



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

Jahresbericht 2007

Autor und Koautoren	Doreen Thiele, Andreas Züttel
beauftragte Institution	EMPA Dübendorf, Abt. 138 Hydrogen & Energy
Adresse	Überlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf
Telefon, E-mail, Internetadresse	+41 44 823 4038, andreas.zuettel@empa.ch, www.empa.ch/h2e
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	06.12.2007

## ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der Projektjahres 2007 war es, Elektroden für die Sauerstoffreduktion, basierend auf Carbon Nanotubes (CNTs) und Perovskiten, herzustellen und diese elektrochemisch zu charakterisieren. Folgende Elektrodenmischungen wurden getestet:

- CNTs gewachsen auf dem Perovskit  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$
- CNTs und  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  gemischt im Ultraschallbad
- $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  wurde ersetzt durch Mn-Perovskite mit verschiedenen Stöchiometrien
- Kombinationen aus CNTs, Pt on carbon,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  und  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$

Dabei wurde gefunden, dass es grundsätzlich besser für die Performance der Elektroden ist, wenn Carbon Nanotubes und Perovskite im Ultraschallbad gemischt werden, als wenn die Carbon Nanotubes direkt auf den Perovskiten gewachsen werden. Weiterhin wurde gefunden, dass  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  eine deutlich höhere katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion besitzt als  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  oder  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$ .  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  führt bei grossen Stromstärken zu einer geringeren Polarisierung als  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$  oder  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ . Um die Aktivierungspolarisation (bei kleinen Stromstärken) möglichst klein zu halten, ist die Zugabe von geringen Mengen an Pt allerdings unerlässlich. Durch den kombinierten Einsatz von CNTs, Pt on carbon,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  und  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  in optimierten Verhältnissen wurde eine Elektrode entwickelt, die im gesamten Strombereich eine geringere Polarisierung zeigt als eine Vergleichselektrode aus Pt on carbon, wobei deutlich weniger Pt in der optimierten Elektrode ist als in der herkömmlichen Vergleichselektrode.

## Projektziele

Im vorliegenden Projekt geht es darum, ein Elektrodenmaterial, basierend auf CNTs und Perovskiten, zu entwickeln, das 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 dieses Projektjahres war es, das im ersten Projektjahr hergestellte und charakterisierte CNT/La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub>-Composite-Material für die Sauerstoffelektroden elektrochemisch zu untersuchen. (CNTs wurden in der Wirbelschichtanlage auf das mit Eisen-Nitrat-Lösung imprägnierte Perovskit gewachsen.) Weiterhin sollte die CNT/Perovskit-Mischung für die Sauerstoffreduktion optimiert werden und ein Model, welches die Elektrodenvorgänge explizit erklärt, entwickelt werden.

## Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

### 1. Herstellung verschiedener Elektrodenfolien

Die Elektrodenfolien wurden wie folgt hergestellt: CNTs, Perovskite (oder das CNT/La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub>-Composite-Material), 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, welches als Gasdiffusionsschicht dient, aufgestrichen. Bei 320 °C wurden die Elektroden 1 Stunde zusammengepresst.

Elektroden mit verschiedenen Zusammensetzungen wurden hergestellt.

### 2. Strom-Spannungskurven

Strom-Spannungskurven wurden in alkalischer Lösung (6M KOH) mit einer typischen 3-Elektrodenanordnung gemessen, 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. Alle im folgendem dargestellten Strom-Spannungskurven wurden mit Luft als Zufuhrgas gemessen.

#### 2.1 Vgl. CNTs auf Perovskit gewachsen und CNTs und Perovskit im Ultraschallbad gemischt

Im ersten Versuchsblock wurden Elektroden aus dem CNT/La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub>-Composite-Material mit Elektroden, die durch einfaches Mischen von CNTs und La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub> im Ultraschallbad hergestellt wurden, verglichen. Ausserdem wurde die Anteile von CNTs und Perovskit variiert und CNTs durch Acetylen Black ersetzt (siehe Tabelle 1).

electrode	composition		
1	80 wt% CNTs/La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub>		20 wt% PTFE
2	55 wt% CNTs	25 wt% La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub>	20 wt% PTFE
3	40 wt% CNTs	40 wt% La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub>	20 wt% PTFE
4	25 wt% CNTs	55 wt% La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub>	20 wt% PTFE
5	40 wt% AB	40 wt% La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub>	20 wt% PTFE
6	80 wt% CNTs	---	20 wt% PTFE

Tabelle 1: Zusammensetzung verschiedener Elektroden, basierend auf La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub> und CNTs oder Acetylen Black (AB)

Fig. 1 zeigt die Strom-Spannungskurven der Elektroden 1, 4, 5 und 6. Wie zu sehen ist, hat der Perovskit  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  eine katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion, da die Strom-Spannungskurven von Elektrode 1 und 4 mit Perovskit eine geringere Polarisation zeigen als Elektrode 6, die kein  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  enthält. Weiterhin wurde gefunden, dass auch die CNTs einen positiven Einfluss auf die Sauerstoffreduktion haben, denn Elektrode 5 mit Acetylen Black zeigt eine deutlich grössere Polarisation als die Elektroden mit CNTs und dem Perovskit. Als wichtigstes Ergebnis ist allerdings zu sehen, dass Elektroden 4, hergestellt durch Mischen von CNTs und Perovskit eine bessere Performance zeigt als Elektrode 1, in der die Carbon Nanotubes auf den Perovskit aufgewachsen wurden. Von den Elektroden 2, 3 und 4 ist Elektrode 4 mit dem höchsten Anteil an  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  am besten.

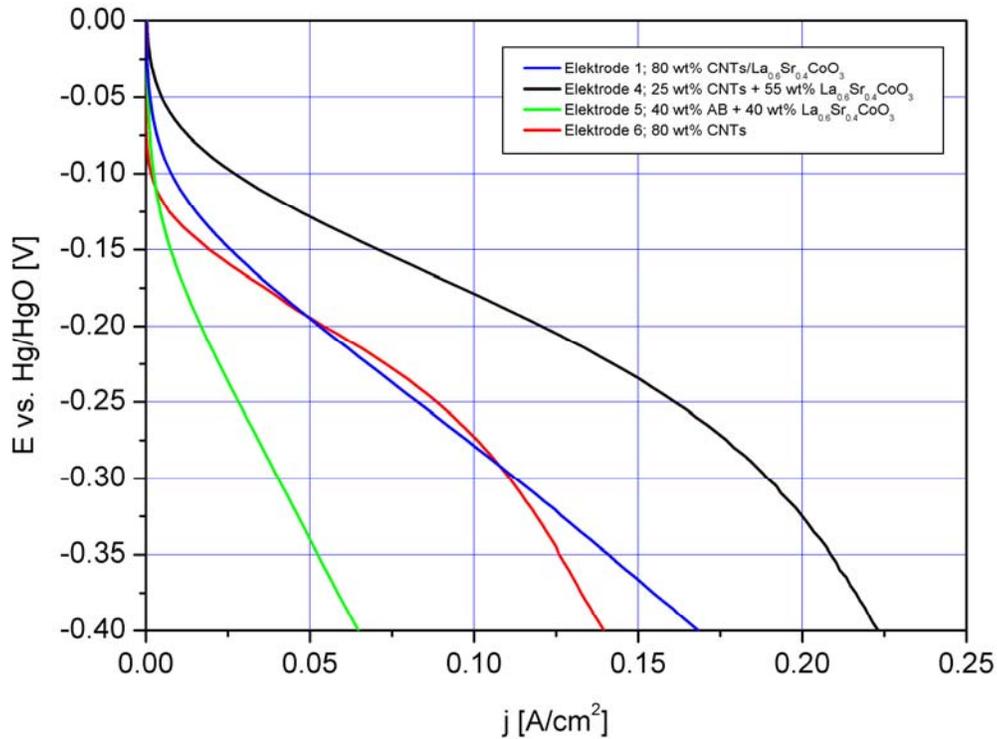


Fig. 1: Strom-Spannungskurven einiger der in Tabelle 1 aufgeführten Elektroden

## 2.2 Einfluss der Stöchiometrie verschiedener Mn-Perovskite

In einem weiteren Versuchsteil wurde  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  durch Manganoxid-Perovskite verschiedener Stöchiometrie ersetzt (siehe Tabelle 2).

electrode	composition		
7	25 wt% CNTs	55 wt% $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$ mit Sigratur	20 wt% PTFE
8	25 wt% CNTs	55 wt% $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$	20 wt% PTFE
9	25 wt% CNTs	55 wt% $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	20 wt% PTFE
10	25 wt% CNTs	55 wt% $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	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  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  sowohl eine deutlich kleinere Aktivierungspolarisation bei kleinen Stromstärken als auch eine kleinere Diffusionspolarisation bei grossen Stromstärken (Fig. 2).

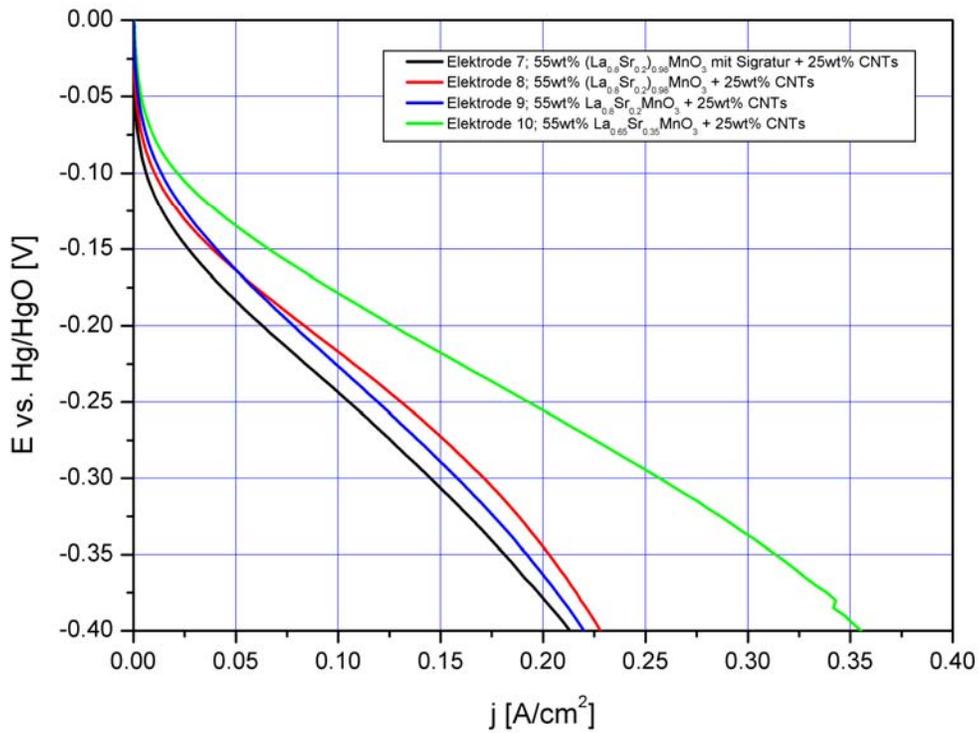


Fig. 2: Strom-Spannungskurven der in Tabelle 2 aufgeführten Elektroden

Die Aktivierungspolarisation von  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  ist allerdings grösser als die von  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ , aber die Diffusionspolarisation von  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  ist kleiner als von  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  (Fig. 3).  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  und  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  haben also auf unterschiedliche Bereiche der Strom-Spannungscharakteristik einen positiven Einfluss.

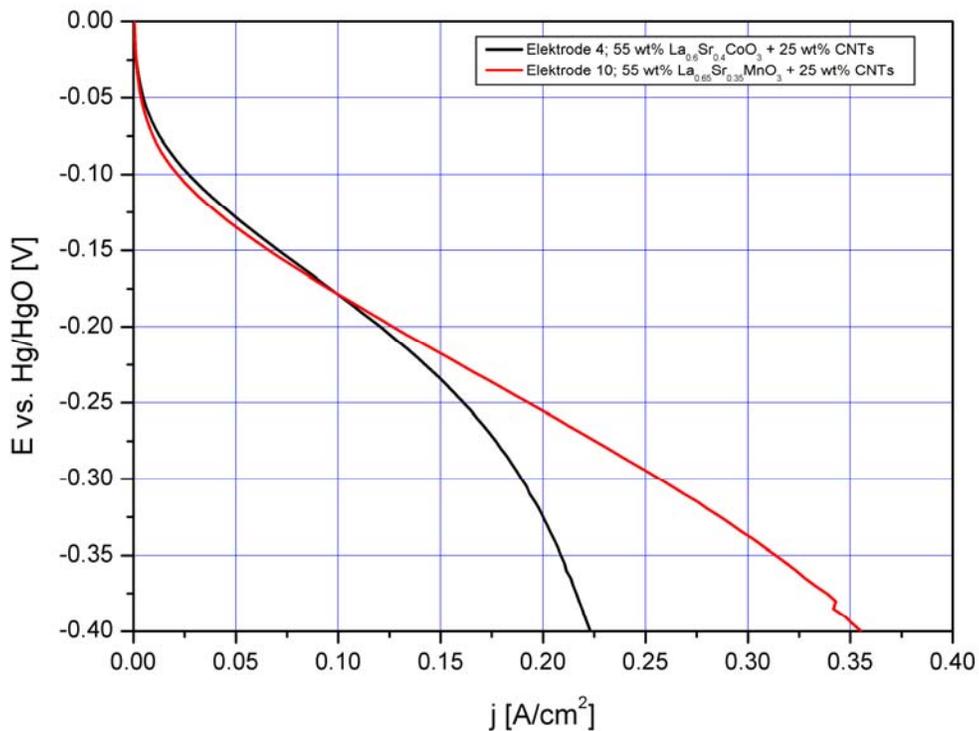


Fig. 3: Vergleich der Perovskite  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  (Elektrode 4) und  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  (Elektrode 10)

### 2.3 Zugabe von Pt

Eine „konventionelle“ Vergleichsfolie wurde vom Energy research centre of the Netherlands (ECN) geliefert. Eine Suspension mit Pt on carbon wurde auf das gleiche Teflon-behandelte Toray Carbon Paper, wie es in den selbst hergestellten Elektroden benutzt wurde, aufgesprüht. Der Pt-Anteil in der Vergleichsfolie beträgt  $0.462 \text{ mg/cm}^2$ . Wie aus Fig. 4 und 5 ersichtlich ist, ist die Aktivierungspolarisation der Elektroden 4 ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ) und 10 ( $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ ) grösser als von der Pt-Vergleichsfolie. Als Konsequenz daraus wurden Elektroden hergestellt mit Perovskit, Pt on carbon und CNTs (siehe Tabelle 3). Wie ebenfalls den Fig. 4 und 5 entnehmbar, führt die Zugabe geringer Mengen von Pt on carbon zu einer merklichen Verringerung der Aktivierungspolarisation im Vergleich zu den Elektroden ohne Pt. Der Mengen-Anteil an Pt der in Fig. 4 und 5 gezeigten Elektroden beträgt  $0.265 \text{ mg/cm}^2$  und ist damit deutlich geringer als in der Vergleichsfolie.

electrode	composition			
11	20 wt% CNTs	45 wt% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	15 wt% Pt on carbon	20 wt% PTFE
12	20 wt% CNTs	45 wt% $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	15 wt% Pt on carbon	20 wt% PTFE

Tabelle 3: Zusammensetzung zweier Elektroden mit Pt on carbon

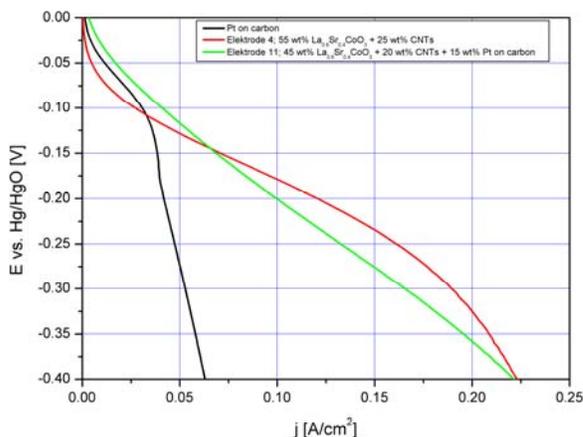


Fig. 4: Vergleich „Pt on carbon“ Elektrode, „ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  + CNTs“ Elektrode und „ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  + CNTs + Pt on carbon“ Elektrode

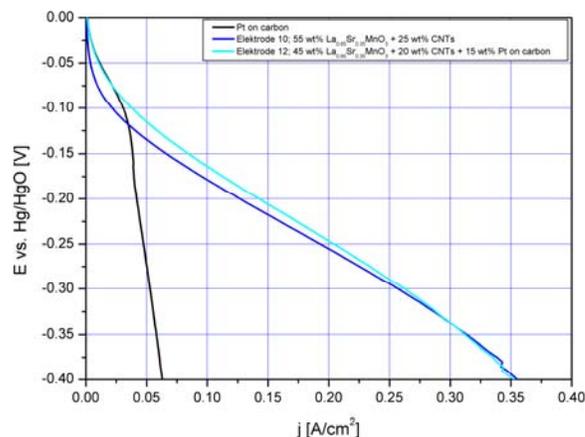


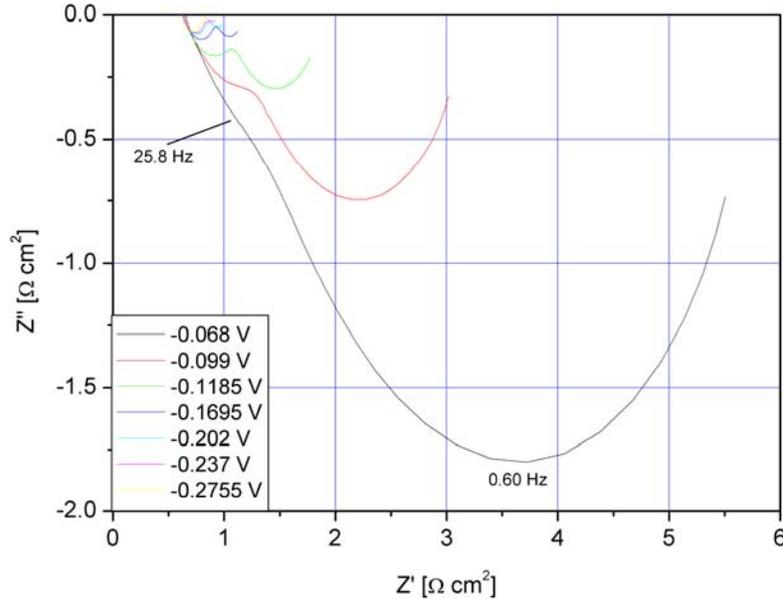
Fig. 5: Vergleich „Pt on carbon“ Elektrode, „ $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  + CNTs“ Elektrode und „ $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  + CNTs + Pt on carbon“ Elektrode

Es wurden ebenfalls Elektroden mit Pt-Anteilen von  $0.177 \text{ mg/cm}^2$  und  $0.088 \text{ mg/cm}^2$  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 on carbon 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. 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  $0.177 \text{ mg/cm}^2$  zu einer geringeren Aktivierungspolarisation als Elektroden mit einem Pt-Anteil von  $0.265 \text{ mg/cm}^2$ . 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.

### 3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

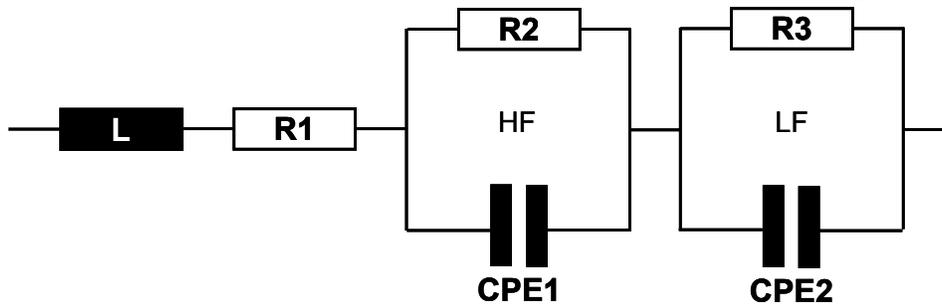
Impedanzspektren wurden im Bereich von 100 mHz bis 100 kHz aufgenommen, sowohl mit Luft- als auch mit Sauerstoffzufuhr. Ein typischer Nyquist-Plot, gemessen mit Sauerstoffzufuhr, ist in Fig. 6 zu



sehen:

Fig. 6: Nyquist plot 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

Diese Impedanzspektren und die aller anderen Folien wurden mit dem folgenden Ersatzschaltbild



gefittet (Fig. 7).

Fig. 7: Ersatzschaltbild

Der Widerstand  $R1$  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  $R2$  (hohe Frequenz) steht für Prozesse an der Katalysatoroberfläche, z. B. Ladungstransfer. Der Widerstand  $R3$  (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.  $R3$  steigt ab einen bestimmten Punkt wieder an. Generell sind beide Widerstände  $R2$  und  $R3$  kleiner, wenn mit Sauerstoff gespült wird.

### Paper:

1. 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 Carbon
2. D. Thiele, A. Züttel; "Electrochemical characterisation of air electrodes based on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  and carbon nanotubes"

### Präsentationen:

1. Talk: "Electrochemical characterisation of air electrodes based on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  and carbon nanotubes", NanoSMat 2007, Algarve, Portugal 09.-11.07.2007
2. Poster: "Electrochemical characterisation of air electrodes based on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  and carbon nanotubes", Hydrogen & Energy Symposium, EMPA Dübendorf, 16.02.2007
3. Poster: "Electrochemical characterisation of air electrodes based on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  and carbon nanotubes", PhD-Symposium, EMPA Dübendorf, 21.11.2007

### Nationale Zusammenarbeit

- Dr. Ulrich Vogt, EMPA, Abt. Hochleistungskeramik, Überlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf  
Perovskit Entwicklung
- Silke Liebert-Winter, EMPA, Abt. Elektronik / Messtechnik, Überlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf  
Rasterelektronenmikroskopie

### Internationale Zusammenarbeit

- Eric Sitters, ECN, Westerduinweg 3, NL-1755 LE Petten  
Lieferung einer Pt-Vergleichselektrode

### Bewertung 2007 und Ausblick 2008

Das im vergangenen Projektjahr hergestellte Perovskit/CNT Composite-Material zeigte in der elektrochemischen Untersuchung für die Sauerstoffreduktion eine schlechtere Performance als eine konventionelle Pt-Vergleichsfolie. Durch Mischen von Perovskiten und CNTs im Ultraschallbad konnte eine bessere Elektrode hergestellt werden als durch das direkte Aufwachsen von CNTs auf  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ . Weitere Verbesserungen wurden erreicht durch das Ausprobieren und Kombinieren weiterer Perovskite. Der Einsatz kleiner Mengen von Pt erwies sich allerdings als unerlässlich, um an die Performance der Pt-Vergleichsfolie heranzukommen. Unsere Elektrode kommt aber bereits mit der Hälfte an Pt aus und ist im gesamten Strombereich besser als die Pt-Vergleichsfolie.

Im nächsten Projektjahr folgen abschliessende Messungen: Um mehr über die Elektrodenprozesse zu erfahren, werden durch Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Temperaturen Aktivierungsenergien bestimmt. Durch BET-Messungen wird die spezifische Oberfläche der verschiedenen Perovskite bestimmt und Schlussfolgerungen in Bezug auf ihre Performance gezogen. Alle Ergebnisse werden in meiner Dissertation zusammengefasst.

### 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)