

Die Struktur von selenmodifizierten Rutheniumnanopartikeln auf einem Kohleträger – Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen**

Gerald Zehl, Gerrit Schmithals, Armin Hoell, Sylvio Haas, Christoph Hartnig, Iris Dorbandt, Peter Bogdanoff und Sebastian Fiechter*

Der Süd-Chemie zum 150-jährigen Firmenjubiläum gewidmet

Gegenwärtig markieren Platin-Katalysatoren den Stand der Technik für die Sauerstoffreduktion (ORR) in Niedertemperatur-Brennstoffzellen. Der Einsatz von Pt-Nanopartikeln auf Trägermaterialien mit extrem hohen spezifischen Oberflächen führte dabei zu einer starken Verringerung der Platinmenge;^[1] dennoch stellt das seltene und teure Metall bis heute einen erheblichen Kostenfaktor dar. Zahlreiche Arbeitsgruppen versuchen daher, Pt durch Ru zu ersetzen, das zwar weniger aktiv, aber billiger und auf lange Sicht verfügbar ist.^[2–4] Alonso-Vante et al. fanden, dass die Aktivität von ORR-Katalysatoren auf Rutheniumbasis durch Selen deutlich verbessert werden kann.^[5] Überdies zeichnen sich diese Systeme auch durch eine hervorragende Methanoltoleranz aus. Sie sind daher vor allem für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFCs) interessant, in denen der unerwünschte Übertritt von Methanol in den Kathodenraum ein Problem darstellt. Trotz intensiver Untersuchungen an RuSe_x-Katalysatoren konnte bisher keine eindeutige Schlussfolgerung über den Aufbau der katalytisch aktiven Oberfläche der RuSe_x-Nanopartikel gezogen werden.^[6–9] Genau dies ist aber als Voraussetzung für weitere Verbesserungen anzusehen.

Bei der Herstellung von RuSe_x/C-Katalysatoren ging man bisher von Rutheniumcarbonyl-Vorstufen aus. [Ru₃(CO)₁₂] wurde in mit Se gesättigtem Xylol in Gegenwart von Ruß bei 140 °C zersetzt.^[10] Dabei bilden sich zunächst Ru-Partikel, die während des Abkühlens des Reaktionsgemisches durch die Ausfällung elementaren Selens modifiziert werden. Eine un-

zulängliche Kontrolle des Modifizierungsgrades und eine inhomogene Verteilung der RuSe_x-Partikel auf dem Träger wurden jedoch als Nachteile dieser Technik erkannt.^[11]

Nunmehr stellt man diese Katalysatoren in einem Mehrschrittverfahren aus ionischen Vorstufen her. Die Ru-Nano-Partikel werden aus einer wässrigen Lösung von RuCl₃·xH₂O auf suspendiertem Industrieruß erzeugt. Nach der Homogenisierung durch Ultraschallbehandlung wird das Lösungsmittel entfernt. Das getrocknete Pulver wird bei 200 °C zu einem Ru/C-Zwischenprodukt reduziert, das in eine Acetonlösung von SeCl₄ überführt wird. Nach dem Verdampfen des Acetons erhält man durch eine abschließende Reduktion bei 300 °C den aktiven Katalysator, dessen Se-Gehalt von der eingesetzten Menge an SeCl₄ abhängt.^[12]

Die elektrochemische Aktivität der Katalysatoren wurde durch die kinetische Grenzstromdichte j_k aus Messungen an einer rotierenden Scheiben-Elektrode (RDE) bei $U=0.7$ V gegen die Standardwasserstoffelektrode charakterisiert. Da die ORR auf der Oberfläche der Ru-Nanopartikel abläuft, sollte der Scheibenstrom deutlich vom Se-Gehalt der Katalysatoren abhängen. Entsprechend dem Maximum von Kurve (a) in Abbildung 1 wurde für einen Katalysator mit 40 Gew.-% Ru ein optimaler Se-Gehalt um 7 Gew.-% gefunden.

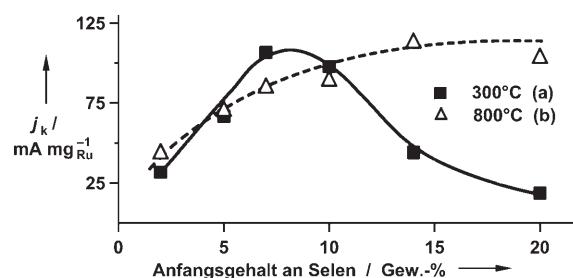


Abbildung 1. Einfluss des Se-Anfangsgehalts eines Ru-Se/C-Katalysators (40 Gew.-% Ru) auf die Aktivität. Die reduktive Behandlung während der Modifizierung mit Se erfolgte bei 300 °C (a) und 800 °C (b). CO₂-aktivierter Ruß „Black Pearls 2000“ der Fa. Cabot diente als Kohleträger.

Höhere Beladungen verringern die Aktivität, da das zusätzliche Se zunehmend aktive Stellen blockiert. Dieses kann jedoch durch Ausheizen bei 800 °C unter reduzierenden Bedingungen leicht ausgetragen werden.^[12] Obwohl Se schon weit unterhalb des Siedepunkts bei 690 °C zahlreiche flüchtige Verbindungen bildet,^[13] kann es aufgrund seiner hohen Affinität zu Ru weiterhin auf der Oberfläche verbleiben.

[*] Dr. G. Zehl, Dr. G. Schmithals, Dipl.-Ing. I. Dorbandt, Dr. P. Bogdanoff, Dr. S. Fiechter
Forschungsbereich Solare Energetik SE-5
Hahn-Meitner-Institut Berlin
Glienicker Straße 100, 14109 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8062-2434
E-Mail: fiechter@hmi.de

Dr. A. Hoell, Dipl.-Phys. S. Haas
Forschungsbereich Strukturforschung SF-3
Hahn-Meitner-Institut Berlin
Glienicker Straße 100, 14109 Berlin (Deutschland)

Dr. C. Hartnig
Zentrum für Solarenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW)
Helmholtzstraße 8, 89081 Ulm (Deutschland)

[**] Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung der Arbeit durch das BMBF unter dem Förderkennzeichen 03SF0302 und bei Dr. D. Alber für die Bestimmung der Metallgehalte unserer Katalysatoren durch NAA.

tige Spezies bildet, sind für das vollständige Austreiben alles locker gebundenen Selens höhere Temperaturen erforderlich. Entsprechend wird der Überschuss an Selen durch das Temperiern unter Formiergas (N_2/H_2 95:5) bei 800°C zuverlässig entfernt, wogegen die stärkere Ru-Se-Wechselwirkung erhalten bleibt.^[12] Die Kurve (b) in Abbildung 1 belegt die hohe Aktivität auch für Proben mit einem anfänglich hohem Se-Gehalt.

Für die Überprüfung dieser Annahme ist die Quantifizierung des Se-Verlustes beim Tempern unverzichtbar. So wurde das Se/Ru-Massenverhältnis aller Katalysatoren mit einer Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) bestimmt. Es zeigte sich, dass dieses Verhältnis bei niedriger Temperatur dem Se-Anfangsgehalt (eingetragenes SeCl_4) folgt (Abbildung 2 a). Bei 800°C wurde jedoch ein Einpegeln des Se/Ru-Verhältnis bei ungefähr 0.3 beobachtet, auch wenn bei der

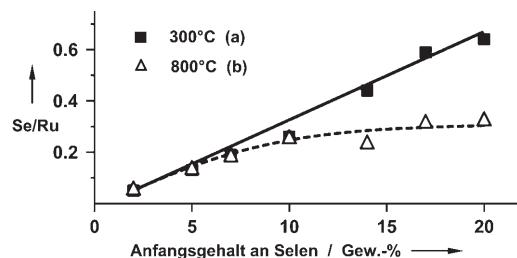


Abbildung 2. Die Temperatur der reduktiven Behandlung bei der Se-Modifizierung und der Se-Anfangsgehalt beeinflussen das mittlere Se/Ru-Massenverhältnis in den fertigen Katalysatoren.

Präparation ein höherer Se-Gehalt angestrebt wurde (Abbildung 2 b). Wie schon bekannt, hat Se bei niedrigen Temperaturen auch eine starke Affinität zu der als Katalysatorträger verwendeten Kohle. Das über NAA ermittelte Se/Ru-Verhältnis der bei 300°C getemperten Katalysatoren lässt deshalb keine Aussagen zum Modifizierungsgrad der Ru-Nanopartikel zu. Nach dem Ausheizen bei 800°C jedoch ist die Wechselwirkung von Se mit dem Träger vernachlässigbar.^[12] Die Metallgehaltsbestimmung führt nun direkt zum mittleren Se/Ru-Verhältnis in den RuSe_x -Nanopartikeln. Aus dem Plateau in Kurve (b) folgt die Existenz einer Obergrenze für das Se/Ru-Verhältnis und somit für den Modifizierungsgrad der Ru-Nanopartikel.

Um nun ein plausibles Strukturmodell für diese Partikel abzuleiten, wurde ein bei 800°C ausgeheizter Katalysator (RuSe_x/C mit 40 Gew.-% Ru und 14 Gew.-% Se) detailliert charakterisiert. TEM-Bilder weisen auf das Vorliegen ungefähr 2.5 nm großer Nanopartikel hin, die gleichmäßig über den Kohleträger verteilt sind (Abbildung 3 a). Aus dem XRD ließ sich nach Scherrer eine mittlere Partikelgröße von 2.2 nm ableiten. Hierbei ist bemerkenswert, dass außer hcp-Ru keine weiteren kristallinen Phasen nachweisbar sind (Abbildung 3 b).

Die Behandlung von Se/C bei 800°C eliminiert praktisch jede Se-C-Wechselwirkung, und es bleibt nur Se-freier Ru zurück.^[12] Wird andererseits RuSe_x/C bei 800°C getempert, so verbleibt zwar Se auf den Katalysatoren (Abbildung 2 b), neue röntgenaktive Phasen bilden sich jedoch nicht (Abbil-

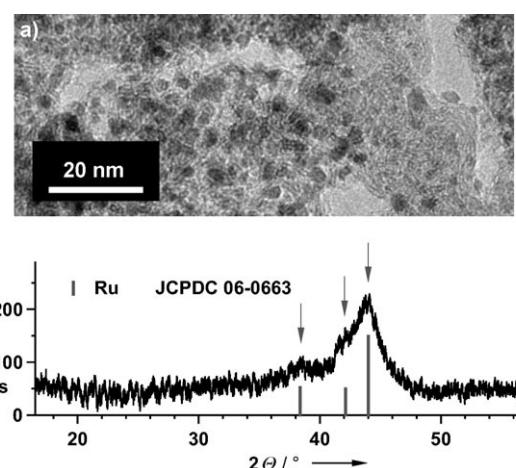


Abbildung 3. TEM-Aufnahme (a) und XRD-Spektrum (b) des für die ASAXS-Messungen ausgewählten Ru-Se/C-Katalysators (40 Gew.-% Ru). Der Katalysator wurde vor der Charakterisierung bei 800°C reduktiv getempert. CO_2 -aktivierter Ruß „Black Pearls 2000“ der Fa. Cabot diente als Katalysatorträger.

dung 3 b). Wir schlagen daher ein Strukturmodell vor, das zwar eine starke Ru-Se-Wechselwirkung annimmt, ungeteilt dessen aber nur von einer oberflächlichen Dekorierung der Ru-Nanopartikel mit Se ausgeht.^[13]

Dieses Modell wird auch durch stöchiometrische Überlegungen gestützt: So besteht ein hcp-Ru-Nanopartikel mit 2.5 nm Durchmesser aus ca. 580 Ru-Atomen. Ungefähr 275 davon (45 %) sind weniger als 12-fach koordinierte Oberflächenatome. Die in Abbildung 2 b gefundene Obergrenze des Se/Ru-Massenverhältnisses liegt etwa bei 0.3. Dieser Wert entspricht einem stöchiometrischen Se/Ru-Verhältnis von 0.38. Selbst wenn jedes Ru-Oberflächenatom nur ein einziges Se-Atom bindet (als unterer theoretischer Grenzwert), wäre die Se-Menge für die Ausbildung einer Monoschicht um das gesamte Ru-Partikel unzureichend.

Diese Überlegungen lassen eine komplexe Verteilung des Se auf den Ru-Partikeln vermuten, die mit dem Röntgenkleinwinkelstreuungsverfahren ASAXS untersucht wurde. Bei dieser Technik nutzt man das anomale oder resonante Verhalten der Atomstreuamplitude eines Elements nahe seiner Röntgen-Absorptionskante, um dessen Streuanteile von denen der anderen Elemente zu separieren.^[14,15]

Es wurde eine vollständige Probenserie vermessen, einschließlich des aktivierten RuSe_x/C -Katalysators und Zwischenstufen wie dem unbeladenen CO_2 -aktivierten Kohlenstoffträger und den darauf dispersierten Se-freien Ru-Nanopartikeln. Die Streukurven wurden bei fünf verschiedenen Energien gemessen, bei denen sich die Amplitude f' der anomalen Streuung knapp unterhalb der Se- und der Ru-K-Absorptionskanten nahezu äquidistant ändert. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Ausweitung des q -Bereichs zu größeren Werten geschenkt, um auch Strukturinformationen auf Subnanometerebene zu erhalten.

Abbildung 4 a zeigt, wie Ru-Se-Nanostrukturen die Streukurve des Kohleträgers („Black Pearls“) modifizieren: Zwei Schultern bildeten sich bei $q=1$ und $q=7 \text{ nm}^{-1}$. Ein prägnanter anomaler Streueffekt an der Ru-Kante (Einschub

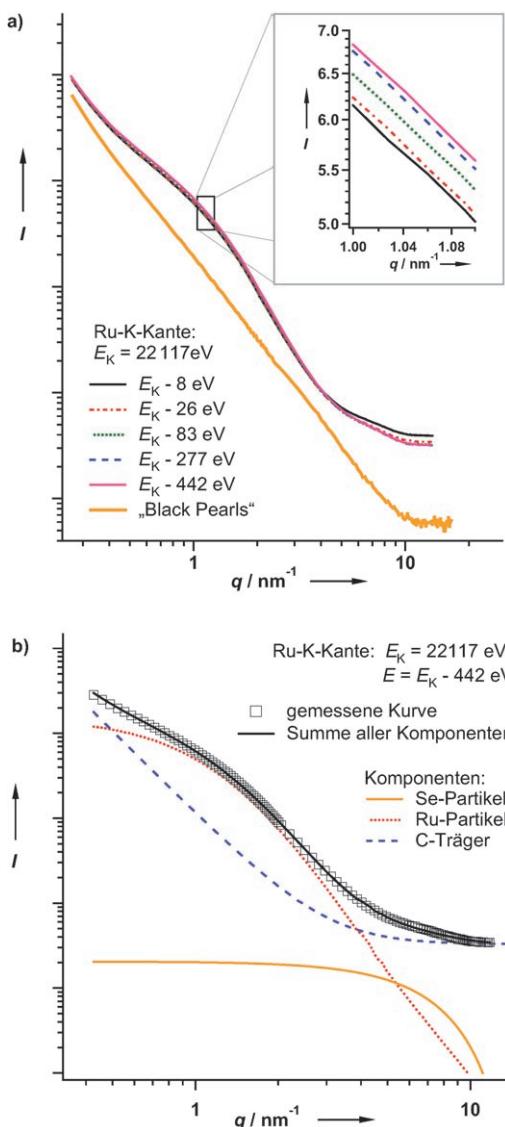


Abbildung 4. a) Die logarithmischen ASAXS-Kurven zeigen ein deutlich resonantes Verhalten des Ru-Se-Katalysators an der Ru-Kante (siehe Einschub) im Vergleich zu reinem „Black-Pearls“-Ruß. Drei Strukturelemente konnten identifiziert werden. Die Summe ihrer Beiträge modelliert die gemessene Kurve.

in Abbildung 4a) identifiziert Ru-haltige Strukturen. Zusätzlich kann abgeleitet werden, dass Se nachweisbare und analysierbare Strukturen mit weniger als 1 nm Größe bildet.

Unter Berücksichtigung der Energieabhängigkeit der Streuintensität (anomaler Dispersionseffekt) an beiden Absorptionskanten und bei allen Proben wurde nun ein Strukturmodell der katalytisch aktiven Partikel abgeleitet: Annähernd sphärische Ru-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 2.5 nm tragen Se-Cluster, die kleiner als 0.6 nm sind. Diese könnten ringförmige Strukturen aufweisen, wie sie auch für freies Se beschrieben wurden.^[16]

Abbildung 4b zeigt die Streuintensitäten der drei gefundenen Strukturkomponenten. Ihre Summe entspricht für alle Röntgenenergien sehr gut den gemessenen Kurven. Abbildung 5 zeigt die volumengewichtete Größenverteilung der

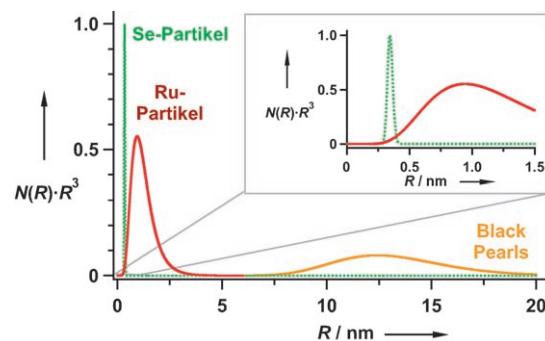


Abbildung 5. Volumengewichtete Größenverteilungen der drei Strukturmerkmale.

Strukturkomponenten. Das vereinfachte Bild in Abbildung 6 veranschaulicht die Morphologie der Katalysatoren.

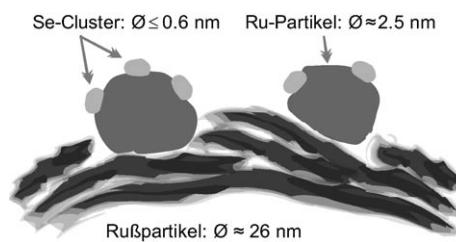


Abbildung 6. Eine graphische Veranschaulichung des aus ASAXS- und SANS-Messungen abgeleiteten Strukturmodells.

Um eine bessere Einsicht in die Struktur und die Bindungsverhältnisse der RuSe_x -Partikel zu gewinnen, wurde das gleiche Material auch mit EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) an der Se- und der Ru-Absorptionskante vermessen. An der Ru-Kante zeigt die Fourier-transformierte EXAFS-Funktion ($R\chi$ -Raum) zwei Hauptstrukturmerkmale: Einen großen und breiten Peak bei $R = 1.45 \text{ \AA}$ sowie einen scharfen Peak bei $R = 2.3 \text{ \AA}$ (Abbildung 7a). Der erste Peak entspricht der Ru-O-Bindung (wie in RuO_2), der zweite der Ru-Ru-Bindung (wie hcp-Ru). Diese Zuweisung wird aus der Übereinstimmung der Peaklagen in der FT-EXAFS-Kurve für den untersuchten Katalysator mit der hcp-Ru-Referenzkurve auch bei höheren R -Werten offensichtlich. Demnach sind auch im RuSe_x -Katalysator höhere Ru-Ru-Abstände präsent – ein Zeichen dafür, dass der Partikelkern aus metallischem Ru besteht. Dagegen wurde keine Übereinstimmung der FT-EXAFS-Kurve von RuO_2 mit dem untersuchten Katalysator bei höheren R -Werten gefunden (Abbildung 7a), was durch eine Reaktion des Sauerstoffs mit den Ru-Oberflächenatomen der Teilchen nach Kontakt mit Luft erklärt wird.

Se-Ru-Bindungen können durch Messungen an der Se-Kante interferenzfrei detektiert werden. Wie erwartet, fällt das Hauptsignal der FT-EXAFS-Kurve des Katalysators mit dem Hauptsignal der RuSe_2 -Referenz zusammen (Abbildung 7b), was die Existenz von Ru-Se-Bindungen mit dem

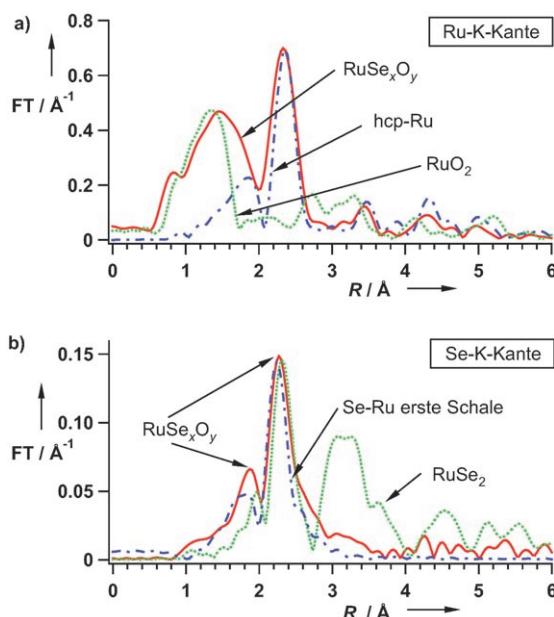


Abbildung 7. FT-EXAFS-Spektren des bei 800°C getemperten RuSe_x-Katalysators mit den Referenzkurven a) an der Ru-K-Kante und b) an der Se-K-Kante.

gleichen Abstand wie in RuSe₂ bestätigt. Jedoch ist das Fehlen weiterer Peaks bei höheren R -Werten ein sicheres Anzeichen dafür, dass die Se-Ru-Bindungen auf die Oberfläche der Ru-Partikel beschränkt sind und dass keine RuSe₂-Phase vorliegt. Mit dieser Interpretation im Einklang ist die Ähnlichkeit der simulierten Ru-Se-Kurve des ersten Streupfads, die nur den kürzesten Ru-Se-Abstand berücksichtigt, mit der gemessenen Kurve des Katalysators (Abbildung 7b). Die Unterschiede zwischen simulierter und gemessener Kurve können auf eine Teiloxidation des Selen (Se-O-Bindungen) und auf Se-Se-Bindungen an der Oberfläche der Katalysatorteilchen zurückgeführt werden. Durch sorgfältiges Anpassen an die Messkurve, die an der Se-K-Kante aufgenommen wurde, konnte für Selen eine Koordinationszahl $N < 4$ abgeleitet werden, die wiederum für die Anbindung des Selen an die Ru-Oberfläche spricht. Somit können die selenmodifizierten Ru-Teilchen als RuSe_xO_y aufgefasst werden, wobei Sauerstoff und Selen wie in einem Oxselenid kovalent an Ruthenium binden.

Es konnte gezeigt werden, dass in Se-modifizierten Ru-Nanopartikel auf einem Kohleträger nach dem reduktiven Ausheizen bei 800°C Se-Cluster an den Teilchenoberflächen vorliegen, während die Se-freien Partien durch Sauerstoff belegt werden können. Der vorliegende Katalysator hat sich als außerordentlich aktiv bei der Sauerstoffreduktion an der Kathode in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen erwiesen.

Experimentelles

RDE-Messungen wurden in einer herkömmlichen elektrochemischen Glaszelle bei Raumtemperatur in 0.5 M H₂SO₄ ausgeführt. Das Katalysatorpulver wurde auf einen PTFE-umschlossenen Glaskohlenstoffstab ($\varnothing = 3$ mm) aufgebracht. Diese Arbeitselektrode wurde mit

einer Quecksilbersulfat-Elektrode als Referenzelektrode und einem Platindraht als Gegenelektrode kombiniert. Der kinetische Strom wurde mit der Koutecky-Levich-Gleichung berechnet.^[11,17] Die Elektroden wurden wie folgt präpariert: 1 mg des Katalysators wurde in 200 µL einer 0.2% Nafion-Lösung suspendiert. 5 µL dieser Suspension wurden dann auf die Stirnfläche der Elektrode pipettiert und an Luft bei 60°C getrocknet.

Röntgendiffraktogramme wurden mit einem SIEMENS-D500/5000-Diffraktometer (Cu_{Kα}, $\lambda = 0.154178$ nm) aufgenommen. TEM-Bilder wurden mit einem Philips-CM-12-Elektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV erstellt.

EXAFS-Messungen wurden an den Synchrotron-Strahlengängen X und C des HASYLAB-Hamburg (DESY) unter Verwendung eines Doppelkristallmonochromators bei Raumtemperatur ausgeführt, wobei simultan Transmission und Fluoreszenz in Standardgeometrie gemessen wurden. Zur Analyse der Messdaten wurde der Ab-initio-Mehrfachstreuungsalgorithmus FEFF verwendet.

ASAXS wurde am 7T-MPW-SAXS der Synchrotron-Anlage BESSY in Berlin ausgeführt. Ein Modell mit sphärischen Teilchen und log-normaler Verteilung diente zur Simulation. Die obere Fehlergrenze bei der Größenbestimmung der Selenteilchen betrug 20%.

Eingegangen am 5. April 2007,
veränderte Fassung am 5. Juni 2007
Online veröffentlicht am 4. September 2007

Stichwörter: Brennstoffzellen · Heterogene Katalyse · Röntgenstreuung · Ruthenium · Selen

- [1] S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, *J. Power Sources* **1988**, 22, 359.
- [2] N. Alonso-Vante, H. Tributsch, O. Solorza-Feria, *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 567.
- [3] V. Trapp, P. Christensen, A. Hamnett, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 4311.
- [4] F. R. Rodríguez, P. J. Sebastian, O. Solorza, R. Pérez, *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, 23, 1031.
- [5] N. Alonso-Vante, P. Bogdanoff, H. Tributsch, *J. Catal.* **2000**, 190, 240.
- [6] N. Alonso-Vante, *Fuel Cells* **2006**, 6, 182.
- [7] N. Alonso-Vante, I. V. Malakhov, S. G. Nikitenko, E. R. Savinova, D. I. Kochubey, *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 3807.
- [8] D. Cao, A. Wieckowski, J. Inukai, N. Alonso-Vante, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A869.
- [9] V. I. Zaikovskii, K. S. Nagabushana, V. V. Kriventsov, K. N. Loponov, S. V. Cherepanova, R. I. Kvon, H. Bönnemann, D. I. Kochubey, E. R. Savinova, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 6881.
- [10] O. Solorza-Feria, K. Ellmer, M. Giersig, N. Alonso-Vante, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1647.
- [11] M. Hilgendorff, K. Diesner, H. Schulenburg, P. Bogdanoff, M. Bron, S. Fiechter, *J. New Mater. Electrochim. Syst.* **2002**, 5, 71.
- [12] G. Zehl, I. Dorbandt, G. Schmithals, J. Radnik, K. Wippermann, B. Richter, P. Bogdanoff, S. Fiechter, *ECS Trans.* **2006**, 3, 1261.
- [13] S. Fiechter, I. Dorbandt, P. Bogdanoff, G. Zehl, H. Schulenburg, H. Tributsch, M. Bron, J. Radnik, M. Sieber-Erdmann, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 477.
- [14] G. Goerigk, H.-G. Haubold, O. Lyon, J.-P. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 425.
- [15] A. Hoell, F. Bley, A. Wiedenmann, J. P. Simon, A. Mazuelas, P. Boesecke, *Scr. Mater.* **2001**, 44, 2335.
- [16] J. Becker, K. Rademann, F. Hensel, *Z. Phys. D* **1991**, 19, 229.
- [17] M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, M. Hilgendorff, J. Radnik, I. Dorbandt, H. Schulenburg, H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 517, 85.