



# NEW HIGHLY ACTIVE OXYGEN REDUCTION ELECTRODE FOR PEM FUEL CELLS AND ZN/AIR BATTERY APPLICATION (NORA)

Jahresbericht 2006

Autor und Koautoren	Doreen Thiele, Andreas Züttel
beauftragte Institution	EMPA Dübendorf, Abt. Hydrogen & Energy
Adresse	Ueberlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf
Telefon, E-mail, Internetadresse	(+41) (44) 823 4038, andreas.zuettel@bluewin.ch, <a href="http://www.ifres.ch">http://www.ifres.ch</a>
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	DIS-Projekt Nr.: 101884, DIS-Vertrag Nr.: 152317
BFE-Projektleiter	Andreas Züttel
Dauer des Projekts (von – bis)	01.07.2006 – 30.06.2008
Datum	05.12.2006

## ZUSAMMENFASSUNG

Ziel des Projektjahres 2006 war es Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) auf Perovskiten zu wachsen. Mittels chemischer Gasphasenabscheidung wurden Multi Wall Carbon Nanotubes (MWCNTs) in einer Wirbelschichtanlage hergestellt, wobei das Perovskit  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ , welches mit einer Fe-Nitrat Lösung imprägniert wurde, als Substratpulver diente. Die Konzentration der Fe-Nitrat Lösung (15 und 30 mmol) und die Synthesetemperatur (600 – 800°C) wurden variiert. Die hergestellten Proben wurden mittels Röntgenbeugung (XRD) und Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. Im Temperaturbereich zwischen 600 und 675°C wuchsen die MWCNTs an den Eisen Clustern auf dem Perovskit auf. Bei Temperaturen über 675°C reagieren die Perovskite mit dem reduzierenden Gas und zerfallen. Für folgende elektrochemische Untersuchungen sind damit die Proben, die zwischen 600 und 675 °C hergestellt wurden, geeignet. Für die elektrochemischen Untersuchungen wurde eine Gaszelle gebaut und ein Impedanzspektrometer angeschafft.

## Projektziele

Im vorliegenden Projekt geht es darum, ein Elektrodenmaterial, basierend auf CNTs und Perovskiten, zu entwickeln, dass die auftretende Ueberspannung bei der Sauerstoffreduktion in Zn/Luft-Batterien und Brennstoffzellen drastisch senkt im Vergleich zu herkömmlichen Elektrodenmaterial (Platin auf aktivierten Kohlenstoff). Nach Norskov et al [1] sind Sauerstoff- und OH-Bindungsenergien des Katalysators entscheidend für die katalytische Aktivität. Perovskite haben eine hohe Sauerstoffbedeckung an der Oberfläche und eine bedeckungsabhängige Sauerstoffbindungsenergie. Nach K. Stevenson et al [2] zeigen auch CNTs katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion. Bei erfolgreichem Projekt kann eine um 30 % höhere Effizienz als mit dem herkömmlichen Elektrodenmaterial erwartet werden. Ziel des ersten Projektjahres ist es daher ein CNT/Perovskit Composite herzustellen und Stabilitätsbedingungen des Perovskites abzuklären.

## Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

### 1. Herstellung von CNTs auf Perovskiten

CNTs wurden in einer Wirbelschichtanlage [3] hergestellt. Als Substrat diente das Perovskit  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ , welches mit einer Fe-Nitrat-Lösung wie folgt imprägniert wurde: 100 ml einer 30 mmol (15 mmol)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  Lösung wurden zu 1 g Perovskit gegeben und für 20 min ins Ultraschallbad gestellt. Anschliessend wurde das Gemisch an Luft getrocknet und dann zu einem feinen Pulver gemahlen.

Die Wirbelschichtanlage besteht aus einem vertikalen Ofen mit Quarzglasrohr, welches in der Mitte eine Fritte hat, worauf das Substratpulver positioniert wird. Zuerst wird das Glasrohr für 5 min mit Argon ( $410 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) gespült. Dann wird der Ofen auf die gewünschte Temperatur geheizt. Temperaturserien zwischen 600 und  $800^\circ\text{C}$  wurden durchgeführt. Zur CNT-Synthese wird ein Acetylen/Argon-Gemisch ( $42 \text{ cm}^3/\text{min} : 368 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) für 20 min durch das Rohr geblasen. Danach lässt man das System abkühlen.

Zur Reinigung werden 0.3 g des Rohmaterials in 30 ml 30 % HCl bei  $50^\circ\text{C}$  für 16 h gerührt. Die CNT Suspension wird gefiltert und die CNTs werden mit destilliertem Wasser gespült, bis ein pH-Wert von 7 erreicht wird.

Um den Einfluss von Fe zu isolieren, wurde auch Versuche mit dem reinen Perovskit durchgeführt.

### 2. Charakterisierung des CNT/Perovskit Composites

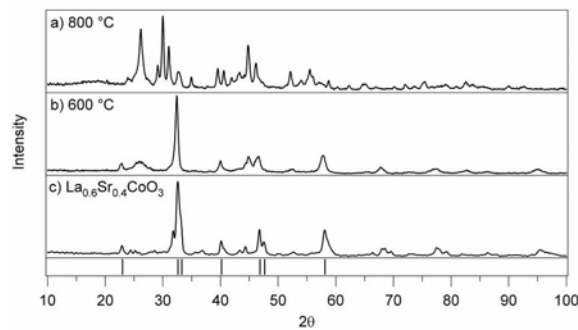
Die Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenbeugung (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Die wichtigsten Ergebnisse sind:

1. Es wurden MWCNTs in einer Wirbelschichtanlage mit Fe-imprägnierten Perovskiten als Substrat hergestellt.
2. Das Perovskit bleibt während der CNT-Synthese intakt, wenn die Synthese-Temperatur  $T \leq 675^\circ\text{C}$  beträgt.
3. Das Perovskit wird im Reinigungsschritt mit HCl zerstört.
4. Aus 2 und 3 folgt: Die ungereinigten Proben, die bei Temperaturen zwischen 600 und  $675^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, sind für weitere elektrochemische Untersuchungen interessant.
5. Ohne Fe-Imprägnierung geht die CNT-Ausbeute stark zurück.
6. Abhängig von der Temperatur variiert die Morphologie der CNTs.

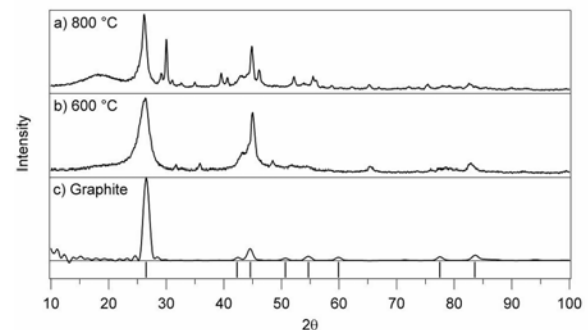
Fig. 1 zeigt die Röntgenspektren der ungereinigten Proben, die bei  $800^\circ\text{C}$  (Fig. 1a) und  $600^\circ\text{C}$  (Fig. 1b) hergestellt wurden sowie das Perovskit-Spektrum (Fig. 1c). Im Vergleich ist zu sehen, dass im Spektrum der bei  $800^\circ\text{C}$  hergestellten Probe die Perovskit-Peaks verschwinden und gleichzeitig eine Reihe anderen Peaks erscheinen. Diese Peaks stammen von den Zerfallsprodukten Co,  $\text{La}_2\text{O}_3$  u.a. des Perovskits. Weiterhin ist zu sehen, dass im Spektrum der bei  $800^\circ\text{C}$  hergestellten Probe der CNT-Peak bei  $26.2^\circ$  eine höhere Intensität besitzt als im Spektrum der bei  $600^\circ\text{C}$  hergestellten Probe. Die Aubeute an CNTs war in der  $600^\circ\text{C}$  Probe geringer als in der  $800^\circ\text{C}$  Probe. Bei Temperaturen über  $675^\circ\text{C}$  zerfällt das Perovskit u.a. in Co, welches dann neben Fe als Nukleationszentrum für die CNTs dient.

Fig. 2 zeigt die Röntgenspektren der gereinigten Proben, die bei  $800^\circ\text{C}$  (Fig. 1a) und  $600^\circ\text{C}$  (Fig. 1b) hergestellt wurden sowie das Graphit-Spektrum (Fig. 1c). Im Spektrum der bei  $600^\circ\text{C}$  hergestellten Probe sind die Perovskit-Peaks verschwunden. Dies bedeutet, dass die Pe-

rovskite nicht im CNT eingeschlossen sind, da sie im Reinigungsprozess entfernt werden können. Ausserdem ist zu sehen, dass die Halbwertsbreite des CNT-Peaks bei  $26.2^\circ$  im Spektrum der bei  $600^\circ\text{C}$  hergestellten Probe wesentlich breiter ist als der im Spektrum der bei  $800^\circ\text{C}$  hergestellten Probe. Das lässt darauf schliessen, dass die bei  $600^\circ\text{C}$  hergestellten CNTs einen kleineren Durchmesser besitzen. Dies wurde durch TEM bestätigt.

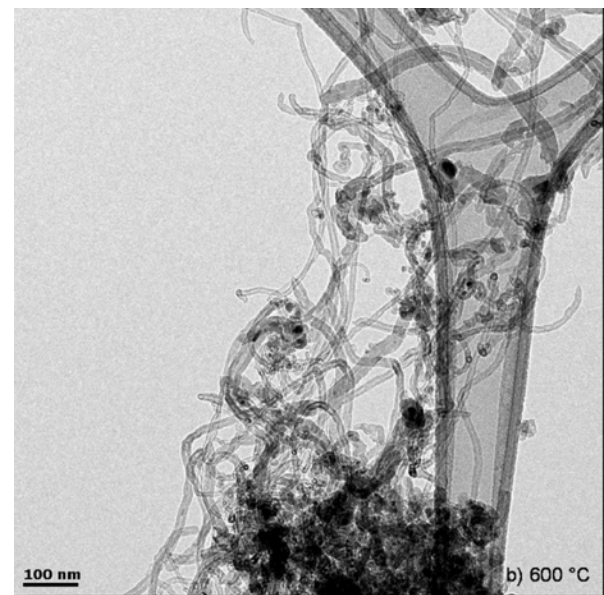
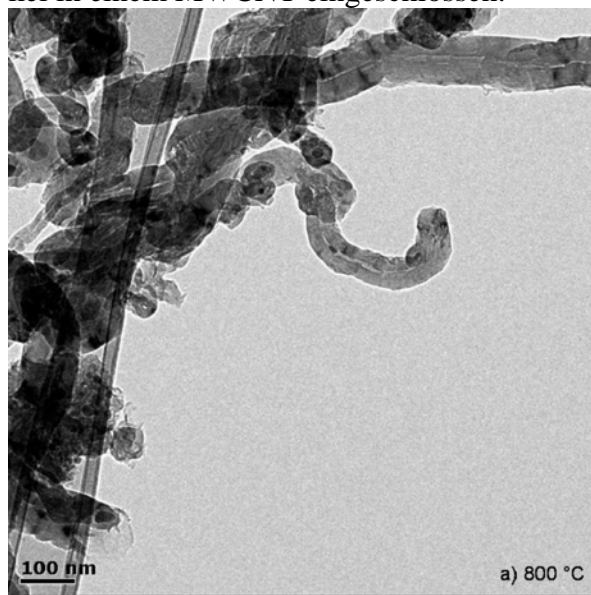


**Fig. 1:** Röntgendiffraktogramme der ungereinigten Proben, hergestellt bei a)  $800^\circ\text{C}$ , b)  $600^\circ\text{C}$  und c) Röntgendiffraktogramm von  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$



**Fig. 2:** Röntgendiffraktogramme der gereinigten Proben, hergestellt bei a)  $800^\circ\text{C}$ , b)  $600^\circ\text{C}$  und c) berechnetes Röntgendiffraktogramm von Graphit

Der Durchmesser der bei  $800^\circ\text{C}$  hergestellten CNTs variiert zwischen 16 und 116 nm (Fig. 3a). Kurze dicke und lange dünne CNTs sind in einer Probe präsent. Der Durchmesser der bei  $600^\circ\text{C}$  hergestellten CNTs variiert zwischen 5 und 30 nm (Fig. 3b), sie sind einige  $\mu\text{m}$  lang. In den bei höherer Temperatur hergestellten Proben befinden sich neben CNTs auch Fasern und Bambus-artige CNTs. Manchmal sind kleine, runde Partikel und grosse, längliche Partikel in einem MWCNT eingeschlossen.



**Fig. 3:** TEM-Bilder der MWCNTs, hergestellt bei a)  $800^\circ\text{C}$  und b)  $600^\circ\text{C}$

Publication: D. Thiele, E. Lopez-Camacho Colmenarejo, B. Grobety, A. Züttel; "Synthesis of Carbon Nanotubes on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  as Substrate", submitted to Sensors and Actuators B

### 3. Herstellung von Elektrodenfolien

Mit den interessanten Proben werden Elektrodenfolien nach S. Müller et al [4] hergestellt. Die Gasdiffusionslage basiert auf einem Acetylen Black / PTFE Gemisch. 70 wt% Acetylen Black und 30 wt % PTFE Dispersion und destilliertes Wasser werden für 1 h gerührt. Anschliessend wird das Gemisch gefiltert und bei  $90^\circ\text{C}$  getrocknet. Dann wird es auf  $350^\circ\text{C}$  geheizt. Das Pulver wird im Verhältnis 1:4 mit Petroleum gemischt, so dass es eine Paste gibt. Diese Paste wird zu einer Folie ausgerollt. Für die katalytisch aktive Schicht werden 80 wt% CNT/Perovskit Composite und 20 wt% PTFE Dispersion und destilliertes Wasser für 1 h ge-

rührt. Die nächsten Schritte sind analog zur Herstellung der Gasdiffusionslage. Am Ende werden beide Schichten aufeinander gelegt und gepresst bei 320 °C für 20 min. Diese Folie kann dann in den Arbeitselektrodenhalter mit Kontaktplatte eingesetzt werden.

In einem zweiten Versuch soll die selbst hergestellte Gasdiffusionslage durch Teflon-behandeltes Toray Carbon Paper ersetzt werden.

### **Nationale Zusammenarbeit**

- Dr. Massoud Dadras am CSEM (centre suisse d'électronique et microtechnique) in Neuchâtel, TEM Messungen
- Prof. Bernard Grobety und Zugang zur JCPDS-Datenbank an der Universität Fribourg, Department für Geowissenschaften
- Dr. Ulrich Vogt, EMPA, Abt. Hochleistungskeramik, Perovskit Entwicklung
- Dr. Patrik Schmutz, EMPA, Abt. Korrosion und Werkstoffintegrität, Methodenentwicklung
- Sommerschule: 4<sup>th</sup> Zuoz Summer School on Condensed Matter Research, Spectroscopy/Microscopy, August 14-21, 2005

### **Internationale Zusammenarbeit**

- Zusammenarbeit und eingereichte Publikation mit Elena Lopez-Camacho Colmenarejo, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Cantoblanco, E-28049 Madrid
- Sommerschule: NATO ASI: Carbon Nanotubes: From Basic Research to Nanotechnology, 21-31 May 2005, Sozopol, Bulgaria

### **Bewertung 2006 und Ausblick 2007**

Im Jahr 2006 wurde erfolgreich ein CNT/Perovskit Composite hergestellt. Die Stabilität des Perovskits und die Morphologie der CNTs wurden charakterisiert. Vorbereitende Schritte für die elektrochemischen Untersuchungen wurden vorgenommen. Im Jahr 2007 kann das Material elektrochemisch untersucht werden und daraus ein Model für die Elektrodenvorgänge entwickelt werden.

### **Referenzen**

- [1] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson; *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886 (2004)
- [2] S. Maldonado, K.J. Stevenson; *J. Phys. Chem. B* **108**, 11375 (2004)
- [3] Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A. Züttel; *Diamond Relat. Mater.* **12**, 780 (2003)
- [4] H. Arai, S. Müller, O. Haas; *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3584 (2000)