

**„Verbundvorhaben AISiBat: Katalysatoren und Gasdiffusionselektroden für die  
Luft-Elektrode von Metall/Luft Systemen“**

**Schlussbericht**  
zum BMBF-Vorhaben:

**AISiBat – Metall/Luft Systeme, insbesondere Al/ - Si/Luft Batterien**

der Forschungsstelle  
**DECHEMA-Forschungsinstitut**  
**(BMBF-Vorhaben Nr. 03SF0486B)**

**Laufzeit des Vorhabens:**  
01.09.2014 – 31.12.2017

Projektträger Jülich (PtJ) - Geschäftsbereich Energietechnologien  
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich  
Ansprechpartner: M.Sc. Kerstin Annassi

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) innerhalb der BMBF-Ausschreibung: "Materialforschung für die Energiewende" gefördert und vom Projektträger Jülich betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.



## Inhalt

<b>1</b>	<b>Kurze Darstellung</b>	<b>1</b>
1.1	Aufgabenstellung	1
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	2
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	2
1.4	Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand	3
1.5	Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden	5
1.6	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste	5
1.7	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
<b>2</b>	<b>Eingehende Darstellung</b>	<b>6</b>
2.1	Verwendung der Zuwendung und der erzielte Ergebnisse mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Zielen	6
2.1.1	AP12-DFI: Katalysator-Herstellung für die Zn/Luft-Elektrode	7
2.1.2	AP13-DFI: GDE-Herstellung	12
2.1.3	AP14-DFI: Elektrochemische Charakterisierung der bifunktionellen Katalysatoren	13
2.1.1	AP15-DFI: Voruntersuchungen der GDE in einer 1 cm <sup>2</sup> - Zn/Luft- Zelle	35
2.1.2	AP16-DFI: Untersuchungen mit TEM, REM, BET, TGA, Raman und XRD	38
2.2	Wichtigste Positionen des Zahlenmäßigen Nachweises	44
2.6.1	Tagungsbeiträge	46
2.6.2	Publikation in wissenschaftlichen Zeitschriften	47
2.6.3	Weitere Präsentationen	47
<b>3</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>48</b>



# 1 Kurze Darstellung

## 1.1 Aufgabenstellung

Die ambitionierte Zielsetzung der Bundesregierung, die Energiewende umzusetzen, verlangt in vielen Bereichen nach Innovationen, insbesondere bei den Energiespeichertechniken. Hier sind kostengünstige Batterien mit langer Lebensdauer und praktisch unbegrenzt verfügbaren Elektrodenmaterialien (z.B. Zn, Al, Si, Mg, Na) dringend notwendig. Ohne Speicherung ist die Umsetzung der Energiewende technisch nicht möglich.

Neben den herkömmlichen klassischen (Pb-Akkumulator, NiMeH) und fortschrittlichen Systemen wie der Li-Ionen Technologie und Redox-Flow Batterien werden in den nächsten Jahren vor allem die Metall/Luft-Systeme eine herausragende Rolle als elektrochemische Speicher einnehmen. Im Rahmen des AlSiBat Projekts sollten daher die noch wenig untersuchten Al/Luft - und Si/Luft Batterien grundsätzlich hinsichtlich ihrer Chancen und perspektivischen Realisierungsmöglichkeiten untersucht und weiterentwickelt werden. In Anbetracht der hohen spezifischen Energiedichte des Al und Si von 21994 bzw. 19800 Wh/l und der Kombination mit einer Luftpole, bei der der Reaktand „Sauerstoff“ außerhalb der Zelle vorliegt, wurde eine entsprechend hohe Energiedichte für die Metall/Luft-Zelle erwartet. Die erzielten Erkenntnisse bilden daher eine wichtige Basis für die Entwicklung von Hochenergiebatterien der übernächsten Generation. Durch die Reduktion der Rohstoffkosten bei Verwendung der in der Erdkruste häufigeren Elemente wie Aluminium und Silizium oder Zink anstatt des selteneren Lithiums sollte darüber hinaus die Einführung von kostengünstigen und sicheren Batterien vorangetrieben werden. Hierbei sollten systeminhärente Eigenschaften wie Wiederaufladbarkeit, Zyklenfestigkeit und Umweltverträglichkeit der jeweiligen Komponente systematisch untersucht und im Labormaßstab erprobt werden.

Vielversprechend erschien in diesem Zusammenhang vor allem der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten (IL) als Elektrolyt in der Metall/Luft-Batterie. Diese weisen einen sehr niedrigen Dampfdruck auf, so dass der Elektrolyt daher nicht austrocknen kann. Sie sind in der Regel CO<sub>2</sub>-unempfindlich, nicht-toxisch und verfügen je nach System bzw. Mischung über ein breiteres Potenzialfenster als herkömmliche alkalische Systeme. Aufgrund ihrer besonderen Grenzflächeneigenschaften können sie bei der Bildung von Passivschichten, wie dies häufig in wäßrigen Systemen der Falls ist, eine inhibierende Funktion übernehmen und dadurch wesentlich zur Steigerung der Lebensdauer der Zelle beitragen.

Die Aufgabenstellung des DECHEMA-Forschungsinstituts (DFI) im Rahmen des Vorhabens „AlSiBat“ bestand in der Herstellung von bifunktionellen Katalysatoren sowie Gasdiffusionselektroden (GDE) für die elektrisch wiederaufladbare Al/Luft- und Zn/Luft-Zelle. Die GDEs sollten hinsichtlich ihrer Aktivität, Zyklenfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit optimiert werden. Dies sollte die Vorlage für die Zusammenstellung von effizienten Laborzellen in diesem Vorhaben bilden. Dank einer engen Verzahnung mit der Fa. Gaskatel (assoziiertes Partner) wird eine reibungslose Einbindung der im Labor leistungsfähigen und stabilen Katalysatoren in die technischen Elektroden erwartet und mit guten Erfolgsaussichten gerechnet.

Die Aufgabe des DFI gliederte sich in verschiedene Arbeitspakete. Im Arbeitspaket AP12-DFI sollten bifunktionelle Katalysatoren vom Typ Perowskit für den Entlade- und Ladevorgang der Zn/Luft-Batterie synthetisiert werden. Die Herstellung der GDEs sollte zunächst bei Gaskatel und dann am DFI mit Hilfe eines in diesem Vorhaben beantragten Laborwerkzeuges durchgeführt werden (AP13-DFI). Im AP14-DFI sollten die jeweiligen GDE- bzw. Elektrodenmaterialien auf ihre Aktivität für die Sauerstoffreduktion und Sauerstoffentwicklung und ihre Zyklenfestigkeit in 30-35%iger KOH als Referenzelektrolyt und in von der Fa. Iolitec zur Verfügung gestellten ionischen Flüssigkeiten unter Halbzellen-Bedingungen. Anschließend

werden die GDE unter einsatznahen Bedingungen auf ihre Leistung, Kapazität und Zyklenfestigkeit mit einer Zink-Paste für das Zn/Luft-System untersucht (AP15-DFI). Um eine gezielte Verbesserung der Katalysatorsynthese voranzutreiben, sind ergänzend zu den elektrochemischen Untersuchungen eine umfassende Charakterisierung der Materialien hinsichtlich ihrer Partikelgröße, aktiven Oberfläche und Zusammensetzung mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) bzw. energiedispersiven Röntgenspektroskopie sowie die Bestimmung der Oberfläche mittels Gasadsorption (BET) und Röntgendiffraktometrie (XRD) geplant.

## **1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Im Projekt wurden komplementäre Möglichkeiten der beteiligten Institutionen bezüglich Materialsynthese für Anoden und Katalysatoren, Materialcharakterisierung sowie Technologie und Zellenbau optimal genutzt, um ein bestmögliches Forschungsergebnis zu realisieren. Koordinator des AISiBat Projekts war Herr Prof. Frank Endres von der TU Clausthal (TUC), der sich seit mehr als 15 Jahren der Erforschung von ionischen Flüssigkeiten widmet. Die Aufgabe der TU Clausthal in diesem Projekt war die Entwicklung von strukturierten, porösen Aluminium- und Silizium-Anoden, die Entwicklung von Si/Luft- und Al/Luft-Zellen sowie neuen ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyte. Das Institut für Energie- und Klimaforschung am FZJ besitzt langjährige Erfahrung in der elektrochemischen und spektroskopischen Charakterisierung grundlegender Mechanismen von elektrochemischen Energiewandlern und -Speichern. Im Bereich der Metall-Luftbatterien konzentrieren sich die Arbeiten auf das System Si-Luft, sowie die Aufklärung der Reaktionsmechanismen in den Metall/Luft-Batterien. Die TU Berlin (TUB) arbeitet gemeinsam mit dem Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration IZM seit 11 Jahren an der Entwicklung von Sekundärbatterien und Brennstoffzellen. Im Projekt beschäftigte sie sich mit der Entwicklung mikrostrukturierter Al-Elektroden mittels Mikrosystemtechnologien und Testzellen-Arrays zur statistischen Charakterisierung der Zellmaterialien. Die Fa. IOLITEC aus Heilbronn war für die Auswahl und Bereitstellung geeigneter ionischer Flüssigkeiten zuständig. Als assoziierte Partner waren die Fa. Hoppecke als Spezialist im Bereich der industriellen Energiespeicherung, die Fa. Gaskatel GmbH als Partner im Bereich der Entwicklung der Gasdiffusionselektroden und Herr Prof. Ein-Eli, Leiter des "Department of Materials Science & Engineering" des Technion in Haifa, beteiligt.

Die Forschungsschwerpunkte des DECHEMA-Forschungsinstituts (DFI) in Frankfurt a.M. liegen auf der Herstellung und Charakterisierung von Edelmetall- und Perowskit-Katalysatoren sowie Gasdiffusionselektroden (GDE) für Brennstoffzellen und Metall/Luft-Batterien und deren elektrochemischer Charakterisierung in Halbzellen sowie Vollzellen im Labormaßstab. Diese Expertise wird im AISiBat-Projekt zur Herstellung und Charakterisierung von bifunktionellen GDE herangezogen. Weiterhin sollen die Elektrodenmaterialien unter Halbzellen- und Vollzellenbedingungen getestet werden.

## **1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens**

Das Projekt wurde im 01.09.2014 begonnen und nach einer kostenneutralen Verlängerung von vier Monaten am 31.12.2017 abgeschlossen. Die Planung und Durchführung des Forschungsvorhabens orientierte sich dabei an den im Projektantrag aufgeführten Arbeitspaketen und dem festgelegten Zeitplan. Es ergaben sich keine Änderungen hinsichtlich der ursprünglichen Projektplanung. Das Arbeitspaket AP14-DFI wurde um Messungen in der Al/Luft-Vollzelle erweitert.

Im im ersten Halbjahr des Jahres 2015 konzentrierte sich die Arbeit des DFI vor allem auf die Auswahl eines geeigneten Kohlenstoff-Trägermaterials für die GDE, die Synthese von bifunktionellen Katalysatormaterialien und, in Zusammenarbeit mit dem assoziierten Partner Gaskatel GmbH, auf die Herstellung von kalandrierten Gasdiffusionselektroden (GDE). Die Elektroden wurden anschließend in Halbzellentests auf ihre Aktivität für die Sauerstoffreduktion bzw. Sauerstoffentwicklung und ihre Zyklenfestigkeit in 30-35%iger KOH als Referenzelektrolyt getestet. Im zweiten Halbjahr 2015 bis Mitte 2016 wurden hauptsächlich Halb- bzw. Vollzellentests mit verschiedenen ionischen Flüssigkeiten (IL) als Elektrolyt und den kalandrierten Perowskit GDE sowie mit kommerziellen Pt/C GDE durchgeführt. Hierbei wurden einige geeignete IL identifiziert, die sowohl die Sauerstoffentwicklung/-Reduktion (OER/ORR) als auch die Aluminiumabscheidung/-Auflösung unterstützen. Gleichzeitig wurden in diesem Zeitraum erste Messungen an Zn/Luft-Systemen durchgeführt. Hiernach und bis zum Projektende konzentrierten sich die Arbeiten vor allem auf Vollzellentests mit verschiedenen AlCl<sub>3</sub>-basierten Systemen, da nur in diesen Elektrolyten eine vernünftige Metallabscheidung/-Auflösung erzielt werden konnte.

## 1.4 Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand

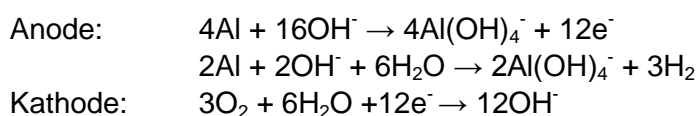
Metall-Luft-Batterien mit einer Aluminium-Anode scheinen durch die niedrigen Kosten des aktiven Materials, die einfache Abscheidung von Aluminium in ionischen Flüssigkeiten und der mit Aluminium erreichbaren Zellspannung besonders attraktiv als Energiespeicher zu sein (s. Tabelle 1).

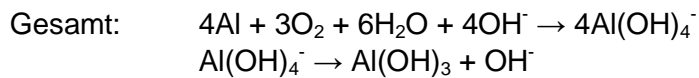
Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften der verschiedenen Metall/Luft-Batteriesysteme <sup>1,2</sup>

Eigenschaft	Al	Li	Mg	Si	Zn
Theoretische Zellspannung / V	2,7	3,4	3,1	~ 3	1,6
OCV / V	1,5 <sup>a</sup>	2,9 <sup>b</sup>	2,9 <sup>b</sup>	1,4 <sup>a</sup>	1,6 <sup>a</sup>
Spannung @ I <sub>nominal</sub> / V	1,1-1,4	2,4	1,2-1,4	0,8-1,0	1,0-1,1
Kapazität pro Masse* / Ah g <sup>-1</sup>	3	3,8	2	3,8	0,8
Kapazität pro Volumen* /Ah cm <sup>3</sup>	8,0	2,1	3,8	8,8	5,8
Spezifische Energie / Wh kg <sup>-1</sup>	8146	11246	3942	8470	1363
Energiedichte / Wh l <sup>-1</sup>	21994	5960	6859	19800	9677

**Li-Ionen ca. 0,3 kWh/kg**, \* nur Anode, <sup>a</sup> wässriger Elektrolyt, <sup>b</sup> organischer Elektrolyt

Als Reaktionsprodukt mit alkalischen Elektrolyten entsteht Aluminiumhydroxid (nicht -oxid):





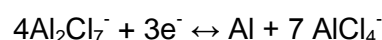
Der für die ablaufende Reaktion benötigte Sauerstoff wird dem System über eine poröse Gasdiffusionselektrode aus der Umgebungsluft zugeführt. Mit dem geringen spezifischen Gewicht von Aluminium und der Übertragung von drei Elektronen pro Atom ergibt sich eine sehr hohe theoretische Energiedichte, welche volumetrisch die von Lithium, Magnesium und Zink bei weitem übertrifft (siehe Tabelle 1). Nichtsdestotrotz stehen der Markteinführung kommerzieller Metall/Luft-Zellen, bis auf die nicht wiederaufladbare Zink/Luft-Knopfzelle für Hörgeräte (4 Mio. Stück/Tag bei Varta Microbattery), zahlreiche inhärente technische Probleme im Wege.

Eine Schwierigkeit bei der Verwendung alkalischer Elektrolyte ist insbesondere die Absorption von  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft, wodurch Carbonate und Bicarbonate ausfallen, welche die Poren der Kathode verstopfen und somit die Zuführung von Sauerstoff behindern bzw. die GDE-Kathode irreversible beschädigen<sup>3</sup>. Des Weiteren stellt die Korrosion von Aluminium ein gewisses Problem dar, da sich die passivierende Oxidschicht des Aluminiums in alkalischen Medien auflöst und so unter Wasserverbrauch und Wasserstoffentwicklung Kapazität verloren geht. In der Literatur beschäftigen sich viele Publikationen daher mit der Verhinderung der Wasserstoffentwicklung an den Aluminium Anoden mit Elementen wie Sn, Ga, In, Bi, Mg, Mn, Zn, Pb, Hg und Tl<sup>4-11</sup>. Eine praktische Umsetzung zu einer industriell relevanten elektrisch wiederaufladbaren Al/Luft-Batterie ist uns nicht bekannt. Die Fa. Phyneon (<http://www.phinergy.com>) demonstrierte 2014 ein Fahrzeug mit Al/Luft-Batterie, das eine Reichweite von bis zu 1000 Meilen besitzen soll. Die entladenen Aluminium/Luft-Module wurden gegen geladene getauscht bzw. so zu sagen „mechanisch“ wiederaufgeladen.

In diesem Zusammenhang eröffnen besonders aprotische ionische Flüssigkeiten (IL) wie die Lewis-saure Mischung von Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3$ ) und 1-Ethylmethylimidazolium chlorid (EMImCl) neue Perspektiven für die Al Metallabscheidung und –Auflösung, da hier keine Passivschichten gebildet werden können und eine Wasserstoffentwicklung bei der Metallabscheidung ausgeschlossen ist<sup>12,13</sup>. In jüngster Vergangenheit wurden von Abood et al.<sup>14</sup> neue IL analoge Eutektika (deep eutectic solvents, DES) entwickelt, die ebenfalls eine hohe Reversibilität für die Aluminiumabscheidung/-Auflösung besitzen. Dabei reagiert die Amid-Gruppe mit dem  $\text{AlCl}_3$ -Ion unter Bildung eines positiv geladenen Aluminiumchlorid-Amid Komplex und einem negativ geladenen Tetrachloraluminat Ion:



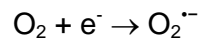
Die Chloroaluminat-Mischungen sind in der Literatur für hohe Affinität für die Aluminiumabscheidung bekannt<sup>15</sup> und wurden bereits in den 1970'ern als mögliche Elektrolyte für die Entwicklung sekundärer Aluminium-Batterien untersucht<sup>16-19</sup>. Dieses System mit der allgemeinen Formel  $\text{MCl}-\text{AlCl}_3$  kann je nach Mischungsverhältnis Lewis-basisch, neutral oder –sauer sein, je nachdem, ob das Mischungsverhältnis kleiner, gleich oder größer 1 ist. In basischen Mischungen liegen sowohl  $\text{AlCl}_4^-$  als auch  $\text{Cl}^-$  Spezies vor. In neutralen Mischungen existiert nur das Tetrachloroaluminat Ion. In sauren Mischungen wird das Heptachloroaluminat Ion  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  gebildet. Die Aluminium Abscheidung/-Auflösung folgt der Reaktionsgleichung:



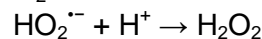
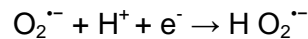
Diese Reaktion ist reversibel<sup>20</sup>.



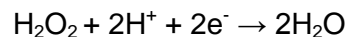
Die Mechanismen der Sauerstoffreduktion/-Oxidation (ORR/OER) in ionischen Flüssigkeiten sind sehr komplex und noch nicht vollständig aufgeklärt. In aprotischen ILs, wie Chloroaluminat-Mischungen, ist die Sauerstoffreduktion auf einen 1-Elektronen Schritt und die Bildung eines Superoxid Radikals  $O_2^{\cdot-}$  beschränkt, das durch IL Kationen stabilisiert werden kann:



In protischen ILs kann dieses Superoxid-Radikal zu Wasserstoffperoxid protoniert werden:



An einer Pt-Elektrode kann zusätzlich in einer 4-Elektronen-Reduktion Wasser gebildet werden.<sup>21-24</sup> Dieser Schritt ist aber i. a. unerwünscht, da hierbei die Aluminiumoberfläche durch die Bildung von  $Al(OH)_3$  passiviert werden kann:



Es konnte gezeigt werden, dass der erste Schritt, nämlich die Bildung des Superoxid Radikals, quasi reversibel ist. Aufgrund der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der beiden Sauerstoffspezies wird die coulombische Effizienz verringert. Daher sind die nachfolgenden Reaktion nämlich die Protonierung und Reduktion nur partiell reversibel<sup>15,25</sup>. Pozo-Gonzalo et al. berichteten von einem stabilen Superoxid-Radikal in einer Phosphonium-basierten IL in der Gegenwart von Wasser. Hierbei wurde anstelle der üblicherweise stattfindenden Disproportionierungsreaktion das Redoxpaar  $O_2/O_2^{\cdot-}$  reversibel gebildet<sup>26</sup>.

## **1.5 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden**

Im Verlauf des Projektes wurden für die Durchführung keine bekannten Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte benutzt.

## **1.6 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste**

Für die Antragsstellung wurden Publikationen zum Thema Al/Luft Batterien und Gasdiffusionsselektroden durch Recherche in einschlägigen Fachpublikationen sowie über Suchdienste wie „Science Direct“ (<https://www.sciencedirect.com>) oder „google scholar“ (<https://scholar.google.de>) gezielt gesucht. Die wichtigsten für die Antragsstellung verwendeten Literaturstellen hierzu sind bereits im Kapitel 1.4 zitiert worden. Als Informationsquelle dienten u.a. auch das Buch von Endres, MacFarlane, Abbott zum Thema Elektrochemischer Abscheidung in ionischen Flüssigkeiten<sup>27</sup> und die „Encyclopedia of Electrochemical Power Sources“<sup>1</sup>. Eine Patentrecherche über Google-Patents mit den Stichworten „Aluminium; Air; Battery“ für die Jahre 2010-2015 ergab u.a. zwei für das Projekt relevante Patentanmeldungen. Brito da Silva Correia<sup>28</sup> veröffentlichte ein Patent zu einer Al/Luft Batterie mit nicht-wässrigem Elektrolyten, in dem das Al-Ion mit dem Stickstoff-Atom eines Imids verknüpft ist. Unter der Patentnummer CN102088115A wurde ein Patent über einen alkalischen Elektrolyten angemeldet, der zur Verhinderung der Aluminiumkorrosion verschiedene anorganische

Inhibitoren wie zusätzlich Natriumstannat, Indiumhydroxid, Natriumcitrat, Kalziumoxid und Zinkoxid enthält. Frühere Patente beziehen sich z.B. auf die Unterdrückung der Al-Korrosion durch Inhibitoren wie Mn, Ga, Ca<sup>29</sup> und Gasdiffusionselektroden mit Silberoxid<sup>30</sup> für den alkalischen Elektrolyten sowie Al/Luft Batterien mit Ethylene- bzw. Dimethylcarbonat-Elektrolyten<sup>31</sup> oder einer Batterie mit zirkulierenden Al-Partikeln<sup>32</sup>. Im Antrag wurden auch die eigenen Veröffentlichungen der am Projekt beteiligten Forschungsstellen zitiert.

## **1.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Am DFI fand vor allem mit Herrn Joachim Helmke und Herrn Dr. Hans-Joachim Kohnke der Fa. Gaskatel GmbH eine rege Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Gasdiffusionselektroden statt. Dort wurden die ersten GDE mit bifunktionellen DFI-Katalysatoren kalandriert. Ein intensiver wissenschaftlicher Austausch bezüglich der Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten und der Möglichkeit neuer, verbesserter Elektrolyte wurde mit Herrn Prof. Endress und Frau Dr. Chantal Kuhl von der TU Clausthal ständig gepflegt. Es wurden DFI-Gasdiffusionselektroden für Tests an der TUC zur Verfügung gestellt. Innerhalb der Projekttreffen und bei anschließenden Laborbesuchen kam es zu einem regen Wissentransfer bezüglich der Methoden der am Projekt beteiligten Partnern. Begleitend wurden diese Treffen stets durch kritische Anregungen und die Unterstützung seitens Herrn Dr. Detlef Ohms von der Fa. Hoppecke. Von Seiten der Fa. IoLiTec wurden ionische Flüssigkeiten bereitgestellt. Bei einem Besuch in Heilbronn wurden die unterschiedlichen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten für die Aluminium Abscheidung und Auflösung zum Projektbeginn bilateral diskutiert. Während der Projektlaufzeit kam es leider zu kein Austausch mit Dritten. Unserer Kenntnis nach, gibt es zum Thema Al/Luft weltweit kaum Aktivität.

## **2 Eingehende Darstellung**

### **2.1 Verwendung der Zuwendung und der erzielte Ergebnisse mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Zielen**

Die Zuwendungen wurden entsprechend der im Projektantrag definierten Ziele eingesetzt. Über die Projektmittel wurden ein wissenschaftlicher Mitarbeiter für 36 MM und ein weiterer für 12,5 MM beschäftigt. Über die im Projekt genehmigten Investitionsmittel wurden u.a. Glaszellen und Elektroden beschafft, mit denen die Katalysatoren und Kohlenstoffe charakterisiert wurden. Mit den Flexcell-Zellen der Fa. Gaskatel wurden die Gasdiffusionselektroden unter Halbzellen-Bedingungen charakterisiert. Die von der Fa. EI-Cell erworbenen ECC/Air Zellen wurden für Halb- und Vollzellentests mit ionischen Elektrolyten eingesetzt. Mit Hilfe des Laborwalzwerks der Fa. Vogt wurden Gasdiffusionselektroden kalandriert. Das über Zuwendung aus dem Sondervermögen „Energie- und Klimafonds“, Einzelplan 60, Kapitel 6092, Titel 68302 im Haushaltsjahr 2016 beschaffte IC-ICPMS System der Fa. Thermo-Fischer wurde für die Analyse der Elektrolyte und Mischungen ionischer Flüssigkeiten mit Metallsalzen eingesetzt. Eine Übersicht der wichtigsten getätigten Ausgaben ist in Kapitel 2.2 zusammengefasst. Die Geräte werden zurzeit am Institut für laufende Projekte eingesetzt und sind für anstehende BMBF-Projekte eingepplant.

## 2.1.1 AP12-DFI: Katalysator-Herstellung für die Zn/Luft-Elektrode

Zu Beginn des Projektes am 01. September des Jahres 2014 konzentrierte sich die Arbeit am DFI zuerst auf die Herstellung der bifunktionellen Katalysatoren  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  (LCC) bzw.  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (BSCF) vom Typ Perowskit. Beide Materialien wurden über eine Sol-Gel Synthese aus den entsprechenden stöchiometrischen Mengen der Metallnitrate mit Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Zitronensäure als Komplex- bzw. Chelat-Bildner hergestellt. Die Synthesemethode lieferte größere Mengen (10g pro Ansatz) der Katalysatoren, die für die Herstellung der Gasdiffusionselektroden benötigt wurden. Die dafür benötigten Prekursormengen sowie die einzelnen Syntheseschritte sind in Abbildung 1 schematisch beschrieben. Die Gesamtkonzentration der Metallionen betrug in etwa 0,25 M. Die molaren Verhältnisse Metallionen:EDTA:Zitronensäure entsprachen 1:1:1.5. Anschließend wurde durch Zugabe von 30%iger  $\text{NH}_4\text{OH}$  zur Lösung der pH-Wert auf 7-8 eingestellt. Die Lösung wurde bis zum Siedepunkt erhitzt und unter kontinuierlichem Rühren eingedickt, bis eine gelartige Masse erhalten wurde. Das Gel wurde anschließend über Nacht im Trockenschrank bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet, danach zuerst bei  $300^\circ\text{C}$  und anschließend bei  $600^\circ\text{C}$  für jeweils 2 h an Luft verbrannt. Die finale Kalzinierung des Pulvers fand bei  $900^\circ\text{C}$  für 8 h in einem Glasrohrreaktor in synthetischer Luft ( $25 \text{ ml min}^{-1}$ , 99.995%, basi Schöberl) statt.

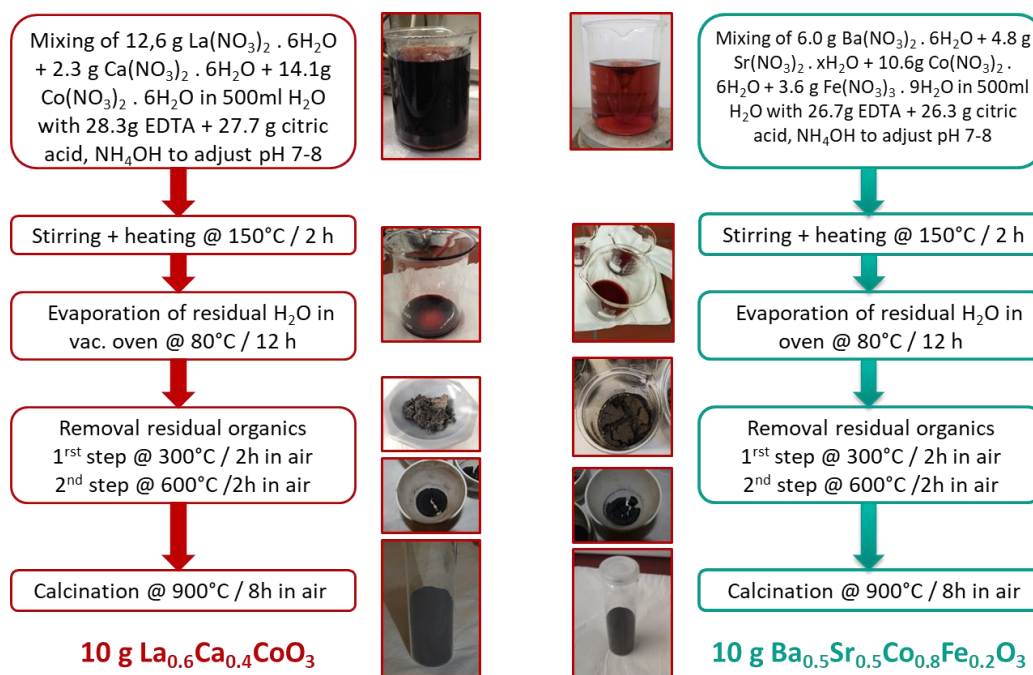


Abbildung 1: Syntheseschritte bei der Herstellung des LCC und BSCF Pulvers über die Sol/Gel-Route.

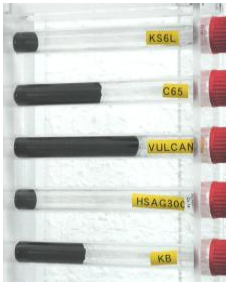
Das LCC Pulver wurde ebenfalls über eine Sol/gel-Route hergestellt. Als Alternativsynthese wurde die "reverse homogenous precipitation" zur Herstellung von  $\text{LaNiO}_3$  Perowskit herangezogen. Aufgrund mangelnder elektrochemischer Stabilität erwies sich dieser Katalysator als ungeeignet für eine GDE-Anwendung<sup>33</sup>. Anschließend wurden die Katalysator-Pulver mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgenbeugung (XRD) und BET-Analyse charakterisiert. Die Ergebnisse sind im **AP16-DFI** beschrieben (s. Abschnitt 2.1.2).

Da die elektrische Leitfähigkeit der Perowskit-Katalysatoren alleine unzureichend wäre, wurden verschiedene graphitische und rußartige Kohlenstoff-Trägermaterialien von der Fa.

TimCal (C-Nergy Super C65, KS6L, HSAG 300), Cabot (Vulcan XC72R) und AkzoNobel (Ketjen Black 600JD) mit BET-Oberflächen zwischen 20 und 1325 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> beschafft, die den Perowskiten beigemischt werden sollten. Die Herstellerangaben zur Partikelgröße, BET-Oberfläche und der spezifischen Dichte der verschiedenen Pulver sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Zusätzlich ist hier eine Fotografie von jeweils 1 g der Kohlenstoffpulver abgebildet, welche die unterschiedlichen Dichten der Pulver verdeutlichen soll. REM Aufnahmen der Kohlenstoffe, ihre Raman spektroskopische Charakterisierung sowie thermogravimetrische Untersuchungen (TGA) zur Stabilität der Kohlenstoffe finden sich im Abschnitt 2.1.2.

Tabelle 2: Spezifikationen der kommerziellen Kohlenstoffe und Fotografie von jeweils 1 g der Materialien.

Kohlenstoff	Hersteller	Partikelgröße nm	BET Oberfläche m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Spez. Dichte cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
KS6L	C-ENERGY™	3200	20	2.52
C <sub>65</sub>	C-ENERGY™	35	62	8.76
Vulcan XC72R	CABOT	50	250	12.61
HSAG <sub>300</sub>	TIMCAL	30000	280	2.39
Ketjen Black 600 JD	Akzo Nobel	34	1325	7.17



Zur Ermittlung der elektrochemischen Stabilität der unterschiedlichen Kohlenstoffe wurden diese beschleunigten elektrochemischen Alterungstests unterzogen. Hierfür wurden Suspensionen von je 10 mg des Kohlenstoffs mit 1 g Wasser, 1,5 g 2-Propanol und 1 mg Nafion (Nafion:C = 1 : 10 Gew.%) hergestellt. Für die Herstellung der Suspension mit Ketjen Black wurden aufgrund der schlechten Haftung 2 mg Nafion verwendet. Die Suspensionen wurden anschließend, abhängig von der Dispergierbarkeit des Kohlenstoff, für 15-45 min im Ultraschallbad behandelt, bevor 8-10 mal jeweils 3 µl der Suspension auf eine Glaskohle (GC) Elektrode (Ø = 0.2475 cm<sup>2</sup>, Pine instruments) getropft wurde, bis eine dünne Schicht des Kohlenstoffmaterials erreicht werden konnte. Nach jedem Auftropfen wurde die Elektrode, abhängig von der Luftfeuchte, für 5-15 min bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Vor der eigentlichen elektrochemischen Untersuchung wurde die Elektrode nochmals für 12 h im Trockenschrank bei 50°C getrocknet. Aufgrund des hohen Gewichts der GC Elektrode und der geringen Menge an abgeschiedenem Material war eine direkte Bestimmung der abgeschiedenen Stoffmenge nicht möglich. Zeitgleich mit der GC Elektrode wurden daher in gleicher Weise 3 weitere Glaskohle Scheiben beschichtet und deren Massenzunahme durch auswiegen bestimmt. Aus dem Mittelwert wurde die Masse des abgeschiedenen Materials bestimmt.

Die mit dem Kohlenstoff und dem Nafion-Binder beschichtete GC Elektrode wurde in einen Rotator (Pine instruments) eingeschraubt und anschließend vorsichtig mit dem 7M KOH Elektrolyten in Kontakt gebracht. Ein Pt-Draht diente als Gegenelektrode, eine Hg/HgO Elektrode (1M KOH, 0.140 V at 25°C vs. NHE, Meinsberger) als Referenzelektrode. Die Referenzelektrode selbst wurde über eine Luggin-Kapillare, gefüllt mit 1M KOH, mit dem Elektrolyten in Kontakt gebracht. Fotografien des Messaufbaus sind in Abbildung 1 gezeigt. Vor Beginn der Messungen wurde der Elektrolyt mindestens 30 min lang mit Stickstoff gespült,

um den gelösten Sauerstoff zu vertreiben. Die Zyklovoltammogramme wurden mit einem Potenziostaten Wavedriver 20 (Pine instruments) aufgezeichnet. Zur Kontrolle des Abstands zwischen der Elektrode und der Luggin-Kapillare wurden zusätzlich bei einem Potenzial von  $-630\text{ mV vs. Hg/HgO}$  und einer Wechsellspannungsamplitude von  $5\text{ mV rms}$  vor Beginn der Messungen Impedanzspektren aufgezeichnet. Der ohmsche Widerstand lag bei allen Messungen zwischen  $2,5$  und  $2,9\ \Omega$ .

Die beschleunigten Alterungstests wurden in einem Potenzialfenster zwischen  $-1350$  und  $+250\text{ mV vs. Hg/HgO}$  mit einer Potenzialvorschubgeschwindigkeit  $dE/dt = 1000\text{ mV s}^{-1}$  durchgeführt. Nach einer bestimmten Anzahl von Zyklen wurde die Änderung der elektrochemisch aktiven Oberfläche durch Aufnahme eines „Kontroll-CVs“ im Potenzialbereich zwischen  $-1750$  und  $+600\text{ mV vs. Hg/HgO}$  bestimmt, bei der Gleichzeitig auch der Potenzialbereich der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung durchfahren wird.



Abbildung 2: Fotografie (links) einer beschichteten Glaskohle-Elektrode, (mitte) des RRDE Aufbaus und (rechts) der Laborzelle.

Am einfachsten lässt sich die Stabilität der Kohlenstoffe durch Vergleich der Voltammogramme vor und nach dem Stabilitätstest beurteilen. Die so genannten „Start CV“ und das „End CV“, die vor und nach dem Stabilitätstest der verschiedenen Kohlenstoff aufgezeichnet wurden, sind in Abbildung 3 dargestellt. Das Potenzialfenster wurde hier auf den Doppelschichtbereich zwischen dem Beginn der  $\text{H}_2$ - bzw.  $\text{O}_2$ -Entwicklung limitiert. Vor dem Stabilitätstest zeigt das Ketjen black (KB) die größte Ladung ( $30,06\text{ mC}$ ), gefolgt von  $\text{HSAG}_{300}$  mit  $13,18\text{ mC}$  und  $9,54\text{ mC}$  für Vulcan. Das  $\text{C}_{65}$  und  $\text{KS6L}$  zeigen die geringsten Werte ( $1,78$  und  $1,19\text{ mC}$ , s. Tabelle 4).

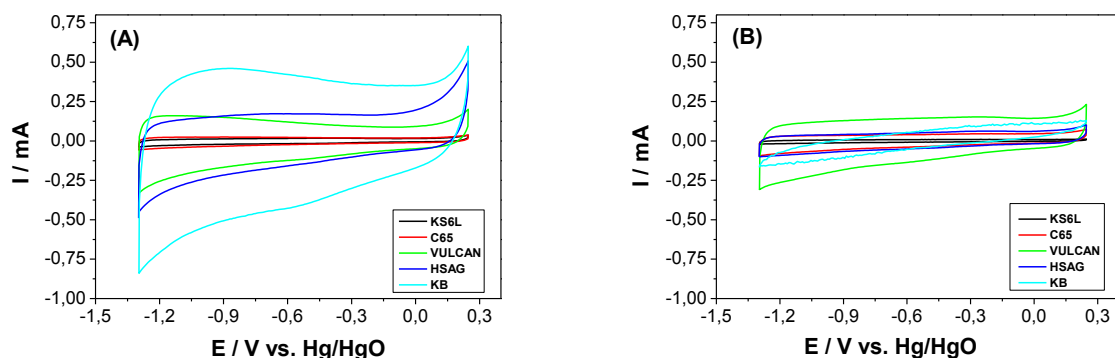


Abbildung 3: CVs der Doppelschicht-Region der verschiedenen Kohlenstoffe im Potenzialfenster zwischen  $-1,3$  und

+0.25 V in 7 M KOH und  $dE/dt = 40 \text{ mV}^{\text{s}^{-1}}$  @ RT. (A) Vor ("Start CV") und (B) nach 4000 ADT Zyklen ("End CV").

Dieser Trend korreliert sehr gut mit den BET-Werten der verschiedenen Kohlenstoffe in Tabelle 2. Im Vergleich zum Vulcan und  $C_{65}$  sind nach dem ADT die Ladungen des KS6L, KB und HSAG<sub>300</sub> drastisch reduziert. Die für Vulcan bestimmte Ladung bleibt in etwa gleich, wohingegen die des  $C_{65}$  sogar zunimmt. Dies ist ein Indiz dafür, dass Kohlenstoffe mit hoher BET-Oberfläche wie z.B. KB anfälliger für Korrosion sind als Kohlenstoffe mit geringerer Oberfläche, unabhängig vom Graphitierungsgrad.

Tabelle 3: Absolutwerte der aus den Start- bzw. End-CVs im Potenzialbereich -1.3 bis +0.25 V integrierten Kapazitäten aus Abbildung 3 und prozentuale Änderung der Kapazität (RCR).

Kohlenstoff	C-Beladung µg	Ladung <sub>init</sub> mC	Ladung <sub>final</sub> mC	RCR %
KS6L	160	1.19	0.61	-48.8
$C_{65}$	140	1.78	3.07	+72.5
Vulcan	120	9.54	10.37	+8.7
HSAG <sub>300</sub>	110	13.18	3.84	-70.9
KB	130	30.06	5.31	-82.3

Die Kontroll-CVs der verschiedenen Kohlenstoffe die jeweils nach 50, 100, 250, 500, 1000 ... 4000 ADT Zyklen aufgezeichnet wurden, sind in Abbildung 4 gezeigt. Durch den gewählten Potenzialbereich, bei dem auch der Bereich der H<sub>2</sub>- bzw. O<sub>2</sub>-Entwicklung durchfahren wird, wird gleichzeitig auch eine Lade- bzw. Entladeprozess in der Vollzelle simuliert. Daher gestaltet sich die Interpretation der Ergebnisse schwieriger, da hier verschiedene Reaktionen involviert sind. Während beim Vulcan im Doppelschichtbereich kaum Änderungen zu beobachten sind, führt die Öffnung des Potenzialfensters zu einer schnellen deaktivierung der Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung an der Elektrode.

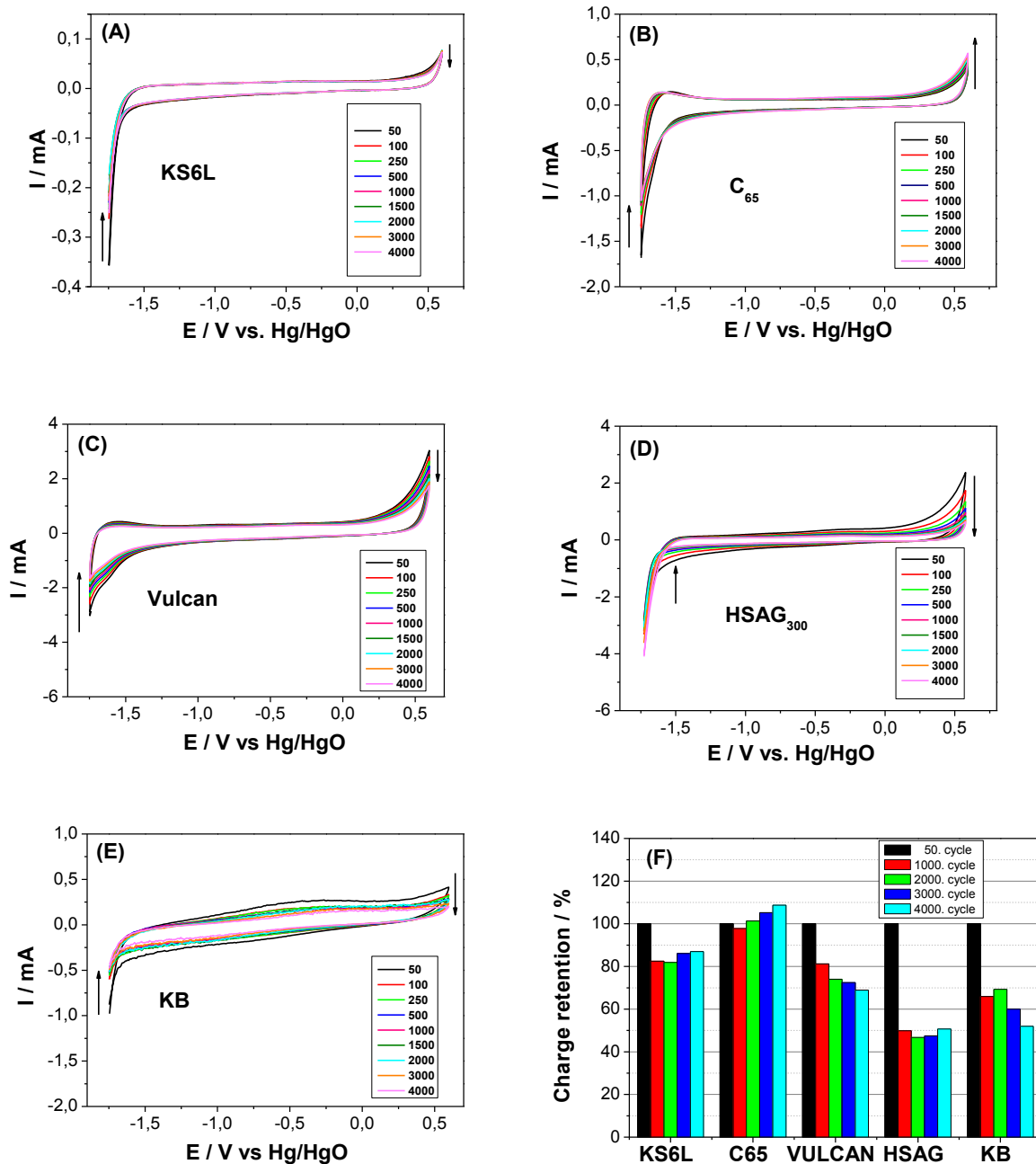


Abbildung 4: "Kontrol CVs" der verschieden Kohlenstoffe nach 50, 100..4000 ADT Zyklen im Potenzialbereich zwischen -1.75 und +0.6 V bei  $dE/dt = 40 \text{ mV s}^{-1}$  in 7M KOH @ RT. Änderungen im CV sind durch Pfeile markiert. Die relative Änderung der Ladung bezüglich der Ladung nach den ersten 50 Zyklen ist im Histogramm rechts unten dargestellt.

Allerdings werden auch hier, ähnlich wie beim Vergleich des Start- mit dem End-CV in Abbildung 3, im Verlauf der ADT Zyklen teils deutliche Abnahmen der Ladungen und damit der elektrochemisch aktiven Oberfläche der Kohlenstoffe beobachtet, insbesondere innerhalb der ersten 1000 ADT Zyklen. Dies ist besonders beim Kohlenstoff KB mit der größten BET-Oberfläche der Fall. Bereits innerhalb der ersten 50 Zyklen sinkt der Strom bei 0,6 V von 0,4 auf 0,22 mA. Dies kann auf das bersten von Mikroporen innerhalb des Kohlenstoff während

der Sauerstoffentwicklung und/oder auf die elektrochemische Oxidation funktioneller Gruppen am Kohlenstoff zurück geführt werden. Das Histogramm in Abbildung 4(F) fasst noch einmal die Ergebnisse der Ladungsänderungen während der 4000 ADT Zyklen zusammen. Hier lässt sich ersehen, dass das C<sub>65</sub> nach 1000 ADT der stabilste Kohlenstoff ist. Die Ladung bleibt zu 98% erhalten. Nach 4000 Zyklen ist der Verlust der Ladung am KB am größten. Nur noch 13% der ursprünglichen Ladung bleiben erhalten. Im Vergleich hierzu besitzen Vulcan, HSAG<sub>300</sub> und KS6L nach dem Stresstest noch 32%, 49% bzw. 48% der ursprünglichen Ladung. Auffällig ist die Entwicklung am C<sub>65</sub>. Hier nimmt, wahrscheinlich durch die Zunahme der Oberflächenrauigkeit, die Ladung sogar zu. Für die Stabilität der Kohlenstoffe kann folgende Reihenfolge angegeben werden: C<sub>65</sub> > KS6L > Vulcan > KB ≈ HSAG<sub>300</sub>. Ebenfalls auffällig ist die deutliche Abnahme der Ladungen von 17,5 bzw. 50% der beiden graphitischen Kohlenstoffe KS6L und HSAG<sub>300</sub> innerhalb der ersten 1000 Zyklen. Danach zeigen die beiden Kohlenstoffe jedoch ein relativ stabiles Verhalten. Es ist anzunehmen, dass in den ersten 1000 Zyklen Überreste von amorphem Kohlenstoff oxidiert werden.

**Tabelle 4:** Auf die Kohlenstoffbeladung bzw. die BET-Oberfläche normierte Ladungen die für die verschiedenen Kohlenstoff nach dem 50. bzw. 4000. Zyklus zwischen -1.75 und +0.6 V (anodischer and kathodischer Scan) ermittelt wurden.

Kohlenstoff	Zyklus	CV Ladung	spez. Ladung	BET spez. Ladung
		mC	C g <sup>-1</sup>	mC g m <sup>-2</sup>
KS6L	50	2.414	15.085	0.121
	4000	2.099	13.119	0.105
C <sub>65</sub>	50	12.556	89.686	0.203
	4000	13.645	97.463	0.220
Vulcan	50	57.899	482.493	0,232
	4000	39.902	332.513	0.160
HSAG <sub>300</sub>	50	49.871	453.377	0.178
	4000	25.285	229.863	0.090
KB	50	22.486	172.967	0.017
	4000	11.702	90.017	0.009

Die thermogravimetrischen Untersuchungen (TGA) der Kohlenstoffe lieferte ein ähnliches Ergebnis hinsichtlich der Stabilität der Kohlenstoffe. Die stabilsten Kohlenstoffe waren das C<sub>65</sub> bzw. KS6L (s. 2.1.2.2). Da das C<sub>65</sub> allerdings eine etwas größer BET-Oberfläche besitzt, wurde dieser Kohlenstoff für die GDE Herstellung ausgewählt.

- ✓ **Die Zielsetzung des Arbeitspakets wurde erreicht. Die Katalysatormaterialien La<sub>0,6</sub>Ca<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub> (LCC) bzw. Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> (BSCF) wurden über die Sol-Gel-Route hergestellt. Fünf kommerziellen Kohlenstoffen wurde hinsichtlich ihrer elektrochemischen Stabilität mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie zwischen H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Entwicklung in 7 M KOH hin untersucht. Die Ströme im Doppelschichtbereich des KS6L-Graphits und C65-Kohlenstoffruß waren am stabilsten.**

## 2.1.2 AP13-DFI: GDE-Herstellung



Ende März 2015 wurde bei der Gaskatel GmbH eine erste Gasdiffusionselektrode (GDE) mit einer Pulvermischung von 60% des kommerziellen  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Katalysator von Becon, 20% Kohlenstoff C65 und 20% PTFE hergestellt. Weitere Elektroden mit den am DFI hergestellten LCC und BSCF Katalysatorpulvern und  $\text{C}_{65}$ /PTFE wurden im Juli 2015 bei Gaskatel gefertigt.

Die GDEs wurden dabei in 3 Schritten hergestellt. Zuerst wurde eine Mischung des Perowskit-Pulvers, des Kohlenstoff  $\text{C}_{65}$  und Polytetrafluorethylen Mikropulver (400  $\mu\text{m}$ , TF2071Z, 3M™ Dyneon™) im Gewichtsverhältnis von 3:1:1 in einer elektrischen Messermühle (M20, IKA) für ca. 2 min zerkleinert. Die Mischung wurde anschließend im Kalandrier gewalzt, wobei ein ca. 350  $\mu\text{m}$  dickes Fell mit einer Katalysatorbeladung von etwa 50  $\text{mg}_{\text{Kat}}\text{cm}^{-2}$  erhalten wurde. Zur Verbesserung der elektrischen Kontaktierung und zur Erhöhung der mechanischen Stabilität wurde dieses anschließend auf ein vergoldetes Ni-Netz gewalzt. Fotografien zur GDE Herstellung bei der Fa. Gaskatel GmbH sind in Abbildung 5 dargestellt.

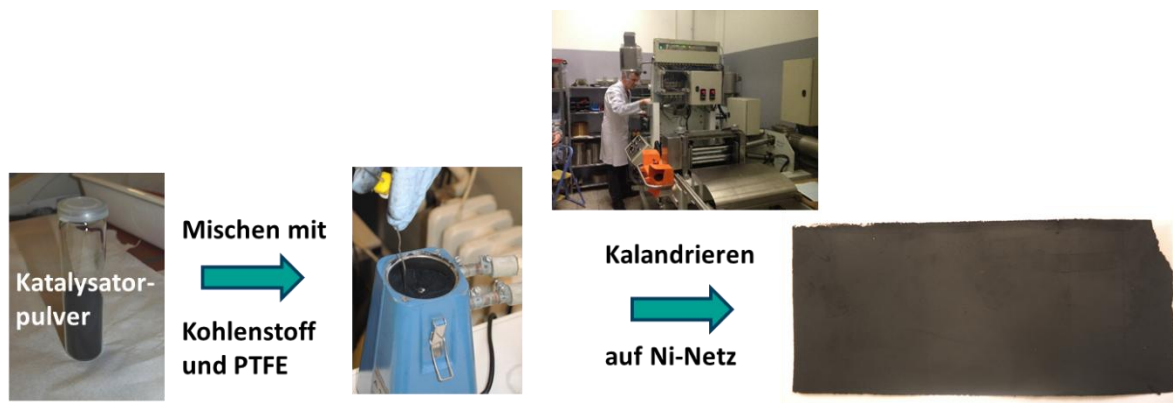


Abbildung 5: GDE Herstellung bei Gaskatel.

Am DFI wurde Anfang 2016 mit dem über Projektmittel bezogenen neuen Kalandrier LaboWalz W80T der Fa. Vogt erste Versuche zur Herstellung eigener Gasdiffusionselektroden durchgeführt. Mit der bei Gaskatel verwendeten Pulvermischung von 60 Gew.% Katalysator, 20% Kohlenstoff  $\text{C}_{65}$  und 20% PTFE konnten auch am DFI Gasdiffusionselektroden erfolgreich hergestellt werden.

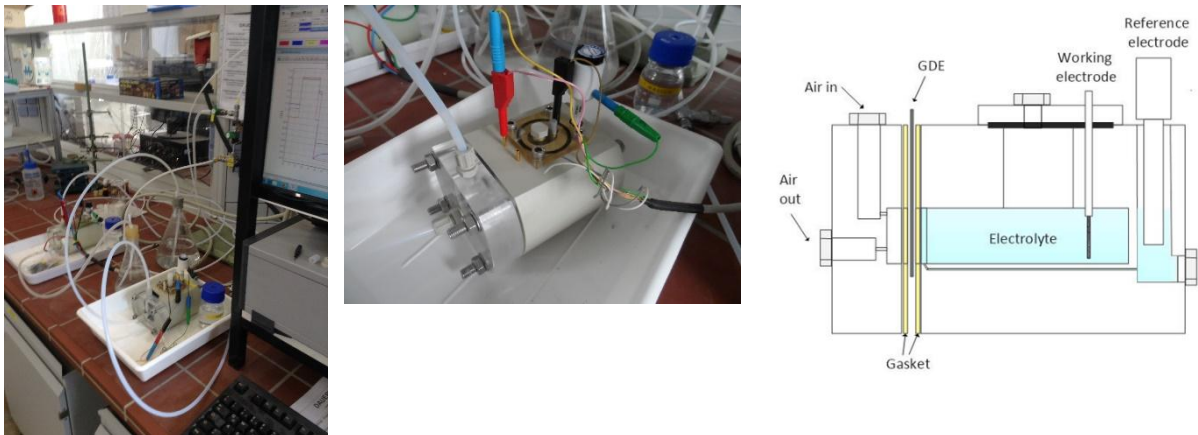
- ✓ **Die Zielsetzungen des Arbeitspakets wurden erreicht. Bifunktionelle GDE mit den Perowskiten LCC und BSCF sowie dem Kohlenstoff  $\text{C}_{65}$  konnten hergestellt werden.**

### 2.1.3 AP14-DFI: Elektrochemische Charakterisierung der bifunktionellen Katalysatoren

#### 2.1.3.1 Untersuchung der elektrochemischen Stabilität der LCC/ $\text{C}_{65}$ bzw. BSCF/ $\text{C}_{65}$ GDEs in der Halbzelle mit 7M KOH als Elektrolyt

Die elektrochemische Aktivität der im AP13-DFI hergestellten LCC/ $\text{C}_{65}$ - bzw. BSCF/ $\text{C}_{65}$ -GDE für die Sauerstoffentwicklung bzw. -Reduktion (OER/ORR) und ihre Stabilitäten wurden zu-

erst in 7M KOH Referenzelektrolyten und synthetischer Luft in Halbzellentests untersucht. Die Versuche wurden in Flexcell Zellen der Fa. Gaskatel (s. Abbildung 6) durchgeführt. Durch den besonderen Aufbau dieser Zelle kann über eine Luggin-Kapillare das Potenzial der Arbeitselektrode direkt und reproduzierbar gemessen werden. Als Referenzelektrode wurde eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) vom Typ Hydroflex der Fa. Gaskatel verwendet. Ein Pt-Draht diente als Gegenelektrode. Die benetzte Elektrodenoberfläche hatte einen Durchmesser von 2 cm. Das Gaskompartiment wurde mit synthetischer Luft (99.995%, basi Schöberl) bei einer Flussrate von  $15 \text{ ml min}^{-1}$  und einem Überdruck von 10 mbar (auch während OER) gespült. Mit Hilfe eines Batterietest-Systems (CTS, BaSyTec) wurden zwei verschiedene Arten von Experimenten durchgeführt. Für eine schnelle Charakterisierung wurden galvanodynamische Strom-/Spannungskurven bei einer Stromvorschubgeschwindigkeit von  $dl/dt = 10 \text{ mA min}^{-1}$  im Strombereich von +100 bis -100  $\text{mA cm}^{-2}$  aufgezeichnet. Zur Untersuchung der Langzeitstabilität der GDEs wurden stationäre Strom-/Spannungskurven aufgenommen. Das Protokoll hierfür bestand aus (i) einem 2,5 h dauernden OER Schritt bei  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  (Ladeschritt), (ii) einer 30 min Pause bei offenem Stromkreis, (iii) einem 2,5 h dauernden ORR Schritt (Entladeschritt) bei  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  und (iv) einer erneuten Pause bei offenem Stromkreis. Um den Flüssigkeitsverlust im Elektrolytraum während der über mehrere Monate andauernden Tests auszugleichen, wurden pro Woche ca. 1 ml frische 7M KOH nachgefüllt (1/35 des Volumens der Elektrolytkammer).



**Abbildung 6:** Fotografien (links) des Messaufbaus zum Test der katalytischen Aktivität der LCC bzw. BSCF/C<sub>65</sub> GDE, (mitte) der Gaskatel Flexcell und (rechts) schematischer Aufbau der Zelle.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen sind in Abbildung 7 dargestellt.

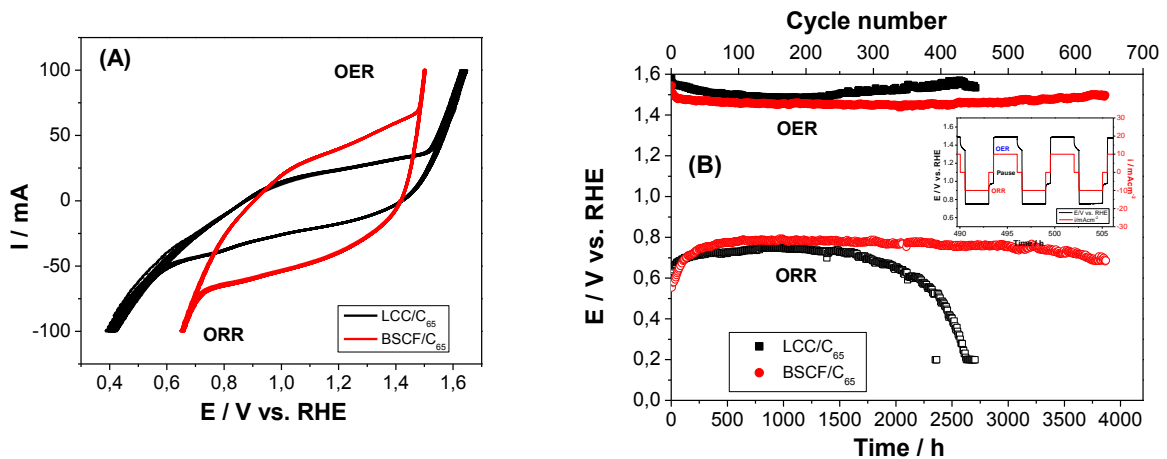


Abbildung 7: (A) Galvanodynamische Polarisationskurven der LCC/C<sub>65</sub>- und BSCF/C<sub>65</sub>-GDEs in 7 M KOH bei  $dl/dt = 10 \text{ mA min}^{-1}$ . (B) Stationäre Strom-/Spannungswerte der gleichen GDEs für ORR/OER als Funktion der Zeit bzw. Zyklenzahl. Einschub in (B): Zell-Spannungsverlauf zwei ausgewählter Zyklen samt Strom-Profil des Testprotokolls.

Unter den galvanodynamischen Bedingungen (Abb. 7A) zeigt die BSCF-GDE bei  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  ein um 150 bzw. 200 mV geringere Überspannung für die ORR bzw. OER als die LCC-GDE. Diese erhöhte Aktivität kann nicht auf die Unterschiede in der Partikelgröße zurück geführt werden, da die BET-Oberfläche des LCC-Pulvers um den Faktor 4 größer ist als die des BSCF Pulvers (s. Kapitel 2.1.2.1). Während der Langzeitmessung bei konstanter Polarisation von  $\pm 10 \text{ mA cm}^{-2}$  zeigt die BSCF-GDE eine um bis zu 60 mV geringere Überspannung für die OER im Vergleich zur GDE mit dem LCC-Katalysator. Die LCC/C<sub>65</sub>-GDE weist ein stabiles Verhalten für mehr als 1500 h (250 Zyklen) auf, bevor die Potentialdifferenz zwischen OER und ORR stetig ansteigt. Erstaunlicherweise bleiben die Potentiale der BSCF/C<sub>65</sub>-GDE über 3000 h (500 Zyklen) stabil. Soweit wir wissen ist dies das beste jemals berichtete Ergebnis für die Langzeitstabilität einer GDE in 7 M KOH unter Halbzellen-Bedingungen.

Die KOH-Elektrolyte aus den Dauertests der LCCO/C- und BSCF/C-GDE wurden mittels ICP/MS-Elementaranalyse untersucht. Allerdings mussten die Proben aufgrund der hohen Kalium-Gehalt stark mit 3%-iger  $\text{HNO}_3$  verdünnt werden. Sie zeigten im Vergleich mit einer 3%-igen  $\text{HNO}_3$  als Blindprobe keine signifikant erhöhte Konzentration an den Metallionen des entsprechenden Perowskits. In einigen Proben konnte lediglich ein erhöhter Gehalt an Eisen festgestellt werden. Dies lag aber wahrscheinlich daran, dass diese Proben in Braunglasflaschen gelagert waren.

- ✓ Die Zielsetzung des Arbeitspakets wurde erreicht. Die im AP13 hergestellten bifunktionellen BSCF/C<sub>65</sub>-GDE wurden abwechselnd zwischen ORR und OER in 7 M KOH bei  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  unter Halbzellen-Bedingungen über 3000 h ohne nennenswerten Potenzialverlust erfolgreich polarisiert und damit konnte der Stand der Technik um ca. das 2-fache übertroffen werden.

### 2.1.3.2 Elektrochemische Charakterisierung der LCC/C<sub>65</sub> und BSCF/C<sub>65</sub> GDE in ionischer Flüssigkeit

Erste Versuche zur elektrochemischen Charakterisierung der LCC/C<sub>65</sub> GDE wurden mit den beiden ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonsäure (EMImOTf, IoLiTec) und N,N-Diethylmethylammoniumtrifluormethansulfonsäure (DEMAOTf, IoLiTec), deren chemische Strukturen in Abbildung 15 dargestellt sind, durchgeführt. In den Halbzellenmessungen wurde die OER/ORR (250 µm Pt-Gegenelektrode, Pt-Referenz) bzw. Metallabscheidung/-auflösung (100 µm Al bzw. Zn Arbeitselektrode und Gegenelektrode mit Metalldraht als Referenz, 99.999%, CHEMPUR) untersucht. Die Messungen mit Zn dienten dabei als Vergleichssystem. Die Leistungen der LCC-GDE wurden zusätzlich mit denen einer kommerziellen Pt-C GDE (1mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, Quintech) verglichen.

Die Versuche wurden in Metall/Luft-Laborzellen der Fa. EL-CELL (s. Abbildung 8) durchgeführt. Die Zelle besitzt eine PE Dichtungen und einen Ø 18 mm (2.54 cm<sup>2</sup>) PEEK Körper, in den die Gegenelektrode, ein Glasfaserseparator (1.55 mm, EI-Cell) und die GDE nacheinander unter Inertgas-Atmosphäre eingebaut wurde. Der Separator wurde zuvor mit 300 µL Elektrolyt getränkt. Zusätzlich wurde ein Metalldraht von Ø 1 mm als Quasi-Referenzelektrode eingebaut. Für die Versuche zur OER/ORR wurde die Gaskammer mit 15 ml min<sup>-1</sup> synthetischer Luft gespült. Die Zellen wurden bei einem leichten Überdruck von 10 mbar betrieben.

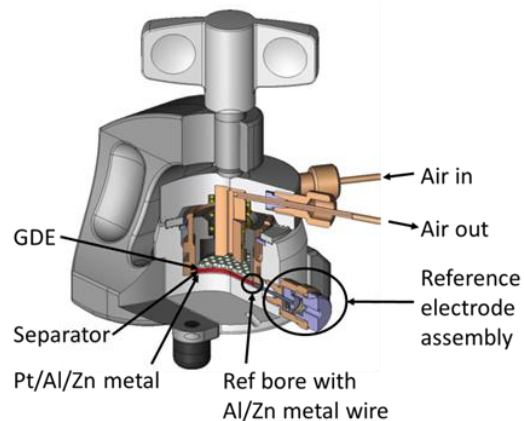


Abbildung 8: (Links) Fotografie der EL-Air Zelle mit GDE, Metallelektrode und Separator. (Rechts) Schematischer Aufbau der Zelle.

Abbildung 9(A) zeigt beispielhaft den Vergleich für die Sauerstoffentwicklung bzw. Reduktion in protischem DEMAOtf bei einer Stromdichte von 5 µA cm<sup>-2</sup> (Batteriemodus) - einmal mit der kommerziellen Pt-C Elektrode und einmal mit der am DFI produzierten LCC-GDE. Wie aus dem Spannungsverlauf für die Sauerstoffentwicklung ersichtlich, ist die Aktivität der LCC-GDE geringer als die der Pt-GDE. Dies ist wahrscheinlich aber auch auf die Tatsache zurückzuführen, dass an Pt mit protischem IL eine 4e<sup>-</sup> Reduktion von Sauerstoff zu Wasser möglich ist, an der LCC GDE anscheinend aber nicht. Dies kann, wie die Kontaktwinkelmessungen der LCC GDE in Kapitel 2.1.2.3 zeigen, aber auch auf die hohe Benetzbarkeit der GDE mit der IL zurück zu führen sein. Wie die Halbzellenuntersuchungen in EMImOTf + 0,01 M AlOTf<sub>3</sub> bzw. ZnOTf<sub>2</sub> zeigen (Abbildung 9(B)), gibt es deutliche Unterschiede hinsicht-

lich der Überspannungen bei der Abscheidung bzw. Auflösung der beiden Metalle Zn und Al. Während bei einer Stromdichte von  $10 \mu\text{A cm}^{-2}$  für Zn nur geringe Spannungen im Bereich von +250 bzw. -150 mV beobachtet wurden, wird Aluminium in diesem Elektrolyten erst bei deutlich höheren Überspannungen abgeschieden bzw. aufgelöst.

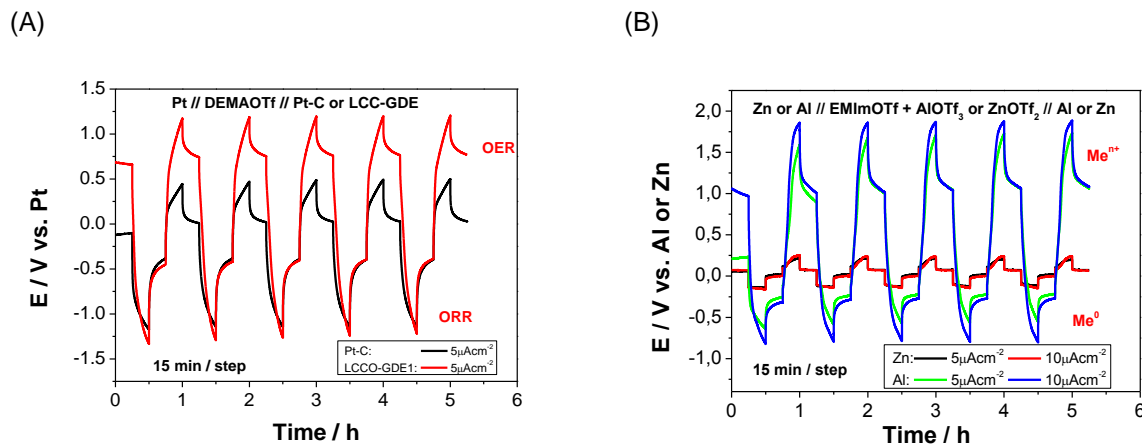


Abbildung 9: (A) OER/ORR Profile der LCC-GDE bzw. Pt/C-GDE in DEMAO Tf und (B) Metallabscheidung/-Auflösung von Al bzw. Zn in EMImOTf+0.01 M AlOTf<sub>3</sub> bzw. ZnOTf<sub>2</sub>.

Als Vergleichssystem wurden zu Beginn der Messungen mit EMImOTf auch Zn/Luft-Zellen mit der LCC/C<sub>65</sub> GDE und einer Zink-Folie als Metallelektrode (ohne ZnOTf<sub>2</sub>-Metallsalz) mit synth. Luft und Sauerstoff untersucht. Hier interessierte vor allem der Einfluss des Wassergehalts der IL auf die Zellspannungen beim Laden/Entladen. Die Zn/Luft-Zellen wurden durch Lade-/Entlade-Zyklen von +10 bzw. -10  $\mu\text{Acm}^{-2}$  im Batteriemodus charakterisiert. Das Zyklieren funktionierte, allerdings auf einem sehr niedrigen Niveau. Die hier verwendete Stromdichte ist um ca. 3 Größenordnungen geringer als die, bei der in der Kalilauge gemessen wurden (siehe Abbildung 7(B)). Es wird aber eine ähnliche Spannungsdifferenz zwischen dem Laden (1,9 V) und Entladen (0,5 V) beobachtet. Außerdem konnte innerhalb einer Stunde kein stationär Zustand erreicht werden. Durch die Zugabe von Wasser (1-100 Mol%) (s. Abbildung 10(B)) zur IL konnte keine signifikante Verbesserung der Stromdichten beobachtet werden.

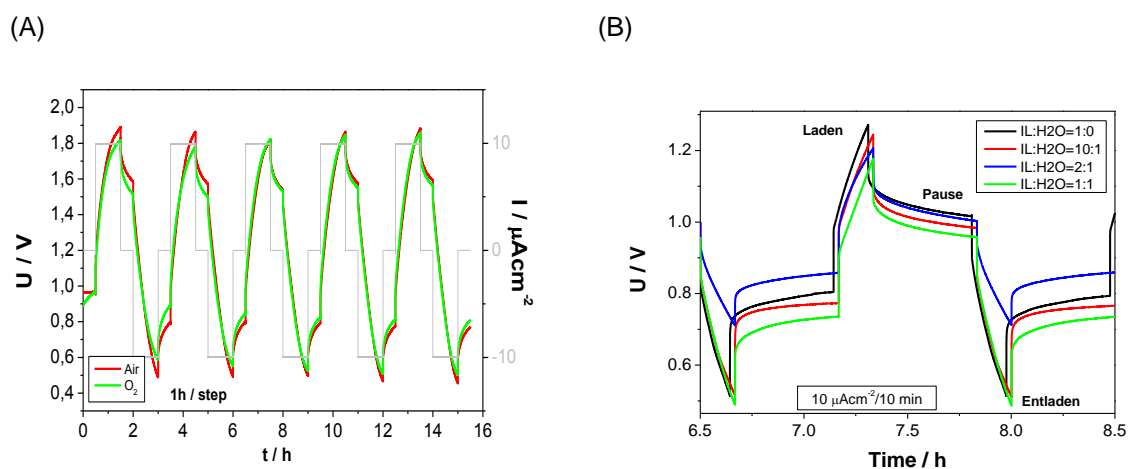


Abbildung 10: Zn/Luft-Test mit der LCC GDE in der EL-CELL Zelle mit (A) EMImOTf mit synth. Luft und Sauerstoff. (B) Einfluss der Wasserzugabe zu EMImOTf auf das Verhalten der Zn/Luft-Zelle bei  $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

Als bestes System für die Zn/Luft-Zelle konnte das System Zn // DEMAO Tf + 0,01 M ZnOTf // Pt-C identifiziert werden (siehe Abbildung 11). Mit dem protischen IL als Elektrolyt konnten bei einem Lade-/Entladestrom von  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei einer minimalen Entladespannung von 0,7 und einer max. Ladespannung von 1,5 V Kapazitäten im Bereich von  $12,5 \mu\text{Ah cm}^{-2}$  erzielt werden. Die Spannung bei offenem Stromkreis (OCV) lag bei etwa 1,2 V. Aufgrund seiner protischen Natur ist dieser Elektrolyt für die Al/Luft-Zelle jedoch nicht geeignet.

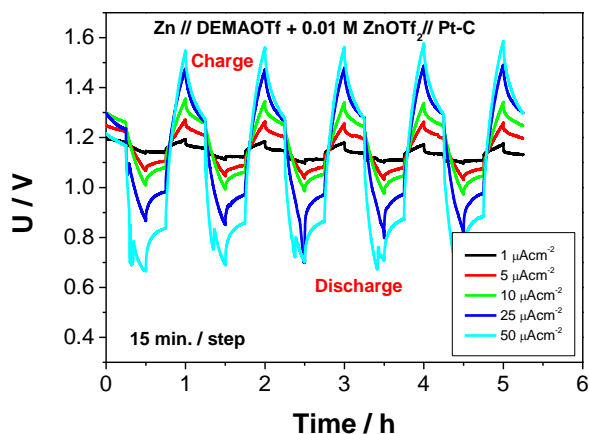


Abbildung 11: Einfluss der Stromstärke auf die Lade-/Entladespannung der Zn/Luft-Zelle in DEMAO Tf + ZnOTf<sub>2</sub> mit synth. Luft.

Die besten Ergebnisse bezüglich der Zellspannung und Stromdichte für die Al/Luft-Batterie mit der LCC-GDE konnten mit einer kommerziellen Mischung von EMImCl + AlCl<sub>3</sub> = 1:1 als Elektrolyt erzielt werden. Diese Mischung wurde von Sigma-Aldrich bezogen. Hierbei konnte die Zelle für 5 Zyklen von jeweils 2,5 h mit einer Stromdichte von  $10 \mu\text{A cm}^{-2}$  geladen bzw. entladen werden. Anschließend wurde versucht, die Zelle ebenfalls bei einer Stromdichte von  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  zu zyklisieren, was allerdings nicht gelang. Beim Auseinanderbau der Zelle nach ca. 50 h Betriebsdauer wurden bläuliche Verfärbungen an der GDE bzw. dem Metallsieb der Zelle festgestellt. Die LCC-GDE war in dem stark korrosiven Elektrolyten nicht stabil.

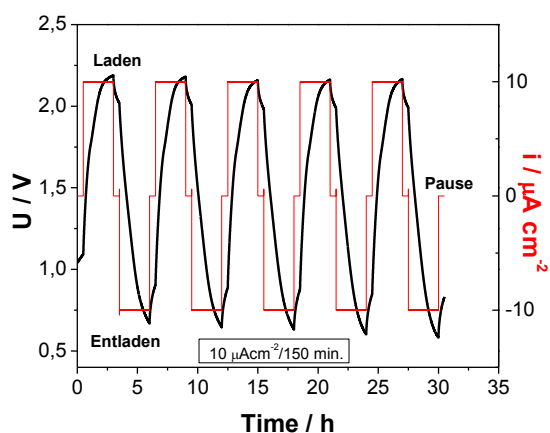


Abbildung 12: Lade-/Entladekurven der Al // EMImCl + AlCl<sub>3</sub> (1:1) // LCC/C<sub>65</sub> Zelle mit synth. Luft.

Entsprechende Messungen wurden ebenfalls mit der BSCF-GDE mit einer 1:1,5 Mischung von EMImCl und AlCl<sub>3</sub> durchgeführt. Diese Mischung wurde in einer Schlenk-Apparatur durch Zugabe von AlCl<sub>3</sub> zu der kommerziell bezogenen EMImCl/AlCl<sub>3</sub> = 1:1 Mischung (Sigma-Aldrich) hergestellt. Dabei wurden bei einer Lade-/Entladedauer von 1 h Stromdichten bis  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  erzielt. Die Zelle konnte anschließend auch noch für 8 h bei einer konstanten

Stromdichte von  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  bis zu einer Entladeschlussspannung von  $0,1 \text{ V}$  entladen werden. Aber auch hier wurden wieder Verfärbungen des Separators, des Metallsiebs und vor allem die Auflösung der Goldschicht des Ni-Netzes festgestellt.

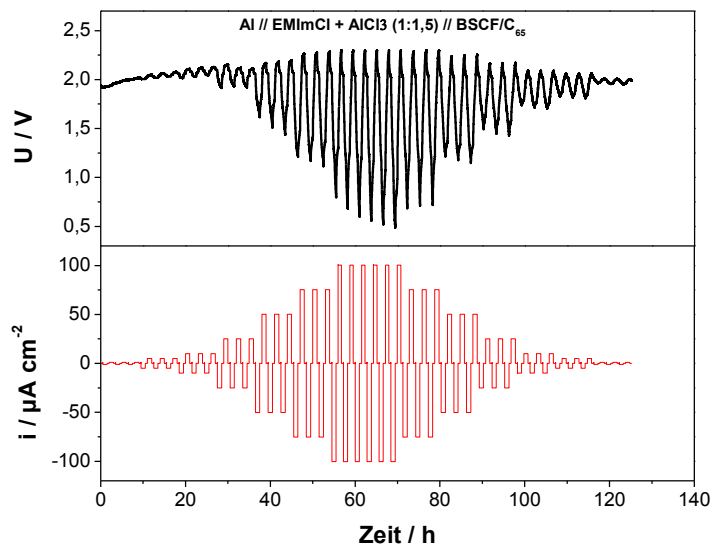


Abbildung 13: Lade-/Entladekurven der Al // EMImCl + AlCl<sub>3</sub> (1:1,5) // BSCF/C<sub>65</sub> Zelle mit synth. Luft.

Die geringe Korrosionsbeständigkeit der am DFI hergestellten GDE gegen ionische Flüssigkeiten wurde ebenfalls bei Lagerkorrosionstests von Frau Kuhl an der TU Clausthal in den weniger aggressiven Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylsulfat (EMImEtSO<sub>3</sub>), 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat festgestellt (s. Abbildung 14). Hierbei wurden in EMImOAc bzw. EMImOTf deutliche Verfärbungen der ILs festgestellt. Aufgrund der unzureichenden Benetzungseigenschaften (siehe Kapitel 2.1.2.3) und der geringen Stabilität der kalandrierten LCC- bzw. BSCF/C<sub>65</sub>-GDE wurden die nachfolgenden Experimente nur noch mit der kommerziellen Pt/C-GDE durchgeführt.

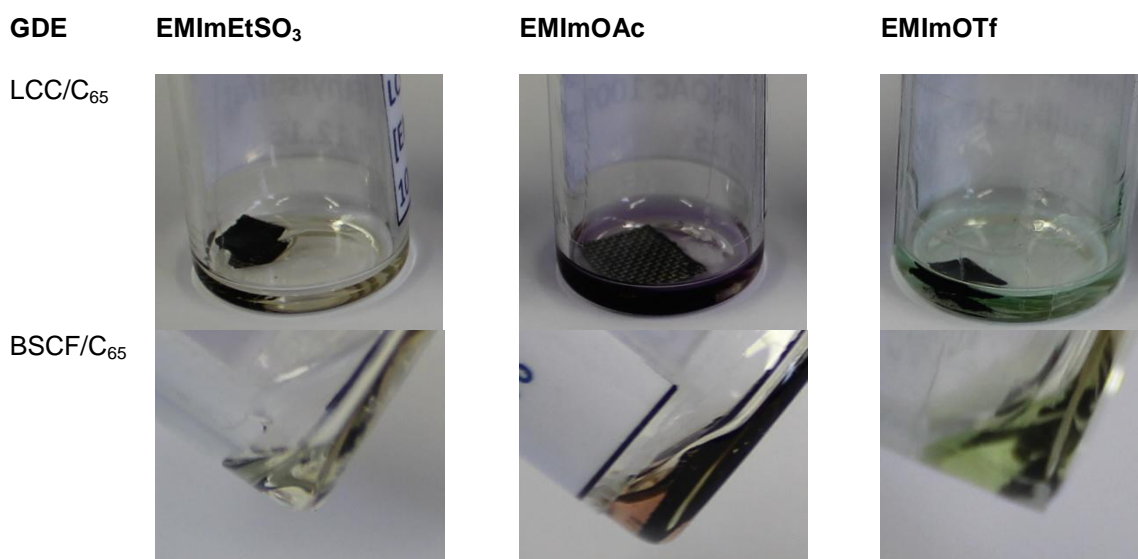


Abbildung 14: Fotografien der LCC/C<sub>65</sub> bzw. BSCF/C<sub>65</sub> GDE nach Auslagerung unter EMImEtSO<sub>3</sub>, EMImOAc und EMImOTf and TU Clausthal.

- ✓ Die Zielsetzung des Arbeitspakets wurde erreicht. Unter Halbzellenbindungen wurde in DEMAOTf eine deutlich höhere Aktivität insbesondere für die ORR an Pt/C- als an LCC/C<sub>65</sub>-GDE. Dies könnte zum einen auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen (4e<sup>-</sup> an Pt vs. 2e<sup>-</sup> an LCC) und zum anderen auf unterschiedliche PTFE-Verteilung innerhalb der GDEs zurückgeführt werden. Für die Al-Abscheidung/Auflösung gilt die 1:1,5 EMIm-AlCl<sub>3</sub> Mischung als Benchmark. Aufgrund ihrer starken Korrosionseigenschaften, insbesondere gegenüber den metallischen Stromkollektoren in den kalandrierten GDE, wurde nach Alternativelektrolyten gesucht. In EMImOTf wurde eine geringe Aktivität für die Al-Abscheidung/Auflösung im Vergleich zu der des Zinks beobachtet.

### 2.1.3.3 Systematische Untersuchung der OER/ORR bzw. Metallabscheidung und –Auflösung in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten ohne AlCl<sub>3</sub>

Verschiedene ionischen Flüssigkeiten bzw. Mischungen mit Aluminiumsalzen wurden mittels zyklischer Voltammetrie in der Halbzelle (ECC Air, EL-Cell) hinsichtlich ihrer Eignung als Elektrolyt für die OER/ORR (Pt-Gegenelektrode, Pt-Quasireferenz) bzw. Metallabscheidung/-Auflösung (Al-Folie als Arbeits- und Gegenelektrode, Al-Draht als Quasireferenz) hin untersucht. Eine Übersicht der chemischen Strukturen einiger der verwendeten ILs ist in Abbildung 15 dargestellt. Eine Untersuchung des reinen EMImCl für OER/ORR war nicht möglich, da dieser Stoff bei Raumtemperatur fest ist.

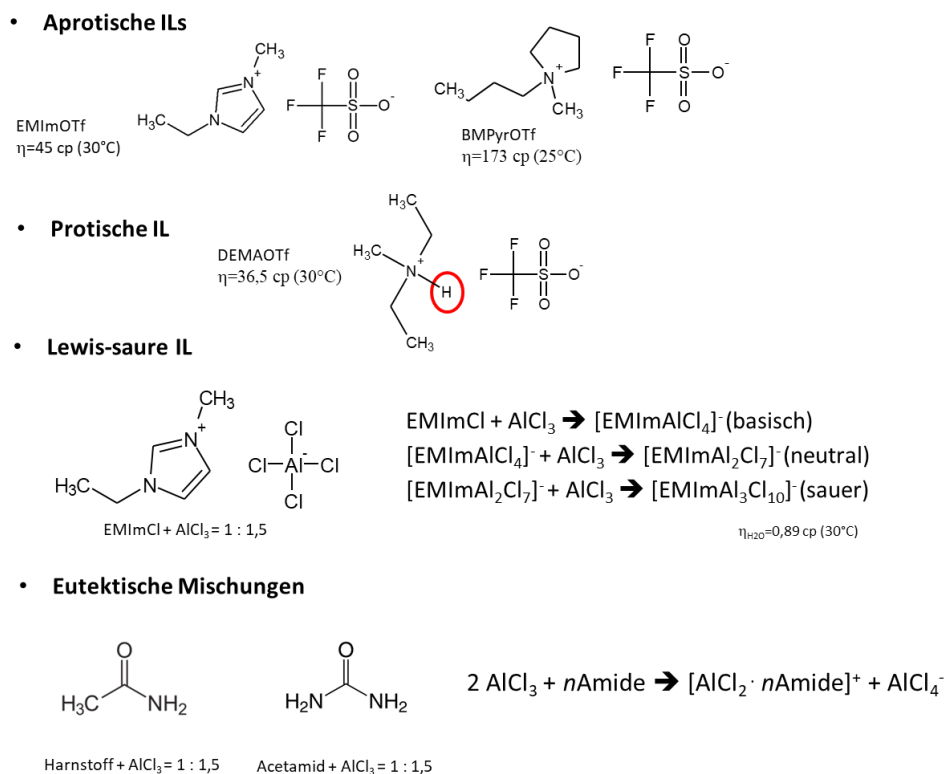


Abbildung 15: Chemische Struktur ausgewählter ILs, die in diesem Projekt verwendet wurden. Viskositätswerte η der Fa. IoLiTec.



Die Löslichkeit der Metallsalze in der IL spielt bei der Metallabscheidung bzw. –Auflösung und damit für die Kapazität der Metall/Luft-Zelle eine tragende Rolle. Im Zuge der Untersuchungen zur Al-Abscheidung aus verschiedenen metallsalzhaltigen ionischen Flüssigkeiten wurde versucht bei Raumtemperatur höher konzentrierte Lösungen, z. B. von Aluminiumtriflat in EMImOTf, BMPyrOTf, BMPyrNTf<sub>2</sub>, EMImBF<sub>4</sub> und EMImDCA oder Aluminiumdiacetathyroxid (Al(OH)OAc<sub>2</sub>) in EMImOAc herzustellen. Lediglich ließen sich größere Mengen an Aluminiumtriflat in EMImOTf und BMPyrOTf lösen. Mit Hilfe der Elementaranalyse am über die Projektmittel angeschafften IC-ICPMS der Fa. Thermo-Fischer konnte bei Raumtemperatur ein Al-Ionen Anteil von bis zu 2,5 Gew.% in beiden gesättigten Lösungen ermittelt werden. Ähnliche Ergebnisse für die Löslichkeit verschiedener Aluminiumsalze bei verschiedenen Temperaturen in EMImOTf, BMPyrOTf und EMImOAc wurden von der Fa. IoLiTec auf dem Projekttreffen in Heilbronn vorgestellt. Problematisch ist in diesem Zusammenhang allerdings auch die kommerzielle Verfügbarkeit der (oftmals instabilen) Aluminiumsalze. So konnte beispielsweise kommerziell kein Al-Bistriflat AINTf<sub>3</sub> bezogen werden.

Die Voltammogramme des Pt/C in den O<sub>2</sub>-gesättigten reinen ILs von EMImOTf, BMPyrOTf und EMImOAc zeigen eine Vielzahl an Peaks, über deren Ursprung in der Literatur nichts zu finden ist. Durch den Vergleich der CVs mit Luft und mit Stickstoff lässt sich aber erkennen, dass die ORR mit großer Wahrscheinlichkeit im Potenzialbereich um -0,2 bis 0 V und die OER um 1 bis 1,5 V stattfindet. Die Stromdichten in EMImOAc sind allerdings deutlich höher als die Stromdichten in EMImOTf und BMPyrOTf, was vermutlich auf eine geringere Benetzung der GDE mit EMImOAc im Vergleich zu EMImOTf und BMPyrOTf zurückgeführt werden kann (s. Kontaktwinkelmessungen in Kapitel 2.1.2.3).

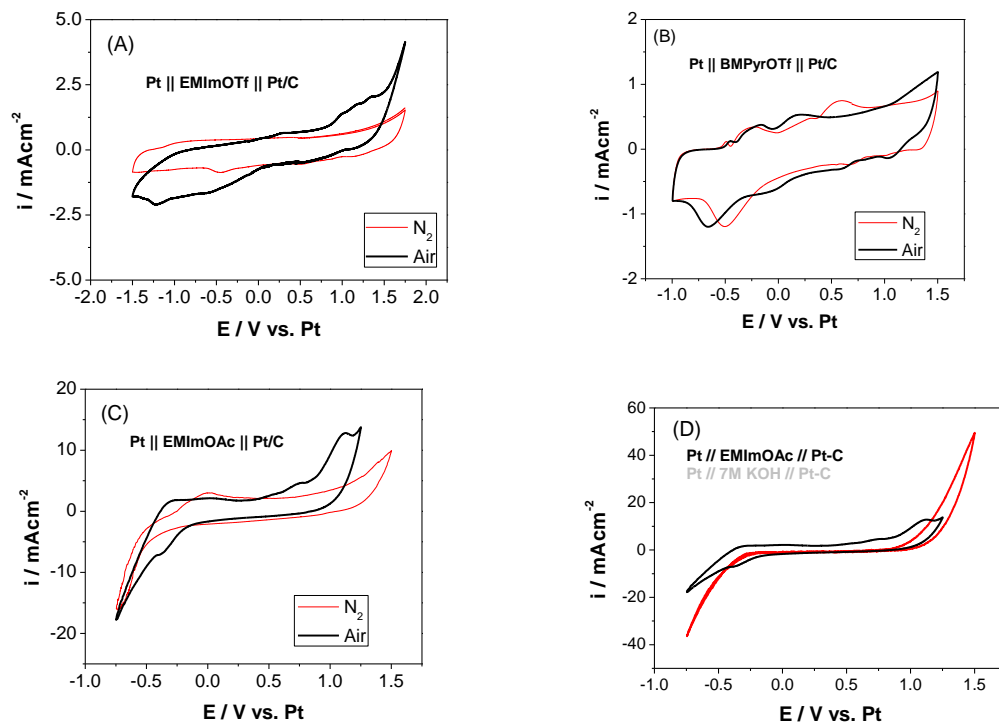


Abbildung 16: Voltammogramme der Pt-C GDE in (A) EMImOTf, (B) BMPyrOTf und (C) EMImOAc mit 15 ml min<sup>-1</sup> trockener synth. Luft oder Stickstoff bei  $dE/dt = 10\text{mVs}^{-1}$  und RT. (D) Vergleich der Messung mit EMImOAc und synth. Luft mit einer Messung mit 7M KOH als Elektrolyt.

Wie der direkte Vergleich der Messung mit EMImOAc und einer Messung mit 7 M KOH als Elektrolyt in Abbildung 16(D) zeigt, sind die Stromdichten, die im vergleichbaren Potenzialfenster zwischen -750 und 1.25 V für die OER in dieser IL erreicht werden können, ähnlich denen in KOH. Für die ORR sind sie nur etwa um einen Faktor 2 geringer.

Neben den drei obigen Systemen wurde die OER/ORR ebenfalls in den ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfonsäureimid) (BMPyrNTf<sub>2</sub>), dem protischen DEMAOTf und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanamid (EMImDCA) untersucht. Es konnten leider keine Untersuchungen zur Metallabscheidung/-Auflösung durchgeführt werden, da die entsprechenden Aluminiumsalze nicht verfügbar waren. Für die ionische Flüssigkeiten DEMAOTf und EMImDCA konnten dabei Stromdichten von max. 5 bzw. -2,5 mA cm<sup>-2</sup> bzw. max. 1 bzw. -0,5 mA cm<sup>-2</sup> gemessen werden, beim BMPyrNTf<sub>2</sub> dagegen sind die Stromdichten in Luft erstaunlicherweise geringer als in Stickstoff.

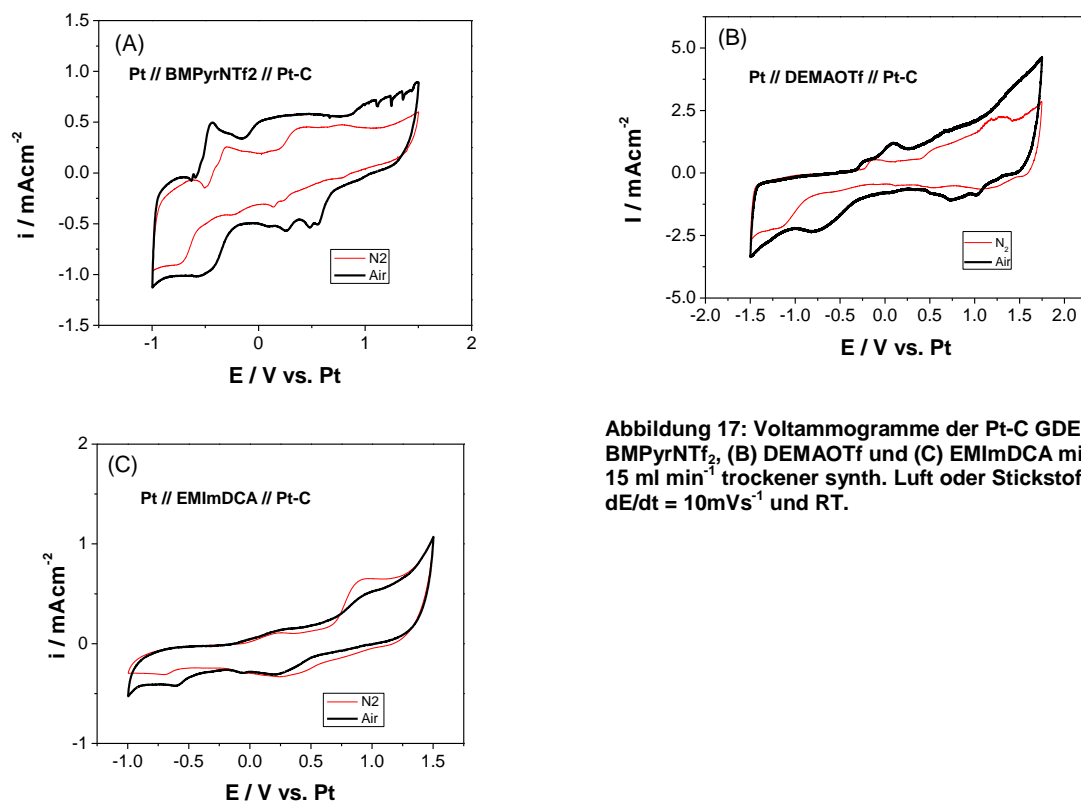


Abbildung 17: Voltammogramme der Pt-C GDE in (A) BMPyrNTf<sub>2</sub>, (B) DEMAOTf und (C) EMImDCA mit 15 ml min<sup>-1</sup> trockener synth. Luft oder Stickstoff bei dE/dt = 10mVs<sup>-1</sup> und RT.

Die ionischen Flüssigkeiten haben nicht nur die Aufgabe, die OER/ORR zu unterstützen, sondern müssen ebenfalls die Metallabscheidung bzw. -Auflösung unterstützen. Voltammogramme für die Al-Abscheidung/-Auflösung in aprotischem EMImOTf + 0.05 M AlOTf<sub>3</sub>, BMPyrOTf + 0.05 M AlOTf<sub>3</sub> und EMImOAc + 0.05 M Al(OH)Ac<sub>2</sub> sind in Abbildung 18 gezeigt. In dem mit Al-Triflat gesättigten EMImOTf-Elektrolyten wurden ebenfalls Experimente durchgeführt (hier nicht gezeigt). Die Stromdichten betragen -80 bzw. + 80 µA cm<sup>-2</sup> bei -500 bzw. 750 mV. In den Experimenten diente eine 100 µm dicke Al-Folie (ChemPur) als Arbeits- und Gegenelektrode. Ein dünner Al-Draht mit einem Durchmesser von 1 mm (ChemPur) wurde als quasi Referenzelektrode verwendet. Eine hohe Aktivität für die entsprechenden Reaktionen ist aber nur in dem hoch konzentrierten Referenzelektrolyten EMImCl + 2.3 M AlCl<sub>3</sub> (1:1.5) (s. Abbildung 18A) zu erkennen. Lediglich die Lewis-sauren Aluminiumhalogenid-haltigen ILs, wie z. B. BMPyrCl + AlCl<sub>3</sub><sup>34</sup> und 1-Butyl-3-

Methylimidazoliumchlorid <sup>35</sup>, scheinen in der Lage zu sein, die Al-Passivschicht aufzulösen. Des Weiteren kann vermutet werden, dass das größere Triflat-Anion das Aluminium zu stark koordiniert und zu sehr abschirmt, wodurch die Metallabscheidung behindert wird.

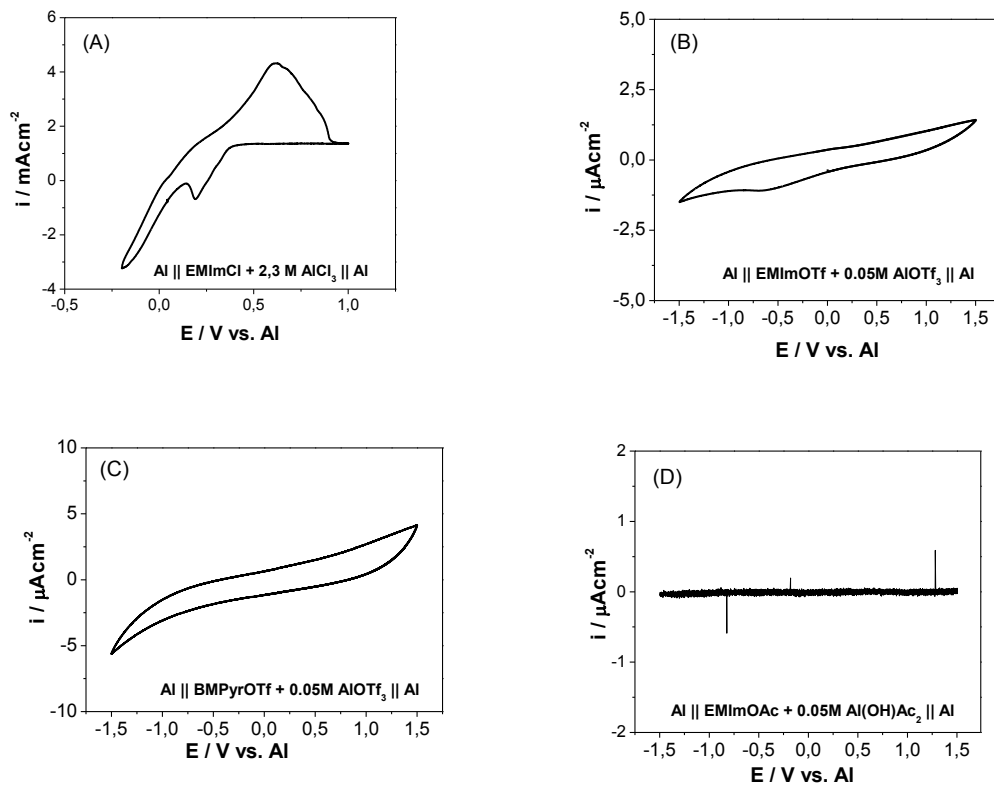


Abbildung 18: Voltammogramme für die Al-Abscheidung/-Auflösung in verschiedenen IL+Metallsalz Mischungen bei  $dE/dt = 10 \text{ mVs}^{-1}$  und RT.

Die Tabelle 5 fasst noch einmal die wichtigsten Ergebnisse der vorangehenden Experimente mit EMImOTf, BMPyrOTf, EMImOAc, DEMAOTf, EMImDCA und EMImCl +  $\text{AlCl}_3$  (1:1.5) unter Halbzellenbedingungen zusammen.

Tabelle 5: Zusammenfassung der maximalen Stromdichten der Experimenten zur OER/ORR ( $i_{\text{max,O}_2}$ ) und Al-Abscheidung/-Auflösung aus verschiedenen Metallsalzmischungen.

IL	$i_{\text{max,ORR/OER}}$ $\text{mA cm}^{-2}$	$i_{\text{max, Al dep/str}}$ $\text{mA cm}^{-2}$
EMImOTf	2.5 / -2	0,002 / -0,002 [ $\text{AlOTf}_3$ ]
BMPyrOTf	1 / -1	0,005 / -0,005 [ $\text{AlOTf}_3$ ]
EMImOAc	15 / -17,5	0 / 0 [ $\text{Al(OH)Ac}_2$ ]
EMImCl	**	4 / -3 [ $\text{AlCl}_3$ (1:1.5)]
DEMAOTf	5/2,5	-
EMImDCA	1/-0,5	-

\* Experiment mit IL+[Salz]; \*\* Experiment nicht möglich, fest bei RT

- ✓ Die Zielsetzung des Arbeitspakets wurden erreicht. Sowohl die OER/ORR als auch die Metallabscheidung/-Auflösung wurden untersucht. Die größten Stromdichten für die OER/ORR wurden mit der Pt/C-GDE in EMImOAc beobachtet. Allerdings ist diese IL stark hygroskopisch und daher ohne entsprechende Additive nicht als Elektrolyt für die Al/Luft-Batterie geeignet. Für weniger feuchtigkeitsempfindliche System wie das Zn/Luft-System könnte dies allerdings ein geeigneter Elektrolyt sein, vorausgesetzt die entsprechende Löslichkeit für die Zn-Salze ist vorhanden. Eine reversible Al-Auflösung/Abscheidung konnte lediglich im  $\text{AlCl}_3$ -haltigen Elektrolyten demonstriert werden. Ein weiterer Grund für die geringe Aktivität der beiden anderen Systeme könnte die schlechte Löslichkeit der Al-Triflat bzw. Al-Acetat-Salze sein.

#### 2.1.3.4 Untersuchung der OER/ORR bzw. Metallabscheidung und –Auflösung in EMImCl/ $\text{AlCl}_3$ , Acetamid/ $\text{AlCl}_3$ und Harnstoff/ $\text{AlCl}_3$

Zur Auswahl eines geeigneten Elektrolyten für die Al/Luft Batterie wurden die  $\text{AlCl}_3$ -haltigen Elektrolyten in Halbzellen-Experimenten auf ihre Aktivität für die OER/ORR und die Al-Abscheidung bzw. –Auflösung hin untersucht: die Lewis-saure ionische Flüssigkeit EMImCl +  $\text{AlCl}_3$  (1:1,5) und IL-analoge eutektische Mischungen (deep eutectic solvent, DES) von Acetamid bzw. Harnstoff +  $\text{AlCl}_3$  (1:1,5). Letztere wurden ausgewählt, da sie laut Abood et al.<sup>14</sup> eine größere Toleranz gegenüber Wasser aufweisen sollten und ihre Herstellung kostengünstiger ist.

Die eutektischen Mischungen von Acetamid bzw. Harnstoff mit  $\text{AlCl}_3$  wurden durch Mischen von 2,28 g Acetamide ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ ) (>99%, Sigma-Aldrich) mit 7,72 g  $\text{AlCl}_3$  (99.999%, anhydrid, Sigma-Aldrich) bzw. 2,31 g Harnstoff ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) (>99.5%, Alfa-Aesar) mit 7,69 g  $\text{AlCl}_3$  unter Inertgasbedingungen in der Glovebox hergestellt. Die Mischungen wurden anschließend auf einem Magnetrührer für mindestens 24 h gerührt. Als Ergebnis wurden zwei gelbliche, ölige Flüssigkeiten erhalten, wobei die Viskosität des Harnstoff-Elektrolyten größer war als die des Acetamid+ $\text{AlCl}_3$ -Elektrolyten. Eine komplette Auflösung der Feststoffs gelang beim Acetamid nach ca. 3 Tagen bei Raumtemperatur. Beim Harnstoffgemisch blieb immer eine gewisse Menge an Feststoff ungelöst. Fotografien der beiden Flüssigkeiten werden in Abbildung 19 gezeigt.

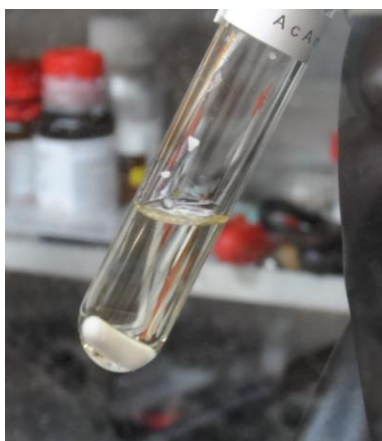


Abbildung 19: Fotos der beiden Mischung von (links) Acetamid +  $\text{AlCl}_3$  (1:1,5) und (rechts) Harnstoff +  $\text{AlCl}_3$  (1:1,5).

Die elektrochemischen Experimente wurden ebenso in den ECC-Air-Zellen durchgeführt. Anders als bei den obigen Experimenten wurde anstelle der Reinstaluminium-Folie (99,999%) eine kostengünstigere 100 µm dicke Folie aus pyrolytischem Graphit (PG, EYGS182310, Panasonic) verwendet. Diese besitzt eine höhere Oberfläche als die Al-Folie. Der Separator wurde, wie zuvor beschrieben, vor dem Zusammenbau der Zelle mit 300 µL des jeweiligen Elektrolyten getränkt. Als quasi Referenz diente sowohl bei den Versuchen zur OER/ORR als auch bei den Experimenten zur Al-Abscheidung/-Auflösung ein Al-Draht. Der Versuch einen Pt-Draht als Referenzelektrode zu verwenden scheiterte. Das Referenzpotenzial dieses Drahtes war nicht stabil in den  $\text{AlCl}_3$ -haltigen Elektrolyten. Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem Potenziostaten der Fa. Princeton Applied Research (PMC 1000) durchgeführt. Zur Verringerung der Restfeuchte in der den Zellen zugeführten synthetischen Luft (basi Schöberl, 2 ml min<sup>-1</sup>) und dem Stickstoff (Kraiß/Fritz, 2 ml min<sup>-1</sup>) wurden die Gase durch 3 in Reihe geschaltete Dryerit-Einheiten (Drierite™, Sigma-Aldrich) geleitet, die mit  $\text{CaSO}_4$  Pellets gefüllt waren. Das getrocknete Gas wurde den Zellen bei einem leichten Überdruck von 10 mBar zugeführt.

Die Voltammogramme für die Aktivität der Al-Abscheidung/-Auflösung in den verschiedenen  $\text{AlCl}_3$ -basierten Elektrolyten an pyrolytischem Graphit sind in Abbildung 20(A)-(C) dargestellt. Der Vergleich der CVs in Abbildung 20(D) zeigt große Unterschiede in der Intensität, Form und Reversibilität der Peaks. Im Voltammogramm der EMImCl-Mischung ist ein reversibles Verhalten der Metallauflösung/-Abscheidung zu beobachten, allerdings nimmt die Peakhöhe mit der Zyklenzahl kontinuierlich ab. Im Gegensatz hierzu zeigt die Zelle mit Acetamid ein stabileres Verhalten wobei die anodischen und kathodischen Peaks stark asymmetrisch sind. Dies kann auf eine zusätzliche Nebenreaktion zurück geführt werden. Neben der Abscheidung und Auflösung des Aluminiums über das Heptachloroaluminat-Anion  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  ist dies in den Eutektika ebenfalls über das  $[\text{AlCl}_2 \cdot n\text{Amide}]^+$  Kation möglich<sup>14</sup>. Die Asymmetrie der Peaks ergibt sich aus der Überlagerung beider Prozesse. Das Voltammogramm des Harnstoff +  $\text{AlCl}_3$  (1:1.5) zeigt allerdings wieder reversible Peaks und eine starke Verringerung der Stromdichten in den ersten 10 Zyklen. Zum besseren Vergleich ist in Abbildung 20(D) jeweils der 10. Zyklus der 3 Elektrolyte vergleichend dargestellt. Zusätzlich ist hier auch die Messung zur Al-Abscheidung/-Auflösung mit einer Al-Folie als Arbeits- bzw. Gegenelektrode dargestellt (s. Abbildung 18(A)). In der EMImCl-Mischung scheint nicht nur die Kinetik der Metallabscheidung/-Auflösung schneller zu sein, sondern die Potenzialdifferenz zwischen dem kathodischen und dem anodischen Peakmaxima ist hier deutlich geringer (415 mV) als in der Acetamid (970 mV) bzw. Harnstoff Mischung. Im CV des Harnstoffs verschiebt sich der Potenzialbereich zwischen beiden Peaks, insbesondere während der kathodischen Aluminiumabscheidung, zu mehr negativen Potenzialen. Im Vergleich zum EMImCl sind hier die max. Peakströme ca. sechs Mal geringer. Dies kann auf die höhere Viskosität des Harnstoff-Elektrolyten zurückgeführt werden. Wie der Vergleich der Peaks für Metallabscheidung/-Auflösung an der PG- mit der an der Al-Elektrode in Abbildung 20(D) zeigt, verläuft die Abscheidung bzw. Auflösung von Aluminium an der PG-Elektrode wesentlich reversibler. Auch werden hier höhere Stromdichten beobachtet. Dies kann auf die größere Oberfläche des pyrolytischen Graphits zurückgeführt werden.

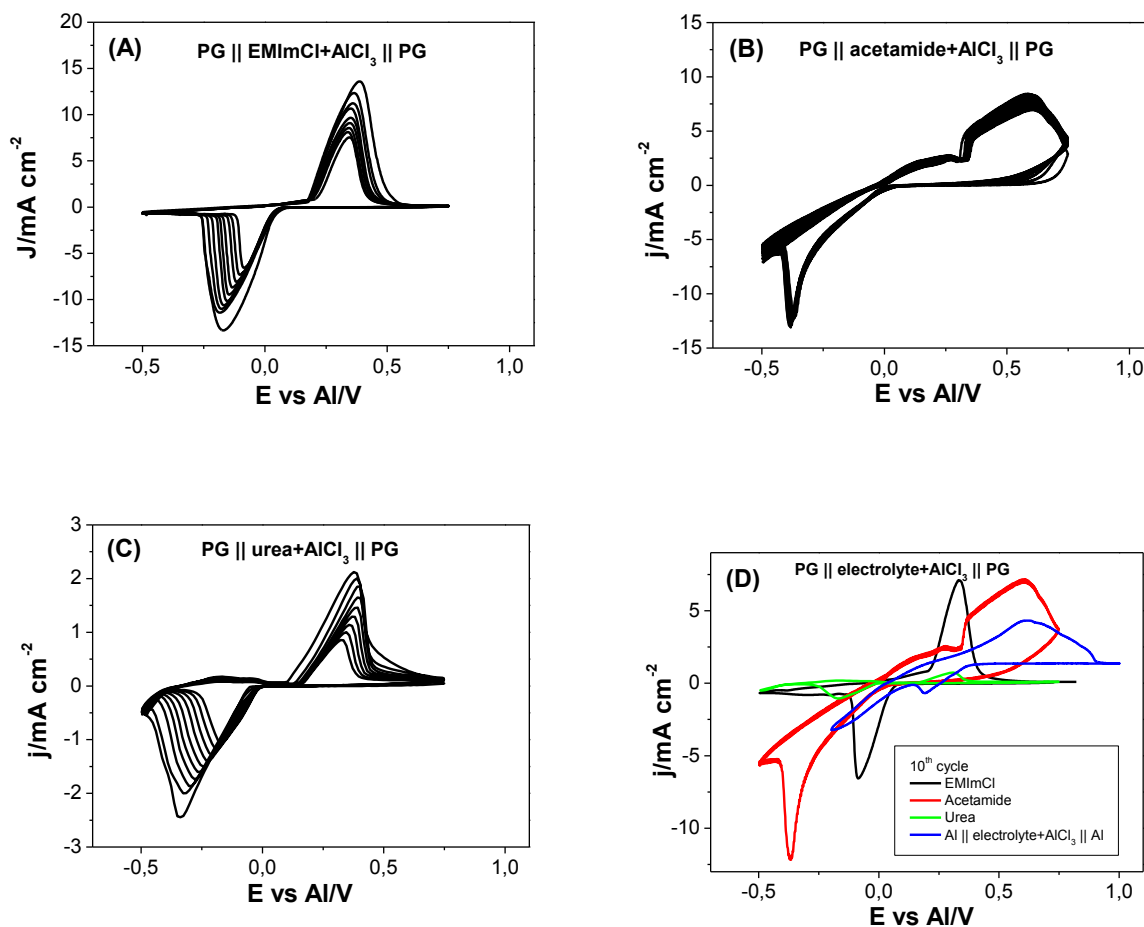


Abbildung 20: Die ersten 10 Zyklen der Al-Abscheidung/-Auflösung in  $\text{AlCl}_3$ -haltigem (1:1,5) (A) EMImCl, (B) Acetamid, (C) Harnstoff an pyrolytischem Graphit und (D) Vergleich des 10. Zyklus jeder Zelle und der Zelle mit Al als Gegen- bzw. Arbeitselektrode (s. Abbildung 18(A)) bei  $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$  und RT.

In Abbildung 21(A)-(C) sind die Voltammogramme zur Aktivität der Pt/C GDE für die Sauerstoffentwicklung/-Reduktion in den 3  $\text{AlCl}_3$ -haltigen Elektrolyten dargestellt. Da in der Literatur keine vergleichbaren Messungen gefunden wurden, kann wie im Falle der  $\text{AlCl}_3$ -freien Elektrolyte (s. Kapitel 2.1.3.3) die Aktivität und das Onset-Potenzial für die OER/ORR nur durch den Vergleich der Ladungen und Peakform des CVs in Stickstoff mit dem CV in Luft abgeleitet werden. Wie dieser Vergleich für die drei Elektrolyte zeigt, scheint die OER/ORR Aktivität in EMImCl und Acetamid höher zu sein als die in der Harnstoff Mischung. Als Startpotenziale für die ORR bzw. OER können wieder die Bereiche zwischen 1-1,5 bzw. 1,5 bis 2,2 V angenommen werden. Eine definitive Aussage über die Startpotenziale ist aufgrund der starken Interaktion der GDE mit den Elektrolyten, insbesondere im Bereich der ORR, allerdings nicht möglich. Da zwischen den CVs in  $\text{N}_2$ -gesättigtem und Luft-gesättigtem Elektrolyten keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden können, kann man stattdessen auch annehmen, dass bei Potenzialen oberhalb von 2,3 V eine Zersetzung des Elektrolyten bereits stattfindet. Der Literatur kann man entnehmen, dass diese für den Acetamid und Harnstoff Elektrolyten (1:1 Mischung) bei ca. 2,3 V<sup>14</sup> und im Falle des EMImCl Elektrolyten bei ca. 2,4 V<sup>36</sup> startet. Die größten Stromdichten wurden mit EMImCl-Elektrolyten erzielt, wie der direkte Vergleich der drei Messungen in Abbildung 21(D) zeigt. Am pyrolytischen Graphit ist die für die ORR beobachtete Stromdichte allerdings deutlich geringer als die der Al-

Abscheidung/-Auflösung (Abbildung 20), was für eine Limitierung der Luft-Elektrode in der Vollzelle spricht.

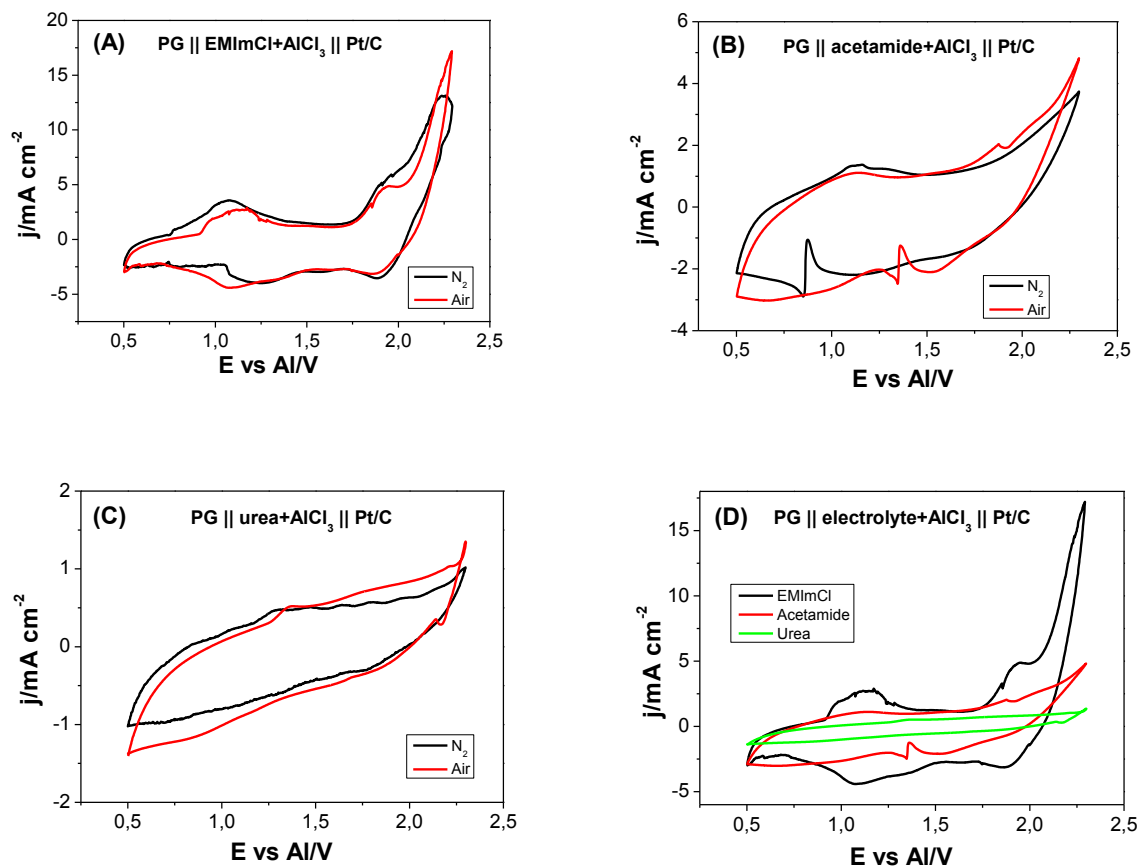


Abbildung 21: Voltammogramme der Pt/C-GDE in AlCl<sub>3</sub>-haltigem (1:1,5) (A) EMImCl, (B) Acetamid und (C) Harnstoff mit 2 ml min<sup>-1</sup> getrockneter synthetischer Luft oder Stickstoff bei dE/dt = 10 mV s<sup>-1</sup> und RT.

- ✓ Die Pt/C-GDE wurde als bester bifunktionaler Katalysator für die OER/ORR in AlCl<sub>3</sub>-haltigen Elektrolyten eingestuft. Die Auswertung der jeweiligen Onset-Potenziale erwies sich jedoch als sehr schwierig. Die Aktivität der Al-Abscheidung/-Auflösung war im EMImCl+AlCl<sub>3</sub> Elektrolyt am größten.

#### 2.1.3.5 Vollzellenmessungen mit EMImCl/AlCl<sub>3</sub>, Acetamid/AlCl<sub>3</sub> und Harnstoff/AlCl<sub>3</sub>

Bereits zu Beginn der Vollzellenmessungen wurde zunächst die Mischung von EMImCl mit AlCl<sub>3</sub> (1:1,5) untersucht. Besonders im Vergleich zu den Messungen in EMImOTf + AlOTf<sub>3</sub> (Kapitel 2.1.3.1, siehe u.a. (B)) zeigte der AlCl<sub>3</sub>-haltige Elektrolyt die besten Ergebnisse bezüglich der Zellspannungen und max. möglichen Stromdichte für die Al/Luft-Batterie. Eine der ersten Messungen mit diesem Elektrolyten ist in Abbildung 22 dargestellt. Als Elektrode für die Metallabscheidung/-Auflösung wurde eine Aluminiumfolie verwendet, eine Pt/C GDE diente als Luftpole. Bei einer Stromdichte von 50 μAcm<sup>-2</sup> und einer min. Entladespannung von 1,3 V und einer max. Ladespannung von 2,1 V wurden Kapazitäten bis zu 125 μAh cm<sup>-2</sup> bei einer OCV von ca. 1,8 V erreicht (siehe Abbildung 22(A) bzw. (B)). Zusätzlich wurde hier das Potenzial der Sauerstoffelektrode aufgezeichnet. Wie der Vergleich der Zellspannung mit dem Sauerstoffpotential zeigt, wird die Zellspannung dieser Zel-

le vornehmlich durch die Sauerstoffelektrode bestimmt. Für die Aluminiumabscheidung wurden indes nur geringe Überspannungen beobachtet, was sie zu einem interessanten Elektrolyten für die Al/Luft-Zelle machte. Der Nachteil dieser IL ist allerdings seine Hydrolyseempfindlichkeit. In Gegenwart von Wasser zersetzt sich der Elektrolyt exotherm und es wird  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebildet, was seine praktische Anwendung einschränkt. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die hier beobachteten Zellspannungen höher sind als die von typischen Zn/Luft Systemen mit alkalischen Elektrolyten (1.3-1.4V)!

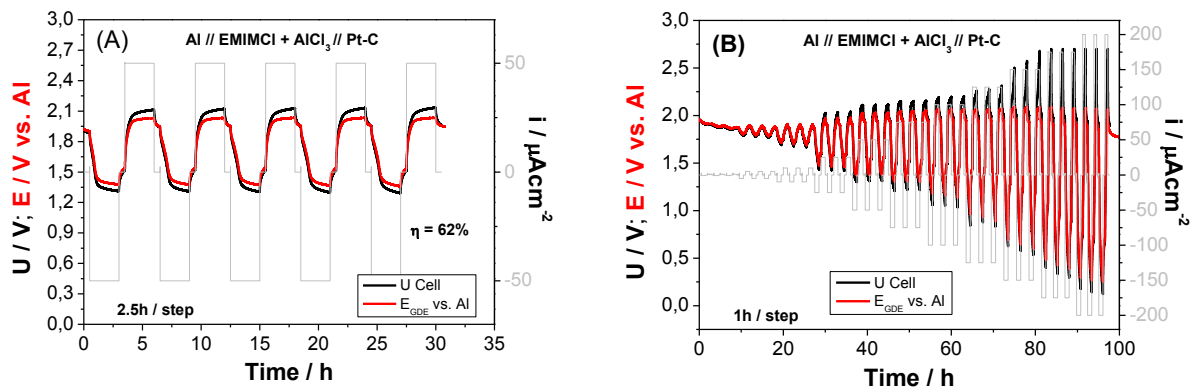


Abbildung 22: Lade-/Entladeprofile der Al-Luft-Zelle mit saurem EMImCl/AICl<sub>3</sub> = 1:1,5 als Elektrolyt. (A) 5 Zyklen á 2,5 h bei einer Stromdichte von 50 µAcm<sup>-2</sup>. (B) 1h Lade/Entladeprofil bei steigender Stromdichte (0-100 µAcm<sup>-2</sup>).

Eine der ersten Langzeitmessungen mit diesem Elektrolyten ist Abbildung 23 dargestellt. Die Zelle wurde bei 100 µA cm<sup>-2</sup> für 2,5 h geladen bzw. entladen, jeweils gefolgt von einer halben Stunde Pause beim OCV. Als obere Zellspannung wurde hier, wie auch bei allen nachfolgenden Experimenten, eine Spannung von 2,3 V gewählt um die Zersetzung des EMImCl/AICl<sub>3</sub>-Elektrolyten und die Chlorgasentwicklung zu vermeiden. Die Entladeschlussspannung betrug 0,5 V. Die beste Zellperformance bezüglich der Überspannung wurde während der ersten 6 Zyklen erzielt. Die Details des 5. Zyklus sind Abbildung 23(B) dargestellt. Die Zelle zeigte bei dieser Stromdichte und während der ersten Zyklen ein ideales Lade-/Entladeverhalten für eine Metal/Luft-Batterien mit einer Energie-Effizienz von ca. 62%, sowie Zellspannungs-Plateaus von 2,1 bzw. 1,3V. Es konnte eine Kapazität von 0,76 mAh geladen bzw. entladen werden, was bei einer Elektrolytkapazität von 140 mAh nur ca. 0.5% der theoretischen Kapazität entspricht. Nach dem 10 Zyklen sank die Zellperformance allerdings kontinuierlich. Dies wurde auf eine Zersetzung des Elektrolyten durch die Restfeuchte in der zugeführten Luft zurückgeführt, obwohl bereits bei diesem Experiment das Gas durch mehrere Filtereinheiten getrocknet wurde.



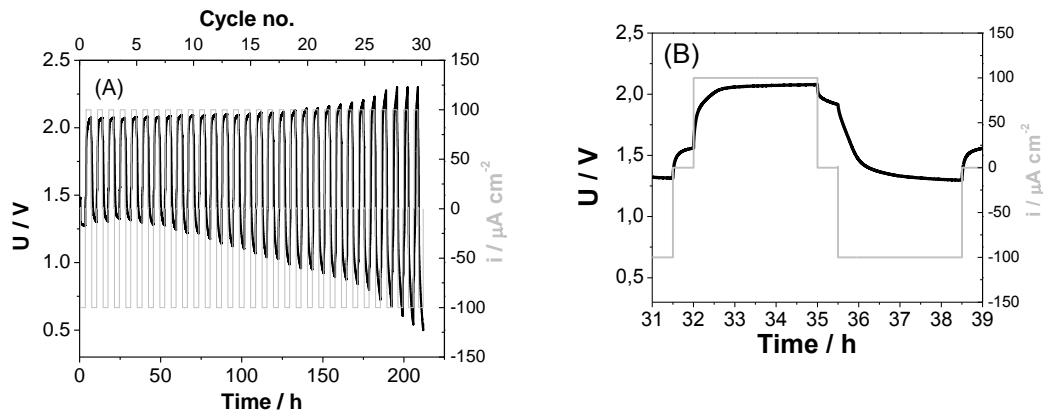


Abbildung 23: (A) Zyklierungsverhalten der Al || EMImCl+AlCl<sub>3</sub> || Pt/C Zelle bei 100  $\mu\text{A cm}^{-2}$  in 5 ml min<sup>-1</sup> getrockneter synthetischer Luft und (B) Vergrößerung der Details des 5. Zyklus.

Daher wurde im Folgenden nach alternativen Elektrolyten mit einer höheren Toleranz gegenüber Wasser gesucht. Die eutektischen Mischungen von Acetamid bzw. Harnstoff mit AlCl<sub>3</sub> schienen hierfür aussichtsreiche Kandidaten zu sein.

Um den Beitrag der Lufterlektrode zur Al/luft-Zellspannung definitiv zu klären, wurden Entladekurven in Stickstoff bzw. mit Luft, mit einer Al-Folie (99,999% Al,  $\varnothing$  18 mm, Dicke 100  $\mu\text{m}$ , ChemPur) und der Pt/C GDE als Luftp Kathode, in AlCl<sub>3</sub>-haltigen (1:1,5) EMImCl, Acetamid und Harnstoff Elektrolyten aufgenommen. Nach dem Zusammenbau der Zellen in der Glovebox wurden eine OCV von 1,2-1,3 V gemessen. Die Zellen wurden zuerst (s. Abbildung 24) mit Stickstoff bei 50  $\mu\text{A cm}^{-2}$  entladen, bis die untere Zellspannungsgrenze von 0,1 V erreicht wurde und dann erst anschließend mit Luft versorgt. Innerhalb von wenigen Minuten erholte sich bei allen Zellen die Zellspannung und stieg auf Werte zwischen 1,4-1,6 V. Danach konnten alle Zellen noch für mindestens 30 h entladen werden. Diese Experimente belegen eindeutig, dass die Pt/C-GDE aktiv für die ORR ist.

In einem weiteren Experiment (s. Abbildung 24) wurde die Zelle zuerst mit Stickstoff bei 50  $\mu\text{A cm}^{-2}$  entladen, bis die untere Zellspannungsgrenze von 0,1 V erreicht wurde und dann mit Luft versorgt. Innerhalb von wenigen Minuten erholte sich bei allen Zellen die Zellspannung und stieg auf Werte zwischen 1,4-1,6 V. Danach konnten alle Zellen noch für mindestens 30 h entladen werden. Diese Experimente belegen eindeutig, dass die Pt/C-GDE aktiv für die ORR ist.

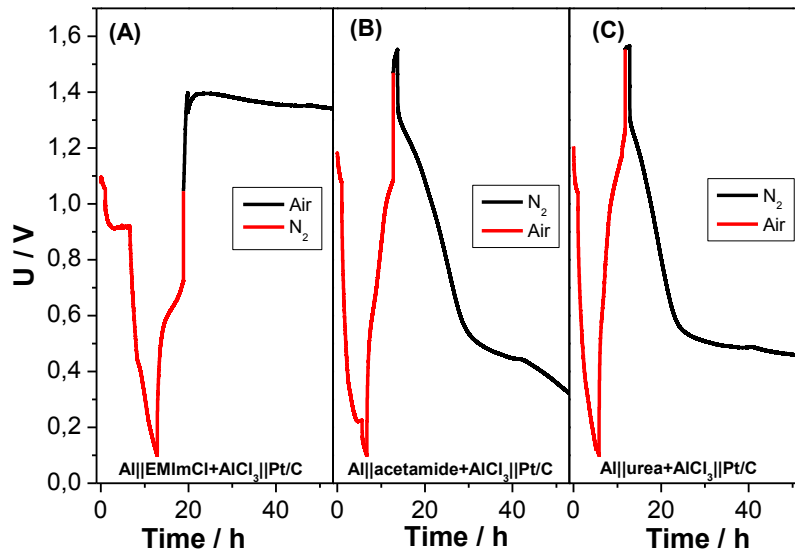


Abbildung 24: Entladekurven der Al/Luft Zellen mit (A) EMImCl, (B) Acetamid and (C) Harnstoff +  $\text{AlCl}_3$  in Stickstoff, dann in Luft bei  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  und  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{ N}_2$  oder synthetischer Luft bei RT.

Lade/Entlade-Profile von Zellen mit den Elektrolyten EMImCl, Acetamid und Harnstoff +  $\text{AlCl}_3$  (1:1,5), der Pt/C GDE als Lufterlektrode und mit pyrolytischem Graphit (PG) als Gegenelektrode bei  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  Lade-/Entladestrom im Betrieb mit Luft sind in Abbildung 25(A)-(C) gezeigt. Eine Verwendung des pyrolytischem Graphit als Al-Abscheidungssubstrat würde das System vereinfachen. Der coulombische  $\eta_{\text{Coulomb}}$  und energetische Wirkungsgrad  $\eta_{\text{Energie}}$  der einzelnen Zyklen sind in Abbildung 25(D)-(F) dargestellt. Um die Reversibilität des Systems zu gewährleisten, wurden die Zellen anfänglich nur für jeweils 3 h geladen bzw. entladen. Da nach dem Zusammenbau der Zellen noch kein Al auf der PG Elektrode abgeschieden war, wurde die Zelle zuerst geladen. Dabei wird Al abgeschieden und Sauerstoff entwickelt. Die größte Zellperformance in Bezug auf die Zellspannungen konnte bei allen Systemen innerhalb der ersten 100 h erreicht werden. Nach 10-15 Zyklen kann aber auch hier bei allen Systemen eine Abnahme der Zelleistung beobachtet werden. Insbesondere die reversible Kapazität der Zellen sank hiernach kontinuierlich ab.

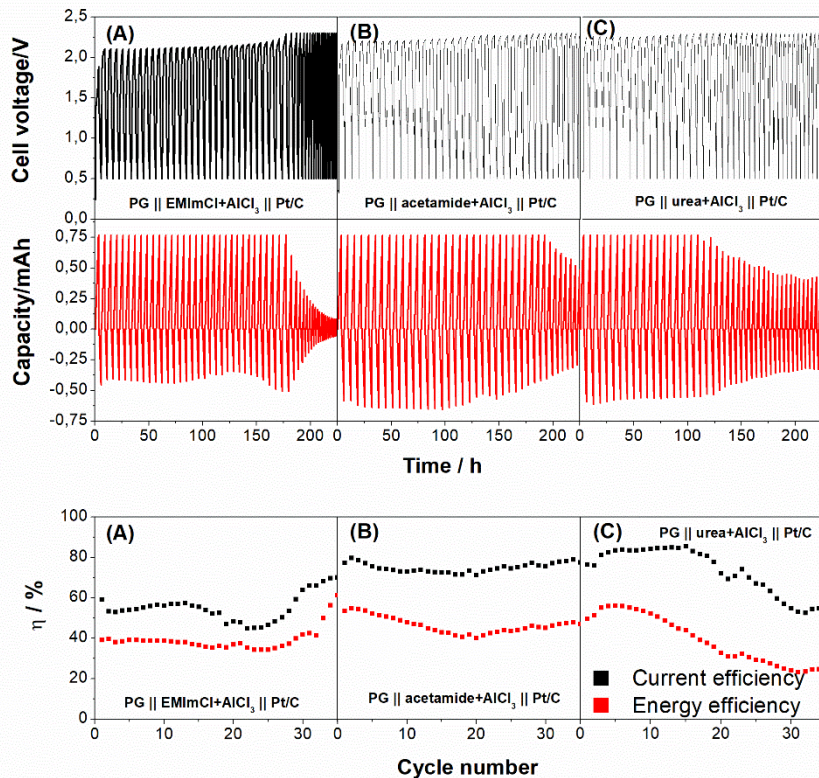


Abbildung 25: Lade-/Entladeverhalten verschiedener Al/Luft-Zellen bei  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  für 3 h mit  $2 \text{ ml min}^{-1}$  getrockneter synthetischer Luft und (D-F) die für die einzelnen Zyklen errechneten coulombischen bzw. energetischen Effizienzen.

Auch hier wird vermutet, dass die Elektrolytdegradation durch die Restfeuchte im Gas verursacht wird, welche mit den Chloroaluminat-Spezies reagiert und  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{HCl}$  bildet. In Bezug auf den coulombischen bzw. energetischen Wirkungsgrad konnten mit Acetamid (84/56%) und Harnstoff (80/55%) die höchsten Werte erzielt werden. Im Test mit EMImCl bzw. Acetamid wird, nach einer kurzen Induktionsphase, ein leichter Anstieg der Effizienzen in den ersten 100 h (12 Zyklen) beobachtet, wohingegen beim Harnstoff-basierten Elektrolyten von Anfang an die Effizienz kontinuierlich sinkt.

Die Details des 5. Zyklus der Zellmessungen sind in Abbildung 26 dargestellt. Interessanterweise zeigen die Zellen mit dem Acetamid und Harnstoff ein ähnlich gleichmäßiges Lade-/Entladeverhalten mit einer OCV von 2,1 V, wohingegen beim EMImCl nur eine OCV von 1,6 V gemessen wurde. Dies steht im Kontrast zu den Ergebnissen der Halbzellenmessungen, bei denen genau der umgekehrte Trend beobachtet wurde (s. Abbildung 20 und Abbildung 21 in 2.1.3.4). Die Zellen mit EMImCl, Acetamid bzw. Harnstoff wurden gleichmäßig bei einer Spannung von 2,1, 2,2 bzw. 2,25 V geladen. Während des Entladeschritts konnten Kapazitäten von 0,64 mAh gemessen werden, was nur 2,3% der zur Verfügung stehenden Kapazität des 1:1,5 Elektrolyten entspricht. Damit die Aluminiumabscheidung gelingt, muss der Elektrolyt mindestens ein Verhältnis von 1:1,2 besitzen. Die reale Kapazität wird durch den Überschuss an  $\text{AlCl}_4^-$ -Ionen bestimmt und beträgt in diesem Fall 28 mAh. Wie die Untersuchungen zur Metallabscheidung/-Auflösung gezeigt haben, ist die Kinetik der Al-Abscheidung im EMImCl deutlich schneller als die im Acetamid bzw. Harnstoff. Daher wäre zu erwarten, dass die Zellspannung hier auch langsamer absinkt. Das Gegenteil ist allerdings der Fall: Offensichtlich wird die Zellspannung beim entladen der Zelle durch die langsame Kinetik der ORR bestimmt. Beim Zusammenbau der Zellen in der Glovebox wird nur

ein geringer Kontaktwinkel der IL mit der Pt/C GDE beobachtet. Daher ist anzunehmen, dass keine ausreichende Dreiphasen-Grenze ausgebildet wird. Im Vergleich hierzu sinken die Spannungen der Zelle mit Acetamid und Harnstoff deutlich langsamer ab. Die Änderungen der Steigung der Entladekurve bei 1,7 und 1,4 V deuten darauf hin, dass hier verschiedene Entladeprozesse stattfinden. Der starke Abfall der Zellspannung ab 1,1 V wird auf die fast vollständige Auflösung des Al von dem pyrolytischen Graphit zurück geführt.

Die im 5. Zyklus ermittelte coulombische bzw. energetische Effizienz der 3 untersuchten Systeme sind nochmals in Abbildung 26 zusammengefasst. Die beste und stabilste Zelleistung konnte mit dem Acetamid-Elektrolyten erzielt werden.

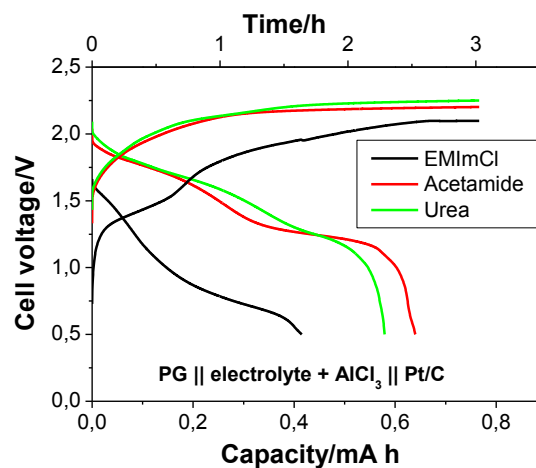


Abbildung 26: Details des 5. Lade-/Entladezyklus der verschiedenen Al/Luft-Zellen bei  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  (s. Abbildung 25).

Um den Einfluss der Ladezeit auf das Verhalten der Zellen mit  $\text{AlCl}_3$ -haltigen Elektrolyten zu untersuchen, wurden zuerst mit  $\text{EMImCl}+\text{AlCl}_3$  Experimente mit Ladezeiten von 2 und 5 h (entsprechend einer Kapazität von 0,51 und 1,27 mAh) bei einer Stromdichte von  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  durchgeführt (siehe Abbildung 27). Zusätzlich ist hier zum besseren Vergleich die Messung mit 3 h Ladedauer dargestellt. Wie aus der Darstellung ersichtlich, führt die verlängerte Ladezeit zu einer verlängerten Entladezeit und damit zu höheren Kapazitäten. Die coulombische und energetische Effizienz im 5. Zyklus dagegen bleiben in etwa gleich (jeweils ca. 55 bzw. 40%). Erstaunlicherweise wird die Gesamtlebensdauer der Zelle nicht durch die Lade-/Entladekapazität bzw. die Zyklenzahl beeinflusst (ca. 150h). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Lebensdauer der Zellen maßgeblich durch die Zersetzung des Elektrolyten mit Wasser aus dem zugeführten Gas limitiert ist. Das Entfernen der Restfeuchte aus der zugeführten Luft stellt daher unserer Meinung nach eine der wichtigsten bzw. problematischsten Herausforderungen für den Langzeitbetrieb der Al/Luft Zelle mit  $\text{AlCl}_3$ -haltigen Elektrolyten dar. Versuche, den Zellelektrolyten geringe Mengen von Ethylaluminiumchlorid in Toluol (Sigma-Aldrich) als Additiv bzw. Protonenfänger hinzu zu geben (als Reaktionsprodukt entsteht hierbei Ethylen), um damit die Lebensdauer der Zelle zu erhöhen, schlugen leider fehl. Die Zellen konnten nicht entladen werden.

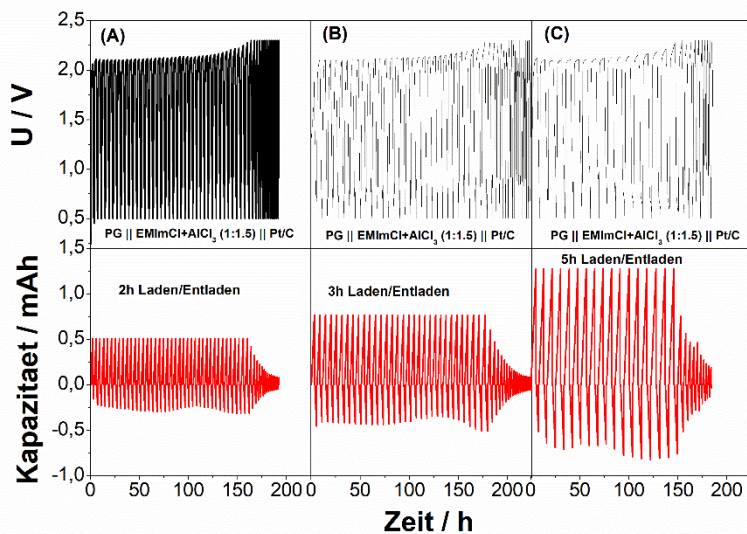


Abbildung 27: Einfluss der Ladezeit auf das Verhalten der Zellen mit EMImCl+AlCl<sub>3</sub> (1:1,5) bei 100 µA cm<sup>-2</sup> mit 2 ml min<sup>-1</sup> getrockneter synthetischer Luft und RT.

Weitere Versuche zur Erhöhung der Kapazitäten wurden auch mit dem Acetamid bei einer Stromdichte von 50 µA cm<sup>-2</sup> für 10 h (1.27 mAh) und 20 h (2.54 mAh) durchgeführt (siehe Abbildung 28). Im Vergleich zur Messung bei 100 µA cm<sup>-2</sup> mit 3 h Lade-/Entladedauer und 84 bzw. 56% coulombischer bzw. energetischer Effizienz nehmen die Werte bei der Messung mit 50 µA cm<sup>-2</sup>/10 h auf 58 bzw. 42% ab. Eine weitere Verlängerung der Lade-/Entladezeit auf 20 h führt zu einer dramatischen Abnahme der Zellperformance und zur Zelldegradation.

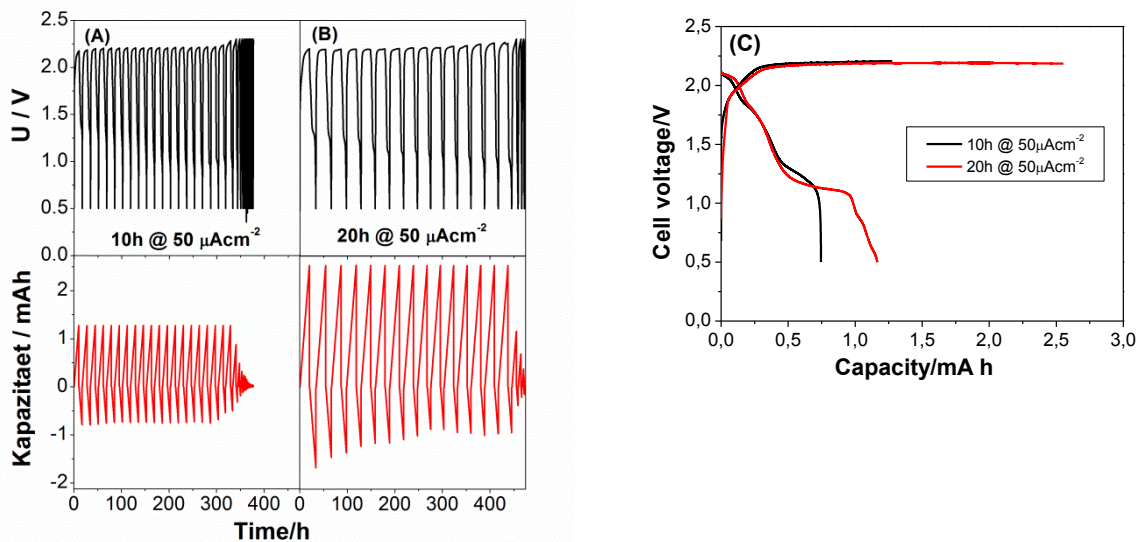


Abbildung 28: Zyklierungsverhalten der PG || Acetamid+AlCl<sub>3</sub> (1:1.5) || Pt/C Zelle bei einer Lade-/Entladedauer von (A) 10 und (B) 20 h bei 50 µA cm<sup>-2</sup> und (C) Zellspannungen des 5. Lade-/Entladezyklus dargestellt als Funktion der Kapazität mit 2 ml min<sup>-1</sup> getrockneter synthetischer Luft bei RT.

Eine deutliche Verbesserung der Zellperformance konnte, zumindest beim Acetamid, durch die Verwendung einer Al-Folie anstelle des pyrolytischen Graphits erzielt werden. Abbildung 29 vergleicht die mit Acetamid bzw. EMImCl + AlCl<sub>3</sub> erzielten Ergebnisse für Zyklierungsversuche bei einer Lade-/Entladestromdichte von 100 µA cm<sup>-2</sup> und einer Lade-

/Entladedauer von 3 h. Im direkten Vergleich zu den Messungen mit der PG fällt auf, dass die Zellpotenziale bei beiden Elektrolyten beim Entladen anfangs deutlich höher sind. Der Grund hierfür ist, dass Al ein negativeres Potenzial als reines Graphit besitzt. Die höchste Energieausbeute wurde mit EMImCl erzielt und betrug 64% im 5. Zyklus. Bereits nach 7 Zyklen nimmt allerdings die Aktivität dieser Zelle deutlich ab. Im Acetamid konnte die Zelle etwa 20 Zyklen lang bei einer mittleren Energieausbeute um die 60% geladen bzw. entladen werden. Dieser Elektrolyt scheint damit deutlich stabiler zu sein als EMImCl. Allerdings ist mit steigender Zyklenzahl ein kontinuierliches Absinken der Energieeffizienz zu beobachten. Die Details des 5. Zyklus sind in Abbildung 29(E) dargestellt. Beide Zellen zeigen eine relativ gute Leistung. Die Zelle mit Acetamid zeigt erstaunlicherweise eine höhere Zellspannung, ab einer Entladekapazität von 0,3 mAh sinkt die Zellspannung der Zelle mit Acetamid jedoch schneller ab als die der Zelle mit EMImCl.

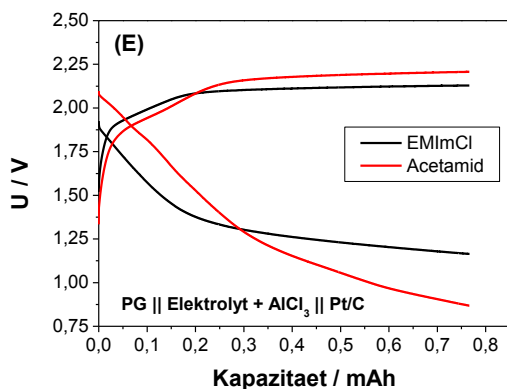
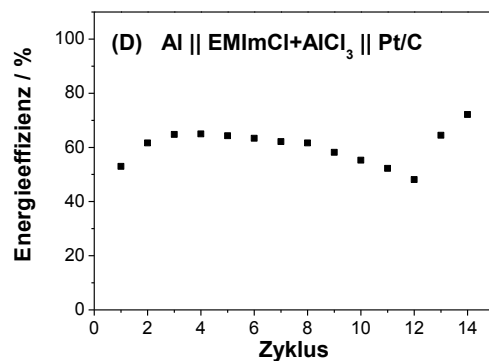
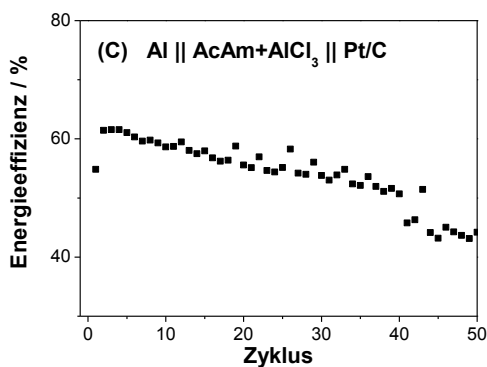
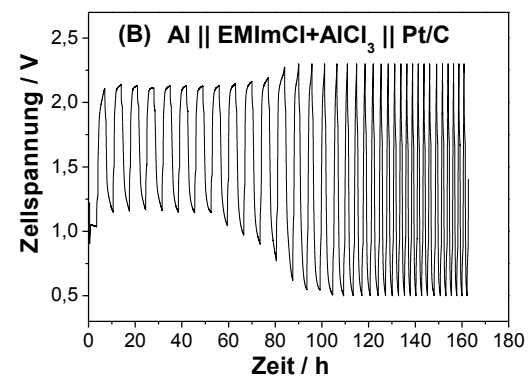
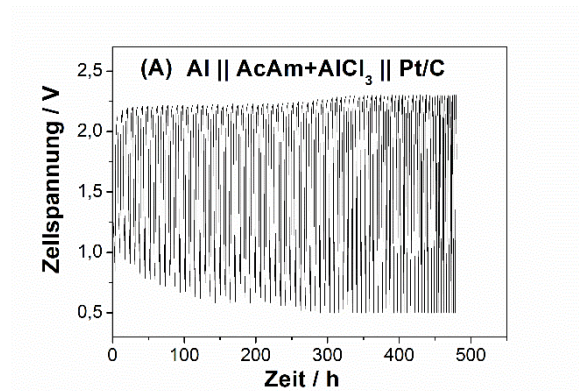


Abbildung 29: Lade-/Entladeverhalten der Al/Luft-Zellen mit (A) Acetamid, (B) EMImCl und (C) bzw. (D) Energiewirkungsgrade der beiden Zellen als Funktion des Zyklus bei  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  für 3 h mit  $2 \text{ ml min}^{-1}$  getrockneter synthetischer Luft. (E) Details des 5. Lade-/Entladezyklus der verschiedenen Zellen.

Tabelle 6 fasst die obigen Ergebnisse für den 5. Zyklus der einzelnen Zellen zusammen.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Ergebnisse der Evaluation des 5. Zyklus der Al/Luft-Zellen mit verschiedenen Elektrolyten bei 100 und 50  $\mu\text{A cm}^{-2}$ .

Elektrolyt [1:1.5]	Anode	$i_{\text{Ch/DC}}$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	Ladezeit h	$C_{\text{DC}}$ mAh	$E_{\text{DC}}$ mWh	$\eta_{\text{Coulomb}}$ %	$\eta_{\text{Energie}}$ %
EMImCl+AlCl <sub>3</sub>	PG	100	3	0,42	0,4	55	39
Urea+AlCl <sub>3</sub>	PG	100	3	0,58	0,86	76	52
Acetamide+AlCl <sub>3</sub>	PG	100	3	0,64	0,91	84	56
Acetamide+AlCl <sub>3</sub>	PG	50	10	0,76	1,16	59	42
Acetamide+AlCl <sub>3</sub>	PG	50	20	1,17	1,55	46	28
EMImCl+AlCl <sub>3</sub>	PG	100	2	0,51	0,52	48	34
EMImCl+AlCl <sub>3</sub>	PG	100	5	1,27	0,77	55	30
EMImCl+AlCl <sub>3</sub>	Al	100	3	0,76	1,02	100	64
Acetamide+AlCl <sub>3</sub>	Al	100	3	0,76	0,99	100	61

- ✓ Die Zielsetzung des Arbeitspakets wurde erreicht. Außer EMImCl wurden noch Acetamid und Urea als Alternativelektrolyte untersucht. Die Zelle mit EMImCl zeigte über 8 Zyklen (50h) das beste Lade/Entlade-Verhalten mit einer mittleren Entladespannung von 1,2 V. Die besten Ergebnisse in Bezug auf Langzeitstabilität und coulombischer Effizienz wurden mit einer eutektischen Mischung aus Acetamid + AlCl<sub>3</sub> (1:1,5) erzielt. Mit einer Al-Folie als Anode und einer Pt/C-GDE als Kathode konnte eine Al/Luft-Zelle bei 100  $\mu\text{A cm}^{-2}$  und mit einer Energieeffizienz von ca. 60-50% für ca. 200 h geladen/entladen werden.

### 2.1.1 AP15-DFI: Voruntersuchungen der GDE in einer 1 cm<sup>2</sup> - Zn/Luft- Zelle

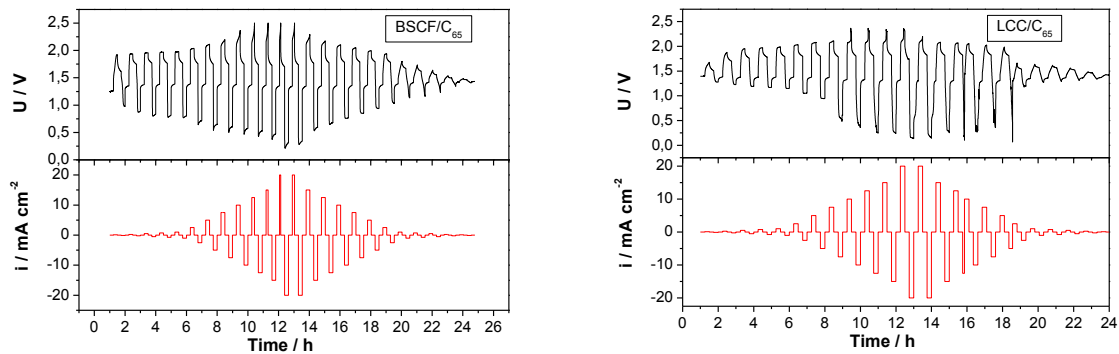
In diesem Arbeitspaket wurden die im AP13 am DFI hergestellten LCC/C<sub>65</sub>- bzw. BSCF/C<sub>65</sub>-GDE hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit in der Zn/Luft-Zelle mit alkalischem Elektrolyt untersucht. Hierzu wurden in einer Knopfzellenpresse MSK-PN110-S (MTI Corporation) eine Zink-Paste oder ein Zinkblech, ein mit Elektrolyt gefüllter Separator und die GDE in einem CR2032 Gehäuse ( $\varnothing$  20 mm, Höhe 3,2 mm) zu einer Zelle verpresst und anschließend an einem CTS Batterietestsystem (BaSyTec) in einem Knopfzellen-Testmodul an Laborluft bzw. bei Raumtemperatur getestet (s. Abbildung 30). In die CR2032 Gehäusedeckel wurden zuvor mit einem Laserstrahl vier Luftlöcher gebrannt.



**Abbildung 30:** Fotografien (links) des CR2032 Gehäuses mit und ohne Löcher, (Mitte) der Knopfzellenpresse und (rechts) Knopfzellen-Testmodul.

Als Metallelektrode wurde zuerst eine Zink-Paste bestehend aus 12g Zn von Grillo (Typ 05, 300 In,Bi) + 0,8g Carboxymethylcellulose (CMC10000) + 7,2 g eines Elektrolyten von 0,5 M ZnO in 7M KOH (ca. 3 Gew.% ZnO) verwendet. Da sich bei der gleichmäßigen Applikation der Paste allerdings Probleme ergaben, wurde später erst eine Pulvermischung von Zink und Carboxymethylcellulose (19,8 g Zn : 1,2g CMC = 66 : 4 Gew.%/Gew.%) in den Anodenbecher gefüllt und dann der Elektrolyt dazu gegeben. Zum Vergleich wurden Experimente mit einem Zn-Blech ( $\varnothing$  18 mm, 100  $\mu$ m dicke, ChemPur) als Anodenmaterial durchgeführt. Als Elektrolyt für den Glasseparator wurde hier ausschließlich 3 Gew.% ZnO in 7M KOH verwendet.

Erste Ergebnisse zu Zyklisierungsversuchen der beiden GDE mit der Zinkpaste sind in Abbildung 31 gezeigt. Bei diesem Experiment wurde die Lade/Entladestromdichte in 15 minütigen Schritten von 0,1 auf bis zu 20 mA cm<sup>-2</sup> erhöht. Zwischen den Lade/Entladevorgängen wurden jeweils eine 15 minütige Pause bei OCV eingebaut.



**Abbildung 31:** Lade/Entladeversuche der Zn/Luft-Zellen mit (links) 475 mg Zn-Paste, 152 mg ZnO (0,5M) Elektrolyt und der BSCF/C<sub>65</sub> GDE und (Rechts) 529 mg Zn-Paste, 189 mg ZnO (0,5M) Elektrolyt und der LCC/C<sub>65</sub> GDE.

Bei beiden Zellen konnte bei einer Stromdichte von 2,5 mA cm<sup>-2</sup> ein stationärer Zustand erzielt werden. Bei der BSCF-GDE wurde hierbei eine Ladespannung von 2,1 und eine Entladespannung von ca. 0,7 V gemessen. An der LCC-GDE wurde bei gleicher Stromdichte eine Spannung von 2,03 bzw. 1,05 V gemessen. Wie auch bei den Halbzellenmessungen festgestellt wurde, scheint der BSCF Perowskit-Katalysator besser für die OER und der LCC Katalysator besser für die ORR geeignet zu sein. Die hier verwendete Stromdichte von 2,5 mA cm<sup>-2</sup> ist bei in etwa gleichem Potenzialbereich für den Lade/Entlade-Vorgang dabei um den Faktor 25 höher, als die bei den Vollzellenmessungen mit dem Acetamid/AlCl<sub>3</sub> in der Al/Luft-Zelle verwendeten Stromdichte von 100  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>! Problematisch an diesen Messun-



gen war die schnelle Austrocknung der Zelle an der Umgebungsluft. Zudem wurde bei den relativ hohen Stromdichten beim Laden sehr viel Sauerstoff entwickelt, so dass Elektrolyt über die Luftlöcher austrat und zur Verstopfung der Luftlöcher führte. Eine Wasserstoffentwicklung sowie Karbonatbildung können nicht ausgeschlossen werden.

Die besten Ergebnisse in Bezug auf die Langzeitstabilität/Reversibilität bei Messungen mit einer Stromdichte von  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  wurden in Zellen mit der BSCF-GDE und der Zn-Pulver/CMC-Mischung erzielt. Die Zellen wurden jeweils bei dieser Stromdichte für 12 h geladen und 10 h entladen (12 bzw. 10 mAh). Mit der LCC-GDE konnte die Zn/Luft-Zelle am längsten mit einer Zn-Folie als Anode entladen werden. Die Gründe für das unterschiedliche Verhalten der Zelle konnte im Projektzeitraum nicht geklärt werden. Beide Messungen sind in Abbildung 32 dargestellt. Die Ladespannung der Zelle mit der BSCF-GDE lag bei 1,88 V und die Entladespannung bei 1,18 V. Bei der Zelle mit der LCC-GDE wurden Spannungen von 2,02 bzw. 1,23 V registriert. Auffällig ist hier der starke Anstieg der Ladespannung jeweils nach ca. 8 h Betriebszeit, was auf Transportprobleme in der Zelle hindeutet. Beide Zellen konnten über einen Zeitraum von mehr als 200 h (10 bzw. 11) Zyklen geladen bzw. entladen werden. Im 3. Zyklus wurde die Zelle mit der BSCF-GDE mit 50,8 mWh geladen und zu 30,1 mWh entladen. Dies entspricht einem Energiewirkungsgrad von 58%. Bei der LCC-Zelle wurden 59,3 mWh geladen und 28,9 mWh entladen, was einer Energieeffizienz von 48,7 % entspricht. Die Performance der LCC-Zelle, vor allem beim Laden, ist auf den ersten Blick geringer als die der BSCF-Zelle, allerdings lassen sich beide Zellen aufgrund der unterschiedlichen Metallelektroden nur schwer vergleichen. Nichts desto trotz sind diese Ergebnisse in Einklang mit den publizierten Werten zu den GDE-Versuchen unter Halbzellenbedingungen, in denen eine höhere Aktivität des bifunktionellen BSCF-Katalysators für ORR/OER im Vergleich zu LCC beobachtet wurde (s. Abbildung 7).

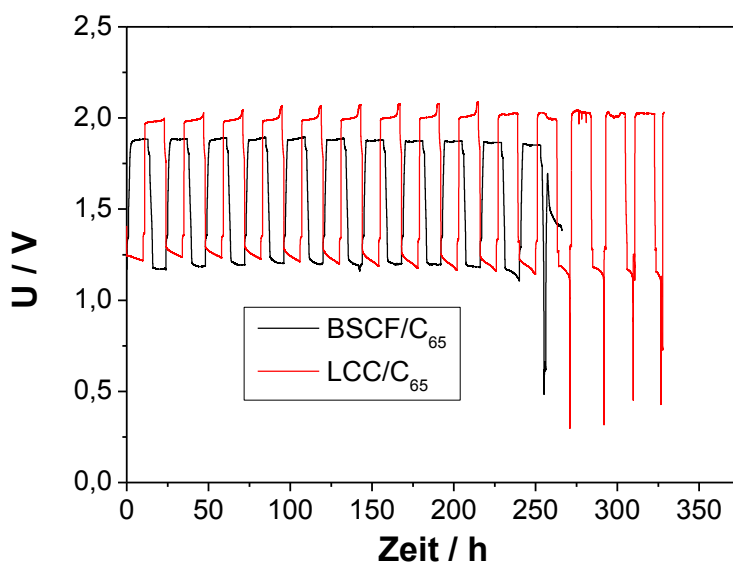


Abbildung 32: Lade-/Entladeverhalten der Zn/Luft-Zellen mit 300 mg Zn:CMC=66:4, 475 mg Elektrolyt und der BSCF/C<sub>65</sub> GDE und 65,6 mg Zn-Blech und 405 mg ZnO (0,5M) Elektrolyt und der LCC/C<sub>65</sub> GDE.

- ✓ Die Zielsetzung des Arbeitspakets wurde erreicht. Mit den beiden am DFI hergestellten GDE konnten Zn/Luft-Zellen bei einer Stromdichte von  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  in einem Lade/Entlade-Test von 12/10 h über 10 Zyklen (ca. 200 h) mit Umgebungsluft und ohne CO<sub>2</sub>-Filter betrieben werden. Es wurden Energieausbeuten

von 58% für die BSCF und 49% für die LCC Zelle berechnet. Eine starke Salzablagerung hatte sich an den Luftlöchern gebildet, die primär durch Verdunstung der Kalilauge verursacht wurde. Eine H<sub>2</sub>-Entwicklung bzw. Karbonatbildung konnte dabei nicht ausgeschlossen werden. Die Zellen konnten dennoch über 10 Zyklen betrieben werden.

## 2.1.2 AP16-DFI: Untersuchungen mit TEM, REM, BET, TGA, Raman und XRD

### 2.1.2.1 Charakterisierung der im AP12-DFI hergestellten Perowskit-Pulver

Abbildung 33 zeigt die Röntgendiffraktogramme der im AP12 hergestellten LCC- bzw. BSCF-Pulver. Die Spektren wurden an einem Pulverdiffraktometer D8 Advance der Fa. Bruker mit Cu-K $\alpha$  Röntgenquelle aufgezeichnet. Für die am DFI hergestellten Pulver wurden beinahe alle Peaks für eine rhombohedrische LCC und kubische BSCF Perowskitstruktur indiziert. Für LCC sind allerdings kleinere Peaks bei  $2\theta = 37$  und  $54^\circ$  zu erkennen, die für die Bildung einer CaO Phase sprechen. Das Spektrum stimmt ansonsten gut mit dem La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> Standarddiffraktogramm (a = 0.543 nm, c = 1.308 nm, JCPDS [00-036-1389]) überein. Im Falle des BSCF ist ein zusätzlicher Reflex bei  $2\theta = 27^\circ$  sichtbar, der einer zweiten hexagonalen BSCF Phase [22] zugeordnet wird. Aus der Peak-Halbwertsbreite des (110) Reflex konnte eine Gitterkonstante von a = von 0.399 nm bestimmt werden, welche gut mit dem Standardwert übereinstimmt (JCPDS [00 075 0210]).

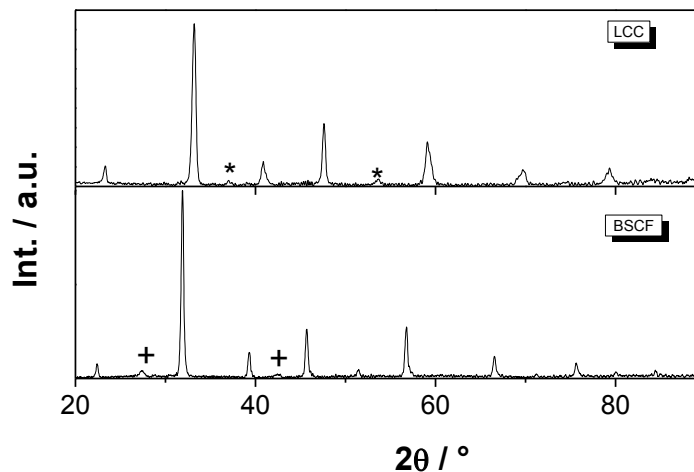


Abbildung 33: Röntgendiffraktogramme der im AP12 hergestellten LCC bzw. BSCF Pulver. Die mit „\*“ bzw. „+“ markierten Reflexe gehören zu den Fremdphasen CaO bzw. kubisches BSCF.

Wie die Diffraktogramme in Abbildung 34 zeigen, konnte das Pulver in reproduzierbarer Qualität hergestellt werden. Hier sind zusätzlich auch die Spektren von kommerziellen LCC- bzw. BSCF-Pulvern der Firmen Becon bzw. H.C. Starck abgebildet. In den Diffraktogrammen des BSCF-Pulvers von Becon sind zusätzliche Reflexe für das Vorhandensein von Fremdphasen sichtbar, das BSCF Pulver von H.C. Starck zeigt eine starke Verschiebung der Reflexe ge-

genüber dem Standarddiffraktogramm. Diese Pulver waren daher ungeeignet für die GDE Herstellung.

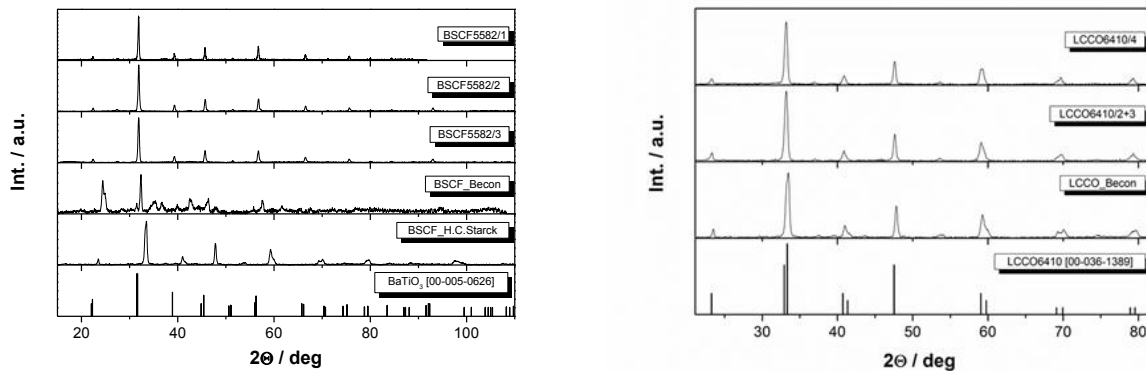


Abbildung 34: Diffraktogramme (links) verschiedener am DFI hergestellter BSCF Chargen und kommerzieller Pulver der Hersteller Becon bzw. H.C. Starck und (rechts) verschiedener am DFI hergestellter LCC Chargen und eines kommerziellen Pulvers von Becon.

Die in Abbildung 35 dargestellte REM-Aufnahmen der Pulver wurden an einem Rasterelektronenmikroskop XL 40 Fa. Philips mit EDX Leap Detektor aufgezeichnet. Im Gegensatz zum kommerziellen LCC-Pulver der Fa. Becon, das wahrscheinlich über ein Sprühverfahren hergestellt wurde und daher eine eher schwammartige Morphologie besitzt, weist das am DFI über das Sol-Gel-Verfahren hergestellte LCC Pulver feine Kristallite mit Partikelgrößen im Bereich um 1-5  $\mu\text{m}$  auf. Das am DFI hergestellte BSCF-Pulver besteht aus deutlich größeren Partikeln (5-20  $\mu\text{m}$ ) als das der Fa. H.C.Starck (2-5  $\mu\text{m}$ ). Die EDX-Analysen der DFI-Pulver bestätigten die angestrebte stöchiometrische Zusammensetzung der jeweiligen Perowskit-Katalysatoren.

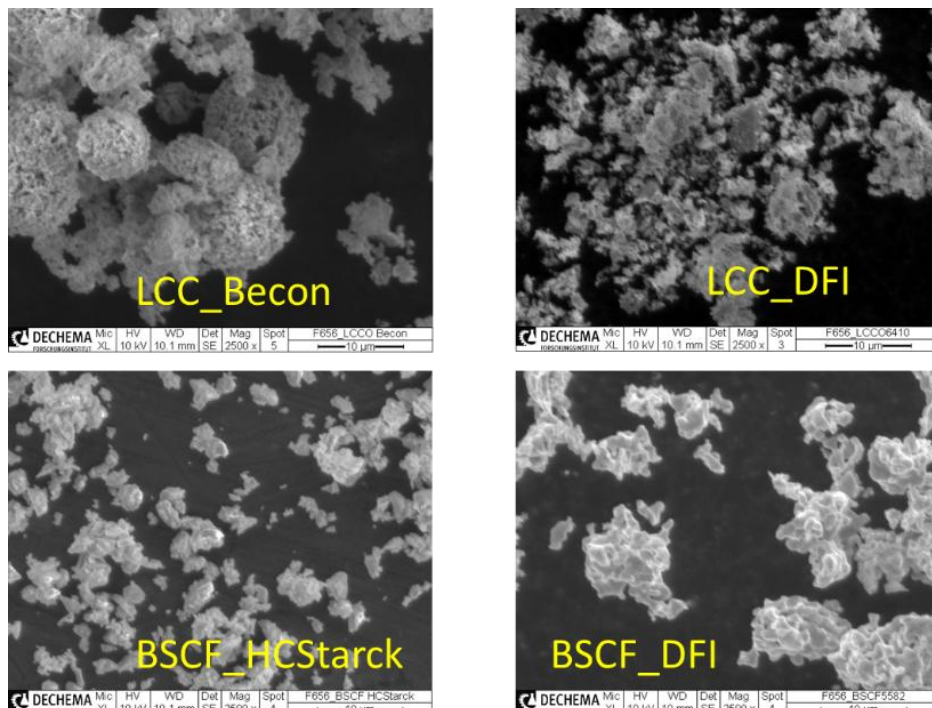


Abbildung 35: REM-Aufnahmen der LCC- bzw. BSCF-Pulver

Die mittlere spezifische BET-Oberfläche des am DFI hergestellten LCC- bzw. BSCF-Perowskitpulver betrug 4,3 bzw. 0,9  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (Quantachrome Autosorb IQ3).

### 2.1.2.2 Charakterisierung der kommerziellen Kohlenstoffmaterialien

Abbildung 36 zeigt die Röntgendiffraktogramme der im AP12 untersuchten Kohlenstoffe. Bei einem Beugungswinkel um  $2\theta = 25^\circ$  sind für die C<sub>65</sub>, Vulcan und KB Kohlenstoff-Ruße erwartungsgemäß breitere Peaks zu sehen, im Vergleich zu den der HSAG<sub>300</sub>- und KS6L-Graphitmaterialien. Dies ist ein klares Indiz für die amorphe Struktur der erstgenannten Kohlenstoffe im Gegensatz zur kristallinen Struktur des HSAG<sub>300</sub> und KS6L mit höherem graphitischem Anteil.

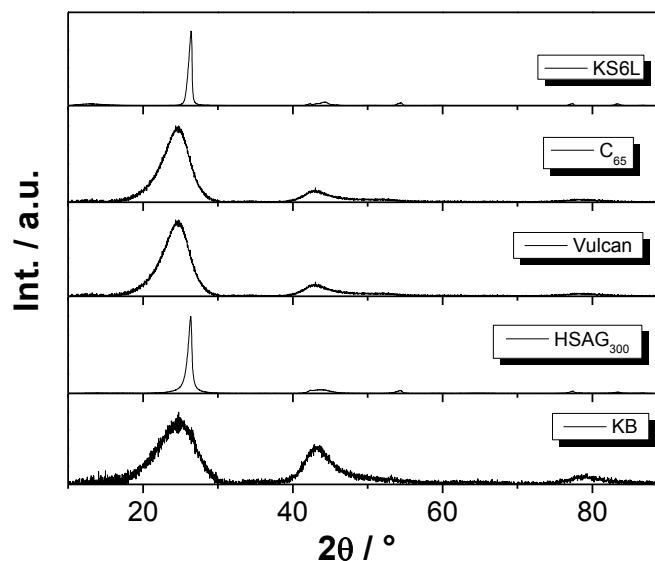


Abbildung 36: Röntgen-Diffraktogramme der verschiedenen Kohlenstoffe.

Der Unterschied hinsichtlich der Partikelmorphologie zwischen beiden Kohlenstoffarten ist ebenfalls auf den TEM-Aufnahmen (EM 420, Philips) in Abbildung 37 offensichtlich. Während beide Graphit-Kohlenstoffe eine eher 2-dimensionale, schichtartige Morphologie mit Partikeln von 50 nm bis 10  $\mu\text{m}$  besitzen, weisen die Ruß-Kohlenstoffe eine sphärische Struktur mit Partikeln im Bereich um 50 nm auf. In den Raman-Spektren (InVia Reflex, Renishaw, Ar-Laser, 532 nm, 1mW mit 50x Objektivlinse DM 2500, Leica) der graphitischen Kohlenstoffe sind, neben den D und G Reflexen bei  $1340\text{ cm}^{-1}$ , zusätzliche 2D-Band Reflexe 2. Ordnung sichtbar. Das Verhältnis der Intensitäten der D und G Reflexe ist in Tabelle 7 angegeben: Je niedriger der Wert, umso höher der Graphitierungsgrad.

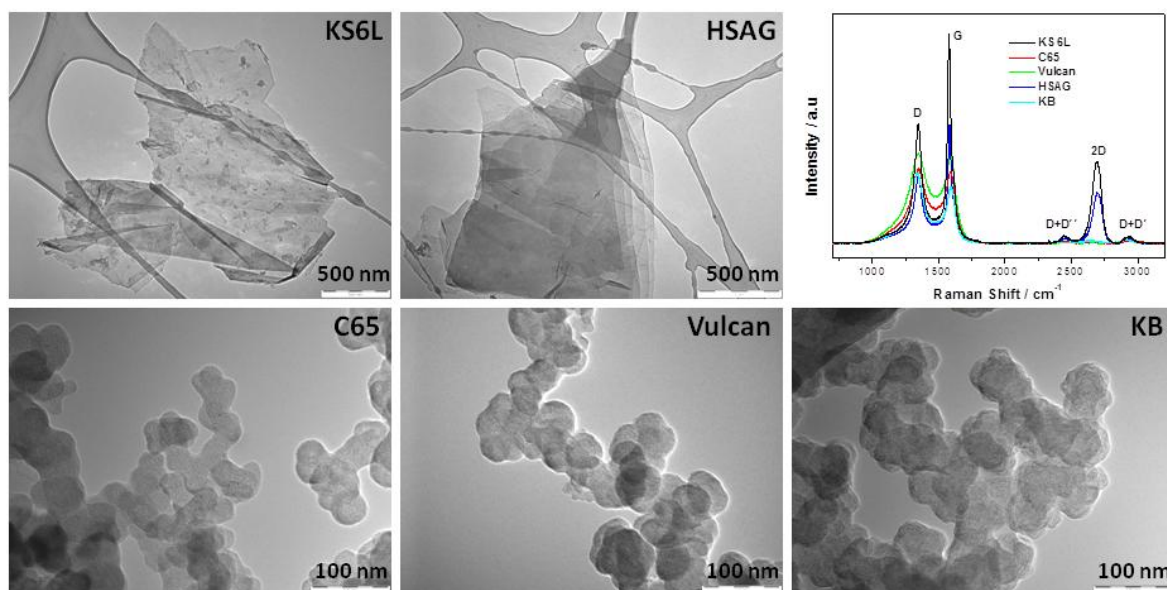


Abbildung 37: TEM-Aufnahmen und Raman-Spektren der verschiedenen Kohlenstoffe.

Tabelle 7: Raman spektroskopische Daten der Kohlenstoffe und  $I_D/I_G$  Verhältnis

Kohlenstoff	Band	Bandpostion $\text{cm}^{-1}$	Bandbreite $\text{cm}^{-1}$	Intensität a.u.	$I_D/I_G$
KS6L	D	1344,2	82,5	43077	0,575
	G	1578,6	39,4	74888	
C <sub>65</sub>	D	1349,5	187,8	27609	1,117
	G	1584,3	100,8	24715	
Vulcan	D	1350,1	216,4	34482	1,196
	G	1584,4	102,5	28839	
HSAG <sub>300</sub>	D	1345,4	110,7	23078	0,572
	G	1582,0	44,1	40362	
KB	D	1337,7	136,0	173596	1,314
	G	1589,1	78,8	132109	

Abbildung 38 illustriert die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen (449 F3 Jupiter, Netzsch) der Kohlenstoffe. Hierfür wurden jeweils ca. 20 mg der Pulvermaterialien in einem Aluminiumoxid-Becher eingewogen und anschließend unter  $20 \text{ mL min}^{-1}$  synthetischer Luft mit einer Heizrampe von  $dT/dt = 10^\circ\text{C min}^{-1}$  auf  $1200^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Massenänderung wurde dabei registriert. Die thermogravimetrischen Plots lassen sich in drei verschiedene Bereiche aufteilen. Bis zu einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  sind alle Systeme stabil. Erstaunlicherweise setzt bei bereits  $400^\circ\text{C}$  die Zersetzung des graphitischen HSAG<sub>300</sub> ein, wobei bei höheren Temperaturen der relative Massenverlust geringer ist als der der anderen Proben. Bis  $700^\circ\text{C}$  sind C<sub>65</sub> und KS6L die stabilsten Kohlenstoffe mit der geringsten Masseänderung. Bei Temperaturen oberhalb von  $700^\circ\text{C}$  sind die graphitischen HSAG<sub>300</sub> und KS6L Kohlenstoffe beständiger als die Kohlenstoffruße. Im Bereich der linearen Massenabnahme zeigt das graphitische KS6L die geringste Massenänderung  $d\Delta m/dT$  von ca.  $-1.6\%$  pro Dekade ( $10^\circ\text{C}$ ). Diese beträgt  $-5.7\%$  für C<sub>65</sub> und Vulcan. Bei  $1015^\circ\text{C}$  sind die Kohlenstoffruße voll-

ständig verbrannt, die graphitischen Kohlenstoffe verbrennen erst bei ca. 1200-1250°C vollständig.

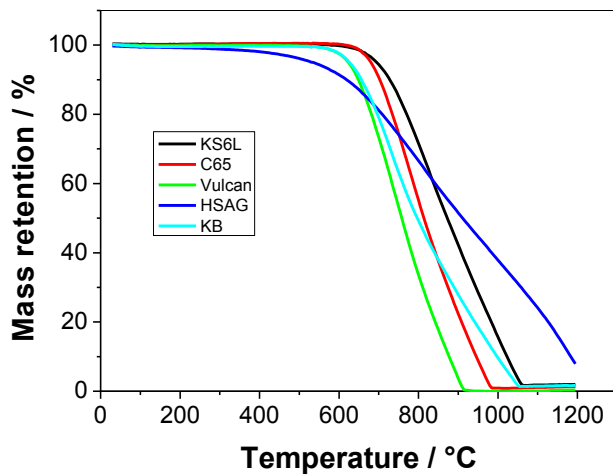


Abbildung 38: Thermogravimetrisches Verhalten der verschiedenen Kohlenstoffe bei  $dT/dt = 10 \text{ K min}^{-1}$  in  $20 \text{ mL min}^{-1}$  synthetischer Luft.

### 2.1.2.3 Kontaktwinkelmessungen verschiedener IL an der Pt-C, LCC/C<sub>65</sub> und BSCF/C<sub>65</sub> GDE sowie an PTFE Folie

Zur Untersuchung der Benetzungseigenschaften der jeweiligen GDE wurde jeweils  $10 \mu\text{l}$  verschiedener ionischer Flüssigkeiten auf die Elektroden getropft. Das Verhalten dieses Flüssigkeitstropfens an Luft wurde anschließend auf einer optischen Bank mit einer Videokamera verfolgt (OCA15, DataPhysics). Zum Vergleich wurde dieser Versuch auch mit einer kommerziellen PTFE Folie (3M) durchgeführt, die von der Fa. Gaskatel zur Verfügung gestellt wurde.

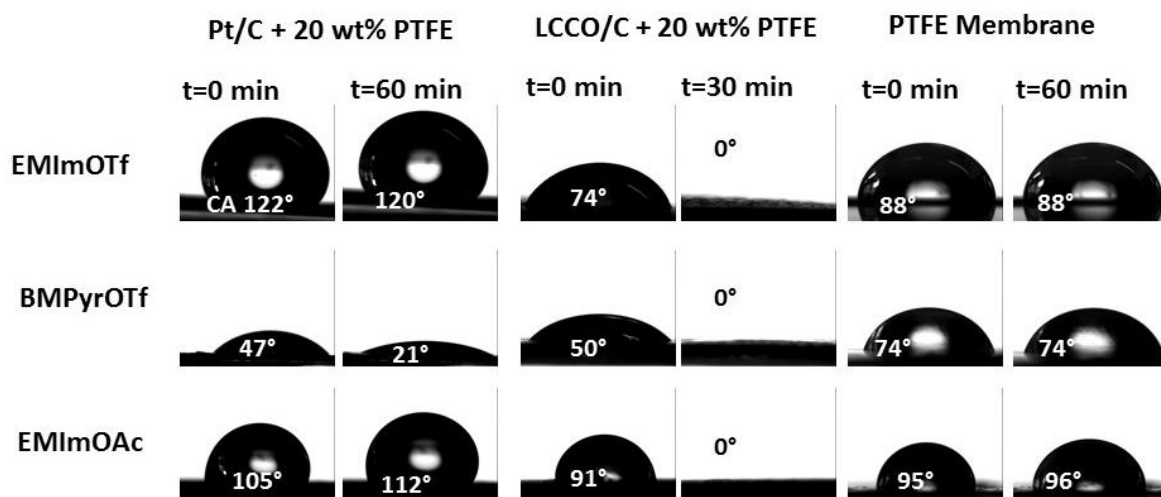


Abbildung 39: Bilder der EMImOTf, BMPyrOTf und EMImOAc Tropfen auf der Pt/C-, LCC/C<sub>65</sub>-GDE und PTFE-Folie unmittelbar nach dem Aufbringen bzw. 30/60 min später.

Abbildung 39 zeigt das Verhalten der Kontaktwinkel der EMImOTf-, BMPyrOTf- und EMImOAc-Tropfen (reine IL ohne die entsprechenden Salze) innerhalb einer Stunde auf ei-

ner Pt/C- und LCC/C<sub>65</sub>-GDE sowie einer PTFE-Folie. Der Kontaktwinkel hängt offenkundig nicht nur von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab, sondern auch von der Substratmorphologie ab<sup>37</sup>. Die höchsten Kontaktwinkel nach 1h wurden mit EMImOTf (120°) und EMImOAc (112°C) auf der kommerziellen Pt/C-GDE ausgewertet. Nach 12 h wurde diese GDE mit EMImOTf jedoch vollständig benetzt; der Flüssigkeitstropfen von EMImOAc auf der Pt/C-GDE dagegen war aber auch nach 3 Tagen noch stabil. Aus der Abbildung 36 ist ersichtlich, dass die kalandrierte LCC/C<sub>65</sub>-GDE sehr gut benetzbar ist und deshalb in dieser Form nicht als GDE für IL-Elektrolyte geeignet ist. Auf der PTFE-Folie bilden die ILs zwar keine hohen Kontaktwinkel aus, erweisen sich aber als sehr effektive Diffusionsbarrieren. Neben den oben vorgestellten ILs wurden noch weitere ILs untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Lediglich EMImOAc, EMImBF<sub>4</sub> und EMImDCA zeigten einen über 24h stabilen Flüssigkeitstropfen auf der Pt/C-GDE. Die Unterschiede im Verhalten der kalandrierten GDE gegenüber der kommerziellen Pt/C-GDE - trotz gleichem PTFE-Gehalt von 20% - könnte in der Verteilung des PTFE in der GDE liegen. Das PTFE der kommerziellen GDE wird mit großer Wahrscheinlichkeit über eine wässrige Imprägnierung in die Elektrode gebracht. Dies sorgt für eine homogene Verteilung. Beim kalandrieren hingegen wird das PTFE-Pulver zu feinen Fäden gezogen. Auffällig ist, dass selbst mit EMImOAc, EMImBF<sub>4</sub> und EMImDCA auf der PTFE-Folie nur max. ein Kontaktwinkel von um die 95° beobachtet wurde. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die Acetat-basierte IL EMImOAc stark hygroskopisch ist. Ihr Kontaktwinkel nahm mit der Zeit noch zu. Da der Schmelzpunkt des reinen EMImCl etwa 78°C beträgt, konnten in unserer Apparatur hiermit keine Versuche durchgeführt werden.

Tabelle 8: Kontaktwinkel (CA) verschiedener ILs auf der Pt/C-, LCC/C<sub>65</sub>- bzw. BSCF/C<sub>65</sub>-GDE und PTFE jeweils 60 bzw. 30 Minuten nach Aufbringen des Flüssigkeitstropfen

IL	CA @ Pt/C (60 min)	CA @ LCCO/C bzw. BSCF/C (30 min)	CA @ PTFE (60 min)
EMImOTf	120	0	88
BMPyrOTf	21	0	74
EMImOAc	112	0	96
DEMAOTf	19	0	67
BMPyrNTf <sub>2</sub>	19	0	73
EMImDCA	133	0	98
EMImBF <sub>4</sub>	138	0	97

- ✓ Die Zielsetzung des Arbeitspakets wurde erreicht Die am DFI hergestellte BSCF- und LCC-Perowskitpulver zeigten mit wenigen Fremdphasen ein beinahe ideales XRD-Spektrum. Im Vergleich zur Partikelgröße der kommerziellen Produkte waren die am DFI hergestellten BSCF-Partikel größer und die des LCC deutlich kleiner. Fünf kommerzielle Kohlenstoffe wurden auf ihre Kristallstruktur bzw. thermogravimetrische Stabilität hin untersucht. Nur das KS6L Graphit und der C<sub>65</sub> Kohlenstoff-Ruß erwiesen sich bis zu 700°C als sehr stabil. Während alle kalandrierten GDE mit ILs sehr gut benetzbar waren, wurden an der kommerziellen Pt/C-GDE die höchsten Kontaktwinkel mit EMImOAc,

**EMImDCA und EMImBF<sub>4</sub> (>110°) bestimmt. Dies wurde auf eine homogenere PTFE-Verteilung in der kommerziellen GDE zurückgeführt.**

## 2.2 Wichtigste Positionen des Zahlenmäßigen Nachweises

Die Inhalte der wichtigsten Positionen aus dem Zahlenmäßigen Nachweis sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 9: Ausgewählte Positionen des zahlenmäßigen Nachweis

Pos.	Ausgaben/Gegenstände
0835	Herstellung von Gasdiffusionselektroden bei der Fa. Gaskatel GmbH
0843	Über diese Position wurden die folgenden Gegenstände angeschafft: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Chemikalien, Laborgase, Labor- und Verbrauchsmittel</li> <li>• Glaszellen, Elektroden und Zubehör von Pine research instruments</li> <li>• Hydroflex Referenzelektroden und Zubehör der Fa. Gaskatel GmbH</li> <li>• Open-access Veröffentlichung in der Zeitschrift Carbon nach Mittelumwidmung</li> </ul>
0846	Die Mittel wurden für die Teilnahme an den halbjährlichen Projekttreffen sowie die Teilnahme und Präsentation der Forschungsergebnisse auf den folgenden Konferenzen verwendet: <ul style="list-style-type: none"> <li>• ECS-Prime 2016 in Honolulu/USA</li> <li>• 68<sup>th</sup> ISE meeting Providence (USA)</li> </ul>
0850	Die folgenden Investitionen wurden getätigt: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Laborwalzwerk der Fa. Vogt GmbH</li> <li>• 6 Stück ECC-Air Laborzellen der Fa. EI-Cell GmbH</li> <li>• Breitschlitztrichtereinheit der Fa. Vogt GmbH nach Mittelumwidmung</li> <li>• IC-ICPMS der Fa. Thermo-Fischer und 4 Stück Halbzellen der Fa. Gaskatel GmbH über Zuwendung aus dem Sondervermögen „Energie- und Klimafonds“, Einzelplan 60, Kapitel 6092, Titel 68302 im Haushaltsjahr 2016</li> </ul>

## 2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

In diesem Forschungsprojekt wurden grundlegende Fragestellungen von zukünftigen Energiespeichern mit signifikant erhöhter Energiedichte mit einem hohen Anwendungspotenzial untersucht. Die zu erwartenden Ergebnisse orientierten sich an industriellen Ansprüchen und sollen in anwendungsnaher Form aufgearbeitet werden. Wie unter den obigen Punkten 2.1 und 2.2 detailliert dargestellt, wurden die Arbeiten und die finanziellen Mittel entsprechend der Arbeitspakete und an die Projektergebnisse ausgerichtet.

## 2.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das DECHEMA-Forschungsinstitut hat in hohem Maße von dem Projekt AISiBat profitiert. Durch die enge Zusammenarbeit mit der Fa. Gaskatel GmbH konnte das Know-How des DFI im Bereich der Herstellung von kalandrierten GDEs entscheidend erweitert werden. Die Erfahrungen des Instituts bezüglich der ionischer Flüssigkeiten, ihrer Herstellung, Handhabung und Eigenschaften konnten sowohl im LuZi-Projekt als auch im AliBat Projekt direkt umgesetzt werden. Diese Erkenntnisse tragen erheblich zur Erweiterung der vorhandenen Expertise im Bereich Energiespeicher bei und sorgen dafür, dass das DFI als Partner für weitere Projekte attraktiv ist, einhergehend mit einer Stärkung der Wettbewerbsfähigkeit und Ver-



bundfähigkeit gegenüber anderen vergleichbaren Instituten. Eine Kooperation mit einem französischen Unternehmen im Bereich der elektrisch wiederaufladbaren Zn-/Luft-Batterie für stationäre Anwendungen wird zurzeit geprüft. Darüber hinaus fließen bereits die neuen Erkenntnisse in die Lehre der am Projekt beteiligten Wissenschaftler wie z.B. in den Gasdiffusionselektroden-Kurs bei der DECHEMA ein. Es wurde außerdem drei Artikel in internationalen Zeitschriften publiziert (siehe unten).

## 2.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die folgenden für das Projekt wichtige Publikation zu Al/Luft Batteriesystemen sind nach Antragstellung bzw. während Laufzeit erschienen:

- R. Revel et al. <sup>38</sup> veröffentlichten einen Artikel zu einer primären Al/Luft Batterie mit EMImCl/AlCl<sub>3</sub> Elektrolyt. Es wurden sowohl basische, neutrale als auch saure Elektrolyten (n/n=1:0,67; 1:1; 1:1,5) untersucht. Stromdichten bis 0,6 mA cm<sup>-2</sup> bei 0,6-0,8 V konnten erzielt werden. Als Luft-Kathode diente eine kommerzielle E-4 Mn Elektrode (Electric Fuel). Beim Laden wurde an dieser GDE Chlorentwicklung beobachtet.
- R. Mori <sup>39</sup> entwickelte eine primäre Aluminium/Luft-Batterie mit einem Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Al-Ionenleiter, der mit Salzwasser als Elektrolyt über mehrere Monate hinweg entladen wurde.
- M. Pino et al. <sup>40</sup> verwendeten ein alkalisches Gel in ihren primäre Batterien mit verschiedenen Aluminium-Legierungen. Mit einer MnO<sub>2</sub>-GDE wurden Stromdichten bis zu 4,4 mA cm<sup>-2</sup> bei 1,35 V und Kapazitäten von bis zu 426 mAh g<sup>-1</sup> erzielt.
- H. Wang et al. <sup>35,41</sup> untersuchten den Einfluss verschiedener Mischungen von AlCl<sub>3</sub>/[BMIM]Cl auf die elektrochemischen Eigenschaften einer wiederaufladbaren Aluminium Batterie mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Cathode.
- Nisho et al. <sup>42</sup> untersuchten die OER/ORR am Perowskit La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>CoO<sub>3</sub> (LSCO) und den Einfluss verschiedener Kohlenstoffträgermaterialien (Vulcan XC72, Super C65, Ketjen Black EC600JD) auf Aktivität und Stabilität des Katalysators in 8 M KOH. Bei einem Potenzial von -0.5 V vs. Hg/HgO konnte für die ORR eine Stromdichte von 200 mA cm<sup>-2</sup> erzielt werden. Am stabilsten waren Gasdiffusionselektroden mit dem Trägermaterial C<sub>65</sub> mit der geringsten BET-Oberfläche. In einem Dauerversuch zeigte die Elektrode bei 30-minütigen Lade-/Entladezyklen von 20 mA cm<sup>-2</sup> über 130h ein stabiles Verhalten.
- Lin et al. <sup>43</sup> publizierten einen Artikel zu einer wiederaufladbaren Al-Ionen Batterie mit EMImCl/AlCl<sub>3</sub> als Elektrolyt, bei der die Al-Ionen im Gegensatz zu der Li-Ionen Batterie beim Entladen aus dem Graphitmaterial an der Kathode de-interkalieren. Die Batterie zeigte über 7500 Lade-/Entladezyklen mit einer Entladerate von bis zu 75C ein stabiles Verhalten. Die Coulomb-Effizienz lag bei etwa 60%. Für die Batterie wurde eine Energiedichte von 40 Wh kg<sup>-1</sup> bei einer max. Leistungsdichte von bis zu 3000 W kg<sup>-1</sup> errechnet.
- X. G. Sun et al. <sup>44</sup> entwickelten ein EMImCl/AlCl<sub>3</sub> Polymergel für die Aluminiumabscheidung.
- H. Wang et al. <sup>45</sup> veröffentlichten einen Artikel zu einer wiederaufladbaren Aluminium/Luft-Batterie basierend auf einem BMMmOTf-Elektrolyten mit AlOTf<sub>3</sub> als Metallsalz. Als Gegenelektrode diente eine Al-Elektrode, die allerdings erst mit einer Mischung aus EMImCl/AlCl<sub>3</sub> angeätzt bzw. aktiviert wurde. Bis zu 0,1 mAh g<sup>-1</sup> konnten für 10 Zyklen geladen/entladen werden.
- Wang et al. <sup>46</sup> veröffentlichten ein Artikel zu einer wiederaufladbaren Al-Ionen Batterie mit hierarchischen 3D-CuS Nanoflocken als Kathodenmaterial und EMImCl/AlCl<sub>3</sub> als Elektro-

lyt. Die Entladespannung betrug  $\sim 1.0$  V vs. Al/AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. Kapazitäten von 90 mAh g<sup>-1</sup> bei einem Strom von 20 mA g<sup>-1</sup> konnten bis zu 100 mal zyklisiert werden.

- Gelman et al.<sup>47</sup> konnten eine Al/Luft-Batterie mit einem wasserstabilen 1-Ethyl-3-methylimidazolium oligo-fluoro-hydrogenat (EMIm(HF)2.3F) Elektrolyt und einer Kapazität von 140 mAh cm<sup>-2</sup> (ca. 70% der theoretischen Al Kapazität) Demonstrieren.
- R. Mori berichteten über mit TiN-, TiC- und TiB<sub>2</sub>-Keramiken<sup>48</sup> und Aluminiumterephthalate in einem metal-organischen Framework<sup>49</sup> als Kathodenmaterial in Kombination mit EMImCl/AlCl<sub>3</sub> als Elektrolyt.

## 2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

### 2.6.1 Tagungsbeiträge

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden auf den folgenden Konferenzen bzw. an den DECHEMA Tagen dem Fachpublikum bzw. der Öffentlichkeit präsentiert:

Tabelle 10: Erfolgte Veröffentlichungen der Ergebnisse auf Tagungen

Konferenz/Tagung	Ort	Art	Datum	Titel
4. DECHEMA Stiftungstag	Frankfurt	Poster	10.12.14	Development of bifunctional gas diffusion electrodes for metal/air batteries
5. DECHEMA Stiftungstag	Frankfurt	Vortrag/Poster	15.12.15	Entwicklung einer Gasdiffusions-elektrode für die Aluminium- und Zink/Luft-Batterie
5. DECHEMA Stiftungstag	Frankfurt	Poster	15.12.15	Corrosion test of different carbons in 7 MKOH for rechargeable metal/air batteries
1. Internat. Zn-Air battery workshop	Ulm	Poster	04.-06.04.16	Gas diffusion electrodes for rechargeable metal-air batteries with ionic liquid electrolyte
GDCh Electrochemistry 2016	Gosslar	Vortrag	27.09.16	Development of a rechargeable Al-air battery with ionic liquid electrolyte
ECS Prime 2016	Honolulu (USA)	Vortrag	07.10.16	An electrically rechargeable Al-air battery with aprotic ionic liquid electrolyte
6. DECHEMA Stiftungstag	Frankfurt	Poster	07.12.16	Test of different aprotic ionic liquids for the Al/air battery
Metal/Air Battery International Conference (MABIC 2017)	Huesca (SP)	Vortrag	06.06.17	A rechargeable Al-air battery with AlCl <sub>3</sub> -based ionic liquid electrolytes
68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Providence (USA)	Vortrag	06.07.17	Test of AlCl <sub>3</sub> -based electrolytes for the rechargeable Al-air battery

Weitere Beiträge sind geplant:

Tabelle 11: Geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse auf Tagungen

Konferenz/Tagung	Ort	Art	Datum	Titel
GDCh Electrochemistry 2018	Ulm	Poster	24.-26.09.18	Evaluation of Pt/C activity for ORR/OER and Al stripping/deposition in AlCl <sub>3</sub> -based aprotic electrolytes for the rechargeable Al-air battery
7. DECHEMA Stiftungstag	Frankfurt	Poster	05.12.18	Evaluation of Pt/C activity for ORR/OER and Al stripping/deposition in AlCl <sub>3</sub> -based aprotic electrolytes for the rechargeable Al-air battery

Außerdem ist die Veröffentlichung des Abschlussberichts auf der Internetseite des Instituts geplant.

### 2.6.2 Publikation in wissenschaftlichen Zeitschriften

Im Rahmen des AISiBat Projekts wurden in Fachzeitschriften die folgenden Veröffentlichungen publiziert:

- N. Bogolowski, J.-F. Drillet, "An electrically rechargeable Al-Air battery with aprotic ionic liquid electrolyte", ECS Trans., 75, (2017), 85-92( doi: 10.1149/07522.0085ecst)
- N. Bogolowski, O. Ngaleu, M. Sakthivel, J.-F. Drillet, „Long-life bifunctional BaSrCoFeO<sub>3</sub>/C gas diffusion electrode", Carbon, 119, (2017), 511–518 (doi: 10.1016/j.carbon.2017.04.051, open access article)
- N. Bogolowski, J.-F. Drillet, "Activity of different AlCl<sub>3</sub>-based electrolytes for the electrically rechargeable aluminium-air battery", Electrochimica Acta, 274 (2018) (doi:10.1016/j.electacta.2018.04.091)

### 2.6.3 Weitere Präsentationen

Poster zu den im AISiBat-Projekt erzielten Ergebnisse sowie Links zu den Publikationen wurden im Internet auf der Webseite des DECHEMA-Forschungsinstituts unter der Adresse <http://dechema-dfi.de/AISiBat.html> veröffentlicht.

### 3 Literaturverzeichnis

1. Garche, J.; Dyer, C. K.; Moseley, P. T.; Ogumi, Z.; Rand, D. A. J.; Scrosati, B. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*; Elsevier Science: 2009.
2. Reddy, T.; Linden, D. *Linden's Handbook of Batteries*; McGraw-Hill: 2010.
3. Li, Q.; Bjerrum, N. J. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review. *Journal of Power Sources* **2002**, *110* (1), 1-10.
4. Macdonald, D. D.; Real, S.; Urquidí-Macdonald, M. Evaluation of Alloy Anodes for Aluminum/Air Batteries: III. Mechanisms of Activation, Passivation, and Hydrogen Evolution. *Journal of The Electrochemical Society* **1988**, *135* (10), 2397-2409.
5. Sun, Z.; Lu, H. Performance of Al-0.5In as Anode for Al/Air Battery in Inhibited Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162* (8), A1617-A1623.
6. Sun, Z.; Lu, H.; Fan, L.; Hong, Q.; Leng, J.; Chen, C. Performance of Al-Air Batteries Based on Al-Ga, Al-In and Al-Sn Alloy Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162* (10), A2116-A2122.
7. Moghanni-Bavil-Olyaei, H.; Arjomandi, J. Performance of Al-1Mg-1Zn-0.1Bi-0.02In as anode for the Al-AgO battery. *RSC Adv.* **2015**, *5* (111), 91273-91279.
8. Fan, L.; Lu, H.; Leng, J.; Sun, Z. Performance of Al-0.6 Mg-0.05 Ga-0.1 Sn- 0.1 In as Anode for Al-Air Battery in KOH Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162* (14), A2623-A2627.
9. Ma, J.; Wen, J.; Li, Q.; Zhang, Q. Effects of acidity and alkalinity on corrosion behaviour of Al-Zn-Mg based anode alloy. *Journal of Power Sources* **2013**, *226*, 156-161.
10. Ma, J.; Wen, J.; Gao, J.; Li, Q. Performance of Al-0.5 Mg-0.02 Ga-0.1 Sn-0.5 Mn as anode for Al/air battery in NaCl solutions. *Journal of Power Sources* **2014**, *253*, 419-423.
11. Jingling, M.; Jiuba, W.; Hongxi, Z.; Quanan, L. Electrochemical performances of Al-0.5Mg-0.1Sn-0.02In alloy in different solutions for Al/air battery. *Journal of Power Sources* **2015**, *293*, 592-598.
12. Zein El Abedin, S.; Giridhar, P.; Schwab, P.; Endres, F. Electrodeposition of nanocrystalline aluminium from a chloroaluminate ionic liquid. *Electrochemistry Communications* **2010**, *12* (8), 1084-1086.
13. Eiden, P.; Liu, Q.; Zein El Abedin, S.; Endres, F.; Krossing, I. An Experimental and Theoretical Study of the Aluminium Species Present in Mixtures of AlCl<sub>3</sub> with the Ionic Liquids [BMP]Tf<sub>2</sub>N and [EMIm]Tf<sub>2</sub>N. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (14), 3426-3434.
14. Abood, H. M. A.; Abbott, A. P.; Ballantyne, A. D.; Ryder, K. S. Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of [AlCl<sub>2</sub>(nAmide)]<sup>+</sup>AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> and comparison with imidazolium based systems. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (12), 3523-3525.
15. Kar, M.; Simons, T. J.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. Ionic liquid electrolytes as a platform for rechargeable metal-air batteries: a perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (35), 18658-18674.
16. C.R. Boston, J. W. H. R. E. H. *Advances in Molten Salt Chemistry*; Springer US: 2018.

17. Qingfeng, L.; Hjuler, H. A.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J. Electrochemical Deposition and Dissolution of Aluminum in NaAlCl<sub>4</sub> Melts: Influence of and Sulfide Addition. *Journal of The Electrochemical Society* **1990**, *137* (9), 2794-2798.
18. Saruwatari, H.; Ishii, H.; Hirai, T.; Takami, N.; Kasori, M. Aluminum negative electrode battery. 17-7-2007. Google Patents.  
Ref Type: Generic
19. Huglen, R.; Poulsen, F. W.; Mamantov, G.; Marassi, R.; Begun, G. M. Raman spectral studies of elemental sulfur in Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> and chloroaluminate melts. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1978**, *14* (4), 167-172.
20. Qin, Q. X.; Skyllas-Kazacos, M. Electrodeposition and dissolution of aluminium in ambient temperature molten salt system aluminium chloride n-butylpyridinium chloride. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *168* (1), 193-206.
21. Allen, C. J.; Hwang, J.; Kautz, R.; Mukerjee, S.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A.; Abraham, K. M. Oxygen Reduction Reactions in Ionic Liquids and the Formulation of a General ORR Mechanism for Li<sup>+</sup> Air Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (39), 20755-20764.
22. Li, C.; Fontaine, O.; Freunberger, S. A.; Johnson, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S. p.; Bruce, P. G.; Armand, M. Aprotic Li<sup>+</sup> O<sub>2</sub> Battery: Influence of Complexing Agents on Oxygen Reduction in an Aprotic Solvent. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (7), 3393-3401.
23. Switzer, E. E.; Zeller, R.; Chen, Q.; Sieradzki, K.; Buttry, D. A.; Friesen, C. Oxygen Reduction Reaction in Ionic Liquids: The Addition of Protic Species. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (17), 8683-8690.
24. Walsh, D. A.; Ejigu, A.; Smith, J.; Licence, P. Kinetics and mechanism of oxygen reduction in a protic ionic liquid. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (20), 7548-7554.
25. Buzzeo, M. C.; Klymenko, O. V.; Wadhawan, J. D.; Hardacre, C.; Seddon, K. R.; Compton, R. G. Voltammetry of Oxygen in the Room-Temperature Ionic Liquids 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide and Hexyltriethylammonium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide: One-Electron Reduction To Form Superoxide. Steady-State and Transient Behavior in the Same Cyclic Voltammogram Resulting from Widely Different Diffusion Coefficients of Oxygen and Superoxide. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (42), 8872-8878.
26. Pozo-Gonzalo, C.; Torriero, A. A. J.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R.; Howlett, P. C. Redox Chemistry of the Superoxide Ion in a Phosphonium-Based Ionic Liquid in the Presence of Water. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (11), 1834-1837.
27. Schubert, T.; Zein El Abedin, S.; Abbott, A. P.; McKenzie, K. J.; Ryder, K. S.; Endres, F. Electrodeposition of Metals. In *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008; pp 83-123.
28. Pedro Manuel Brito da Silva Correia Rechargeable battery with aluminium anode containing a non aqueous electrolyte consisting of an ether as solvent and a lithium salt of an imide. US20100316914A1, Jun 14, 2009.
29. John A. Hunter, G. M. S. W. B. O. Aluminium batteries. US4942100A, Aug 9, 1988.

30. Dietrich Sprengel Bipolar electrode for silver-oxide aluminium battery - is aluminium sheet with on one side protective layer as well as layer of silver-oxide powder in binder. DE3938525A1, Nov 21, 1989.
31. Masahisa Fujimoto, K. N. K. U. Aluminium secondary battery. JPH0652898A, Jul 30, 1992.
32. John A. Hunter, R. P. H. Aluminium battery with electrolyte circulation means. US5376471A, Sep 13, 1990.
33. Sakthivel, M.; Bhandari, S.; Drillet, J. F. On Activity and Stability of Rhombohedral LaNiO<sub>3</sub> Catalyst towards ORR and OER in Alkaline Electrolyte. *ECS Electrochemistry Letters* **2015**, 4 (6), A56-A58.
34. Eiden, P.; Liu, Q.; Zein-Eldin, S.; Endres, F.; Krossing, I. An Experimental and Theoretical Study of the Aluminium Species Present in Mixtures of AlCl<sub>3</sub> with the Ionic Liquids [BMP]Tf<sub>2</sub>N and [EMIm]Tf<sub>2</sub>N. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15 (14), 3426-3434.
35. Wang, H.; Gu, S.; Bai, Y.; Chen, S.; Zhu, N.; Wu, C.; Wu, F. Anion-effects on electrochemical properties of ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (45), 22677-22686.
36. Revel, R.; Audichon, T.; Gonzalez, S. Non-aqueous aluminium-air battery based on ionic liquid electrolyte. *Journal of Power Sources* **2014**, 272 (0), 415-421.
37. Van Oss, C. J.; Good, R. J.; Chaudhury, M. K. Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir* **1988**, 4 (4), 884-891.
38. Revel, R.; Audichon, T.; Gonzalez, S. Non-aqueous aluminium-air battery based on ionic liquid electrolyte. *Journal of Power Sources* **2014**, 272 (0), 415-421.
39. Mori, R. A novel aluminium-air secondary battery with long-term stability. *RSC Adv.* **2014**, 4 (4), 1982-1987.
40. Pino, M.; Chacón, J.; Fatás, E.; Ocón, P. Performance of commercial aluminium alloys as anodes in gelled electrolyte aluminium-air batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, 299, 195-201.
41. Wang, H.; Bai, Y.; Chen, S.; Luo, X.; Wu, C.; Wu, F.; Lu, J.; Amine, K. Binder-Free V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Cathode for Greener Rechargeable Aluminum Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (1), 80-84.
42. NISHIO, K.; Molla, S.; Okugaki, T.; NAKANISHI, S.; Nitta, I.; KOTANI, Y. Oxygen reduction and evolution reactions of air electrodes using a perovskite oxide as an electrocatalyst. *Journal of Power Sources* **2015**, 278, 645-651.
43. Lin, M. C.; Gong, M.; Lu, B.; Wu, Y.; Wang, D. Y.; Guan, M.; Angell, M.; Chen, C.; Yang, J.; Hwang, B. J.; Dai, H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature* **2015**, 520 (7547), 324-328.
44. Sun, X. G.; Fang, Y.; Jiang, X.; Yoshii, K.; Tsuda, T.; Dai, S. Polymer gel electrolytes for application in aluminum deposition and rechargeable aluminum ion batteries. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (2), 292-295.
45. Wang, H.; Gu, S.; Bai, Y.; Chen, S.; Wu, F.; Wu, C. High-Voltage and Noncorrosive Ionic Liquid Electrolyte Used in Rechargeable Aluminum Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (41), 27444-27448.

46. Wang, S.; Jiao, S.; Wang, J.; Chen, H. S.; Tian, D.; Lei, H.; Fang, D. N. High-Performance Aluminum-Ion Battery with CuS@C Microsphere Composite Cathode. *ACS Nano* **2017**, *11* (1), 469-477.
47. Gelman, D.; Shvartsev, B.; Ein-Eli, Y. Aluminum-air battery based on an ionic liquid electrolyte. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (47), 20237-20242.
48. Mori, R. Addition of Ceramic Barriers to Aluminum-Air Batteries to Suppress By-product Formation on Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162* (3), A288-A294.
49. Mori, R. Electrochemical properties of a rechargeable aluminum-air battery with a metal-organic framework as air cathode material. *RSC Adv.* **2017**, *7* (11), 6389-6395.