

Abschlussbericht zum Projekt

Metall-Luft-Batterien mit Ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt

Gefördert durch die Max-Buchner Forschungsstiftung
MBFSt. Kennziffer 2940

Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek
Institut für Chemische Verfahrenstechnik, TU Clausthal
Leibnizstraße 17, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland

Bearbeiterin: Dipl.-Ing. Katrin Harting

Goslar, 13.12.2013

1. Einleitung

Metall-Luft-Batterien bilden eine besondere Klasse von Energiespeichern, bei denen der Reaktant Sauerstoff wie bei Brennstoffzellen kontinuierlich und direkt aus der Luft entnommen werden kann. Aus diesem Grund weisen Metall-Luft Batterien eine hohe volumetrische und massenspezifische Leistungsdichte auf, die die mit Lithium-Ionen-Batterien erreichbaren Werte deutlich überschreitet. Bisher sind Metall-Luft-Batterien kommerziell nur als primäre Zink-Luft-Knopfzellen (z. B. für Hörgeräte oder Personenrufgeräte) technisch verfügbar. Dies ist insbesondere durch die bisher unzureichende Wiederaufladbarkeit von Metall-Luft-Batterien bedingt. Zwar kann Zink in Batterien mit Kalilauge als dem üblichen Elektrolyten grundsätzlich wieder abgeschieden werden, jedoch kommt es bei wiederholten Lade-Entlade-Zyklen zu einer Dendritbildung des Zinks und schließlich zu einem dadurch bedingten Kurzschluss.

Ionische Flüssigkeiten (IL) sind interessante Elektrolyte mit einem breiten elektrochemischen Fenster, die gegenwärtig für eine Vielzahl von Anwendungen untersucht werden [1]. Die speziellen Eigenschaften von IL bieten die Möglichkeit, auch unedlere Metalle abzuscheiden (z.B. Aluminium [2]), wodurch Batterien mit höheren Leistungsdichten bis hin zu Lithium-Luft-Batterien ermöglicht werden könnten [3].

Die in der ersten Projektphase durchgeführten Arbeiten mit ausgewählten Mischungen von IL mit Wasser konnten die prinzipielle Eignung des Systems für den Einsatz als Batterieelektrolyt nachweisen. Die bei den Untersuchungen ermittelte geringere Leitfähigkeit der Mischungen, die mindestens um den Faktor 10 niedriger ist als bei einem Elektrolyten mit 30 Gew.% KOH, sowie die höhere Viskosität, die mit einer schlechteren Benetzung der Gasdiffusionslektrode für die Sauerstoffreduktion verbunden ist, zeigten bereits, dass die Verwendung von IL für Zink-Luft-Batterien sich noch im Stadium der Grundlagenforschung befindet und umfangreichere Untersuchungen notwendig sind, als sie im Rahmen eines Max-Buchner-Stipendiums durchgeführt werden konnten. Diese Fragestellungen werden seit April 2012 im Rahmen des vom BMBF geförderten Projekts „Akuzil“ (Koordination: Institut für Elektrochemie, TU Clausthal, Prof. Dr. F. Endres) unter Mitwirkung des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik der TU Clausthal bearbeitet.

Die eigenen Arbeiten konzentrierten sich deshalb auf Untersuchungen zur Entladereaktion einer Zink-Luft-Batterie, da in der verfügbaren Literatur auch für das Standardelektrolytsystem (KOH) keine systematischen Untersuchungen gefunden wurden. Die durchgeführten Untersuchungen hatten das Ziel einer systematischen Bewertung des Systems unter verschiedenen Betriebsbedingungen. Für die Messungen wurde ein Batterieteststand in Betrieb genommen, der eine automatisierte Bewertung der Zellen ermöglicht. Für die Sauerstoffreduktion wurden Gasdiffusionselektroden auf Basis von Silber und Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet, die sich bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrkatoden bewährt haben. Dabei wurden sowohl Elektroden, die mittels einer am Institut für Chemische Verfahrenstechnik entwickelten Sprühmethode hergestellt worden sind [4], als auch industrielle Elektroden verwendet. Die Bedeutung von Stofftransporteinflüssen konnte durch

Variation des Sauerstoffgehalts an der Kathode und durch Variationen der Temperatur und der Elektrolytkonzentration bewertet werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Messungen mit Ionischen Flüssigkeiten

In Abbildung 1 sind die Strom-Spannungskennlinien bei der Entladung einer Zink-Luft-Batterie mit einem klassischen KOH- und mit IL-basierten Elektrolyten gegenübergestellt. Zu erkennen ist, dass die Ruhespannung bei Verwendung von KOH mit ca. 1,75 V deutlich höher ist als bei den IL-Elektrolyten (1,2 – 1,4 V). Bei steigender Last fällt die erreichbare Zellspannung einer mit 40 Gew.%iger KOH gefüllten Zelle vergleichsweise langsam ab, auch bei einer Stromdichte von 8 mA cm^{-2} wird noch eine Spannung oberhalb von 1 V beobachtet. Bei Verwendung von reinem IL-Elektrolyten hingegen ist der Abfall sehr steil und bereits bei einer Stromdichte von 1 mA cm^{-2} ist die Leistungsgrenze der Batterie erreicht. Zu den möglichen Ursachen zählen: eine geringe Leitfähigkeit des Elektrolyten und somit ein unzureichender Ladungstransport in der Zelle sowie eine durch die hohe Viskosität der IL bedingte schlechte Benetzung der Gasdiffusionselektrode, wodurch die effektive Reaktionsoberfläche verringert wird. Um zu untersuchen, in wieweit sich die Benetzung der Silber-Gasdiffusionselektrode für die beiden verwendeten Elektrolyte unterscheidet, wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 zusammengestellt. Deutlich wird, dass die verwendete Silber-Elektrode für einen alkalischen Elektrolyten optimiert worden ist, da die KOH-Lsg. die Elektrode am besten benetzt und mit der Zeit in diese eindringt. Die reine Ionische Flüssigkeit DCA hingegen benetzt die Elektrode kaum. Mit diesem Versuch konnte nachgewiesen werden, dass ein signifikanter Unterschied bei der Benetzung der Elektrode mit verschiedenen Elektrolyten besteht. Das Benetzungsverhalten einer Mischung von Wasser und IL ist bereits deutlich besser (Abbildung 2), was sich auch in der verbesserten Strom-Spannungskennlinie (Abbildung 1) zeigt. Ein Optimum scheint dabei bei einem Wasseranteil von 50 Gew.% zu liegen.

Ähnliche Befunde wurden auch von Stracke et al. [5] beim Einsatz von IL in Leclanché-Batterien beobachtet. Diese Ergebnisse wie auch Recherchen bei Herstellern von IL haben insgesamt zu folgenden Erkenntnissen im Hinblick auf die Verwendung von IL als Elektrolyte in Metall-Luft-Batterien geführt: Die Leitfähigkeiten von IL liegen mit maximal 27 mS cm^{-1} für reine IL und maximal 70 mS cm^{-1} für Mischungen mit organischen Lösemitteln und anderen IL [6] wesentlich unter dem Wert für das Standardsystem KOH-Lsg., welches Werte von 450 mS cm^{-1} erreicht (Leitfähigkeitsangaben jeweils für Raumtemperatur). Die zukünftige Verbesserung der Leitfähigkeit ist ein wesentliches Kriterium für den erfolgreichen Einsatz von IL als Elektrolyten in Batterien. Dazu kommt das veränderte Benetzungsverhalten durch die höhere Viskosität, welches die Entwicklung spezieller Gasdiffusionselektroden erforderlich macht. Dass sich IL prinzipiell als Elektrolyte für Metall-Luft-Batterien eignen, konnte in den Voruntersuchungen jedoch demonstriert werden.

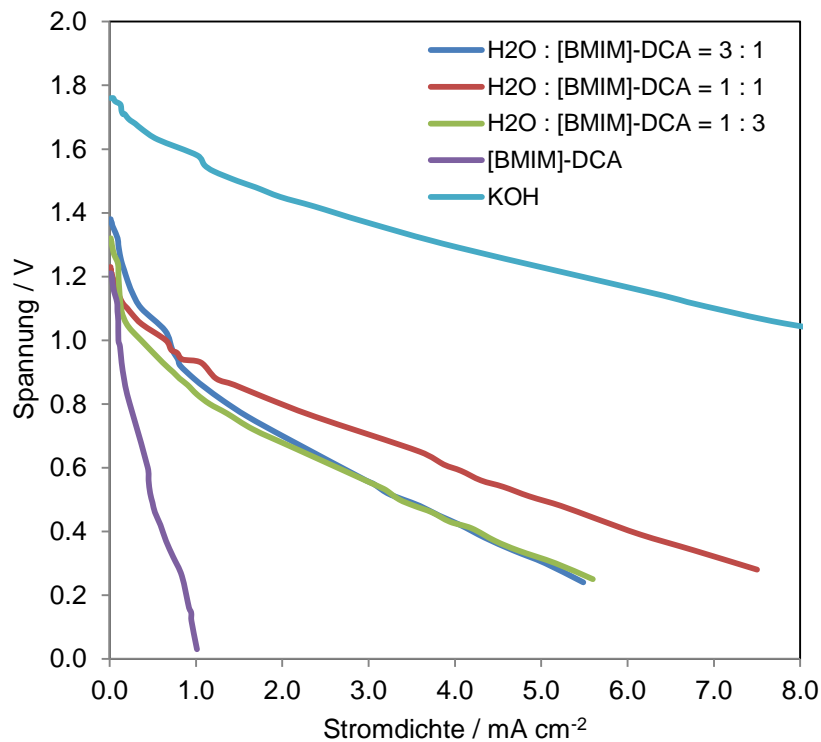


Abbildung 1 Vergleich von Strom-Spannungskennlinien für eine Zink-Luft Batterie mit IL und KOH (40 Gew.%) als Elektrolyt. IL: [BMIm]-DCA in unterschiedlichen Mischungen mit Wasser, Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, IL-Qualität: zur Synthese. Details zur Messung siehe [7].

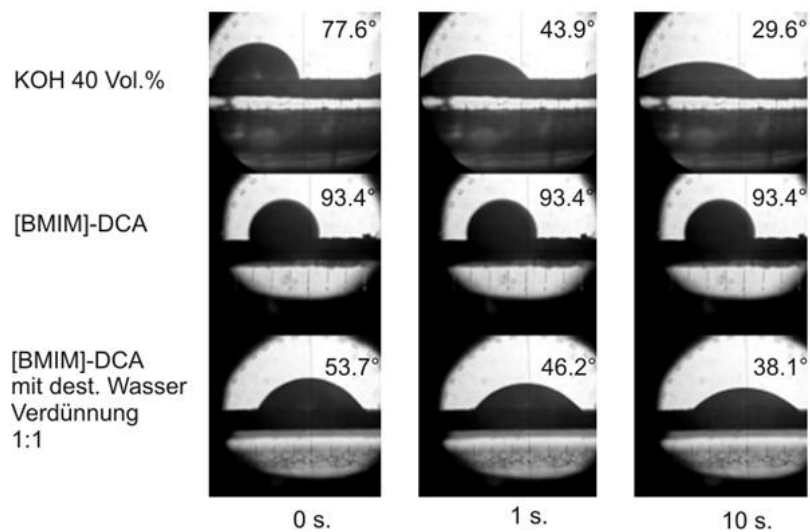


Abbildung 2 Kontaktwinkelmessung verschiedener Elektrolyte an einer Silber-Gasdiffusionselektrode [7].

2.2 Messungen mit KOH als Elektrolyt

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Leistung der Zelle mit klassischem KOH-Elektrolyten untersucht. In Abbildung 3 sind die mithilfe einer reversiblen Wasserstoffreferenzelektrode gemessenen Potenziale der Kathode (obere Kurven) und der Anode (Zink) in Abhängigkeit von der Stromdichte für unterschiedliche Gaszusammensetzungen dargestellt.

Die Differenz der Teilspannungen von Anode und Kathode ergibt die Gesamtzellspannung der Batterie bei einer bestimmten Stromdichte. Man erkennt, dass die Reaktionen an der Zinkanode nicht von der Sauerstoffkonzentration beeinflusst werden (grüne Linie), während die Zellspannung deutlich bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration steigt. In Abbildung 4 sind die Gesamtzellspannungen zusammengestellt, die aus den in Abbildung 3 dargestellten Teilspannungen berechnet wurden.

Betrachtet man beispielsweise eine zu erreichende Spannung von 1 V, so wird deutlich, dass diese Spannung mit steigender Sauerstoffkonzentration bei zunehmender Stromdichte erreicht wird. Der Unterschied zwischen den Werten für synthetische Luft ($O_2:N_2 = 20:80$) und reinem Sauerstoff beträgt dabei ca. $0,4 \text{ kA m}^{-2}$. Dies würde bei einer industriellen Batterie mit einer Leistung von 1 MW zu einer Verringerung der erforderlichen Zellanzahl von 1235 auf 530 und somit zu einer erheblichen Reduzierung der Investitionen führen (Berechnung siehe Tabelle 1). Die auf Grund von Erfahrungen aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrkathode erwartete Stromdichte von 4 kA m^{-2} konnte bei den Batteriemessungen jedoch bisher nicht erreicht werden. Eine Ursache für die schlechtere Performance der Zelle könnte der bei den Messungen verwendete große Elektrolytspalt von 2 cm sein.

Korrigiert man die Messwerte um die berechneten Verlustspannungen durch den ohmschen Widerstand des Elektrolyten, so wird für Sauerstoffkonzentrationen zwischen 50 und 100 % eine Spannung von ca. 1,3 V bei 1 kA m^{-2} erreicht (siehe Abbildung 5). Dies entspricht einem Spannungsverlust von $0,225 \text{ V cm}_{\text{Spalt}}^{-1}$ (bei 1 kA m^{-2}), welche in Wärme umgewandelt wird.

Erhöht man die Stromdichte beim Betrieb der Batterie weiter, so steigt das Potential an der Anode sehr stark an. Bei einem Wert von $1,5 \text{ kA m}^{-2}$ wird an der Anode bereits ein Potential von 3,2 V gemessen. Die neue Gesamtzellspannung beträgt somit ca. 2,6 V. Es kommt also zur Wasserelektrolyse, was sich auch anhand der beobachteten Gasentwicklung an der Anode bestätigen lässt. Die an der Anode ablaufenden Reaktionen lassen sich demnach wie folgt formulieren:

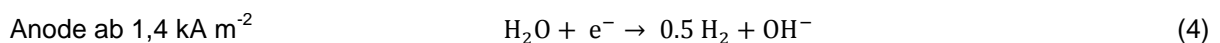
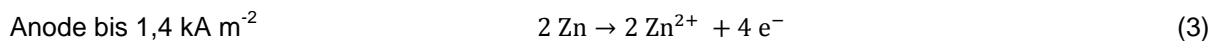


Tabelle 1 Einfluss der Gaszusammensetzung auf die benötigte Anzahl der Zellen einer Zink-Luft-Batterie mit 1 MW Leistung (Annahme Elektrodengröße: $2,7 \text{ m}^2$, Leistung nur durch Sauerstoffreduktion an der Kathode bestimmt)

O_2 in Vol. %	U / V	j / kA m^{-2}	A / m^2	Anzahl Zellen
20	1	0,3	3332	1235
100	1	0,7	1428	530

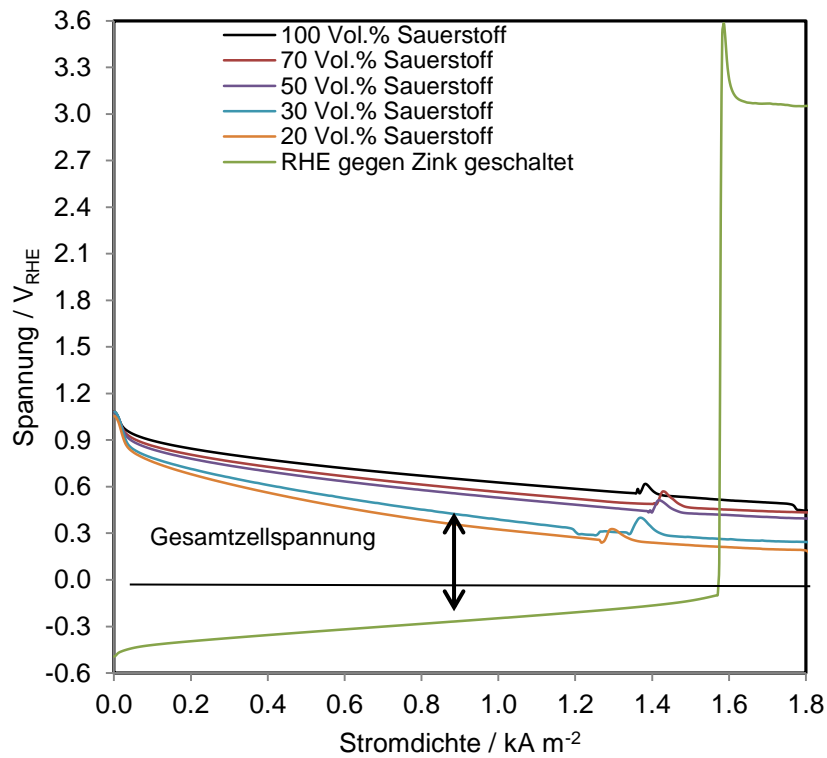


Abbildung 3 Elektrodenpotenziale bei Variation der Sauerstoffkonzentration in einer Zink-Luft-Batterie. Arbeitselektrode: Silber-Gasdiffusionselektrode aus eigener Herstellung, Gegenelektrode: Zinkplatte (Grillo), Elektrolyt 40 Gew.% KOH, aktive Fläche: 25 cm², Gasmenge: 0,5 L min⁻¹, keine Temperaturregelung, kein Elektrolytfluss.

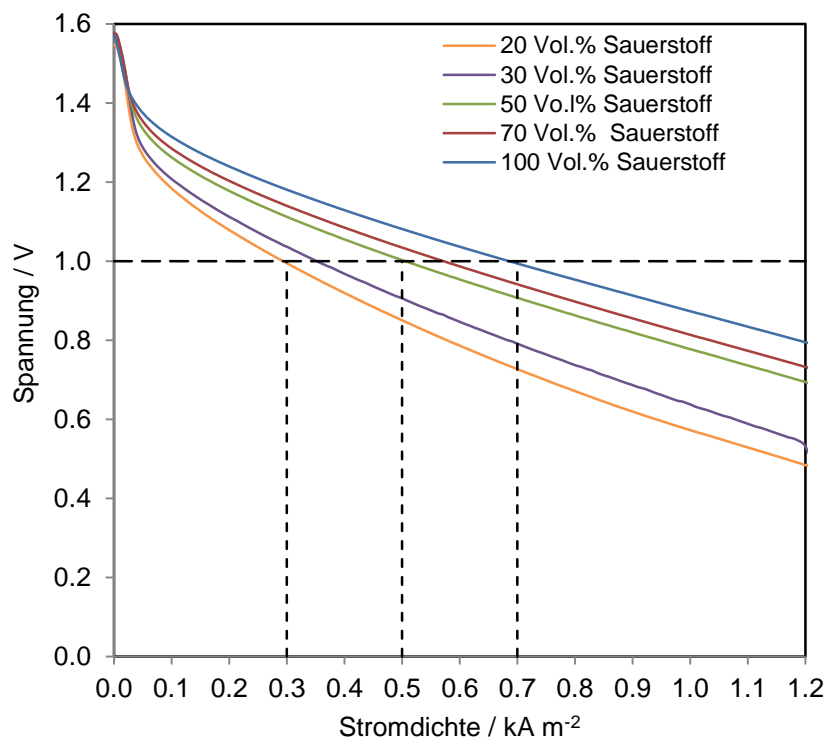


Abbildung 4 Variation der Sauerstoffkonzentration in einer Zink-Luft-Batterie. Werte berechnet aus den in Abbildung 3 dargestellten Einzelspannungen.

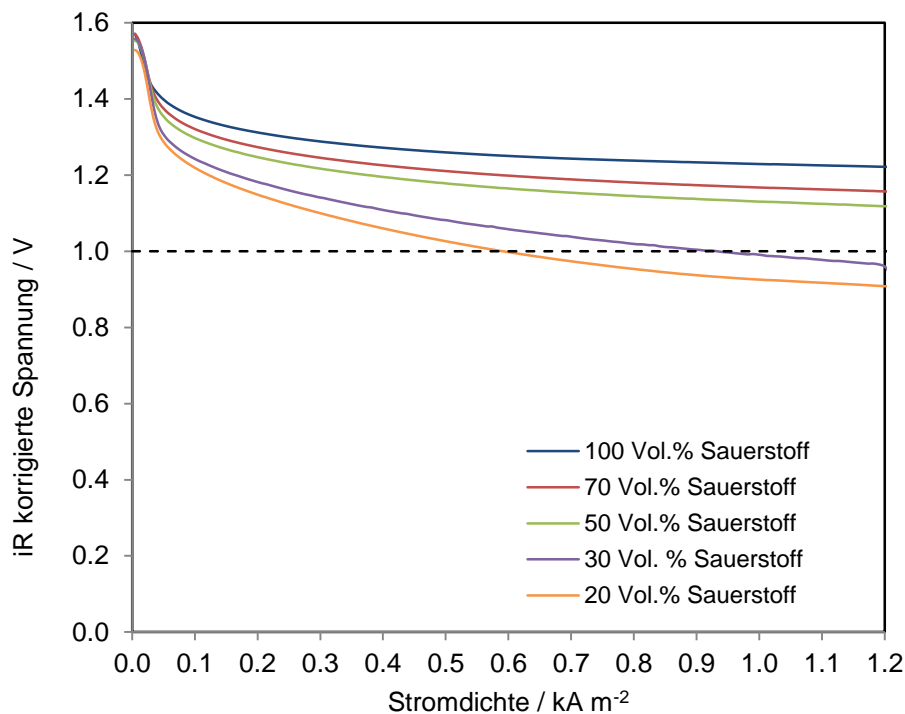
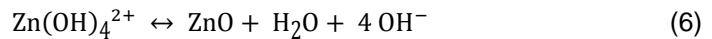
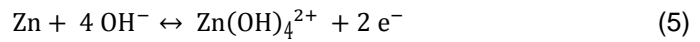


Abbildung 5 Einfluss der Spaltverkleinerung von 2 cm auf 0,4 cm auf die Gesamtzellspannung einer Zink-Luft-Batterie. Werte aus Abbildung 3 korrigiert um den Elektrolytwiderstand.

2.3 Der Einfluss der Zinkelektrode und des gelösten Zinkats auf die Batterieperformance

Bei den Messungen wurde beobachtet, dass die Zellspannung ab einer bestimmten Stromdichte drastisch abnimmt. Demnach wird die so genannte Grenzstromdichte erreicht, die durch Diffusionslimitierungen bedingt ist. Um festzustellen, ob diese Limitierung an der Zinkelektrode auftritt, wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem ein Teil der Zinkelektrode mit einem isolierenden Lack bestrichen wurde. Dadurch konnte die aktive Zinkfläche etwa halbiert werden, während die Fläche der Sauerstoffelektrode gleich blieb. In Abbildung 6 sind die wesentlichen Ergebnisse dieser Messungen, bei denen eine kommerzielle Sauerstoffverzehrkatode verwendet wurde, zusammengestellt. Die Verwendung von reinem Sauerstoff erhöht wie bereits diskutiert die Zellspannung. Halbiert man hingegen die Zinkfläche, so kann bei gleichem Potential nur noch die halbe Stromdichte erreicht werden. Dadurch kann gezeigt werden, dass die Zinkelektrode die Leistung limitiert. Es ist davon auszugehen, dass die Vergrößerung der Zinkoberfläche durch poröse Elektrodenstrukturen die Limitierung zu höheren Stromdichten verschieben wird. Ein experimenteller Nachweis dafür steht noch aus.

Die Bildung nicht leitfähiger Zinkoxidpassivschichten an der Elektrode während der Entladung kann die Leistungsfähigkeit der Zink-Luft-Batterie zusätzlich verringern. Die Bildung von Zinkoxid läuft in zwei aufeinanderfolgenden Schritten nach Gleichung (5) und Gleichung (6) ab. In der ersten Reaktion (Gleichung (5)) ist die Bildung von Zinkat an der Anode dargestellt, danach reagiert das Zinkat weiter zum Zinkoxid (Gleichung 6), welches sich an der Oberfläche der Elektrode absetzen kann.



In der Literatur werden diverse Zinkatspezies beschrieben, die sich bei der Oxidation von Zink bilden können. Die Stabilität dieser Zwischenprodukte ist jedoch stark pH abhängig und bei pH >14 (30 Gew.% KOH) ist Zn(OH)_4^{2+} das thermodynamisch stabilste Produkt [8].

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Zinkat Bildung (Gleichung (5)) muss mit steigender Stromdichte zunehmen. Somit sinkt der pH-Wert der Lauge, was einen Einfluss auf die stark pH-Wert-abhängige Reaktion der Zinkoxidbildung hat (Gleichung (6)). Es kommt somit zu einer Passivierung der Elektrode, die eine weitere Zinkauflösung verhindert [8]. Eine Verbesserung könnten Additive bewirken, die das thermodynamische Gleichgewicht von Reaktion (6) beeinflussen.

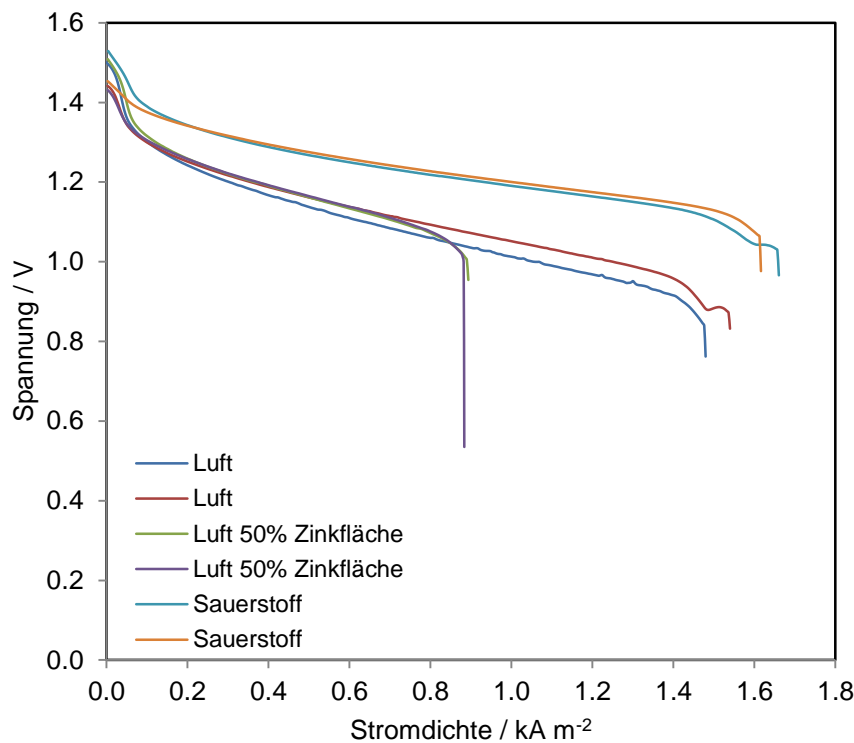


Abbildung 6 Polarisationskurven einer Zink-Luft Batterie bei Betrieb mit Sauerstoff und Luft und Einfluss der Zinkflächenverkleinerung. Versuchsbedingungen: kommerzielle Sauerstoffelektrode (25 cm²), Grillo Zinkplatte (25 cm² bzw. 11 cm²), 40 Gew.% KOH, Raumtemperatur, Elektrodenabstand 1 cm.

2.4 Temperatureinfluss auf die Überspannungen an der SVK

Eine Möglichkeit zur Beschleunigung der Kinetik der Sauerstoffreduktion ist die Erhöhung der Temperatur. In Abbildung 7 ist die Abhängigkeit der Überspannung an einer kommerziellen Sauerstoffelektrode von der Temperatur dargestellt. Betrachtet wird dabei die für die Chlor-Alkali-Elektrolyse relevante und für die Entwicklung industrieller Zink-Luft-Batterien angestrebte Stromdichte von 4 kA m⁻². Man erkennt, dass die Überspannung bei Erhöhung der Temperatur signifikant abnimmt. Mögliche Ursachen dafür sind die Erhöhung der Löslichkeit von Sauerstoff in der KOH-Lsg., der

Elektrolytleitfähigkeit und des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff. Zu beachten ist jedoch, dass die Korrosion von Zink ab einer Temperatur von ca. 45 °C stark zunimmt [9]. Eine Erhöhung der Temperatur auf mehr als 50 °C begünstigt somit die Selbstentladung der Zelle. Aus diesem Grund ist eine Betriebstemperatur von 80 °C, wie bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse, in Zink-Luft-Batterien nicht möglich.

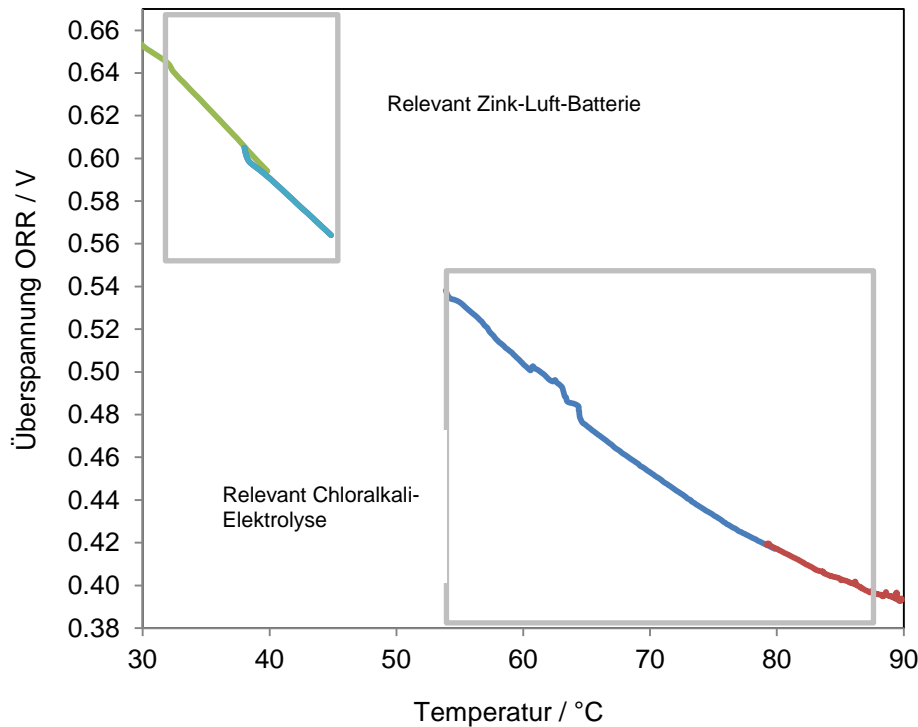


Abbildung 7 Überspannungen an einer kommerziellen Sauerstoffverzehrkatode bei verschiedenen Temperaturen (Stromdichte 4 kA m^{-2} , Betrieb mit reinem O_2).

3. Zusammenfassung

Die durchgeführten Arbeiten haben gezeigt, dass die Anwendung von IL für Zink-Luft-Batterien prinzipiell möglich ist, sich jedoch noch im Stadium der Grundlagenforschung befindet. Sowohl die Ruhespannung als auch die unter Belastung erreichten Zellspannungen sind bei Verwendung von IL deutlich niedriger als mit dem klassischen alkalischen Elektrolyten. Dies ist nach den bisherigen Erkenntnissen im Wesentlichen auf die hohe Viskosität und die niedrigen ionischen Leitfähigkeiten der IL zurückzuführen. Es konnte in ersten Versuchen nachgewiesen werden, dass die Verringerung der Viskosität durch Verdünnung mit Wasser zu einer Verbesserung der erreichbaren Stromdichten führte. Denkbar wäre auch eine Verwendung von organischen Lösungsmitteln (z.B. Ethylencarbonat), die bereits in der Batterietechnik eingesetzt werden.

Die Messungen der Performance einer Zink-Luft-Batterie mit dem klassischen alkalischen Elektrolyten (KOH) unter verschiedenen Betriebsbedingungen konnten die Limitierungen des Systems aufzeigen. Zum einen wurde beobachtet, dass die steigende Konzentration von Zinkionen während der Entladung der Batterie sowohl die Anoden- als auch Kathodenreaktion verschlechtert. Auch die in früheren

Arbeiten postulierte Annahme, dass die Auflösung von Zink über verschiedene Zinkspezies abläuft, konnte bestätigt werden. Schließlich konnte gezeigt werden, dass sowohl eine steigende Sauerstoffkonzentration als auch eine höhere Temperatur die Kinetik der Sauerstoffreduktion beschleunigen und somit die auftretenden Überspannungen an der Sauerstoffelektrode verringern, womit die vorliegenden Erfahrungen aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse bestätigt wurden.

Die durchgeführten Arbeiten mit alkalischen Elektrolyten werden durch Entwicklung eines Batteriemodells zur Berechnung der Strom-Spannungskennlinien und von Lade-Entlade-Zyklen fortgeführt. Die Entwicklung von IL als Elektrolyten für Zink-Luft-Batterien wird im Rahmen des vom BMBF geförderten Projekts „Akuzil“ (Koordination: Institut für Elektrochemie, TU Clausthal, Prof. Dr. F. Endres) unter Mitwirkung des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik betrachtet.

4. Literaturverzeichnis

1. DECHEMA-Weiterbildungskurs, *"Ionische Flüssigkeiten und ihre technischen Anwendungsmöglichkeiten"*. 2010, Erlangen.
2. F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, and H. Natter, *Elektrochemische Abscheidung nanokristalliner Metalle und Legierungen aus ionischen Flüssigkeiten*. *Angewandte Chemie*, 2003. **115**(29): p. 3550-3552.
3. T. Kuboki, T. Okuyama, T. Ohsaki, and N. Takami, *Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte*. *Journal of Power Sources*, 2005. **146**(1-2): p. 766-769.
4. I. Moussallem, S. Pinnow, N. Wagner, and T. Turek, *Development of high-performance silver-based gas-diffusion electrodes for chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2012. **52**: p. 125-131.
5. M. P. Stracke, M. V. Migliorini, E. Lissner, H. S. Schrekker, J. Dupont, and R. S. Gonçalves, *Imidazolium ionic liquids as electrolytes for manganese dioxide free Leclanché batteries*. *Applied Energy*, 2009. **86**(9): p. 1512-1516.
6. M. A. Taige, D. Hilbert, and T. J. S. Schubert, *Mixtures of Ionic Liquids as Possible Electrolytes for Lithium Ion Batteries*. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, 2012. **226**(2): p. 129-139.
7. K. Harting, U. Kunz, and T. Turek, *Zinc-air Batteries: Prospects and Challenges for Future Improvement*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2012. **226**(2): p. 151-166.
8. S. Thomas, I. S. Cole, M. Sridhar, and N. Birbilis, *Revisiting zinc passivation in alkaline solutions*. *Electrochimica Acta*, 2013. **97**: p. 192-201.
9. T. P. Dirkse and R. Timmer, *The Corrosion of Zinc in KOH Solutions*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1969. **116**(2): p. 162-165.