



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Energie BFE

NEW HIGHLY ACTIVE OXYGEN REDUCTION ELECTRODE FOR PEM FUEL CELL AND ZN/AIR BATTERY APPLICATIONS (NORA)

Schlussbericht

Ausgearbeitet durch

Doreen Thiele, EMPA

Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf, doreen.thiele@empa.ch, www.empa.ch

Andreas Züttel, EMPA

Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf, andreas.zuettel@empa.ch, www.empa.ch

Impressum

Datum: 16. April 2008

Im Auftrag des Bundesamt für Energie, Forschungsprogramm Brennstoffzellen inkl. Wasserstoff

Mühlestrasse 4, CH-3063 Ittigen

Postadresse: CH-3003 Bern

Tel. +41 31 322 56 11, Fax +41 31 323 25 00

www.bfe.admin.ch

BFE-Projektleiter: Bereichsleiter, andreas.gut@bfe.admin.ch

Projektnummer: 101884

Bezugsort der Publikation: www.energieforschung.ch

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	2
1. Ausgangslage.....	3
2. Ziel der Arbeit	8
4. Ergebnisse.....	9
5. Diskussion	15
6. Schlussfolgerungen.....	16
Symbolverzeichnis	17
Referenzen.....	17
Anhang	19

Zusammenfassung

Die alkalische Brennstoffzelle produziert Energie durch die Redoxreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff. Theoretisch sollte die Zellreaktion 1.23 V liefern. Aber aufgrund von Aktivierungsverlusten, Ohmschen Verlusten und Konzentrations-/Diffusionsverlusten ist die Zellspannung geringer als 1.23 V. Die Aktivierungspolarisation wird durch die Elektrodenkinetik verursacht und hängt vom Elektrodenmaterial ab. Prozesse, die die Adsorption/Desorption von Reaktanten und/oder Produkten betreffen, der Ladungstransfer über die elektrochemische Doppelschicht und die Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode spielen eine Rolle. Die Ohmsche Polarisation wird durch Widerstände aufgrund der Ionenmigration und des Elektronenflusses verursacht. Die Konzentrations-/Diffusionspolarisation tritt bei hohen Reaktionsraten, bei hohen Stromdichten auf. Der Transport der Reaktanten zur Elektrodenoberfläche ist durch die Diffusion in den Poren limitiert. Diese Verluste treten sowohl an der Anode als auch an der Kathode auf. In Brennstoffzellen sind die Verluste an der Kathode aufgrund der langsam Kinetik der Sauerstoffreduktion grösser.

Das Ziel dieses Projektes ist es, die Effizienz der Sauerstoffreduktion zu steigern durch:

1. Erniedrigung der Aktivierungspolarisation. Dies kann durch die richtige Wahl des Katalysators geschehen. Heutzutage wird in der Regel Pt auf Kohlenstoff als Elektrodenmaterial verwendet. Die Nachteile von Platin sind: Es katalysiert die Sauerstoffreduktion nicht über den kompletten 4-Elektronen-Mechanismus, es ist empfindlich gegenüber Verunreinigungen, es ist teuer und die Vorräte sind limitiert. In dieser Arbeit werden die Perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC) und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) bezüglich ihrer katalytischen Aktivität untersucht.
2. Erniedrigung der Konzentrationspolarisation. Dies kann durch eine verbesserte Elektrodenmorphologie erreicht werden. Es ist wichtig, eine hoch reaktive Dreiphasengrenze zu schaffen, um eine Schnittstelle zu bilden, an der Katalysator, Elektrolyt und Sauerstoff effektiv in Kontakt miteinander treten. Dies schliesst ein, dass der Katalysator gut auf dem Kohlenstoffträger verteilt ist und dass die Elektrode eine Porenstruktur und eine wasserabweisende Natur der Porenoberfläche hat. In dieser Arbeit werden Carbon Nanotubes als Trägermaterial verwendet.

Der erste Teil des Projektes betrifft die Schaffung eines Carbon Nanotube/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Komposit, welches eine verbesserte Elektrodenmorphologie bereitstellen soll. Für diesen Zweck wurden Carbon Nanotubes direkt auf den Perovskiten gewachsen. Die Idee dahinter ist, dass die Carbon Nanotubes als zusätzliche Gaskanäle zum hydrophoben Netzwerk, gebildet durch PTFE, fungieren und dass sie das Gas direkt zu den Perovskiten leiten. Die Synthese wurde im Wirbelschichtreaktor mit Acetylen als Kohlenstoffquelle durchgeführt. Die Perovskite, die als Substrat für das Carbon Nanotube Wachstum dienten, wurden mit einer Eisen-Nitrat-Lösung imprägniert. Die Eisen-Konzentration und die Synthesetemperatur wurden variiert. Das Composite-Material, Carbon Nanotubes auf $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$, wurde mittels Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Es wurde gefunden, dass die Perovskite bei Synthesetemperaturen höher als 675 °C zerstört werden. Die Perovskite werden auch im Reinigungsschritt mit HCl im Anschluss und die Carbon Nanotube-Synthese zerstört. Daher sind nur die ungereinigten Proben, die unter 675 °C hergestellt wurden, für die Weiterverarbeitung zu Elektroden geeignet.

Im zweiten Teil des Projektes wurde das Carbon Nanotube/La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃-Komposite zu Elektroden verarbeitet. Zum Vergleich wurden Elektroden durch Mischen von reinen Carbon Nanotubes und den Perovskiten im Ultraschallbad hergestellt. Die Elektroden wurden mittels Strom-Spannungskurven und elektrochemischer Impedanzspektroskopie charakterisiert. Es wurde gefunden, das Mischen der Komponenten im Ultraschallbad zu besseren Elektroden führt als das direkte Aufwachsen der Carbon Nanotubes auf die Perovskite. Wenn die Carbon Nanotubes auf den Perovskiten aufgewachsen werden, kann es passieren, dass die Perovskite komplett mit Carbon Nanotubes bedeckt sind. So erreichen Elektrolyt und Gas nur schwer die Perovskite, um die Dreiphasengrenze zu bilden. Weiterhin enthält das Carbon Nanotube/Perovskit-Komposite Verunreinigungen von der Carbon Nanotube Synthese, die nicht zu einer katalytisch aktiven Elektrode beitragen. Insgesamt ist die Menge an genutzten Perovskiten höher in den Elektroden, die durch Mischen der Komponenten im Ultraschallbad hergestellt werden.

Im letzten Teil des Projekts wurden Eektroden mit unterschiedlichen Zusammensetzungen durch Mischen der Komponenten im Ultraschallbad hergestellt. Der Einfluss verschiedener Stöchiometrien des Perovskits La_{1-x}Sr_xMnO₃ wurde untersucht. LSC und LSM Perovskite wurden verglichen. Letztendlich wurde der Einfluss kleiner Mengen Platin in den Elektroden analysiert. Es wurde gefunden, dass die Zugabe kleiner Mengen Platin nötig ist, um die Aktivierungspolarisation zu erniedrigen und um vergleichbar mit konventionellen „Pt auf Kohlenstoff“ Elektroden zu sein. Aber es wurde signifikant weniger Platin verwendet verglichen mit konventionellen „Pt auf Kohlenstoff“ Elektroden. Weiterhin wurde gefunden, dass die Zugabe kleiner Mengen von La_{0.65}Sr_{0.35}MnO₃ die Polarisation im hohen Strombereich erniedrigt, während La_{0.6}Sr_{0.5}CoO₃ einen positiven Einfluss auf die Aktivierungspolarisation hat. Die beste untersuchte Elektrode hatte folgende Zusammensetzung: 20 wt% Carbon Nanotubes + 40 wt% La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ + 10 wt% La_{0.65}Sr_{0.35}MnO₃ + 10 wt% Pt on carbon + 20 wt% PTFE. 10 wt% Pt auf Kohlenstoff entspricht einem Platingehalt von 0.177 mg Pt/cm².

Abstract

The alkaline fuel cell produces power through the redox reaction between hydrogen and oxygen. Theoretically, the cell reaction should deliver 1.23 V. But due to activation losses, ohmic losses and concentration/diffusion losses the cell voltage is lower than 1.23 V. The activation polarization is caused by the electrode kinetics and depends on the electrode material. Processes involving adsorption/desorption of reactant and/or product species, charge transfer across the double layer and the nature of the electrode surface play a role. The ohmic polarization is caused by the resistances due to the migration of ions and due to the flow of electrons. The concentration/diffusion polarization occurs at high reaction rates at high current densities. The transport of reactants to the electrode surface is limited by diffusion in the pores. These losses occur at the anode side as well as on the cathode side. In fuel cell the cathode losses are much higher than the anode losses because of the slow kinetics of the oxygen reduction.

The goal of this project is to increase the efficiency of the oxygen reduction reaction by

1. Lowering the activation polarization. This can be achieved by the right choice of catalyst. The electrode material commonly used today is Pt on carbon. The drawbacks of platinum are: it does not catalyse the O₂ reduction via the complete 4 electron pathway, it is sensitive to contaminants, it is expensive and the reserves are limited. In this work the perovskites La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ (LSC) and La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM) are investigated regarding their catalytic activity.
2. Lowering the concentration polarization. This can be achieved by superior electrode morphology. It is important to create a highly reactive three phase boundary to form an interface where catalyst, electrolyte and oxygen contact efficiently with each other. This implies that the electrocatalyst is well dispersed on the carbon support and that the electrode has a pore structure and hydrophobic nature of pore surface. In this work carbon nanotubes are used as support material.

The first part of the project concerns the creation of a carbon nanotube/La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ composite, which provides superior electrode morphology. For this purpose, carbon nanotubes were directly grown on the perovskites. The idea behind is that the carbon nanotubes act as additional gas channels to the hydrophobic network formed by the PTFE and guides the gas directly to the perovskites. The synthesis was carried out in the fluidized bed reactor with acetylene as carbon source. The perovskites, which acted as substrate powder for the carbon nanotube growth, were impregnated with a Fe-nitrate solution. The Fe concentration and the synthesis temperature were varied. The composite material, carbon nanotubes on La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃, was characterized by x-ray diffraction and transmission

electron microscopy. It was found that the perovskites are destroyed at synthesis temperatures above 675 °C. The perovskites are also destroyed in the purification process with HCl subsequent to the carbon nanotubes synthesis. Therefore, only the unpurified samples, synthesized below 675 °C, are suitable for the further processing to electrodes.

In the second part of the project the carbon nanotube/La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ composite was processed to electrodes. For comparison, electrodes were manufactured by ultrasonic mixing of pure carbon nanotubes and the perovskites. The electrodes were characterized by steady state current potential curves and electrochemical impedance spectroscopy. It was found that ultrasonic mixing of the components leads to better electrodes than growing the carbon nanotubes directly on the perovskites. When the carbon nanotubes are grown on the perovskites, it happens that the perovskites are totally covered by carbon nanotubes. That way, electrolyte and gas can hardly reach the perovskites to form the three phase boundary. Furthermore, the carbon nanotube/perovskite composite contains impurities from the carbon nanotube synthesis which do not contribute to a catalytic active electrode. In total the amount of utilized perovskites is higher in the electrodes produced by ultrasonic mixing of the components.

In the last part of the project electrodes with different compositions were produced by ultrasonic mixing of the components. The influence of different stoichiometries of the perovskite La_{1-x}Sr_xMnO₃ was investigated. LSC and LSM perovskites were compared. And finally, the influence of small amounts of platinum in the electrodes was analyzed. It was found that the addition of small amounts of platinum is necessary to lower the activation polarization and to be competitive with conventional "Pt on carbon" electrodes. However, significant less platinum was used compared to conventional "Pt on carbon" electrodes. Furthermore, it was found that the addition of small amounts of La_{0.65}Sr_{0.35}MnO₃ lowers the polarization in the high current region, while La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ has a positive impact on the activation polarization. The best electrode investigated had the following composition: 20 wt% carbon nanotubes + 40 wt% La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ + 10 wt% La_{0.65}Sr_{0.35}MnO₃ + 10 wt% Pt on carbon + 20 wt% PTFE. 10 wt% Pt on carbon implies a platinum content of 0.177 mg Pt/cm².

1. Ausgangslage

1.1 Warum Brennstoffzellenforschung?

Brennstoffzellen sind eine vielversprechende Technologie, da sie das leichte Betanken und den kontinuierlichen Betrieb von Verbrennungskraftmaschinen sowie die hohe Effizienz und den leisen Betrieb von Batterien vereinen. Sie benötigen jedoch keine Ladungszeiten wie Batterien und verursachen keine Umweltverschmutzung wie Verbrennungskraftmaschinen [1]. Dennoch gibt es einige Hindernisse, die den Eintritt der Brennstoffzellen in viele Marktsegmente verhindern. Neben technischen Problemen wie zum Beispiel, dass einige Brennstoffzellen nur mit reinem Wasserstoff betrieben werden können, da sonst eine Vergiftung des Katalysators droht, ist ein grosses Problem, dass die Brennstoffzellenleistung durch interne Verluste leidet. Aufgrund von Aktivierungsverlusten, Ohmschen Verlusten und Konzentrations-/Diffusionsverlusten beträgt gelieferte Zellspannung weniger als die theoretische Zellspannung von 1.23 V. Fig. 1 veranschaulicht die Verhältnisse. Die Aktivierungspolarisation wird durch die Elektrodenkinetik verursacht und hängt vom Elektrodenmaterial ab. Prozesse, die die Adsorption/Desorption von Reaktanten und/oder Produkten betreffen, der Ladungstransfer über die elektrochemische Doppelschicht und die Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode spielen eine Rolle. Die Ohmsche Polarisation wird durch Widerstände aufgrund der Ionenmigration und des Elektronenflusses verursacht. Die Konzentrations-/Diffusionspolarisation tritt bei hohen Reaktionsraten, bei hohen Stromdichten auf. Der Transport der Reaktanten zur Elektrodenoberfläche ist durch die Diffusion in den Poren limitiert. Diese Verluste treten sowohl an der Anode als auch an der Kathode auf. In Brennstoffzellen sind die Verluste an der Kathode aufgrund der langsamen Kinetik der Sauerstoffreduktion grösser [2].

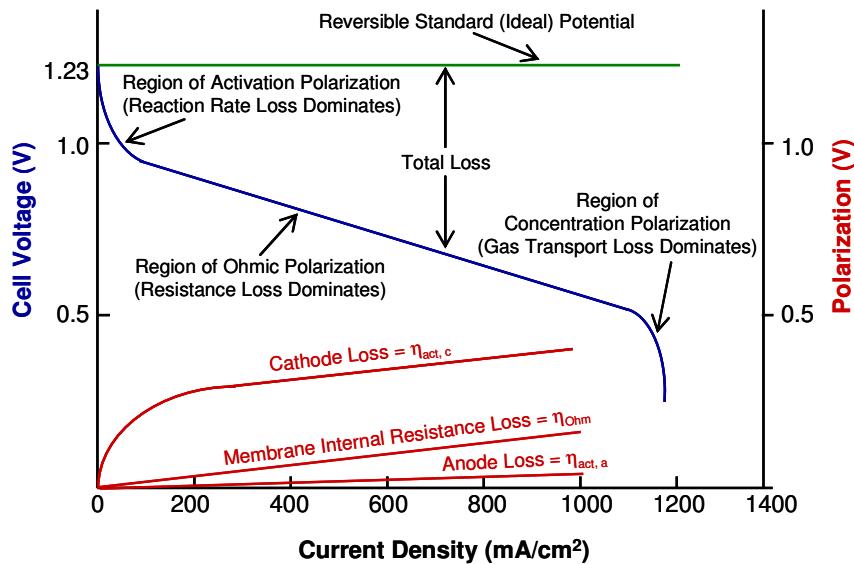
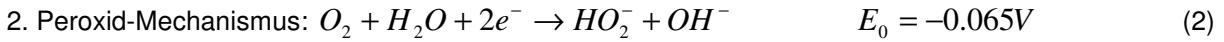
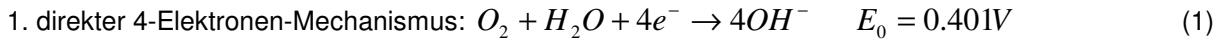


Fig. 1: Verluste einer Brennstoffzelle [2]

1.2 Theorien zur Aktivierungspolarisation

Heutzutage wird in der Regel Platin auf Kohlenstoff als Elektrodenmaterial verwendet. Daher beziehen sich die meisten Studien zur Sauerstoffreduktion auf Platin. Der komplette Mechanismus der Sauerstoffreduktion ist noch immer nicht vollständig aufgeklärt. Generell kann die Sauerstoffreduktion auf zwei Wegen in basischer Lösung (ebenso in saurer Lösung) erfolgen [3].



gefolgt entweder durch Peroxid-Reduktion



oder Peroxid-Zerfall



Die verschiedenen Mechanismen werden als Konsequenz von unterschiedlichen Adsorptionszuständen interpretiert (Fig. 2). Wenn der Sauerstoff nur einseitig adsorbiert ist (Pauling-Model), bleibt die O-O Bindung fast unverändert und führt zur H₂O₂-Bildung. Adsorption an zwei Seiten (Griffith Model, Bridge Model) dehnt die O-O Bindung und bereitet die Dissoziation des O₂-Moleküls vor, was zum 4-Elektronen-Mechanismus führt. Der 4-Elektronen-Mechanismus wird bevorzugt, da er keine Peroxid-Bildung beinhaltet, die eventuell die Korrosion des Kohlenstoffträgers oder anderer Materialien zur Folge hätte und die Ladungseffizienz (Faradaysche Effizienz) ist höher [3].

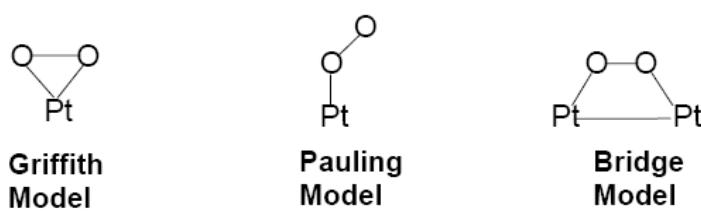


Fig. 2: Verschiedene Adsorptionszustände [4]

Mehrere mögliche elementare Schritte können während der Sauerstoffreduktion an der Platinoberfläche angenommen werden. Welcher Schritt der limitierende ist, wird immer noch kontrovers diskutiert. Damjanovic [5] führte Experimente mit einer rotierenden Scheibenelektrode mit einem konzentrischen Ring durch, um Informationen über Zwischenprodukte und limitierende Schritte zu gewinnen. Er erklärt, dass der erste Schritt, die Adsorption von O₂ an Platin (O₂ → (O₂)_{ads}), im Gleichgewicht und der

zweite Schritt, der erste Elektronentransferschritt ($(O_2)_{ads} + e^- \rightarrow (O_2^-)_{ads}$ oder $(O_2)_{ads} + H_2O + e^- \rightarrow (O_2H)_{ads} + OH^-$), der limitierende Schritt sei.

Norskov [6] berechnete die Freie Energie der Zwischenprodukte der Sauerstoffreduktion an Pt(111) basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und konstruierte ein Diagramm der Freien Energie für verschiedene Elektrodenpotentiale. Es wurde demonstriert, dass die Brennstoffzelle nicht 1.23 V liefern kann, da dann alle Elektronen-/Protonentransferschritte bergauf sind (Fig. 3). Die Berechnungen zeigen, dass der adsorbierte Sauerstoff dazu tendiert, so stabil auf der Pt(111) Oberfläche bei $U = 1.23$ V zu sein, dass der Protonen- und Elektronentransfer unmöglich wird und damit limitierender Schritt ist. Durch Herabsetzen des Potentials, sinkt die Stabilität des adsorbierten Sauerstoffs und die Reaktion kann erfolgen. Abhängig vom Potential und der Sauerstoffbedeckung kann ein Zwischenbereich folgen, in dem die O_2 -Dissoziation limitierender Schritt ist. Im Fall einer hohen Sauerstoffbedeckung auf Platin ist der Peroxid-Mechanismus vorherrschend und der Protonen-/Elektronentransfer zu O_2 ist limitierender Schritt. Gold bindet Sauerstoff nur sehr schwach; Sauerstoff ist auf der Oberfläche weniger stabil als in der Gasphase und die Barriere für die Sauerstoff-Dissoziation ist hoch. Der Peroxid-Mechanismus ist dominierend.

Abhängig vom Metall und vom Potential können der 4-Elektronen- und der Peroxid-Mechanismus ablaufen. Neben den Sauerstoff-Bindungsenergien spielen auch die OH-Bindungsenergien eine Schlüsselrolle.

Nach Norskov [6] wäre es von Vorteil, ein Material mit hoher Sauerstoffbedeckung auf der Oberfläche und einer etwas kleineren Bindungsenergie für die adsorbierte Spezi als Pt zu haben.

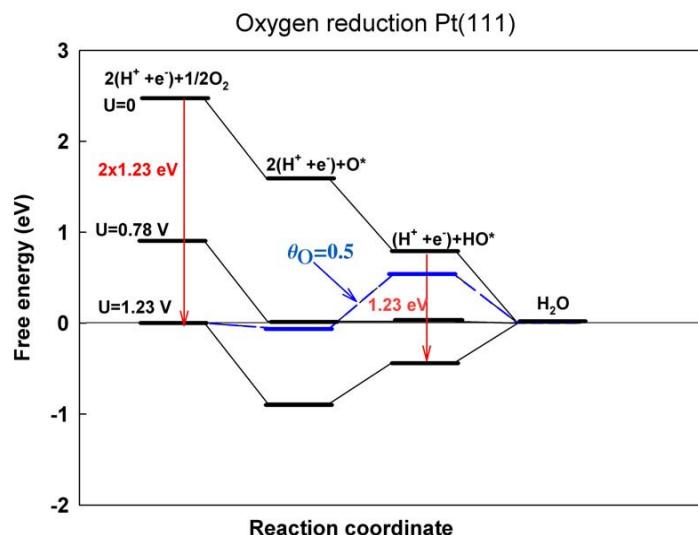


Fig. 3: Diagramm der Freien Energie für die Sauerstoffreduktionsreaktion an Pt(111) [6]

Platin wurde in verschiedensten Formen, zum Beispiel als polykristalline und Einkristalloberfläche, als Nanopartikel und als Legierung bezüglich der katalytischen Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion untersucht und unterschiedliche Erklärungen für das jeweilige Verhalten wurden gefunden. So wurde zum Beispiel die höhere katalytische Aktivität von Platinlegierungen im Vergleich zu reinem Platin u. a. durch geringere Sauerstoffbindungsenergien als Platin [6], durch eine veränderte elektrochemische Struktur [7] und durch veränderte Pt-Pt Abstände in der Legierung erklärt [8].

1.3 Alternativen zu Platin

Es wurde abgeschätzt, wenn die PEM Brennstoffzelle die Verbrennungskraftmaschine ersetzen würde, wäre nicht genug Platin vorhanden, um die Nachfrage für die Katalysatorproduktion zu decken [1]. Neben der Kostenfrage sind weitere Nachteile von Platin, dass es die Sauerstoffreduktion nicht komplett durch die 4-Elektronenreaktion katalysiert und dass es sensitiv gegenüber Verunreinigungen ist. Daher wurde und wird nach Alternativen gesucht [9]. Es folgt eine kleine Auflistung:

- andere Edelmetalle: Ru, Pd, Au, Ag

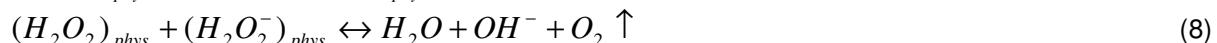
- Metalloxide: PdO_x , RuO_2 , MnO_2 , CrO_2 , Fe_2O_3
- Spinelle: Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , CoFe_2O_4 , MnCo_2O_4
- Perovskite
- Pyrochlore
- Metall-Tetraphenylporphyrine (M-TPP) und Metall-Phthalocyanine
- Ternary Chalcogenide

Da in dieser Arbeit Perovskite als Katalysator eingesetzt werden, wird im Folgenden auf einige Veröffentlichungen zum Thema Perovskite in der Katalyse hingewiesen und es werden einige Theorien kurz vorgestellt.

Perovskite werden seit 1952, als Paravano [10] die katalytische CO-Oxidation über NaNbO_3 , KNbO_3 und LaFeO_3 entdeckte, in der Katalyse eingesetzt. Darauffolgend wurden Perovskite als Katalysator für die O_2 Reduktion [11], als aktiver Gasphasenkatalysator für die Hydrierung von Kohlenwasserstoffen [12], [13] und als Katalysator für die NO_x -Beseitigung [14] vorgeschlagen.

Meadowcroft [11] schlug 1970 vor, LaCoO_3 als Kathodenmaterial in Zink-Luft-Batterien einzusetzen. Es wurde behauptet, dass eine Dotierung mit Sr die elektronische Leitfähigkeit des Perovskits steigert und dass eine katalytische Aktivität vergleichbar mit Platin erreicht wird.

Bockris [15] studierte die Elektrodenkinetik der elektrolytischen Sauerstoff-Evolution an ABO_3 ($\text{A}=\text{Lanthanide}$, $\text{B}=3\text{d}$ Übergangsmetalle). Obwohl leicht verschiedene Tafelgeradenanstiege für Nickelate, Cobaltite, Ferrite und Manganite gefunden wurden, wurde geschlussfolgert, dass allen der gleiche Mechanismus für die O_2 -Evolution zu Grunde liegt: elektrochemische Adsorption von OH^- (5), gefolgt vom limitierendem Schritt, der elektrochemischen Desorption von OH^- (6), gefolgt von der Bildung von H_2O_2 als Zwischenprodukt (7), welches dann katalytisch zu O_2 zersetzt wird (8).



Shimizu [16], [17] untersuchte Kohlenstoff-basierte Elektroden, beladen mit $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$, für wiederaufladbare Metall-Luft-Batterien. Die elektrochemische O_2 -Reduktion an Kohlenstoff in basischer Lösung erzeugt Peroxid über die 2-Elektronen-Reduktion. Es wurde gezeigt, dass $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ effektiv die Zersetzung von HO_2^- zu OH^- und O_2 katalysiert. Weiterhin wurde demonstriert, dass die katalytische Aktivität von der spezifischen Oberfläche des Perovskits abhängt.

Manoharan [18] studierte Kohlenstoff-basierte Elektroden mit verschiedenen Perovskiten und fand folgende Reihenfolge für katalytische Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion: $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 > \text{LaNiO}_3$. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Verbindungen zeigten die höchste katalytische Aktivität für $x=0.5$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Verbindungen für $x=0.3$. Die katalytische Aktivität dieser Verbindungen wird auf ihre Nicht-Stöchiometrie zurückgeführt. Das folgende Schema (Fig. 4) wurde für die O_2 -Reduktion vorgeschlagen:

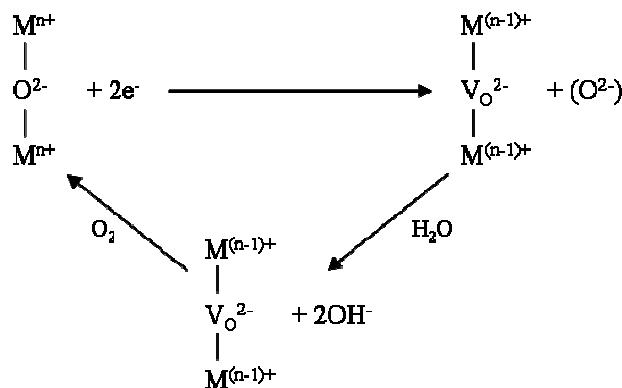
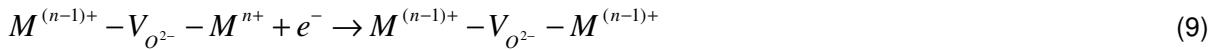
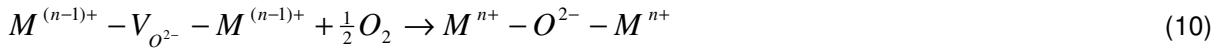


Fig. 4: Schema der O_2 -Reduktion nach Manoharan [18]

wobei V_O^{2-} eine Sauerstoffionenvakanz repräsentiert. Wenn das Metallion in zwei seiner Oxidationszuständen, mit der Sauerstoffvakanz dargestellt als $M^{(n-1)+}-V_O^{2-}-M^{n+}$, vorliegt, findet die Reduktion durch folgenden Schritt statt:



Es kann sein, dass $M^{(n-1)+}-V_O^{2-}-M^{(n-1)+}$ im Gitter wegen Sauerstoffmangels vorliegt. Die Lebenszeiten dieser Vakanzen hängen dann von der Sauerstoff-Verfügbarkeit im Gitter ab. Als hoch energetische Defektstellen werden sie mit Sauerstoff reagieren, um die Oberfläche in der folgenden Art und Weise zu rekonstruieren:



In der Abwesenheit von Sauerstoff werden sich neue Vakanzen bilden und die Kathode wird reduziert.

Kudo [19] untersuchte verschiedene Perovskit-artige Verbindungen $Ln_{1-x}M_xM'O_3$ (Ln =Lanthanid, M =Erdalkalielelement, M' =Übergangsmetall) und machte Schlussfolgerungen in Abhängigkeit von ihrem Sauerstoffionen-Diffusionsvermögen. $Nd_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ und $Nd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ wurden verglichen. Beide Perovskite hatten etwa die gleiche Porenverteilung und spezifische Oberfläche, aber das Sauerstoffionen-Diffusionsvermögen von $Nd_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ war 100-mal höher als das von $Nd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$. Entsprechend seiner Arbeit stellt die I-U-Charakteristik die kumulativen Effekte von internen Widerständen der Elektroden und ihrem Sauerstoffionen-Diffusionsvermögen dar. A-seitige Substitutionen führen zu einem Anstieg der Leitfähigkeit der Oxide und modifizieren ihre Kristallstruktur. B-seitige Substitutionen zeigen eine schlechtere Charakteristik als nicht-substituierte Perovskite wegen der schlechteren elektrischen Leitfähigkeit. Aber Ni-substituierte Perovskite hatten eine höhere Lebenszeit. Dies wurde dem erhöhten Sauerstoffionen-Diffusionsvermögen im Kristallgitter durch Ni^{3+} zugeschrieben.

Matsumoto [20] diskutierte die katalytische Aktivität von Perovskiten in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Leitungsbands. Es wurde gefunden, dass die katalytische Aktivität von Oxiden, die ein σ^* Leitungsband haben, gross ist, während die von denjenigen, die ein π^* Leitungsband haben, vernachlässigbar ist.

Des Weiteren kommen Perovskite in Festoxidbrennstoffzellen zum Einsatz [21].

1.4 Trägermaterialien

Die Sauerstoffreduktionsreaktion findet an der Dreiphasengrenze statt (Fig. 5). Die Gasdiffusionselektrode sollte daher nicht nur aus einem Katalysator bestehen, der eine niedrige Überspannung für die Sauerstoffreduktion hat, sondern auch aus einem Trägermaterial, auf welchem eine gute Verteilung des Katalysators möglich ist. Das Trägermaterial sollte eine Porenstruktur und hydrophobe Beschaffenheit der Porenoberfläche haben.

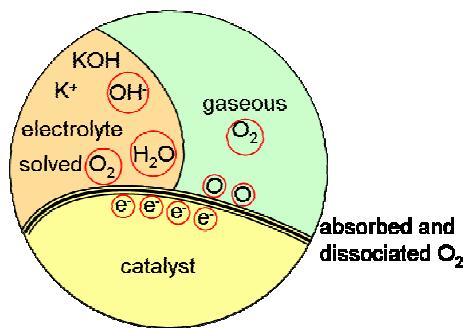


Fig. 5: Schema der Dreiphasengrenze; O_2 -Reduktion: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

In der Vergangenheit wurden viele Kohlenstoffmaterialien als mögliche Trägermaterialien untersucht: von konventionellen Kohlenstoffpulvern wie Vulkan XC72, Ketten Black, Acetylen Black und aktive Kohlenstoffe [22], [23] über weniger geläufige Kohlenstoffe wie Glaskohlenstoff und harte Kohlenstoffkügelchen [24], [25] bis hin zu den Nano-Kohlenstoffen (Nanofibers [26], [27], Nanocoils [28], Nano-capsulus [29], Nanohorns [30] und Nanotubes [31]-[33])

Bessel [26] untersuchte „plättchen-“, „bänder-“ und „fischgräten-“ artige Graphit-Nanofibers. „Plättchen-“ und „bänder-“ artige Graphit-Nanofibers mit Platin als Katalysator zeigten eine erheblich erhöh-

te katalytische Aktivität und eine geringere CO-Vergiftung verglichen mit Pt auf Vulkan. Dieses Resultat wird auf eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu turbostratischen Graphit, weniger Verunreinigungen im Kohlenstoffträger und der verbessertes kristallographischen Ausrichtung von Pt-Partikeln infolge der Wechselwirkung mit dem stark geordneten Graphit-Nanofiber-Substrat zurückgeführt.

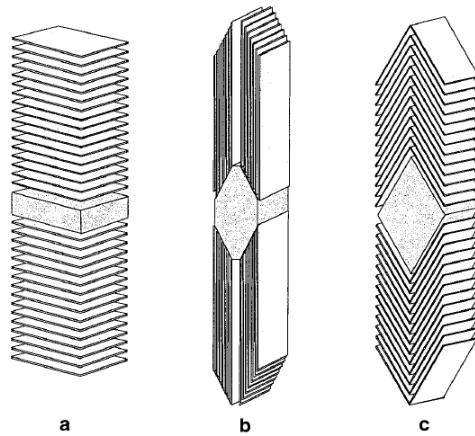


Fig. 6: a) „plättchen-“, b) „bänder-“ und c) „fischgräten-“ artige Graphit-Nanofibers [26]

Park [28] stellte Nanocoils mit verschiedenen Kristallisationsgraden und spezifischen Oberflächen her. Es wurde gefunden, dass Nanocoils mit einem hohen Kristallisationsgrad und einer hohen spezifischen Oberfläche am besten als Trägermaterial geeignet sind. Yuan [27] demonstrierte, dass dünne, verdrehte Nanofibers eine bessere Performance als Trägermaterial liefern als gerade, dicke Nanofibres und Nanotubes. Die Oberfläche von verdrehten Nanofibers ist rau und hat viele Hügel und Täler, welche für die Platzierung von Pt-Partikeln geeignet sind und die helfen, die Wechselwirkung zwischen Pt-Partikeln und dem Trägermaterial zu erhöhen. Dünne, verdrehte Nanofibers haben kleinere Täler auf ihrer Oberfläche, so dass sich die Pt-Partikel homogener auf der Oberfläche verteilen, was zu einer besseren Performance führt. Membranen aus dünnen, verdrehten Nanofibers zeigten zudem einen geringeren elektrischen Widerstand als Membranen aus dicken Nanofibers. Lin [29] untersuchte Kohlenstoff Nanocapsulus als Trägermaterial. Sie lieferten eine vergleichbare Leistung wie Black Pearls, die eine viel grössere Oberfläche haben. Es wurde geschlussfolgert, dass Kohlenstoff-Nanocapsulus intrinsische elektrochemische Eigenschaften haben. In zahlreichen Studien [31]-[33] wurde gezeigt, dass Carbon Nanotubes mit ihrer hohen spezifischen Oberfläche, chemischen Stabilität und der nano-grossen Porenstruktur zu einer guten Dispersion von Platin auf diesem Träger führen und dass sie dazu beitragen, die Menge an Platin zu reduzieren.

Britto [34] zeigte in Berechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie und durch Molekulardynamiksimulationen, dass Pentagon- und Heptagondefekte in Carbon Nanotubes eine wichtige Rolle für die katalytische Aktivität spielen. Diese stellen wegen der höheren Zustandsdichte elektrophile Reaktionsstellen dar, was dazu führt, dass die Sauerstoffreduktion mit einem grösseren Ladungstransfer stattfindet.

Maldonado [35] fand, dass Carbon Nanotube-Dotierung mit Stickstoff entscheidend für die katalytische Aktivität ist. Das Einfügen von N-Atomen in die Graphenstruktur führt zur Bildung von Pentagon-Defekten und ist verantwortlich für die bambus-artige Struktur der Carbon Nanotubes. Stickstoff-Einbau führt zu einer leichteren Sauerstoffadsorption und zu einer grösseren Aktivität für die H_2O_2 -Zersetzung.

2. Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Sauerstoffreduktion effizienter zu machen. Wie schon beschrieben, kann dies einerseits durch die richtige Wahl des Katalysators und andererseits durch die richtige Wahl des Trägermaterials erfolgen. In dieser Arbeit werden Perovskite, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, als Katalysatoren und Carbon Nanotubes als Trägermaterial verwendet. Das direkte Aufwachsen der Carbon Nanotubes auf die Perovskite soll zu einer verbesserten Elektrodenmorphologie führen. Die Carbon Nanotubes sollen als zusätzlich Gaskanäle dienen, und das Gas direkt zu den Perovskiten leiten. Weiterhin soll getestet werden, ob auf Platin gänzlich verzichtet werden kann oder nicht.

4. Ergebnisse

4.1 Aufwachsen der Carbon Nanotubes auf die Perovskite

Alle verwendeten Perovskite wurden geliefert von: *EMPA, Abt. Hochleistungskeramik, Überlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf.*

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ wurde mit Fe-Nitrat-Lösung imprägniert und dann als Substratpulver in der Carbon Nanotube (CNT) Synthese im Wirbelschichtreaktor [36] verwendet. Die Imprägnation wurde wie folgt durchgeführt: 100 ml einer 15 mmol (30 mmol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ Lösung wurde zu 1 g Perovskite 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 wurde. Zuerst wurde das Glasrohr für 5 min mit Argon ($410 \text{ cm}^3/\text{min}$) gespült. Dann wurde der Ofen auf die gewünschte Temperatur geheizt. Zur CNT-Synthese wurde ein Acetylen/Argon-Gemisch ($42 \text{ cm}^3/\text{min} : 368 \text{ cm}^3/\text{min}$) für 20 min durch das Rohr geblasen. Die Synthesetemperatur wurde zwischen 600 und 800 °C variiert und es wurden 15 mmol und 30 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen für die Imprägnierung von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ verwendet. Um den Einfluss von Fe zu isolieren, wurde auch ein Versuch mit dem reinen Perovskit durchgeführt.

Anschliessend an die CNT Synthese wurde ein Teil des erhaltenen Rohmaterials wie folgt gereinigt: 0.3 g des Rohmaterials wurden in 30 ml 30% HCl bei 50 °C für 16 h gerührt. Die CNT-Suspension wurde gefiltert und die CNTs wurden mit destilliertem Wasser gespült, bis ein pH-Wert von 7 erreicht wurde (siehe Fliessbild im Anhang, Fig. 18).

Die Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenbeugung (XRD, *Kristalloflex D500, Siemens*) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, *Philips CM 200*). Weiterhin wurden noch spezifische Oberflächen von Carbon Nanotubes und Acetylen Black mittels BET-Messungen (*Belsorp-Max, Bel Japan*) bestimmt.

Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- Es werden Multi-Wall Carbon Nanotubes (MWCNTs) im Wirbelschichtreaktor mit Fe-imprägnierten Perovskiten als Substrat hergestellt.
- Das Perovskit bleibt während der CNT-Synthese intakt, wenn die Synthesetemperatur $T < 675 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt.
- Das Perovskit wird im Reinigungsschritt mit HCl zerstört.
- Aus den Punkten 2 und 3 folgt: Die ungereinigten Proben, die bei Temperaturen zwischen 600 und 675 °C hergestellt wurden, sind für weitere elektrochemische Untersuchungen interessant.
- Ohne Fe-Imprägnierung geht die CNT-Ausbeute stark zurück.
- Abhängig von der Temperatur variiert die Morphologie der CNTs.

Fig. 7 zeigt die Röntgenspektren der ungereinigten Proben, die bei 800 °C (Fig. 7a) und 600 °C (Fig. 7b) hergestellt wurden sowie das Perovskit-Spektrum (Fig. 7c). Im Vergleich ist zu sehen, dass im Spektrum der bei 800 °C hergestellten Probe die Perovskit-Peaks verschwinden und gleichzeitig eine Reihe anderen Peaks erscheinen. Diese Peaks stammen von den Zerfallsprodukten Co, La_2O_3 u.a. des Perovskits. Weiterhin ist zu sehen, dass im Spektrum der bei 800 °C hergestellten Probe der CNT-Peak bei 26.2° eine höhere Intensität besitzt als im Spektrum der bei 600 °C hergestellten Probe. Die Ausbeute an CNTs war in der 600 °C Probe geringer als in der 800 °C Probe. Bei Temperaturen über 675 °C zerfällt das Perovskit u.a. in Co, welches dann neben Fe als Nukleationszentrum für die CNTs dient.

Fig. 8 zeigt die Röntgenspektren der gereinigten Proben, die bei 800 °C (Fig. 8a) und 600 °C (Fig. 8b) hergestellt wurden sowie das Graphit-Spektrum (Fig. 8c). Im Spektrum der bei 600 °C hergestellten Probe sind die Perovskit-Peaks verschwunden. Dies bedeutet, dass die Perovskite 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° im Spektrum der bei 600 °C hergestellten Probe wesentlich breiter ist als der im Spektrum der bei 800 °C hergestellten Probe. Das lässt darauf schliessen, dass die bei 600 °C hergestellten CNTs einen kleineren Durchmesser besitzen. Dies wurde durch TEM bestätigt.

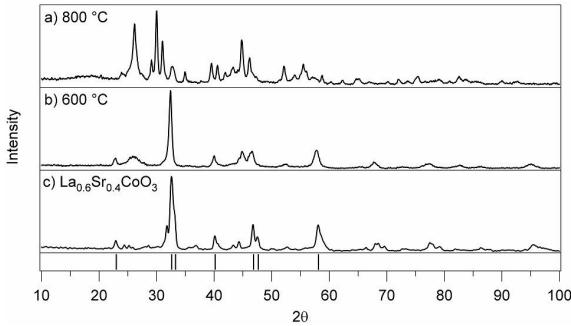


Fig. 7: Röntgendiffraktogramme der ungereinigten Proben, hergestellt bei a) 800 °C, b) 600 °C und c) Röntgendiffraktogramm von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$

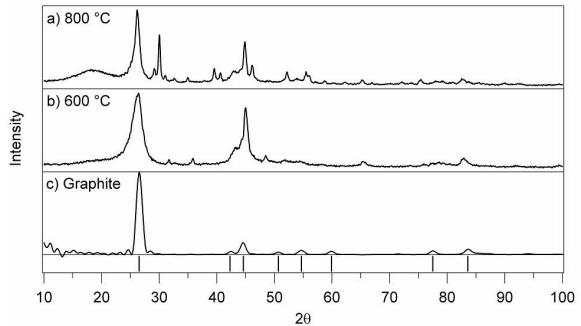
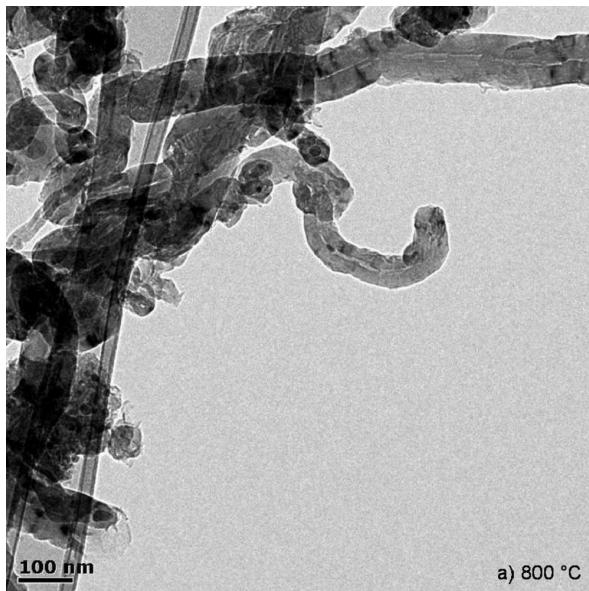
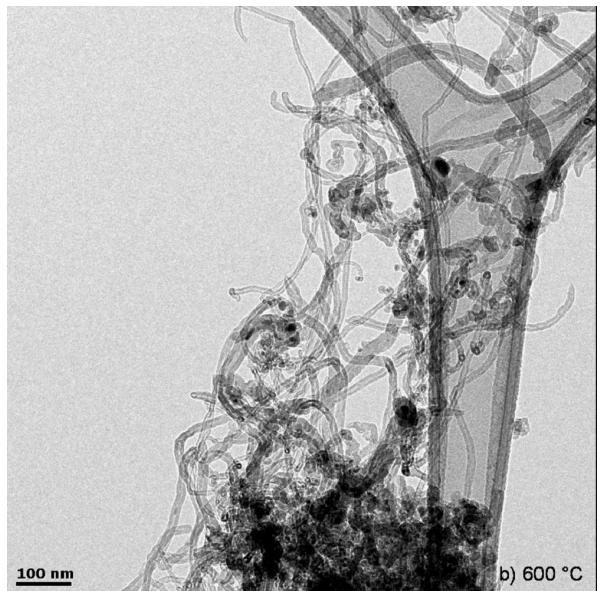


Fig. 8: Röntgendiffraktogramme der gereinigten Proben, hergestellt bei a) 800 °C, b) 600 °C und c) berechnetes Röntgendiffraktogramm von Graphit

Der Durchmesser der bei 800 °C hergestellten CNTs variiert zwischen 16 und 116 nm (Fig. 9a). Kurze, dicke und lange, dünne CNTs sind in einer Probe präsent. Der Durchmesser der bei 600 °C hergestellten CNTs variiert zwischen 5 und 30 nm (Fig. 9b), sie sind einige μm 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.



a) 800 °C



b) 600 °C

Fig. 9: TEM-Bilder der MWCNTs, hergestellt bei a) 800 °C und b) 600 °C

4.2 Herstellung von Elektroden und deren elektrochemische Charakterisierung

Elektrodenfolien wurden wie folgt hergestellt: CNT/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Komposite Material (Synthesetemperatur unter 675 °C, kein Reinigungsschritt nach der CNT-Synthese), PTFE-Dispersion und destilliertes Wasser wurden 1 Stunde im Ultraschallbad gemischt. Anschliessend wurde die Suspension über 16-18 Stunden bei 60 °C eingetrocknet. Das so erhaltene Pulver wurde dann für 2 Stunden bei 350 °C gesintert. Aus dem gesinterten Pulver wurde mit Petroleum eine Paste angerührt und auf Teflon-behandeltes Toray Carbon Paper TP-090T (*QuinTech*), welches als Gasdiffusionsschicht dient, aufgestrichen. Bei 320 °C wurden die Elektroden 1 Stunde zusammengepresst. Zum Vergleich wurden Elektroden hergestellt, bei denen anstelle des CNT/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Komposite Materials reine CNTs und Perovskite im Ultraschallbad gemischt wurden. Verschiedene Zusammensetzungen wurden untersucht (Tabelle 1).

electrode	composition		
1	80 wt% CNTs/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	20 wt% PTFE	
2	55 wt% CNTs	25 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	20 wt% PTFE
3	40 wt% CNTs	40 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	20 wt% PTFE
4	25 wt% CNTs	55 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	20 wt% PTFE
5	40 wt% AB	40 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	20 wt% PTFE
6	80 wt% CNTs	---	20 wt% PTFE

Tabelle 1: Zusammensetzung verschiedener Elektroden, basierend auf $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ und CNTs oder Acetylen Black (AB)

Alle elektrochemische Messungen (Strom-Spannungskurven, elektrochemische Impedanzspektroskopie, zyklische Voltammetrie) wurden mit der ZAHNER IM6eX electrochemical work station gemacht. Die Messungen wurden in alkalischer Lösung (6M KOH) mit einer typischen 3-Elektrodenanordnung vorgenommen, wobei die selbst hergestellten Elektroden als Arbeitselektroden dienten, als Referenzelektrode wurde eine Hg/HgO-Elektrode und als Zählelektrode eine Pt-Elektrode eingesetzt. Die Arbeitselektroden wurden mit Luft oder Sauerstoff gespült. Die Impedanzspektren wurden im Frequenzbereich von 100 mHz bis 100 kHz aufgenommen (siehe Fliessbild im Anhang, Fig. 19).

Fig. 10 zeigt die Strom-Spannungskurven von den Elektroden der Tabelle 1, gemessen mit Luftzufuhr. Elektroden, die Carbon Nanotubes und Perovskite beinhalten, zeigen eine kleinere Polarisierung und damit eine bessere Performance für die Sauerstoffreduktion als Elektrode 6, die nur CNTs enthält. Speziell im Zoom von Fig. 10 ist zu sehen, dass Elektrode 6 (nur CNTs) die grösste Aktivierungspolarisation hat. Dies weist auf die katalytische Aktivität von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ für die Sauerstoffreduktion hin. Ebenfalls sichtbar im Zoom ist, dass die Elektrode mit 55 wt% Perovskit die kleinste Aktivierungspolarisation hat, gefolgt von der Elektrode mit 40 wt% Perovskit, gefolgt von der Elektrode mit 25 wt% Perovskit. Die Elektrode mit den CNT/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Komposite Material ist etwas so gut wie die Elektrode mit 25 wt% Perovskit im niedrigen Strombereich.

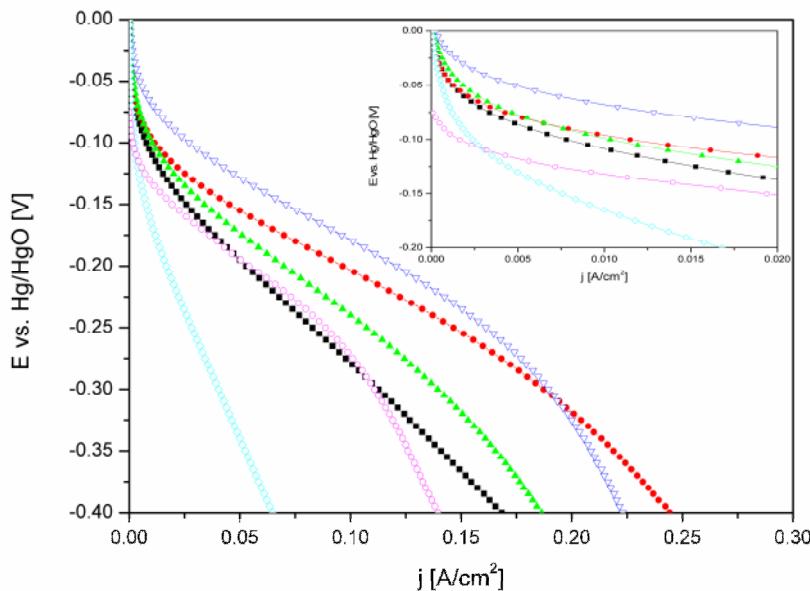


Fig. 10: Strom-Spannungskurven von Elektroden mit verschiedenen Zusammensetzungen: ■ 80 wt% CNTs/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$, ● 55 wt% CNTs + 25 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$, ▲ 40 wt% CNTs + 40 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$, ▽ 25 wt% CNTs + 55 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$, ◇ 40 wt% Acetylen Black + 40 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$; ○ 80 wt% CNTs

Bei hohen Stromdichten, d.h. bei hohen Reaktionsraten, wird der Einfluss der Elektrodenmorphologie grösser. Sauerstoff muss schnell genug an die Dreiphasengrenze gelangen, um die Reaktion aufrecht zu erhalten. Elektrode 5 mit Acetylen Black anstelle von CNTs zeigt die schlechteste Leistung. Dies kann der geringeren spezifischen Oberfläche von Acetylen Black ($62 \text{ m}^2/\text{g}$) im Vergleich zu den CNTs ($440 \text{ m}^2/\text{g}$) zugeschrieben werden. Der Katalysator ist weniger effektiv auf dem Acetylen Black verteilt.

Weiterhin zeigen die Elektroden, die durch Mischen von CNTs und $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_4$ im Ultraschallbad hergestellt wurden, eine bessere Performance als die Elektroden mit dem CNT/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Komposite Material. Verschiedene Aspekte tragen zu diesem Ergebnis bei: 1. Das nicht gereinigte CNT/Perovskit Komposite-Material enthält auch amorphen Kohlenstoff und diverse Nanopartikel als Beiprodukte der CNT-Synthese. Dieses Material hat mit $62 \text{ m}^2/\text{g}$ eine viel geringere spezifische Oberfläche als die gereinigten CNTs ($440 \text{ m}^2/\text{g}$) in den anderen Elektroden. 2. Wenn die CNTs direkt auf den Perovskiten gewachsen werden, kann es passieren, dass die Perovskite komplett von CNTs bedeckt sind. Elektrolyt und Gas können den Katalysator nur schwer erreichen. Insgesamt enthält diese Elektrode weniger aktive Dreiphasengrenzstellen.

Das CNT/Perovskit Komposite-Material und Acetylen Black haben die gleiche spezifische Oberfläche. Aber die Elektrode mit dem CNT/Perovskit Komposite-Material zeigt eine viel bessere Performance als die Elektrode mit Acetylen Black. Acetylen Black besteht aus sphärischen Partikeln, die grössere dichte Aggregate formen. Im Gegensatz dazu bilden die CNTs ein leitfähiges Netzwerk, das die Perovskit-Partikel verbindet.

Fig. 11 zeigt das elektrochemische Impedanzspektrum von Elektrode 3, bestehend aus Carbon Nano-tubes und $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ in gleichen Mengen, gemessen mit Sauerstoffzufuhr. Die Nyquist-Plots zeigen zwei potentialabhängige Halbkreise, welche kleiner werden mit steigendem Überpotential. Diese zwei potentialabhängigen Halbkreise wurden für alle Elektroden gefunden, die durch Mischen den Komponenten im Ultraschallbad hergestellt wurden.

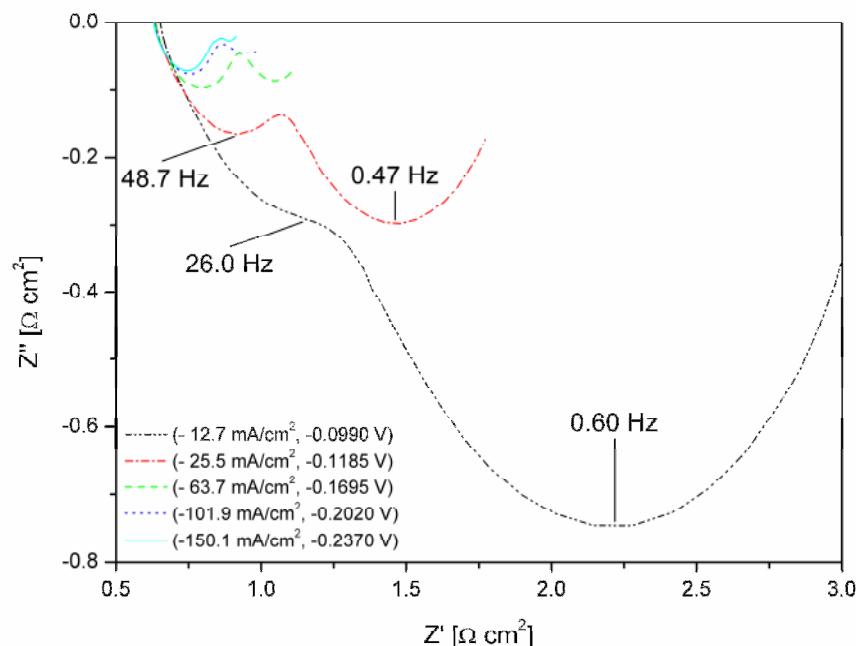


Fig. 11: Nyquist-Plots von Elektrode 3: 40 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ + 40 wt% CNTs + 20 wt% PTFE, gemessen mit Sauerstoff

Die Impedanzspektren wurden mit folgendem Ersatzschaltbild gefittet (Fig. 12)

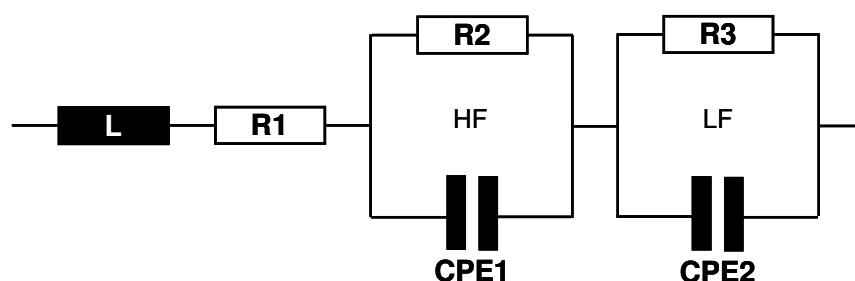


Fig. 12: Ersatzschaltbild

Der Widerstand R_1 ist die Summe von Elektrolytwiderstand, Kontaktwiderständen und Zellwiderständen. Im Nyquist-Plot ist es der hochfrequente Schnittpunkt mit der reellen Achse. Die zwei Halbkreise werden durch zwei in Serie geschaltete RC-Glieder dargestellt, wobei die Kapazitäten durch konstante Phasenelemente ersetzt wurden. Sie stehen für eine teilweise geladene Doppelschicht. Die Eindringtiefe des Stromes in die Poren ist frequenzabhängig. Bei hohen Frequenzen geht der Strom nur durch einen Teil der Pore hindurch, d.h. nur ein Teil der Doppelschicht ist geladen. Der Widerstand R_2 (hohe Frequenz) steht für Prozesse an der Katalysatoroberfläche, z. B. Ladungstransfer. Der Widerstand R_3 (niedrige Frequenz) bezieht sich auf die Morphologie der Elektrode, z. B. Diffusionsprozesse.

Wird mit Luft gespült, wird bei hohen Stromstärken nicht genügend Sauerstoff nachgeliefert und es kommt zu einem hohen Spannungsabfall. Im Nyquist-Plot macht sich dies durch ein Anwachsen des niederfrequenten Halbkreises bei hohen Stromstärken bemerkbar, d.h. R_3 steigt ab einem bestimmten Punkt wieder an. Generell sind beide Widerstände R_2 und R_3 kleiner, wenn mit Sauerstoff gespült wird. Je höher der Sauerstoffgehalt im Feed Gas, desto mehr Sauerstoff wird zu den Katalysatorstellen geliefert. Widerstand R_2 , der für den Ladungstransfer steht, sinkt. Wenn mit Luft gespült wird, bildet sich aufgrund des Stickstoffpolsters eine Diffusionsbarriere für Sauerstoff. Daher ist der Widerstand R_3 mit Luft größer.

R_2 und R_3 sind weiterhin für Elektrode 4 (25 wt% CNTs und 55 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$) am kleinsten. Je mehr Katalysator in der Elektrode, desto mehr Reaktionsstellen stehen zur Verfügung. Widerstand R_2 , der für den Ladungstransfer steht, sinkt. Der hohe Perovskit-Gehalt hat auch einen positiven Einfluss auf die Elektrodenmorphologie. Die Diffusionswege für Sauerstoff, um den Katalysator zu erreichen, sind kürzer mit der Folge, dass R_3 sinkt.

Der Nyquist-Plot von Elektrode 1 mit dem CNT/Perovskit Komposite-Material zeigt einen kapazitiven Halbkreis und eine induktive Schleife bei kleinen Frequenzen (Fig. 13). Nach zyklischer Voltammetrie an dieser Elektrode verschwindet im darauf aufgenommenen Nyquist-Plot die induktive Schleife und die Performance der Elektrode wird besser. Ein ähnliches Verhalten wurde für Elektrode 5 mit Acetylen Black anstelle von CNTs beobachtet. Elektrode 1 enthält nicht nur CNTs und $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ sondern auch amorphe Kohlenstoff und andere Beiprodukte der CNT-Synthese. Die induktive Schleife steht im Zusammenhang mit dem Trägermaterial. Am Kohlenstoffträger (Acetylen Black, amorpher Kohlenstoff) sind Spezies adsorbiert, die durch die zyklische Voltammetrie entfernt werden, wodurch sich die Performance der Elektrode steigert.

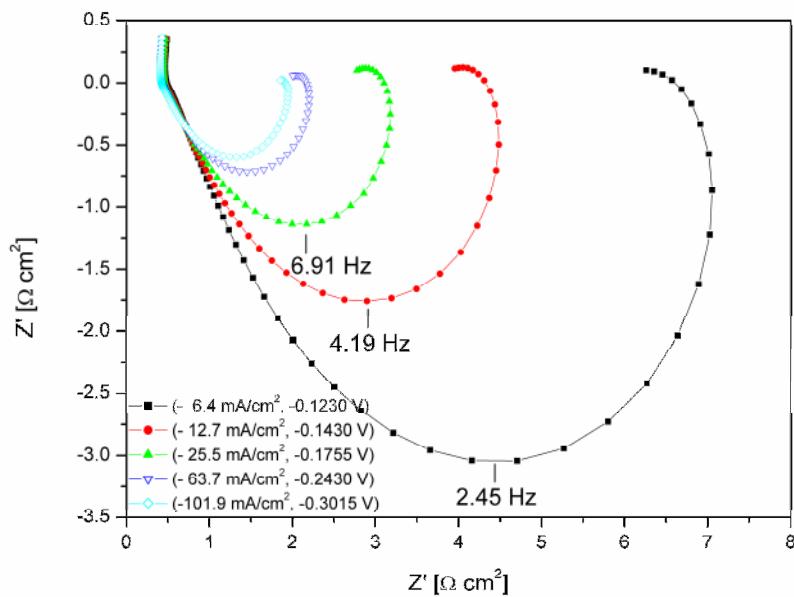


Fig. 13: Nyquist-Plots von Elektrode 1: 80 wt% CNT/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ Komposite, gemessen mit Sauerstoff

4.3 Optimierung der Elektrodenzusammensetzung

Im folgendem wurden die Elektroden durch Mischen der Komponenten im Ultraschallbad hergestellt. Zunächst wurden Manganoxid-Perovskite verschiedener Stöchiometrie getestet (Tabelle 2).

electrode	composition		
7	25 wt% CNTs	55 wt% $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_3$ mit Sigratur	20 wt% PTFE
8	25 wt% CNTs	55 wt% $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_3$	20 wt% PTFE
9	25 wt% CNTs	55 wt% $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	20 wt% PTFE
10	25 wt% CNTs	55 wt% $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$	20 wt% PTFE

Tabelle 2: Zusammensetzung von Elektroden mit Manganoxid-Perovskiten verschiedener Stöchiometrie

Im Vergleich zu den anderen Manganoxid-Perovskiten zeigt die Strom-Spannungskurve von $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ sowohl eine deutlich kleinere Aktivierungspolarisation bei kleinen Stromstärken als auch eine kleinere Diffusionspolarisation bei grossen Stromstärken (Fig. 14).

Dieses Ergebnis wird auf zwei Tatsachen zurückgeführt: 1. höhere elektrische Leitfähigkeit von $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ [37] und 2. höhere spezifische Oberfläche von $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ ($9.73\text{ m}^2/\text{g}$) im Vergleich zu $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_3$ mit Sigratur ($1.48\text{ m}^2/\text{g}$), $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_3$ ($2.06\text{ m}^2/\text{g}$) und $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ ($3.46\text{ m}^2/\text{g}$).

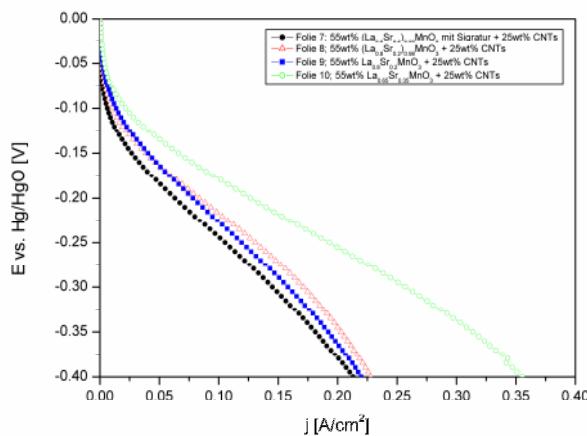


Fig. 14: Strom-Spannungskurven der in Tabelle 2 aufgeführten Elektroden

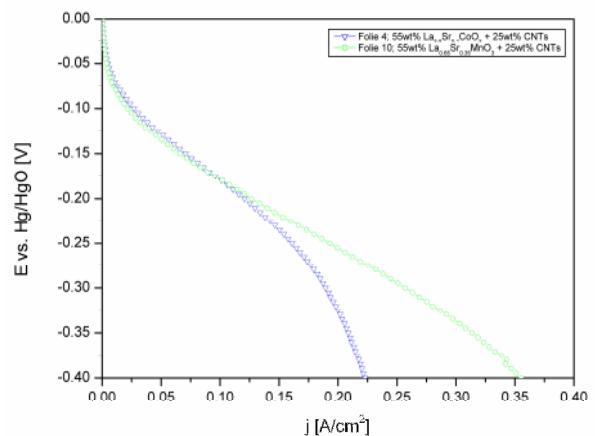


Fig. 15: Vergleich der Perovskite $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ (Elektrode 4) und $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ (Elektrode 10)

Der Vergleich von $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ und $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ zeigt (Fig. 15), dass die beiden Perovskite auf unterschiedliche Bereiche der Strom-Spannungscharakteristik einen positiven Einfluss haben. $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ führt zu einer geringeren Aktivierungspolarisation, während $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ zu einer kleinen Diffusionspolarisation beiträgt.

Im letzten Schritt soll der Einfluss von Platin untersucht werden. Elektroden, bestehend aus CNTs und $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ oder $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$, werden 15 wt% Platin auf Kohlenstoff beigemischt (Tabelle 3). 15 wt% Platin auf Kohlenstoff bedeuten einen Platingehalt von 0.265 mg Pt/cm^2 . Wie der Fig. 16 entnehmbar, führt die Zugabe von Platin auf Kohlenstoff zu einer merklichen Verringerung der Aktivierungspolarisation im Vergleich zu den Elektroden ohne Pt.

electrode	composition			
11	20 wt% CNTs	45 wt% $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$	15 wt% Pt on carbon	20 wt% PTFE
12	20 wt% CNTs	45 wt% $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$	15 wt% Pt on carbon	20 wt% PTFE

Tabelle 3: Zusammensetzung zweier Elektroden mit Pt on carbon

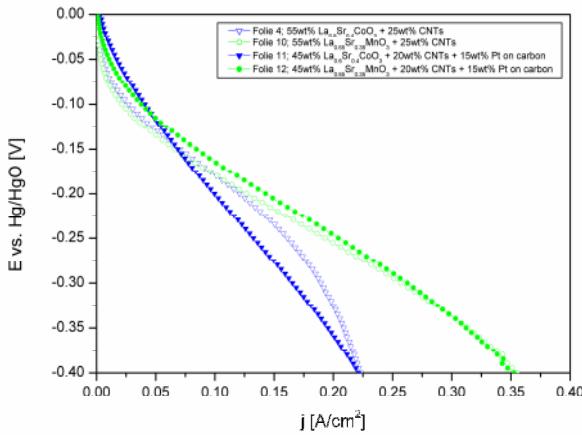


Fig. 16: Vergleich von Elektroden mit und ohne Platin

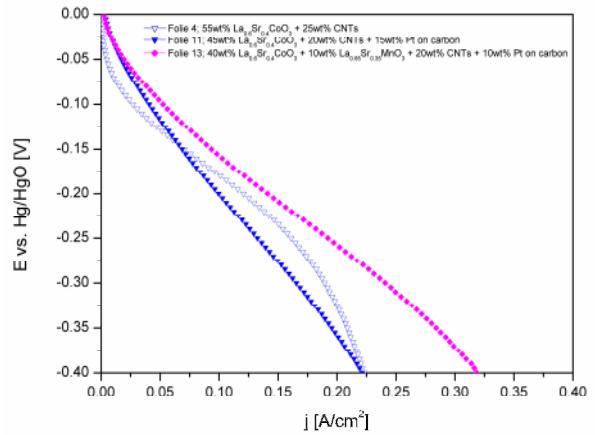


Fig. 17: sukzessive Verbesserung der Elektroden; 1 Perovskit → 1 Perovskit + Pt → 2 Perovskite + Pt

Es wurden ebenfalls Elektroden mit Pt-Anteilen von $0.177 \text{ mg}/\text{cm}^2$ und $0.088 \text{ mg}/\text{cm}^2$ und dem Perovskit $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ hergestellt. Die Elektrode mit dem höchsten Anteil an Pt zeigte die geringste Aktivierungspolarisation.

In einem weiteren Versuchsschritt wurde Pt auf Kohlenstoff mit beiden Perovskiten ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$) in einer Elektrode kombiniert (Fig. 17). Es wurde gefunden, dass ein Anteil von 5-10 wt% $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ die grösste Verbesserung bringt. In den Versuchen mit 2 Perovskiten führte sogar ein Pt-Anteil von $0.177 \text{ mg}/\text{cm}^2$ zu einer geringeren Aktivierungspolarisation als Elektroden mit einem Pt-Anteil von $0.265 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Die beste Elektrode hat folgende Zusammensetzung: 40 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ + 10 wt% $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ + 20 wt% CNTs + 10 wt% Pt on carbon.

5. Diskussion

5.1 Aufwachsen der Carbon Nanotubes auf die Perovskite

Die Perovskit-Röntgenpeaks in den Spektren der unter 675°C hergestellten Proben sind um 0.1° bis 0.2° zu kleineren Winkeln verschoben im Vergleich zu den unbehandelten Proben. La-Co basierte Perovskite sind nicht stabil unter reduzierenden Bedingungen. Im M^{2+} substituiertem Perovskit wie $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{CoO}_3$ sind die oktaedrisch koordinierten Co-Kationen teilweise vom trivalenten zum quadrivalenten Zustand oxidiert. Unter reduzierenden Bedingungen wird das quadrivalente Co^{4+} zurück reduziert unter Freilassung von Sauerstoff. Der Verlust von Sauerstoff führt zu einem vergrösserten Einheitszellvolumen, was für die beobachte Verschiebung des Röntgenpeaks verantwortlich ist [38].

Weidenkaff [39] wuchs ebenfalls Carbon Nanotubes (CNTs) auf Perovskite auf. Im nicht imprägnierten Fall wurden die Perovskite zerstört, was in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen ist. Im imprägnierten Fall wird der Perovskit nicht zerstört bei Weidenkaff, was darauf zurück geführt wird, dass der Perovskit rundherum mit Co bedeckt ist. Über die elektrochemischen Eigenschaften wird keine Aussage im imprägnierten Fall gemacht.

Der CNT-Durchmesser hängt hauptsächlich von der Grösse des Katalysatorpartikels ab [40]. Wenn die Temperatur steigt, koaleszieren kleine Katalysator-Partikel auf dem Perovskit zu grösseren. Dies erklärt die grösseren CNT-Durchmesser bei höherer Prozesstemperatur. Ebenfalls trägt die höhere Kohlenstoffanlieferung bei höherer Temperatur zum Wachstum von CNTs mit grossem Durchmesser bei. Aufgrund der höheren Lösungs- und Diffusionsraten von Kohlenstoff im Katalysator-Partikel bei hohen Temperaturen ist es wahrscheinlich, dass Volumendiffusion stattfindet. Dies impliziert, dass Kohlenstoff auf der Rückseite des Katalysatorpartikels ausfällt und eine graphitische Hülle bildet, die dann angehoben wird. Wenn dies regelmäßig passiert, bilden sich bambus-artige CNTs. Nach Kim [41] kann der Stress zwischen graphitischer Hülle und Katalysatorpartikel so gross werden, dass der Katalysatorpartikel gespalten wird und mit der graphitischen Hülle angehoben wird, was die Kompartiment-Schichten, die manchmal ein Katalysatorpartikel tragen, erklärt. Das Erscheinen von bambusartigen CNTs ist an grossen Katalysator-Partikeln wahrscheinlicher, weil die graphitische Hülle weniger gebogen werden muss, was einen kleineren Energieaufwand bedeutet im Vergleich zur grossen Krümmung an kleinen Katalysatorpartikeln [42]. Aus dem gleichen Grund werden viele dünne CNTs

mit offenen Enden in den Niedrigtemperaturproben gefunden, in welchen die Katalysator-Partikel klein sind.

5.2 Herstellung von Elektroden und deren elektrochemische Charakterisierung

Die beste Elektrode in diesem Versuchsblock hatte eine Zusammensetzung von 25 wt% CNTs und 55 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$. Dieses Resultat ist verschieden vom Ergebnis von Arai [22], der Elektroden, die aus Ketjen Black und $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ bestanden, untersuchte. Er fand, dass die Elektrode mit dem höchsten Kohlenstoffanteil die beste Performance zeigte, was der grossen spezifischen Oberfläche von Ketjen Black zugeschrieben wurde. Andererseits fanden wir in Übereinstimmung mit Arai [22] beim Vergleich von Kohlenstoffträgern untereinander, dass der Kohlenstoffträger mit der höheren spezifischen Oberfläche die bessere Performance erbringt.

Nach der Theorie des „thin-film flooded agglomerate model“ [43] müsste der Nyquist-Plot 3 Halbkreise aufweisen: einen hochfrequenten Bogen aufgrund des Ladungstransferprozesses, einen mittelfrequenten Bogen aufgrund der Agglomeratdiffusion und einen niederfrequenten Bogen aufgrund der Sauerstoffdiffusion durch den dünnen Elektrolytfilm. Aber dies wurde nie beobachtet. Paganin [44], Fischer [45] und Huang [46] berichteten über einen hochfrequenten potentialunabhängigen Bogen, der verteilten Widerständen innerhalb der Katalysatorschicht zugeschrieben wird und einem niederfrequenten potentialabhängigen Bogen, der Informationen über Ladungstransfer, Agglomeratdiffusion und Diffusion durch die Dünnschicht beinhaltet. Dies entspricht im Wesentlichen, was wir beobachten, wenn die Folien durch zyklische Voltammetrie belastet wurden. Zykliche Voltammetrie führt zu Rissen in der Elektrodenoberfläche, was zur Änderung der Doppelschichtkapazität führt. Bultel [47] zeigt durch numerische Simulation von Modellen, wie, abhängig von der Kapazität und anderen Parametern, sich ein potentialabhängiger Bogen in zwei Bögen spaltet, wobei der niederfrequente Bogen dann der Diffusion zugeschrieben wird und der hochfrequente Bogen dem Ladungstransfer.

Bultel [47] erklärt induktive Bögen, wie sie bei Elektrode 1 und 5 beobachtet wurden, mit adsorbierten Spezies.

5.3 Optimierung der Elektrodenzusammensetzung

Wir zeigen, dass der Einsatz mehrerer verschiedener Katalysatoren zu einer verbesserten Elektrode beiträgt. Trogadas [48] demonstrierte, dass ein Pt/C/ MnO_2 Hybridelektrokatalysator zu 50% weniger H_2O_2 Bildung führt im Vergleich zu Pt/C. Gustavsson [49] benutzte eine TiO_2 -Schicht zwischen Pt und Nafion. Die verbesserte Performance dieser Anordnung wird einer besseren Verteilung von Platin auf TiO_2 als auf Nafion zugeschrieben und zusätzlich findet eine erhebliche Protonenleitung durch die dünne TiO_2 -Schicht statt.

6. Schlussfolgerungen

Multi-Wall Carbon Nanotubes wurden erfolgreich auf den Perovskit $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ im Wirbelschichtreaktor aufgewachsen, solange die Synthesetemperatur weniger als 675 °C betrug. Das so erhaltene Komposite-Material wurde direkt, ohne Reinigungsschritt, zu Elektroden für die Sauerstoffreduktion weiterverarbeitet. Wie sich herausstellte, zeigten diese Elektroden eine schlechtere Performance als Elektroden, die durch das Mischen von reinen Carbon Nanotubes und $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ im Ultraschallbad hergestellt wurden. Als Ursache dafür wird gesehen, dass die Elektroden mit dem Komposite-Material noch Verunreinigungen von der Carbon Nanotube-Synthese enthalten, die nicht zu einer katalytisch aktiven Elektrode beitragen und dass teilweise die Perovskite komplett von Carbon Nanotubes bedeckt sind, so dass Elektrolyt und Gas kaum die Perovskite erreichen. Verbesserungen könnten erzielt werden, indem die Perovskite vor der Carbon Nanotube Synthese mit einer geringer konzentrierten Fe-Nitrat-Lösung imprägniert werden, mit dem Ziel, dass dann die Carbon Nanotube-Dichte am Perovskit geringer ist und damit Elektrolyt und Gas den Perovskit leichter erreichen. Eine weitere Verbesserung kann erreicht werden, wenn das Komposite-Material nach der Carbon Nanotube-Synthese in der Art und Weise aufgereinigt wird, dass die Beiprodukte der Carbon Nanotube Synthese entfernt werden, aber der Perovskit intakt bleibt.

Es wurde gezeigt, dass die Kombination zweier verschiedener Perovskite in einer Elektrode sich positiv auf die Strom-Spannungskurve auswirkt. Weitere Perovskite müssen untersucht werden sowie Perovskite, die durch unterschiedliche Verfahren hergestellt wurden. Denn das Herstellungsverfahren

hat einen Einfluss auf die spezifische Oberfläche der Perovskite. Die im Versuch verwendeten Perovskite, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$, haben eine spezifische Oberfläche von etwa $9.5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Es wurde ebenfalls demonstriert, dass die Zugabe kleiner Mengen von Platin unerlässlich ist, um die Aktivierungspolarisation zu senken. Durch den kombinierten Einsatz von verschiedenen Perovskiten und Platin kann die Menge an Platin im Vergleich zu konventionellen „Platin auf Kohlenstoff“ Elektroden deutlich gesenkt werden.

Die beste untersuchte Elektrode hatte folgende Zusammensetzung: 40 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ + 10 wt% $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ + 20 wt% CNTs + 10 wt% Pt on carbon.

Bei höheren Stromdichten spielt die Elektrodenmorphologie eine entscheidende Rolle. Sauerstoff muss schnell genug an die Katalysatorstellen gelangen, um die Reaktion aufrecht zu erhalten. Verbesserungen in diesem Bereich könnten erzielt werden, wenn eine bessere Carbon Nanotube-Dispersion hergestellt wird. Dies kann durch gezielte Funktionalisierung der Carbon Nanotubes erreicht werden. Durch eine gezielte Funktionalisierung wäre es auch möglich, spezielle Ankerpunkte für die Perovskite zu schaffen und damit eine homogenere Verteilung der Perovskite auf den Carbon Nanotubes zu erzielen.

Symbolverzeichnis

R – Widerstand, [Ohm]

L – Induktivität, [H]

CPE – konstantes Phasenelement, [F]

Referenzen

- [1] <http://www.princeton.edu/~chm333/2002/spring/FuelCells/>
- [2] V. Ramani: **Fuel Cells**, The electrochemical Society Interface, 15, 41-44, 2006
- [3] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming: **Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications**, Chem. Phys. Chem., 1, 162-193, 2000
- [4] T. Zawodzinski, S. Minteer, G. Brisard: **Physical and Analytical Electrochemistry: The Fundamental Core of Electrochemistry**, The electrochemical Society Interface, 15, 62-65, 2006
- [5] A. Damjanovic, M.A. Genshaw, J.O'M. Bockris: **The Mechanism of Oxygen Reduction at Platinum in Alkaline Solutions with Special Reference to H_2O_2** , J. Electrochem. Soc., 114, 1107-1112, 1967
- [6] J.K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson: **Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode**, J. Phys. Chem. B, 108, 17886-17892, 2004
- [7] V. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greely, J.K. Norskov: **Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure**, Angew. Chem. Int. Ed., 45, 2897-2901, 2006
- [8] H. Yang, W. Vogel, C. Lamy, N. Alonso-Vante: **Structure and Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Pt-Ni Alloy Nanoparticles Toward the Oxygen Reduction Reaction**, J. Phys. Chem. B, 108, 11024-11034, 2004
- [9] B. Viswanathan, Ch. Venkateswara Rao, U.V. Varadaraju: **On the search for non-noble metal based electrodes for oxygen reduction reaction**, Photo/Electrochemistry & Photobiology in the Environment, Energy and Fuel, Research Signpost, 43-101, 2006
- [10] G. Parravano: **Ferroelectric Transitions and Heterogeneous Catalysis**, J. Chem. Phys., 20, 342-343, 1952
- [11] D.B. Meadowcroft: **Low-cost Oxygen Electrode Material**, Nanture, 226, 847-848, 1970
- [12] W.F. Libby: **Promising Catalyst for Auto Exhaust**, Science, 171, 499-500, 1971
- [13] L.A. Pedersen, W.F. Libby: **Unseparated Rare Earth Cobalt Oxides as Auto Exhaust Catalysts**, Science, 176, 1355-1356, 1972
- [14] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, D.W. Johnson, Jr.: **Rare-Earth Manganites: Catalysts with Low Ammonia Yield in the Reduction of Nitrogen Oxides**, Science, 180, 62-64, 1973
- [15] J.O'M. Bockris, T. Otagawa: **Mechanism of Oxygen Evolution on Perovskites**, J. Phys. Chem., 87, 2960-2971, 1983
- [16] Y. Shimizu, K. Uemura, N. Miura, N. Yamazoe: **Gas-Diffusion Electrodes for Oxygen Reduction Loaded with Large Surface Area $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_3$ ($\text{M}=\text{Co, Mn}$)**, Chem. Lett., 17, 1979-1982, 1988
- [17] Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura, N. Yamazoe: **Bi-Functional Oxygen Electrode Using Large Surface Area $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ for Rechargeable Metal-Air Battery**, J. Electrochem. Soc., 137, 3430-3433, 1990
- [18] R. Manoharan, A.K. Shukla: **Oxides Supported Carbon Air-Electrodes for Alkaline Solution Power Devices**, Electrochimica Acta, 30, 205-209, 1985

- [19] T. Kudo, H. Obayashi, M. Yoshida: **Rare Earth Cobaltites as Oxygen Electrode Materials for Alkaline Solution**, J. Electrochim Soc., 124, 321-325, 1977
- [20] Y. Matsumoto, H. Yoneyama, H. Tamura: **Influence of the Nature of the Conduction Band of Transition Metal Oxides on Catalytic Activity for Oxygen Reduction**, J. Electroanal. Chem. 83, 237-243, 1977
- [21] S.B. Adler: **Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes**, Chem. Rev. 104, 4791-4843, 2004
- [22] H. Arai, S. Müller, O. Haas: **AC Impedance Analysis of Bifunctional Air Electrodes for Metal-Air Batteries**, J. Electrochim. Soc., 147, 3584-3591, 2000
- [23] K. Sawai, N. Suzuki: **Enhanced Catalytic Activity of Non-platinum Catalyst for Oxygen Reduction in Alkaline Solution**, Chem. Lett., 33, 1540-1541, 2004
- [24] H. Shioyama, A. Ueda, N. Kuriyama: **Surface Treatment of Carbon Supports for PEM Fuel Cell Electrocatalyst**, J. New Mat. Electrochim. Systems, 10, 201-204, 2007
- [25] R. Yang, X. Qiu, H. Zhang, J. Li, W. Zhu, Z. Wang, X. Huang, L. Chen: **Monodispersed hard carbon spherules as a catalyst support for the electrooxidation of methanol**, Carbon, 43, 11-16, 2005
- [26] C.A. Bessel, K. Laubernds, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker: **Graphite Nanofibres as an Electrode for Fuel Cell Applications**, J. Phys. Chem. B, 105, 1115-1118, 2001
- [27] F. Yuan, H. Ryu: **The synthesis, characterization, and performance of carbon nanotubes and carbon nanofibres with controlled size and morphology as a catalyst support material for a polymer electrolyte membrane fuel cell**, Nanotechnology, 15, S596-S602, 2004
- [28] K. Park, Y. Sung, S. Han Y. Yun, T. Hyeon: **Origin of the Enhanced Catalytic Activity of Carbon Nanocoil-Supported PtRu Alloy Electrocatalysts**, J. Phys. Chem. B, 108, 939-944, 2004
- [29] Y.M. Lin, Y.M. Chang, P.W. Wu, P. Lin, Y.Y. Li, C.Y. Wu, C.F. Tsai, K.Y. Yeh: **Carbon nanocapsules as an electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte**, J. Appl. Electrochem., DOI 10.1007/s10800-007-9465-3
- [30] T. Yoshitake, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kubo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima: **Preparation of fine platinum catalyst supported single-wall carbon nanohorns for fuel cell application**, Physica B, 323, 124-126, 2002
- [31] Y. Li, Y. Ding, J. Chen, Z. Mao, C. Xu, D. Wu: **Process of depositing platinum on carbon nanotubes and their effect on performance of proton exchange membrane fuel cell**, J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 11, 349-353, 2004
- [32] D. Guo, H. Li: **High dispersion and electrocatalytic properties of Pt nanoparticles on SWCNT bundles**, J. Electroanal. Chem., 573, 197-202, 2004
- [33] W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Z. Zhou, G. Sun : **Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells**, J. Phys. Chem. B, 107, 6292-6299, 2003
- [34] P.J. Britto, K.S.V. Santhanam, A. Rubio, J.A. Alonso, P.M. Ajayan: **Improved Charge Transfer at Carbon Nanotube Electrodes**, Adv. Mater., 11, 154-157, 1999
- [35] S. Maldonado, K.J. Stevenson: **Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes**, J. Phys. Chem. B, 109, 4707-4716, 2005
- [36] Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A. Züttel: **Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe₂O₃/MgO**, Diamond and Relat. Mater., 12, 781-786, 2003
- [37] H.L. Ju, H.-C. Sohn, K.M. Krishnan: **Evidence of O_{2p} Hole-Driven Conductivity in La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0<x<0.7) and La_{0.5}Sr_{0.3}MnO₂ Thin Films**, Phys. Rev. Lett., 79, 3230-3233, 1995
- [38] A. Weidenkaff: **Preparation and Application of Nanostructured Perovskite Phases**, Adv. Eng. Mater., 6, 709-714, 2004
- [39] A. Weidenkaff, S.G. Ebbinghaus, T. Lippert: **Ln_{1-x}A_xCoO₃ (Ln = Er, La; A = Ca, Sr)/Carbon Nanotube Composite Materials Applied for Rechargeable Zn/Air Batteries**, Chem. Mater., 14, 1797-1805, 2002
- [40] K.B.K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla, W.I. Milne: **Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibres**, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 10, 1-22, 2003
- [41] N.S. Kim, Y.T. Lee, J. Park, J.B. Han, Y.S. Choi, S.Y. Choi, J. Choo, G.H. Lee: **Vertically Aligned Carbon Nanotubes Grown by Pyrolysis of Iron Cobalt and Nickel Phthalocyanines**, J. Phys. Chem. B, 107, 9249-9255, 2003
- [42] M. Lin, J.P.Y. Tan, C. Boothroyd, K.P. Loh, E.S. Tok, Y.-L. Foo: **Direct Observation of Single-Walled Carbon Nanotube Growth at the Atomistic Scale**, Nano Lett., 6, 449-452, 2006
- [43] T.E. Springer, I.D. Raistrick: **Electrical Impedance of a Pore Wall for the Flooded-Agglomerate Model of Porous Gas-Diffusion Electrodes**, J. Electrochim. Soc., 136, 1594-1603, 1989
- [44] V.A. Paganin, C.L.F. Oliveira, E.A. Ticianelli, T.E. Springer, E.R. Gonzalez: **Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell**, Electrochimica Acta, 43, 3761-3766, 1998
- [45] A. Fischer, J. Jindra, H. Wendt: **Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells**, J. Appl. Electrochem., 28, 277-282, 1998
- [46] H. Huang, W. Zhang, M. Li, Y. Gan, J. Chen, Y. Kuang: **Carbon nanotubes as a secondary support of a catalyst layer in a gas diffusion electrode for metal air batteries**, J. Coll. Interf. Sci., 284, 593-599, 2005
- [47] Y. Bultel, L. Genies, O. Antoine, P. Ozil, R. Durand: **Modeling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes: diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions**, J. Electroanal. Chem., 527, 143-155, 2002
- [48] P. Trogados, V. Ramani: **Pt/C/MnO₂ hybrid electrocatalyst for degradation mitigation in polymer electrolyte fuel cells**, J. Power Sources, 174, 159-163, 2007
- [49] M. Gustavsson, H. Ekström, P. Hanarp, L. Eurenius, G. Lindbergh, E. Olsson, B. Kasemo: **Thin film Pt/TiO₂ catalysts for the polymer electrolyte fuel cell**, J. Power Sources, 163, 671-678, 2007

Anhang

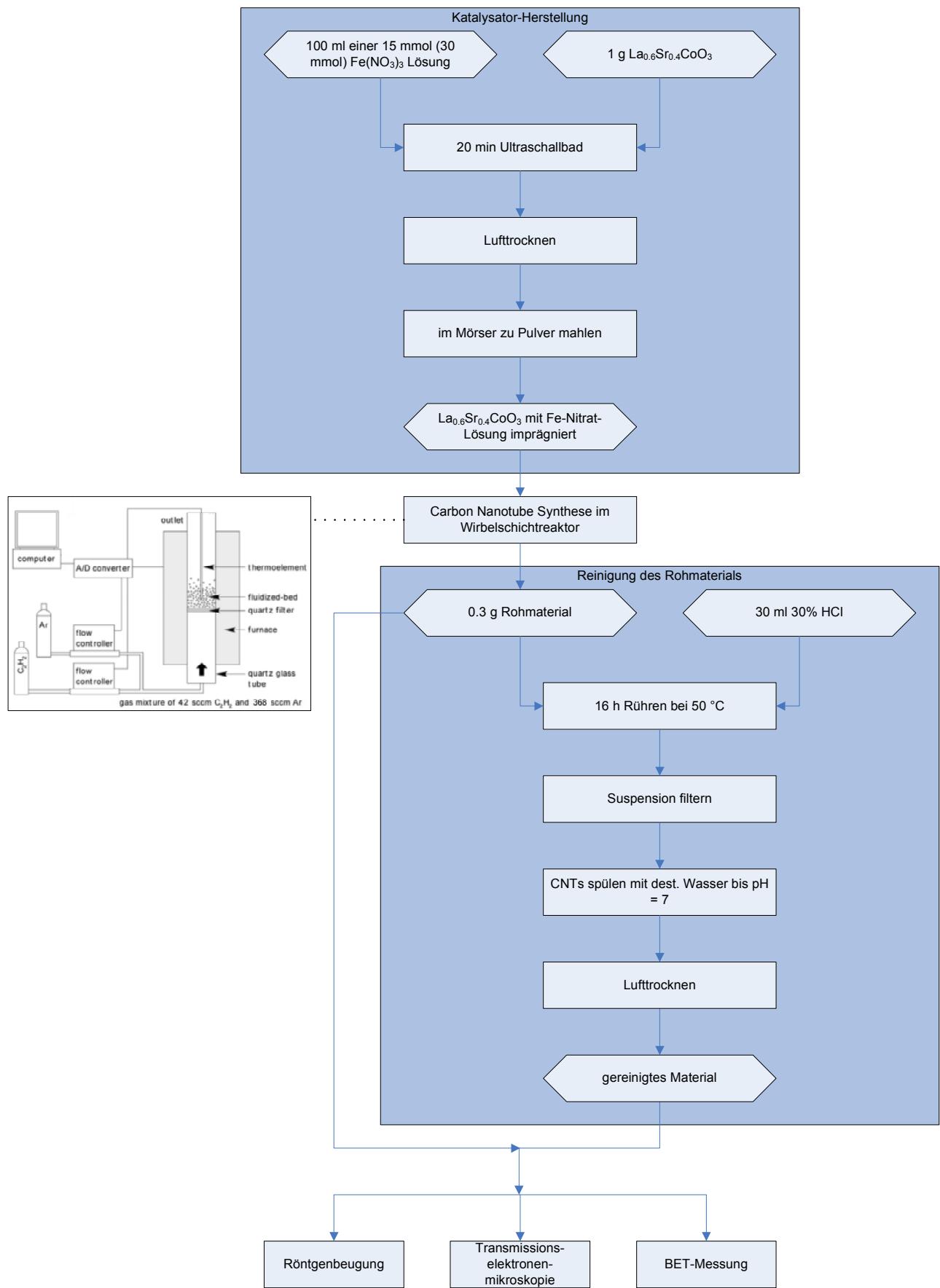


Fig. 18: Fliessbild zu 4.1 Aufwachsen der Carbon Nanotubes auf die Perovskite

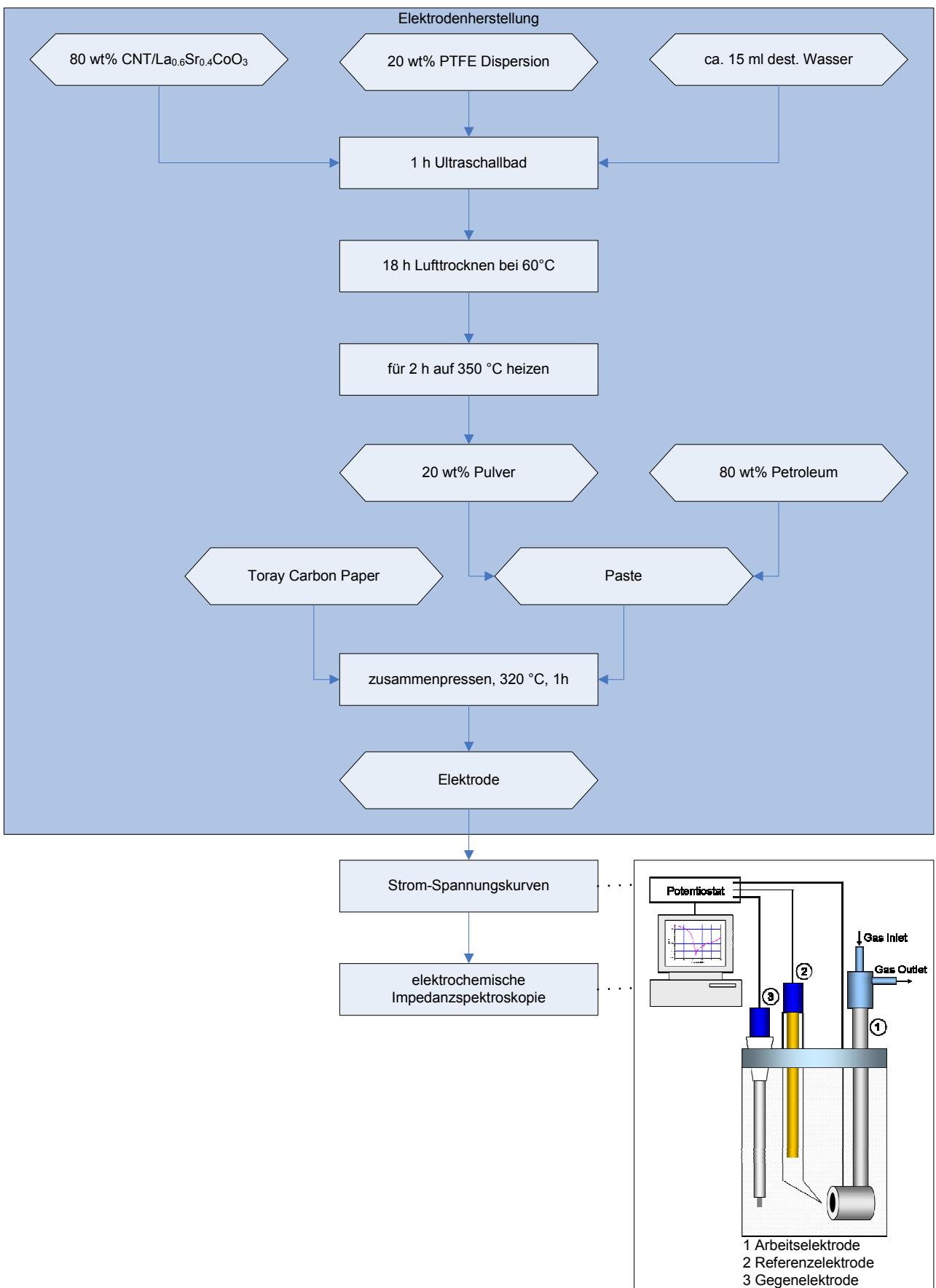


Fig. 19: Fliessbild zu 4.2 Herstellung von Elektroden und deren elektrochemische Charakterisierung