

Platin-Elektrokatalysatoren mit Kern-Schale-Nanostruktur**

Hong Yang*

Elektrokatalyse · Nanostrukturen ·
Sauerstoffreduktionsreaktion · Platin

Bei der Entwicklung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen für den Einsatz in Fahrzeugen wurden in den letzten Jahren enorme Fortschritte erzielt,^[1] und die von brennstoffzellenbetriebenen Automobilen zurückgelegte Strecke überstieg 2009 die Marke von einer Millionen Meilen. In regelmäßigen Abständen werden neue Module eingeführt, die zu einer Verringerung der Kosten, der Größe und des Gewichts von Brennstoffzellen führen. Diese rasante Entwicklung ist unter anderem den großen Fortschritten bei der Fertigung der Kathodenkatalysatoren für Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (PEMFCs) zu verdanken. Verbesserungen der Aktivität und Lebensdauer von Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) bleiben ein Schlüsselforschungsgebiet für die Entwicklung zukünftiger Generationen von PEMFCs. Da es bislang keine praktikable Alternative für Katalysatoren aus Platinmetallen gibt, besteht ein vorrangiger Bedarf an kostengünstigen, hoch aktiven und langlebigen Brennstoffzellenelektroden. In dieser Hinsicht können Mehrkomponenten-Nanostrukturen eine wichtige Rolle beim Entwurf von ORR-Katalysatoren mit hoher Aktivität und Lebensdauer spielen.^[1b,2]

Kern-Schale- und Kern-Schale-artige Nanostrukturen bilden eine ausgezeichnete Grundlage, um Elektrokatalysatoren aus Metallnanopartikeln (mit typischen Durchmessern von 2–5 nm) mit multifunktionellen Eigenschaften auszurüsten. Mit zunehmender Komplexität der Kern-Schale-Nanopartikel gewinnt die Untersuchung ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen immer mehr an Bedeutung für den Entwurf neuer Katalysatoren. Sun und Mitarbeiter berichteten kürzlich über eine Synthese von multimetallischen Kern-Schale-Nanopartikeln^[3] im Rahmen ihrer Forschungen über elektrokatalytische Systeme.^[4] Sphärische Pd/Au- und Pd/Au/FePt-Kern-Schale-Nanopartikel wurden in Octadecen unter

Verwendung von Oleylamin- und Ölsäure als Capping-Reagentien synthetisiert. Die Strukturen wurden durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und aberrationskorrigierte annulare Weitwinkel-Dunkelfeldrastrer-TEM (HAADF-STEM) charakterisiert. Die Pd/Au-Kern-Schale-Nanopartikel waren weitgehend monodispers mit einem Gesamtdurchmesser von ungefähr 7 nm. Die Pd/Au/FePt-Kern-Schale-Nanopartikel von ca. 11 nm Größe wurden mit einer ähnlichen Lösungssynthese hergestellt. Es besteht auch die Möglichkeit, die Größe dieser dimetallischen und multimetallischen Kern-Schale-Nanopartikel durch Verändern der Reaktionsbedingungen über einen gewissen Bereich einzustellen.

Bislang sind Berichte über die Synthese von wohldefinierten multimetallischen Kern-Schale-Nanopartikeln mit Größen unter 10 nm noch als etwas Ungewöhnliches zu betrachten. Im Prinzip ist die Bildung von multimetallischen Kern-Schale-Nanopartikeln oder Kern-Schale-artigen heterogenen Nanostrukturen (einschließlich Dendriten, Partikel-auf-Partikel-Anordnungen, himbeer- und blumenförmigen Strukturen) thermodynamisch bevorzugt.^[2a] Die Synthese gelingt, weil die heterogene Keimbildung einer zweiten Metallkomponente auf dem existierenden Nanopartikelkeim oder -kern eine niedrigere kritische Energiebarriere (d.h. die freie Gesamtexzessenergie) hat als die homogene Keimbildung. Abhängig von der Gesamtexzessenergie, die vor allem mit den Oberflächen- und Grenzflächenenergietermen verknüpft ist, und der Spannungsenergie aufgrund der Gitterfehlpassung an der Grenzfläche kommt es zu drei verschiedenen Bildungsweisen von Nanostrukturen: Bildung von Schichten auf Schichten, von Inseln auf Schichten und von Inseln (Abbildung 1).

Wenn die Grenzflächenstrukturen nicht bekannt sind oder nicht in wohldefinierter Form aufgebaut werden können oder wenn die Gestalt der Nanostruktur wichtig ist, wird häufig eine generische Beschreibung anhand der Morphologie genutzt. Man spricht dann z.B. von Himbeerstrukturen, Nanoblumen, Dendriten, Partikel-auf-Partikel-Anordnungen oder Kern-Schale-Nanopartikeln. Bei einer Synthese in Lösung unter Verwendung von Capping-Liganden können Metallkerne in geordneten oder ungeordneten Formen und auch als Legierungen auftreten (Abbildung 1). Die heterogene Abscheidung eines Metalls oder einer Legierung auf dem Kern findet über einen der drei Wachstumsmechanismen

[*] Prof. Dr. H. Yang
Department of Chemical Engineering
University of Rochester
Gavett Hall 206, Rochester, NY 14627 (USA)
Fax: (+1) 585-273-1348
E-Mail: hongyang@che.rochester.edu
Homepage: <http://www.che.rochester.edu/~hongyang/>

[**] Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation (DMR-0449849 und DMR-1041811) und der New York State Energy Research and Development Agency (NYSERDA) gefördert. Dank geht an Zhenmeng Peng und Hongjun You für die Hilfe beim Erstellen der Abbildungen.

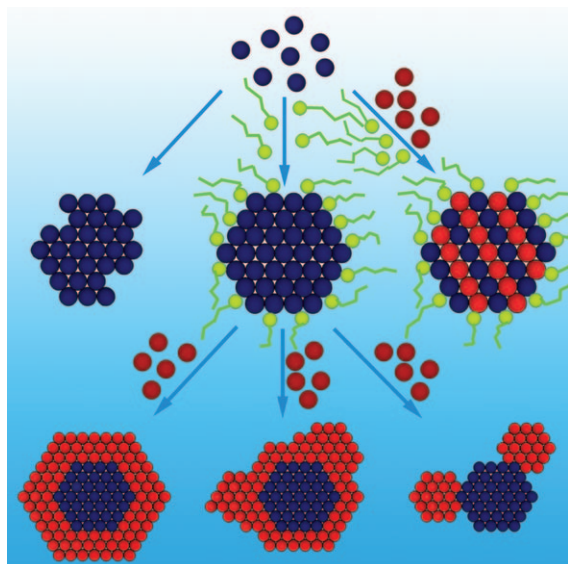


Abbildung 1. Synthese von multimetallischen Kern-Schale und Kern-Schale-artigen Nanopartikeln aus Metallvorstufen.

unter Bildung der Kern-Schale- oder Kern-Schale-artigen Nanostrukturen statt.

Es stellt sich die Frage, warum bisher nur relativ wenige multimetallische Kern-Schale-Nanopartikel mit Größen unter 10 nm beschrieben wurden. Neben den eigentlichen Herausforderungen der Synthese besteht ein wichtiger Grund vielleicht darin, dass die detaillierte Charakterisierung von Kern-Schale-Nanopartikeln sehr schwierig ist. Yang und Mitarbeiter berichteten in einer früheren Arbeit über formkontrollierte Pt/Pd-Kern-Schale-Nanopartikel. Pt/Pd-Kern-Schale-Nanowürfel, -Kuboktaeder und -Oktaeder konnten mithilfe von würfelförmigen Pt-Impfkristallen gewonnen werden.^[5] Hochauflösende TEM-Aufnahmen (HRTEM) offenbarten die Atompositionen der beiden Metallsorten, aber die Struktur der Grenzfläche zwischen Pt- und Pd-Atomen konnte nicht klar aufgelöst werden. Jüngste Fortschritte in der aberrationskorrigierten HAADF-STEM-Technik ermöglichen es nun, die räumliche Verteilung von Metallen in bislang unerreichter Detailschärfe abzubilden. Zum Beispiel waren Nuzzo und Mitarbeiter in der Lage, 3–4 nm große Pt/Pd- und Pd/Pt-Kern-Schale-Nanopartikel durch aberrationskorrigierte HAADF-STEM auf atomarer Ebene zu untersuchen.^[6] Der 2.4 nm große Kern aus Pt oder Pd wurde mithilfe von Polyvinylpyrrolidon (PVP) als Capping-Ligand in Ethylenglycol hergestellt. Die Metallschale wurde anschließend durch die Methode der Wasserstoffopferschicht abgeschieden. Die Studie zeigt eine fein detaillierte Elementverteilung, die eine präzise Analyse der Gitterverzerrung, der Verzwillingung, von Clusterphänomenen und anderen Strukturkomplexitäten der Dimetallnanopartikel erlaubt.^[6]

Neben der Kolloidsynthese wurden in jüngster Zeit auch verschiedene elektrochemische und reaktionsgetriebene Methoden zum kontrollierten Aufbau von di- oder multimetallischen Kern-Schale-Nanopartikeln eingeführt (Abbildung 2). Zu den elektrochemischen Ansätzen zur Herstellung von Kern-Schale-Nanopartikeln gehören die Unterpotentialabscheidung (UPD) und Entlegierungsmethoden.^[7] In Ge-

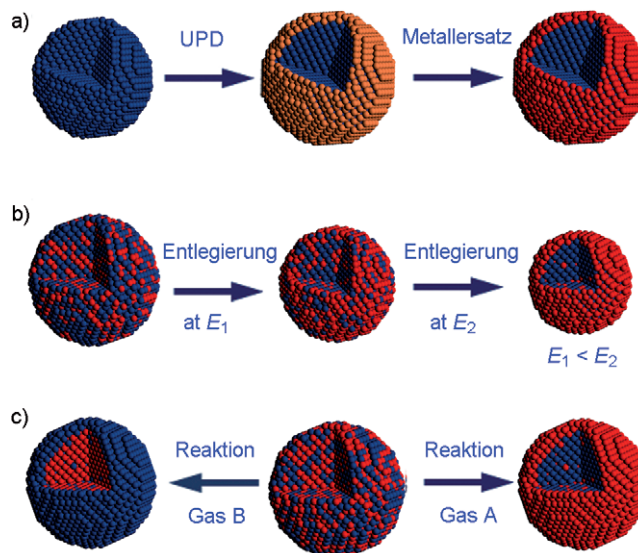


Abbildung 2. Methoden für die Synthese und Strukturkontrolle von multimetallischen Kern-Schale-Nanopartikeln: a) Unterpotentialabscheidung (UPD) + Metallersatz, b) elektrochemische Entlegierung und c) reaktionsgetriebener Prozess.

genwart von Cu als Opferschicht kann eine Pt-Monoschicht durch elektrochemische Austauschreaktion auf verschiedenen Metallnanopartikeln abgeschieden werden (Abbildung 2 a).^[7a] Eine andere Methode zur Herstellung von Kern-Schale-Nanopartikeln mit Pt-reicher Oberfläche ist das elektrochemische Entfernen von reaktiveren Metallen aus Platinlegierungen (Abbildung 2 b).^[7b] Die Methode der Entlegierung sollte auf eine Bandbreite von Multimetallsystemen zur Herstellung von heterogenen Nanostrukturen anwendbar sein; die bevorzugte Auflösung eines bestimmten Metalls beruht dabei auf der Differenz der Redoxpotentiale der Metalle. Sowohl Metall/Legierung- als auch Legierung/Legierung-Kern-Schale-Nanostrukturen können mit der Methoden der Entlegierung hergestellt werden.

Ein reaktionsgetriebener Ansatz wurde schließlich genutzt, um ein bestimmtes Metall in der Oberflächenschicht von Legierungsnanopartikeln unter Verwendung reaktiver Gase wie CO, NO, O₂ und H₂ anzureichern (Abbildung 2 c).^[8] Bei einer Pd/Rh-Legierung führt die Einwirkung eines oxidierenden Gases wie NO zu einem Nanopartikel mit Rh-reicher Oberfläche. Setzt man das Nanopartikel einem reduzierenden Gas wie CO aus, können Rh-Atome in den Kern zurückwandern. Die Verwendung von reaktiven Gasen ist also ein relativ spezielles Vorgehen, um die Struktur von Kern-Schale-artigen Nanopartikeln zu steuern.

Adzic und Mitarbeiter beschrieben die Herstellung von multimetallischen Kern-Schale-Nanopartikeln als langlebige ORR-Katalysatoren.^[9] Nanostrukturen einer Kohlenstofffixierten Pt-Monoschicht auf Pd (Pt_{ML}/Pd/C) oder Pd₉Au (Pt_{ML}/Pd₉Au/C) wurden getestet. Beide Typen von Kern-Schale-Nanopartikeln wurden durch UPD und Ersetzungsreaktionen hergestellt und zeigten eine überraschend hohe Lebensdauer in der ORR unter sauren Bedingungen. Die Zersetzung von Platin-basierten Katalysatoren unter den harschen, sauren Arbeitsbedingungen einer Brennstoffzelle

ist ein bekanntes Problem.^[10] Der Untersuchung der Lebensdauer von ORR-Katalysatoren aus Pt₃Ni- und Pt/Pd-Kern-Schale-Nanopartikeln kommt deshalb eine besondere Bedeutung zu.

Für Pt/Pd-Dendrite und heterogene Partikel-auf-Partikel-Nanostrukturen war zuvor schon gezeigt worden, dass sie sehr aktiv in der ORR unter sauren Bedingungen sind,^[11] und ihre Lebensdauer ist weit höher als die des kommerziellen Pt/C-Katalysators.^[11b] Was die Studie von Adzic et al. so bemerkenswert macht, ist der Befund, dass selbst mit nur einer einzigen Schicht von Pt-Atomen die auf die Pt-Masse bezogene Aktivität nach 60 000 Potentialzyklen bei 0.9 V (gegen die reversible Wasserstoffelektrode) 80% ihres ursprünglichen Wertes behält, entsprechend einem Rückgang von 0.30 A mg⁻¹ auf 0.24 A mg⁻¹; nach 100 000 Potentialzyklen zwischen 0.7 und 0.9 V waren es 0.19 A mg⁻¹.^[9] Dichtefunktionalrechnungen zeigen, dass Strukturveränderungen der Pd-Kerne die Stabilität der Pt-Monoschicht beeinflussen. Material im Pd-Kern löst sich, wodurch die Wechselwirkung zwischen der Pt-Schale und dem Pd-Kern verbessert wird und eine bessere Stabilität der Pt-Oberflächenatome resultiert. Ersetzt man den Pd-Kern mit einer Pd₉Au-Legierung, erreichen die Pt_{ML}/Pd₉Au/C-Katalysatoren eine auf die Pt-Masse bezogene Aktivität von 0.20 A mg⁻¹ nach 200 000 Potentialzyklen in einem erweiterten Testfenster zwischen 0.6 und 1.0 V. Diese Aktivität ist noch immer höher als die des frisch hergestellten Pt/C-Katalysators (ca. 0.13 A mg⁻¹).

Neben Kern-Schale-Nanopartikeln erwiesen sich auch andere Platin-basierte Nanostrukturen als nützliche Materialien für Elektrokatalysatoren.^[12] Sun und Mitarbeiter berichteten über mehrarmige Pt-Nanodrähte,^[13] die durch beschleunigte Stabilitätstests mithilfe einer rotierenden Elektrode (RDE) untersucht wurden. Nach 4000 Potentialzyklen zwischen 0.6 und 1.2 V war bei den mehrarmigen Pt-Nanodrähten ohne Kohlenstoffträger der Großteil der elektrochemischen Oberfläche (ECSA) erhalten geblieben (87% des ursprünglichen Wertes). Diese Arbeit zeigt abermals den wichtigen Einfluss der Form und Kristallstruktur auf die Lebensdauer von ORR-Katalysatoren.

Diese jüngst erschienenen Berichte belegen den eindrucksvollen Fortschritt bei der Entwicklung und der Synthese von multimetallischen Kern-Schale- und anderen Nanostrukturen als aktive und langlebige Elektrokatalysatoren für Anwendungen in PEMFCs. Kern-Schale-Nanopartikel mit Größen unter 10 nm sind hinreichend klein, um als praktikable Katalysatoren eingesetzt zu werden. Es wird interessant zu beobachten sein, ob die Gestalt dieser Kern-Schale-Nanopartikel auch auf dieser Längenskala gesteuert werden kann, da die Aktivität von Nanopartikelkatalysatoren in der ORR signifikant von ihrer Morphologie abhängen kann.^[14] Die raschen Fortschritte dieser di- und multimetallischen Kern-Schale-Nanopartikel bezüglich ihrer ORR-Aktivität sind gleichermaßen vielversprechend. Es wird zunehmend klar, dass eine neue Ära in der Synthese und im Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von multimetallischen Kern-Schale-Nanopartikeln angebrochen ist.

Eingegangen am 18. September 2010

Online veröffentlicht am 21. Februar 2011

- [1] a) J. Tollefson, *Nature* **2010**, *464*, 1262–1264; b) F. T. Wagner, B. Lakshmanan, M. F. Mathias, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2204–2219.
- [2] a) Z. M. Peng, H. Yang, *Nano Today* **2009**, *4*, 143–164; b) Y. Xia, Y. J. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2008**, *121*, 62–108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *48*, 60–103; c) 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*, 552–556; d) 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*, 241–247; e) J. L. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R. R. Adzic, *Science* **2007**, *315*, 220–222.
- [3] V. Mazumder, M. Chi, K. L. More, S. Sun, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9558–9562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9368–9372.
- [4] a) V. Mazumder, M. F. Chi, K. L. More, S. H. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7848–7849; b) C. Wang, D. van der Vliet, K. L. More, N. J. Zaluzec, S. Peng, S. H. Sun, H. Daimon, G. Wang, J. Greeley, J. Pearson, A. P. Paulikas, G. Karapetrov, D. Strmcnik, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *Nano Lett.* **2010**, DOI: 10.1021/nl102369k.
- [5] S. E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G. A. Somorjai, P. Yang, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 692–697.
- [6] S. I. Sanchez, M. W. Small, J. M. Zuo, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8683–8689.
- [7] a) R. R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, M. Shao, J. X. Wang, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, J. A. Valerio, F. Uribe, *Top. Catal.* **2007**, *46*, 249–262; b) Z. M. Peng, H. J. You, H. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3734–3741; c) P. Strasser, S. Koh, T. Annayev, J. Greeley, K. More, C. F. Yu, Z. C. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 454–460.
- [8] F. Tao, M. E. Grass, Y. W. Zhang, D. R. Butcher, J. R. Renzas, Z. Liu, J. Y. Chung, B. S. Mun, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Science* **2008**, *322*, 932–934.
- [9] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. M. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8784–8789; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8602–8607.
- [10] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen, *Fuel Cells* **2008**, *8*, 3–22.
- [11] a) B. Lim, M. J. Jiang, P. H. C. Camargo, E. C. Cho, J. Tao, X. M. Lu, Y. M. Zhu, Y. A. Xia, *Science* **2009**, *324*, 1302–1305; b) Z. M. Peng, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7542–7543.
- [12] a) Z. M. Peng, J. B. Wu, H. Yang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1098–1106; b) X. W. Teng, S. Maksimuk, S. Frommer, H. Yang, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 36–41; c) E. P. Lee, Z. M. Peng, D. M. Cate, H. Yang, C. T. Campbell, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10634–10635; d) X. W. Teng, X. Y. Liang, S. Maksimuk, H. Yang, *Small* **2006**, *2*, 249–253.
- [13] S. H. Sun, G. X. Zhang, D. S. Geng, Y. G. Chen, R. Y. Li, M. Cai, X. L. Sun, *Angew. Chem.* **2010**, *123*, 442–446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *50*, 422–426.
- [14] a) V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. F. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **2007**, *315*, 493–497; b) J. Zhang, H. Z. Yang, J. Y. Fang, S. Z. Zou, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 638–644; c) J. B. Wu, J. L. Zhang, Z. M. Peng, S. C. Yang, F. T. Wagner, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4984–4985; d) J. B. Wu, A. Gross, H. Yang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 798–802.