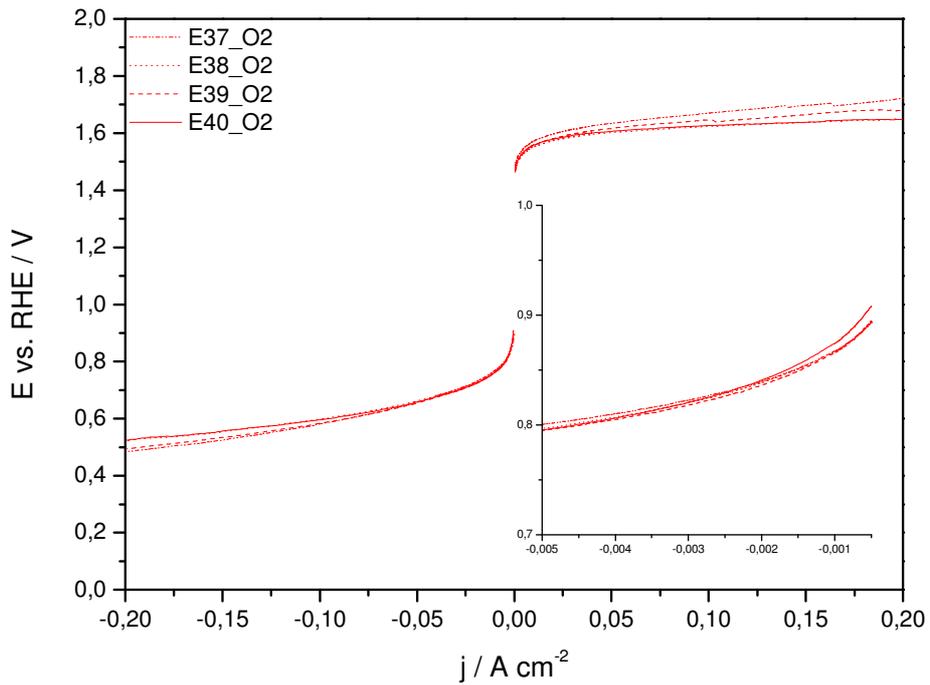


Abbildung 63 Gewalzte Elektroden mit konstantem Katalysatorgehalt

Elektrode: E37 bis E40;

Betriebsgas: Sauerstoff (60 mL min^{-1})

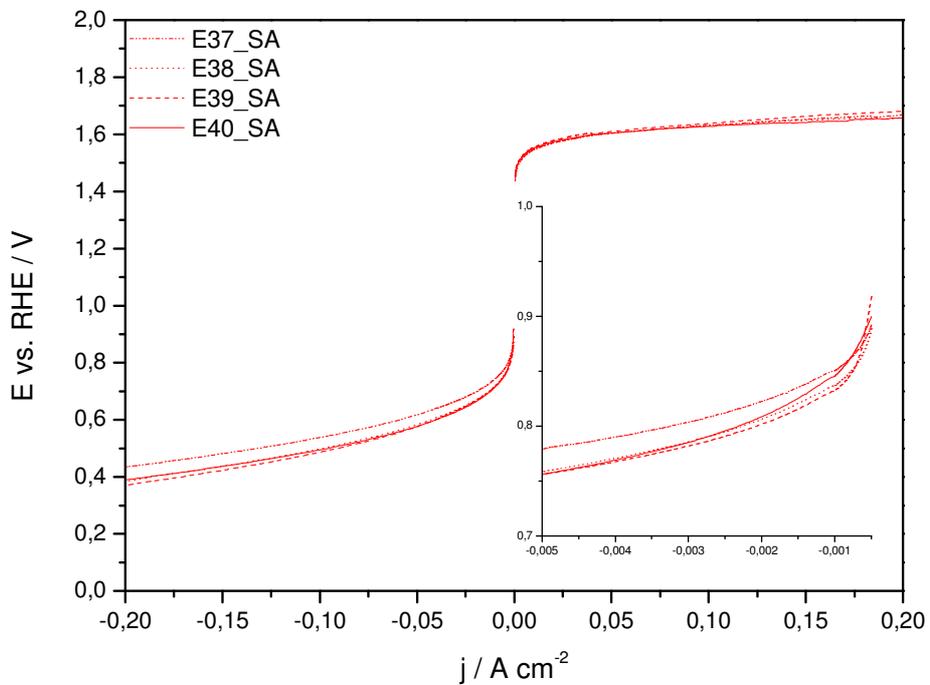


Abbildung 64 Gewalzte Elektroden mit konstantem Katalysatorgehalt

Elektrode: E37 bis E40;

Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

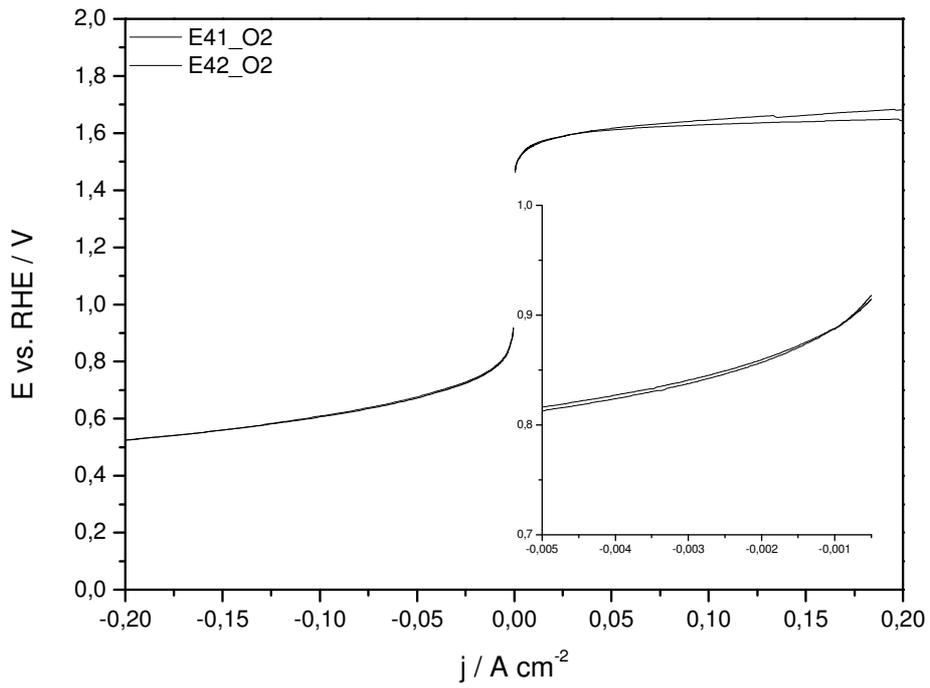


Abbildung 65 Gewalzte Zentrumselektroden

Elektrode: E41 und E42;

Betriebsgas: Sauerstoff (60 mL min^{-1})

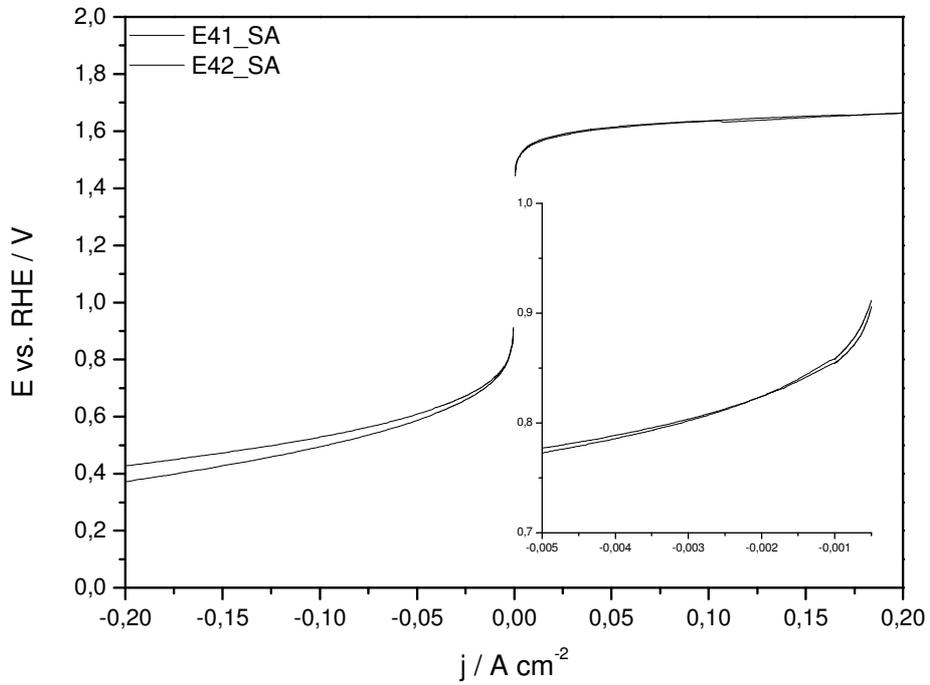


Abbildung 66 Gewalzte Zentrumselektroden

Elektrode: E41 und E42;

Betriebsgas: synthetische Luft (60 mL min^{-1})

8. Literatur

- [1] Zinc-air-battery-types, Wikipedia. (2012).
- [2] J.-S. Lee, S. Tai Kim, R. Cao, N.-S. Choi, M. Liu, K.T. Lee, et al., Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air, *Advanced Energy Materials*. 1 (2011) 34–50.
- [3] B. Beverskogt, REVISED DIAGRAMS FOR ZINC AT 25-300 ° C, *Science*. 39 (1997).
- [4] L. Jorissen, Bifunctional oxygen/air electrodes, *Journal of Power Sources*. 155 (2006) 23–32.
- [5] L. Genies, Y. Bultel, R. Faure, R. Durand, Impedance study of the oxygen reduction reaction on platinum nanoparticles in alkaline media, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 3879–3890.
- [6] F. Bidault, D.J.L. Brett, P.H. Middleton, N.P. Brandon, Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells, *Journal of Power Sources*. 187 (2009) 39–48.
- [7] T. Otagawat, Oxygen Evolution on Perovskites, *Electrochemistry*. 79 (1983) 2960–2971.
- [8] B.O. Electrode, U. Large, S. Area, Bi-Functional Oxygen Electrode Using Large Surface Area, 137 (1990) 3430–3433.
- [9] V. Hermann, D. Dutriat, S. Mu, C. Comninellis, Mechanistic studies of oxygen reduction at channel flow cell, 46 (2000) 365–372.
- [10] M. Bursell, M. Pirjamali, Y. Kiros, oxygen electrodes, 47 (2002) 1651–1660.
- [11] C.K. Lee, K.A. Striebel, F.R. Mclarnon, E.J. Cairns, E. Division, E. Orlando, et al., Bifunctional Air Electrodes, *Society*. 144 (1997).
- [12] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 2005.
- [13] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy, Second Edi*, 2005.
- [14] M. Orazem, T. Bernard, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2008.
- [15] N. Wagner, Einsatz der Impedanzspektroskopie in der Brennstoffzellenforschung, *Tm - Technisches Messen*. 78 (2011) 30–35.
- [16] A. Svensson, H. Weydahl, S. Sunde, Impedance modelling of air electrodes in alkaline media, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 7483–7490.
- [17] H. Huang, W. Zhang, M. Li, Y. Gan, J. Chen, Y. Kuang, Carbon nanotubes as a secondary support of a catalyst layer in a gas diffusion electrode for metal air batteries., *Journal of Colloid and Interface Science*. 284 (2005) 593–9.
- [18] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, et al., Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation., *Chemical Reviews*. 107 (2007) 3904–51.