

Glänzende Aussichten für platinbasierte legierte Elektrokatalysatoren**

Byungkwon Lim, Taekyung Yu und Younan Xia*

Elektrochemie · Formsteuerung · Legierungen · Nanokristalle · Platin

Die Sorge um die Verknappung fossiler Brennstoffe und die globale Erwärmung haben zu einer großen Nachfrage nach Geräten geführt, die ohne oder bei nur geringen Emissionen hocheffizient Strom erzeugen. Protonenaustauschmembran-(PEM)-Brennstoffzellen, die chemische Energie direkt in Strom umwandeln, sind ein Beispiel für eine solche Technik und haben in den vergangenen Jahren zunehmende Beachtung gefunden. Obwohl PEM-Brennstoffzellen für viele Anwendungen wie den Antrieb von Transportfahrzeugen, tragbare elektronische Geräte und die Vor-Ort-Stromerzeugung interessant sind, haben die träge Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) an der Kathode und die mit platinbasierten ORR-Elektrokatalysatoren verbundenen hohen Kosten die umfassende Vermarktung derartiger Geräte bisher eingeschränkt.^[1]

Während des letzten Jahrzehnts gab es große Anstrengungen, die Leistung platinbasierter ORR-Elektrokatalysatoren, die hauptsächlich durch Legieren des Platins mit anderen Übergangsmetallen hergestellt wurden, zu steigern und damit die Kosten zu senken.^[2] Üblicherweise werden platinbasierte Legierungskatalysatoren durch Mischen eines Pt/C-Katalysators mit dem Oxid des ausgewählten Übergangsmetalls und Tempern der Mischung bei hohen Temperaturen (800–1000 °C) in einer inerten Atmosphäre synthetisiert.^[3] Obgleich die dabei gebildeten platinbasierten Legierungskatalysatoren aktiver sind als reine Platin-Katalysatoren, weisen sie häufig eine nur schlecht definierte Morphologie und Struktur auf. Wie eine Reihe von Untersuchungen ergab, können die katalytischen Eigenschaften eines Metallnanokristalls über seine Form beeinflusst werden.^[4] Daher sollte es die Kombination aus Legierung und Kontrolle der Nanokristallform ermöglichen, die Aktivität von nanokristallinen

platinbasierten Legierungen weiter zu verbessern. Doch eine solche Kontrolle war bis vor kurzem nicht möglich.

Kürzlich beschrieben Kang und Murray einen Weg zu nanokristallinen Pt-Mn-Legierungen mit kubischer Form (Abbildung 1), die eine höhere ORR-Aktivität in H₂SO₄

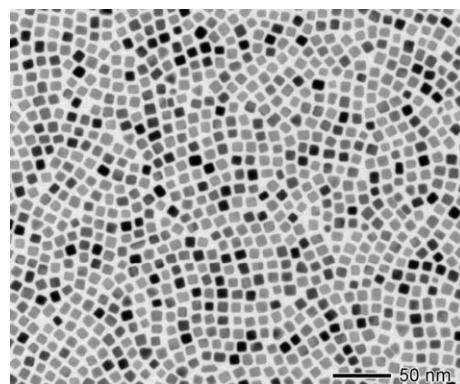


Abbildung 1. TEM-Bild der frisch synthetisierten legierten Pt-Mn-Nano-würfel (modifiziert nach Lit. [5]).

aufweisen als kommerzielle Pt-Katalysatoren.^[5] Als Erstes wurde eine Mischung aus [Pt(acac)₂] (acac = Acetylacetonat), Ölsäure und Oleylamin in Benzylether erhitzt. Sobald die Temperatur 160 °C erreicht hatte, wurde eine Lösung von [Mn₂(CO)₁₀] in Benzylether injiziert. Die Mischung wurde weiter auf 200–205 °C erhitzt und anschließend 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Die Injektion von [Mn₂(CO)₁₀] erst während des Aufheizvorgangs stellte sich als entscheidend für die Bildung der Pt-Mn-Nanowürfel heraus: Das Erhitzen einer Lösung, die sowohl [Pt(acac)₂] als auch [Mn₂(CO)₁₀] enthielt, ergab nur nanokristalline Pt-Mn-Legierungen mit sphärischem Profil. Zudem stellte sich heraus, dass sowohl Ölsäure als auch Oleylamin eine wichtige Rolle bei der Bildung der Pt-Mn-Nanowürfel von einheitlicher Größe und Form zukommt. Die frisch synthetisierten Nano-würfel waren chemisch ungeordnet, ihre Struktur wurde jedoch durch 30 min Tempern bei 600 °C in die geordnete L12-Phase (AuCu₃-Struktur) überführt.

Die ORR-Aktivität der Pt-Mn-Nanowürfel in H₂SO₄ war sehr viel höher als die der kommerziellen Pt-Katalysatoren. Bei 0.8 V (gegenüber der Normalwasserstoffelektrode) übertrafen die Pt-Mn-Nanowürfel die kommerziellen Pt-C-

[*] Dr. B. Lim,^[+] Dr. T. Yu, Prof. Y. Xia
Department of Biomedical Engineering
Washington University
St. Louis, MO 63130 (USA)
E-Mail: xia@biomed.wustl.edu
xia@biomed.wustl.edu

[+] Derzeitige Adresse: School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University (Korea)

[**] Diese Arbeit wurde mit Mitteln der NSF (DMR-0804088), des Start-up-Fonds der Washington University in St. Louis und des World-Class-University(WCU)-Programms der koreanischen nationalen Forschungsgesellschaft, finanziert durch das dortige Wissenschaftsministrium (R32-20031; Y.X.), unterstützt.

und Pt-Schwarz-Katalysatoren um mehr als den Faktor drei (bezogen auf gleiche Pt-Mengen). Die Pt-Mn-Nanowürfel wiesen außerdem eine höhere ORR-Aktivität als Pt-Mn-Nanokugeln auf, was die Formabhängigkeit der ORR-Aktivität von Pt-Mn-Nanokristallen veranschaulicht. Dies ähnelt sehr dem Verhalten, das Sun et al. bei Pt-Nanokristallen festgestellt haben,^[6] und kann auf die strukturempfindliche inhibierende Wirkung der Sulfat-Ionen zurückgeführt werden, die das aktive Zentrum der O₂-Adsorption auf der Nanokristalloberfläche blockieren und so die ORR-Kinetik hemmen können. Aufgrund der Symmetrieebereinstimmung zwischen drei der Sulfat-Sauerstoffatome und den Pt-Atomen auf der (111)-Oberfläche neigen Sulfat-Ionen dazu, stärker an Pt(111)- als an Pt(100)-Einkristalloberflächen zu binden. Pt-Nanowürfel werden von {100}-Facetten eingefasst und zeigen daher eine höhere ORR-Aktivität als sphärische Pt-Nanokristalle, die als Polyeder umgeben von {100}- und {111}-Facetten beschrieben werden können. Der gleiche Trend könnte auch bei Pt-Mn-Oberflächen zutreffen und für die höhere ORR-Aktivität der Pt-Mn-Nanowürfel in H₂SO₄ verantwortlich sein. Dagegen waren in HClO₄ die sphärischen Pt-Mn-Nanokristalle reaktiver als die Pt-Mn-Nanowürfel, woraus zu schließen ist, dass in einem nichtadsorbierenden Elektrolyten wie HClO₄ die ORR-Aktivität auf Pt-Mn(111) größer ist als auf Pt-Mn(100).

Die Arbeit von Kang und Murray zeigt deutlich den Nutzen, den die Steuerung der Form von Pt-Mn-Nanokristallen für deren Einsatz als ORR-Elektrokatalysatoren in bestimmten Elektrolyten mit sich bringt. Es bleibt allerdings unklar, in welchem Ausmaß die Legierung von Pt mit Mn zur Anhebung der ORR-Aktivität der Pt-Mn-Nanowürfel beträgt. Ein quantitativer Vergleich zwischen den ORR-Aktivitäten der sphärischen Pt-Mn-Nanokristalle und der kommerziellen Pt-Katalysatoren fehlt, sodass es schwierig ist, den tatsächlichen Beitrag der Legierung von Pt mit Mn zur ORR-Aktivität der Pt-Mn-Nanokristalle zu bestimmen. In der Ameisensäure-Oxidationsreaktion erwiesen sich sowohl kubische als auch sphärische Pt-Mn-Nanokristalle als weniger reaktiv als die kommerziellen Pt/C-Katalysatoren. Bei der Methanoloxidation waren die Pt-Mn-Nanowürfel aktiver als der Pt/C-Katalysator, die Pt-Mn-Nanokugeln dagegen ähnlich aktiv wie der Pt/C-Katalysator. Welchen Einfluss das Legieren von Pt mit Mn auf die elektrokatalytischen Eigenschaften hat, bedarf weiterer Untersuchungen.

Auch anderen Forschungsgruppen sind Durchbrüche bei der Synthese platinbasierter nanokristalliner Legierungen mit definierter Form gelungen. So synthetisierten Sun et al. 7 nm große Pt-Fe-Nanowürfel durch gleichzeitiges Zersetzen von [Fe(CO)₅] und Reduzieren von [Pt(acac)₂] in Gegenwart von Ölsäure und Oleylamin als Stabilisatoren.^[7] Fang et al. entwickelten leistungsfähige Synthesen von Pt-M-Nanowürfeln (M=Co, Fe, Ni, Cu).^[8] Der gleichen Forschungsgruppe gelang auch die Synthese von Pt₃Ni-Nanokristallen mit definierter Form, darunter Würfel und Oktaeder.^[9] Überdies zeigten sie, dass die auf einen Kohlenstoffträger aufgebrachten Pt₃Ni-Oktaeder viermal aktiver bei der ORR in HClO₄ sind als der Pt/C-Katalysator (bezogen auf gleiche Pt-Mengen), obwohl die Pt₃Ni-Oktaeder dreimal so groß waren wie die Pt-Nanopartikel im kommerziellen Pt/C-Katalysator.

Wie aus diesen Beispielen ersichtlich ist, hat sich die Synthese von nanokristallinen Legierungen mit definierter Form in den letzten Jahren enorm entwickelt und sollte eine vielversprechende Strategie zur Synthese von Katalysatoren der nächsten Generation mit ausgezeichneter Leistungsfähigkeit in einer Vielzahl chemischer und elektrochemischer Reaktionen werden. Allerdings müssen noch einige Probleme bezüglich der Stabilität und der Produktion im großtechnischen Maßstab gelöst werden, bevor derartige nanokristalline Legierungen mit definierter Form für Anwendungen in Brennstoffzellen kommerziell einsetzbar werden. Besonders das Auswaschen unedler Elemente aus platinbasierten Legierungskatalysatoren während des Betriebs von Brennstoffzellen wurde als ein bedeutendes Problem erkannt, das die Gesamtleistung und die Lebensdauer der Brennstoffzelle verringert.^[1] Von Mukerjee und Srinivasan stammt der Vorschlag,^[10] durch ein der Herstellung einer Elektrode vorgesetztes Auswaschen der nanokristallinen Legierung die Kontamination der Membran-Elektroden-Einheit während des Betriebs zu minimieren, auch wenn eine derartige Behandlung eine platinangereicherte Oberfläche erzeugen oder zu einer Formveränderung führen könnte. Für die praktische Anwendung nanokristalliner Legierungen mit definierter Form könnte zudem eine weitere Größenreduzierung unter gleichzeitiger Erhaltung der Form notwendig sein, um mit Nanokristallen konkurrieren zu können, die eine undefinierte Form, aber wesentlich geringere Größen aufweisen.

Eingegangen am 19. Juli 2010
Online veröffentlicht am 25. November 2010

- [1] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B* **2005**, *56*, 9.
- [2] a) V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **2007**, *315*, 493; b) B. Lim, M. Jiang, P. H. C. Camargo, E. C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, Y. Xia, *Science* **2009**, *324*, 1302; c) Z. Peng, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7542; d) J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 552; e) J. X. Wang, H. Inada, L. Wu, Y. Zhu, Y. Choi, P. Liu, W.-P. Zhou, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17298.
- [3] a) S. Mukerjee, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *357*, 201; b) S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1409.
- [4] a) Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60; b) J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia, *Nano Today* **2009**, *4*, 81.
- [5] Y. Kang, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7568.
- [6] C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda, S. Sun, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3588.
- [7] M. Chen, J. Kim, J. P. Liu, H. Fan, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7132.
- [8] a) J. Zhang, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18543; b) D. Xu, Z. Liu, H. Yang, Q. Liu, J. Zhang, J. Fang, S. Zou, K. Sun, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4217; c) D. Xu, S. Bliznakov, Z. Liu, J. Fang, N. Dimitrov, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1282.
- [9] J. Zhang, H. Yang, J. Fang, S. Zou, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 638.
- [10] S. Mukerjee, S. Srinivasan in *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications*, Vol. 2 (Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger), Wiley, Chichester, **2003**, S. 502.