

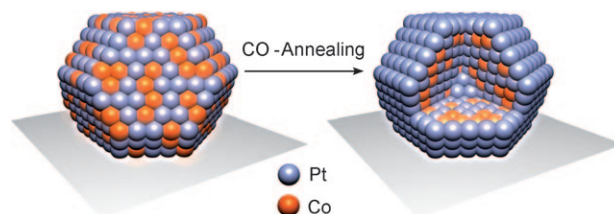
# Kern-Schale-Nanokatalysatoren durch adsorbatinduzierte Oberflächensegregation\*\*

Karl J. J. Mayrhofer,\* Viktorija Juhart, Katrin Hartl, Marianne Hanzlik und Matthias Arenz\*

In Anbetracht stetig steigender Preise ist die Minimierung des Edelmetallgehalts in Katalysatoren bei vielen industriellen Anwendungen von großem Interesse. Eine Möglichkeit stellt dabei die Verringerung der Partikelgröße bis in den Nanometerbereich dar, um das Verhältnis aus spezifischer Oberfläche und Masse zu erhöhen und zusätzlich von einer Veränderung der elektronischen Struktur zu profitieren.<sup>[1]</sup> Ein weiterer Ansatz besteht im Einsatz von Katalysatoren mit Kern-Schale-Strukturen, in denen ein Kern aus einem billigen Material von einer Edelmetallschale umgeben ist. Im Idealfall befindet sich ausschließlich das katalytisch aktive Metall an der Oberfläche, wo die Reaktionen stattfinden, und die Reaktionsgeschwindigkeit sollte durch das Vorliegen eines inaktiven Kerns nicht verringert werden. Eine vielversprechende Klasse für Kathodenkatalysatoren in Brennstoffzellen sind Legierungen von Platin mit anderen Übergangsmetallen.<sup>[2–4]</sup> Hierbei können Kern-Schale-Strukturen entweder durch Hochtemperaturbehandlung (Tempern),<sup>[5]</sup> chemisches Herauslösen von unedlem Material (Laugen)<sup>[6–8]</sup> oder durch elektrochemische Abscheidung<sup>[9,10]</sup> erzeugt werden. All diese Methoden haben jedoch erhebliche Nachteile, zum Beispiel den Verlust von Material und aktiver Oberfläche, die Bildung einer unvollständigen Edelmetallschale oder die Notwendigkeit, während der Präparation ein bestimmtes Potential einzuhalten. Wir stellen hier eine neuartige Herstellungsmethode von Kern-Schale-Nanopartikeln vor. Die dabei genutzte adsorbatinduzierte Oberflächensegregation umgeht die genannten Probleme.

Es ist allgemein bekannt, dass in Abhängigkeit von der Segregationswärme sowie der Oberflächenmischenergie die Zusammensetzung der Oberfläche stark von derjenigen im Inneren des Materials abweicht.<sup>[11]</sup> Da starke Adsorbatbindungen die Energie des Systems senken, muss zusätzlich die Abhängigkeit der Segregation vom chemischen Potential der

Gasphase berücksichtigt werden. Folglich kann sich in Dimetallsystemen diejenige Komponente, die ein bestimmtes Adsorbat stärker bindet, an der Oberfläche anreichern.<sup>[12–14]</sup> Durch einen solchen Prozess wurde ein nichtgelaugter Pt<sub>3</sub>Co-Katalysator mit großer Oberfläche (high surface-area catalyst, HSAC) auf einem Kohlenstoffträger modifiziert, um das enthaltene Platin besser zu nutzen. Zu diesem Zweck wurde der Katalysator entweder in einer Gasatmosphäre oder elektrochemisch behandelt. Im ersten Fall wurde das Katalysatorpulver in einen Rotationsverdampfer gegeben, der durch abwechselndes Evakuieren und Füllen mit CO von Sauerstoff befreit wurde. Die Apparatur wurde unter Normaldruck mit CO befüllt und drei Stunden auf 200 °C erhitzt. Die Temperatur beschleunigte den Oberflächensegregationsprozess, bewirkte jedoch keine Korrosion des Kohlenstoffträgers (siehe die Hintergrundinformationen). Für die elektrochemische Behandlung wurde der Katalysator auf eine rotierende Scheibenelektrode (RDE) aufgebracht, und das Potential wurde 60 Minuten lang in CO-gesättigtem alkalischen Elektrolyt zyklisch variiert („CO-Annealing“).<sup>[15]</sup> Da die Adsorptionenthalpie von CO auf Pt höher ist als auf Co,<sup>[16]</sup> wandert Pt an die Oberfläche der Nanopartikel und verdrängt Co in den Kern. Beide Verfahren führen zu der gleichen Struktur, die aus einem Pt<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>-Legierungskern und einer Pt-Schale besteht (Schema 1).



**Schema 1.** Adsorbatinduzierte Oberflächensegregation in Dimetallnanopartikeln.

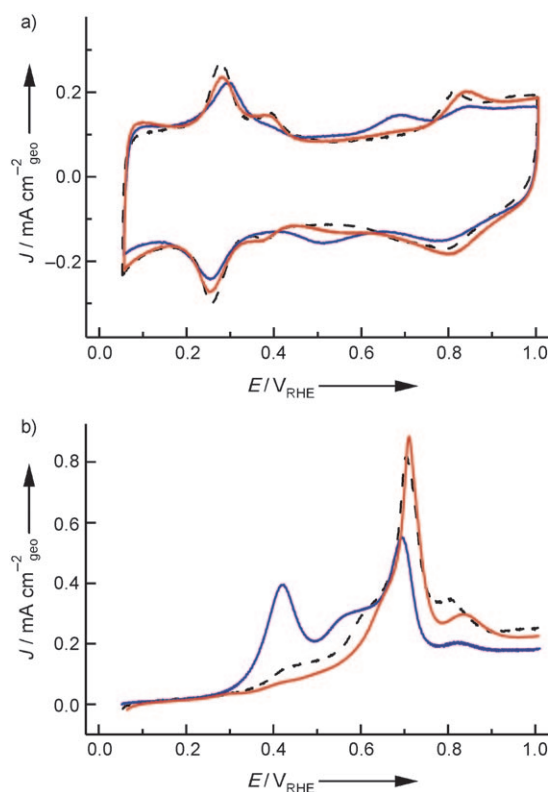
An Festkörper-Modellsystemen kann solch ein Segregationseffekt unter Verwendung von Oberflächenanalysemethoden wie Streuung von Ionen niedriger Energie<sup>[17–19]</sup> untersucht werden. Für die verwendeten HSACs ist dies im Allgemeinen komplizierter. Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit der Katalysatorpartikel wurde die Cyclovoltammetrie in einem alkalischen Elektrolyt eingesetzt (Abbildung 1 a). Der Vergleich der Adsorptions- und Desorptionseigenschaften in argongesättigtem Elektrolyt mit denjenigen von reinem Pt-HSAC zeigt, dass die unbehandelte Katalysatoroberfläche sowohl aus Pt als auch aus Co besteht. Nach dem „CO-Annealing“ hat sich hingegen eine Pt-Schale

[\*] Dr. K. J. J. Mayrhofer, V. Juhart, K. Hartl, Dr. M. Arenz  
Lehrstuhl Physikalische Chemie, Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-289-13389  
E-Mail: karl.mayrhofer@mytum.de  
matthias.arenz@mytum.de

Dr. M. Hanzlik  
Institut für Elektronenmikroskopie  
Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die DFG (Emmy Noether-Projekt ARE852/1-1) unterstützt. K.M. dankt dem Österreichischen FWF für ein Erwin-Schrödinger-Stipendium. Wir danken Dr. T. Tada von Tanaka Kikinzoku Kogyo für die Bereitstellung der Katalysatoren.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200806209> zu finden.



**Abbildung 1.** Cyclovoltammogramme (a) und „CO-Stripping“ (b) von CO-behandeltem Pt<sub>3</sub>Co- (rot) und unbehandeltem Pt<sub>3</sub>Co-Katalysator (blau) in mit Argon gespültem alkalischen Elektrolyt. Ein reiner Pt-HSAC ist als Vergleich dargestellt (gestrichelte schwarze Linie).

ohne Co-Atome gebildet. Die breiten Maxima bei 0,7 und 0,5 V<sub>RHE</sub> für die Oxidation bzw. Reduktion<sup>[20]</sup> von Co sind nach der Behandlung mit CO verschwunden, sodass das Cyclovoltammogramm annähernd dem von reinem Platin entspricht. Darüber hinaus ist bei dem behandelten Katalysator auch das zusätzliche Oxidationsmaximum bei niedrigem Potential (0,4 V<sub>RHE</sub>) in den „CO-Stripping“-Kurven, das eindeutig auf Co-Atome an der Oberfläche schließen lässt, nicht mehr vorhanden (Abbildung 1b). Durch die Behandlung mit CO wird das Vermögen des Katalysators zur Oxidation von adsorbiertem CO herabgesetzt, weil nun difunktionelle Reaktionszentren fehlen, und die Charakteristik entspricht derjenigen von reinem Pt-HSAC.

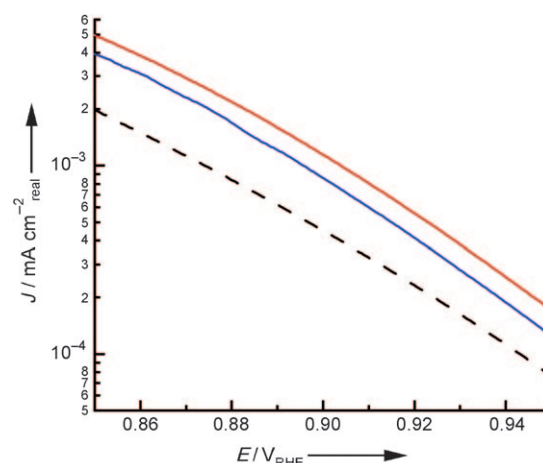
Zusätzlich wurden die Kern-Schale-Nanopartikel für einen möglichen Einsatz bei der Sauerstoffreduktion (ORR) untersucht, die eine Schlüsselreaktion in der Brennstoffzellentechnologie darstellt. Frühere Studien an ein- und polykristallinen Modellsystemen ergaben, dass durch Legieren von Platin mit Übergangsmetallen der ersten Reihe die spezifische Aktivität um einen Faktor 2–4 gesteigert werden kann.<sup>[7,19]</sup> In der vorliegenden Studie wurde bei mit CO behandelten Pt<sub>3</sub>Co-HSAC eine vergleichbare Erhöhung der katalytischen Aktivität beobachtet (Tabelle 1). In alkalischer Lösung ist die auf die Pt-Masse des unbehandelten Pt<sub>3</sub>Co-Katalysators normalisierte Aktivität vergleichbar mit derjenigen von reinem Pt-HSAC, wohingegen die Aktivität durch das „CO-Annealing“ um einen Faktor 2,5–3 ansteigt. Auch im

**Tabelle 1:** Vergleich der ORR-Massenaktivitäten und spezifischen Aktivitäten.<sup>[a]</sup>

ORR	Pt/5 nm	Pt <sub>3</sub> Co <sup>[b,c]</sup>	Pt <sub>3</sub> Co <sup>[d]</sup>	Pt <sub>3</sub> Co <sup>[e]</sup>
0,1 M KOH	0,12	0,13	0,29	0,36
0,1 M HClO <sub>4</sub>	0,45	0,86	1,15	–

[a] Bei 0,900 V<sub>RHE</sub> in 0,1 M KOH [ $\text{mA} \mu\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ ] bzw. 0,1 M HClO<sub>4</sub> [ $\text{mA cm}^{-2}_{\text{real}}$ ]. Der geschätzte absolute Fehler der Werte ist  $\pm 10$ –15%. [b] Unbehandelter Katalysator (KOH). [c] Gelaugter Katalysator (HClO<sub>4</sub>). [d] In situ mit CO behandelt; [e] In der Gasphase mit CO behandelt.

sauren Elektrolyt zeigt der behandelte Katalysator eine um den Faktor 3 höhere Aktivität als reines Pt-HSAC (Abbildung 2). Interessanterweise sind die CO-behandelten Pt<sub>3</sub>Co-



**Abbildung 2.** Tafel-Diagramm der spezifischen Aktivität in der ORR für CO-behandeltes Pt<sub>3</sub>Co (rot), chemisch gelaugtes Pt<sub>3</sub>Co (blau) und reines Pt-HSAC (gestrichelte schwarze Linie). Elektrolyt: 0,1 M HClO<sub>4</sub>, RT, 50 mVs<sup>-1</sup>.

Nanopartikel auch aktiver als chemisch gelaugte Proben, wie auch kürzlich an Pt<sub>3</sub>Co-Festkörperlegierungen beobachtet wurde.<sup>[19]</sup> Dies ist eine weitere Bestätigung dafür, dass sowohl „CO-Annealing“ als auch Tempern den gleichen Effekt hervorrufen, nämlich die Bildung einer Pt-Schale um einen Legierungskern, ohne Co herauszulösen. Für Nanokatalysatoren ist das „CO-Annealing“ besser geeignet als das Tempern, da die Partikelgröße unverändert bleibt und keine aktive Oberfläche verloren geht (siehe die Hintergrundinformationen).

Zusammenfassend wurden mithilfe eines adsorbatinduzierten Oberflächensegregationprozesses Nanopartikel erzeugt, in denen ein Pt<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>-Kern von einer Pt-Schale umgeben ist. Solche durch „CO-Annealing“ hergestellten hoch aktiven Katalysatoren mit vermindertem Edelmetallgehalt sind sowohl für die Sauerstoffreduktion als auch für andere Reaktionen an Edelmetalloberflächen sehr vielversprechend.

## Experimentelles

Die elektrochemischen Messungen wurden in einer Dreikammerzelle aus Teflon unter Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode

(Radiometer Analytical, Frankreich) und eines Potentiostaten (Bank, Deutschland) ausgeführt. Eine gesättigte Kalomelelektrode und ein Graphitstab dienten als Referenz- bzw. Gegenelektrode. Der Elektrolyt wurde mit Milli-Q-Wasser (Millipore), KOH-Plätzchen und konz.  $\text{HClO}_4$  (beide Suprapure; Merck, Deutschland) zubereitet. Experimentelle Details zu Katalysatorfilmherstellung und -charakterisierung sowie zu den elektrochemischen Messungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 19. Dezember 2008

Online veröffentlicht am 6. April 2009

**Stichwörter:** Brennstoffzellen · Kern-Schale-Nanopartikel · Oberflächensegregation · Sauerstoffreduktion · Trägerkatalysatoren

- [1] R. Schlögl, S. B. A. Hamid, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1628.
- [2] V. Ponec, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 31.
- [3] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **2007**, *315*, 493.
- [4] T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 4185.
- [5] S. Koh, J. Leisch, M. F. Toney, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3744.
- [6] R. Srivastava, P. Mani, N. Hahn, P. Strasser, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8988.
- [7] T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *460*, 258.
- [8] H. Uchida, H. Ozuka, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3629.
- [9] S. Papadimitriou, A. Tegou, E. Pavlidou, S. Armanov, E. Valova, G. Kokkinidis, S. Sotiropoulos, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6559.
- [10] J. Zhang, F. H. B. Lima, M. H. Shao, K. Sasaki, J. X. Wang, J. Hanson, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22701.
- [11] A. Christensen, A. V. Ruban, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 5822.
- [12] J. Nerlov, I. Chorkendorff, *Catal. Lett.* **1998**, *54*, 171.
- [13] V. Ponec, *Surf. Sci.* **1979**, *80*, 352.
- [14] Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, *304*, 711.
- [15] M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, V. R. Stamenkovic, B. B. Blizanac, T. Tada, N. M. Markovic, P. N. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6819.
- [16] Y. Gauthier, M. Schmid, S. Padovani, E. Lundgren, V. Bus, G. Kresse, J. Redinger, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 036103.
- [17] U. Bardi, B. C. Beard, P. N. Ross, *J. Catal.* **1990**, *124*, 22.
- [18] K. S. Shpiro, N. S. Telegina, V. M. Gryaznov, K. M. Minachev, Y. Rudny, *Catal. Lett.* **1992**, *12*, 375.
- [19] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. F. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 241.
- [20] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2. Aufl. (engl.), National Association of Corrosion Engineers, Houston, **1974**.