

**Electrochemical Stability of
Noble-Metal Based Nanoparticles as
Oxygen Reduction and Evolution Catalysts
for Vanadium Air Redox Flow Batteries**

Der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von Herrn Christian Gutsche

geboren am 6.12.1985 in Eisenach

Oldenburg, den 29.03.2016

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. J. Parisi, Universität Oldenburg
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. G. Wittstock, Universität Oldenburg
Dritter Prüfer: Prof. Dr. C. Agert, Universität Oldenburg

Tag der Disputation: 04.03.2016

Schriftenreihe der Reiner Lemoine-Stiftung

Christian Gutsche

**Electrochemical Stability of Noble-Metal Based
Nanoparticles as Oxygen Reduction and Evolution
Catalysts for Vanadium Air Redox Flow Batteries**

Shaker Verlag
Aachen 2016

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Oldenburg, Univ., Diss., 2016

Copyright Shaker Verlag 2016

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-4424-9

ISSN 2193-7575

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Abstract

The transition towards a sustainable energy system implies the need of cost-efficient energy storage systems. Thus, a variety of new types of batteries is researched. The vanadium air redox flow battery (VARFB) is a combination of a redox flow battery and a proton exchange membrane unitized regenerative fuel cell (PEM-URFC). One major challenge for the VARFB and related systems is to increase the stability of the noble metal based catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER). In this thesis, the structure and electrochemical stability of these catalysts was investigated.

A strong degradation of carbon supported platinum (Pt) nanoparticles as ORR catalyst was observed with cyclic voltammetry after an OER-ORR protocol simulating repeated changes between charge and discharge mode of the VARFB. Vanadium (V) ions in the solution lowered the degradation. Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) measurements on bulk Pt in V-containing solution showed no deposition of V compounds, but a decrease of the electrode mass in the range of V^{3+} and VO^{2+} oxidizing potentials. It is suggested, that these oxidations reduce the surface (hydr)oxide occupancy at the Pt electrode, so that the degrading ORR currents are lower, and finally less degradation is observed.

Iridium decorated Pt nanorods (Ir@Pt) were colloidchemically synthesized as bifunctional OER-ORR catalysts. Structural studies were conducted with X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. The influence of the Ir decoration towards the electrochemical stability was investigated via cyclic voltammetry. The stability of Ir was lowered by the Pt support during an OER-ORR stability protocol due to Pt degradation. The stability of Pt was increased via Ir decoration. This is explained by the IrO_2 degradation and a subsequent uncovering of additional Pt surface area. A mild annealing procedure was conducted aiming at improved adhesion of the Ir nanodots to the support, but did not increase the OER or ORR stability of Ir@Pt.

Ir nanodots were successfully deposited on ruthenium oxide (RuO_2) nanoparticles as OER catalyst. Investigations of the structure and electrochemical stability of Ir@ RuO_2 were conducted with XRD, TEM, EDX, and cyclic voltammetry. The stability of RuO_2 could not be increased by the decoration with Ir nanodots. The OER stability of pure Ir nanodots, that are oxidized to IrO_2 , is even lower than both RuO_2 and Ir@ RuO_2 . The higher material-specific stability of IrO_2 seems to be overcompensated by size effects. A mild annealing procedure did not improve the OER stability of Ir@ RuO_2 .

Zusammenfassung

Der Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem impliziert einen Bedarf an kostengünstigen Energiespeichersystemen. Deshalb wird eine Vielfalt neuer Batterie-Typen erforscht. Die Vanadium-Luft-Redox-Flow-Batterie (VARFB) ist eine Kombination aus einer Redox-Flow-Batterie und einer Protonen-Austausch-Membran-basierten, Vereinheitlichten Regenerativen Brennstoffzelle (PEM-URFC). Eine zentrale Herausforderung für die VARFB und verwandte Systeme ist die Verbesserung der Stabilität der edelmetallbasierten Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion (ORR) und Sauerstoffentwicklung (OER). Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde die Struktur und elektrochemische Stabilität solcher Katalysatoren untersucht.

Eine starke Degradation von Platin-Nanopartikeln (Pt) auf Kohlenstoff-Trägerpartikeln als ORR-Katalysator wurde mittels Zyklovoltammetrie nach einem OER-ORR-Protokoll beobachtet, das wiederholte Wechsel zwischen dem Lade- und Entladebetrieb der VARFB zu simuliert. Vanadium-Ionen (V) in der Lösung verringerten die Degradation. Messungen mit der Elektrochemischen Quarz-Kristall-Mikrowaage (EQCM) an makroskopischen Platin-Schichten in V-haltiger Lösung zeigten keine Abscheidung von V-Verbindungen, aber eine Verringerung der Elektrodenmasse im Bereich der V^{3+} - und VO^{2+} oxidierenden Potentiale. Es wird vermutet, dass diese Oxidationen die Oberflächenbelegung der Pt-Elektrode mit (Hydr-)Oxiden verringern, so dass die degradierenden ORR-Ströme geringer sind und somit letztendlich weniger Degradation beobachtet wird.

Mit Iridium dekorierte Platin-Nanostäbchen ($Ir@Pt$) wurden kolloidchemisch hergestellt, um bifunktionale OER-ORR-Katalysatoren zu ergeben. Strukturelle Untersuchungen wurden mit Röntgenbeugung (XRD), Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX-Spektroskopie) durchgeführt. Der Einfluss der Ir-Dekoration auf die elektrochemische Stabilität wurde mit Hilfe der Zyklovoltammetrie untersucht. Die Stabilität von Ir innerhalb eines OER-ORR-Stabilitätsprotokolls wurde aufgrund von Pt-Degradation durch die Pt-Trägerpartikel verringert. Die Stabilität von Pt wurde durch die Ir-Dekoration erhöht. Dies wird durch die Degradation des IrO_2 und einer daraus resultierenden Freigabe zusätzlicher Pt-Oberfläche erklärt. Eine vorsichtige Wärmebehandlung wurde mit dem Ziel durchgeführt, die Anhaftung der Ir-Nanopunkte an die Trägerpartikel die Stabilität zu verbessern, führte aber nicht zur Verbesserung der OER- oder ORR-Stabilität der $Ir@Pt$ -Katalysatoren.

Ir-Nanopunkte wurden erfolgreich auf Rutheniumoxid-Nanopartikeln (RuO_2) als

OER-Katalysatoren abgeschieden. Studien zur Struktur und elektrochemischen Stabilität an den Ir@RuO₂-Katalysatoren wurden mit XRD, TEM, EDX-Spektroskopie und Zykelvoltammetrie durchgeführt. Die Stabilität von RuO₂ konnte durch Dekoration mit Ir-Nanopunkten nicht erhöht werden. Die Stabilität von reinen Ir-Nanopunkten, die zu IrO₂ oxidiert werden, ist sogar sowohl geringer als RuO₂ als auch als Ir@RuO₂. Die höhere materialspezifische Stabilität von IrO₂ scheint durch Größeneffekte überkompensiert zu werden. Eine vorsichtige Wärmebehandlung führte nicht zu einer Verbesserung der OER-Stabilität der Ir@RuO₂-Katalysatoren.

Contents

Abstract	I
Zusammenfassung	II
Table of Contents	V
List of Figures	XII
List of Tables	XIII
Abbreviations	XIV
Symbols	XV
1 Introduction	1
2 Background	3
2.1 Vanadium Air Redox Flow Battery (VARFB)	3
2.2 General Approaches to Increase the Stability of Oxygen Reduction / Evolution Catalysts in Acidic Media	5
2.3 Influence of V Ions on the Stability of Pt Nanoparticles	7
2.4 Stability of Bifunctional OER-ORR Catalysts	9
2.5 Stability of Oxygen Evolution Catalysts	10
3 Experimental Methods	12
3.1 Nanoparticle Synthesis	12
3.1.1 Synthesis of Pt Nanorods	12
3.1.2 Synthesis of Ir Nanodots	13
3.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)	14
3.3 Energy Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy	16
3.4 X-Ray Diffraction (XRD)	18
3.5 Cyclic Voltammetry	21
3.5.1 Theoretical Background	21
3.5.2 Experimental Setup	28
3.5.3 Studies on the Influence of V Ions on the Stability of Pt/C . .	29
3.5.4 Stability Studies on Ir decorated Pt Nanorods	30
3.5.5 Stability Studies on Ir decorated RuO ₂ Nanoparticles	31
3.6 Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM)	32

4	Influence of V Ions on the Degradation of Pt catalysts	36
4.1	Electrochemical Characterization of Bulk Pt	36
4.2	Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Investigations	37
4.3	Degradation Behavior of bulk Pt and Influence of V Ions	39
4.4	Structural Characterization of Pt Nanoparticles	41
4.5	Electrochemical Characterization of Pt Nanoparticles	42
4.6	Degradation Behavior of Pt Nanoparticles	43
4.7	Influence of V Ions on the Degradation Behavior of Pt Nanoparticles	46
4.8	Conclusion	46
5	Stability of Pt Nanorods decorated with Ir Nanodots	48
5.1	Structural Characterization	48
5.2	Electrochemical Characterization	53
5.3	Influence of Annealing	60
5.3.1	Structural Characterization	61
5.3.2	Electrochemical Characterization	63
5.4	Conclusion	66
6	Stability of RuO₂ Nanoparticles decorated with Ir Nanodots	68
6.1	Structural Characterization	68
6.2	Electrochemical Characterization	71
6.3	Influence of Annealing	77
6.3.1	Structural Characterization	77
6.3.2	Electrochemical Characterization	78
6.4	Conclusion	80
7	Conclusion and Outlook	82
	References	XIV
	Coworkers' Contributions to this Work	XXI
	List of publications	XXII
	Awards	XXIV
	Curriculum Vitae	XXV
	Danksagung	XXVI
	Erklärung	XXVIII