

Die Auflösung von Platin – Grenzen für den Einsatz zur elektrochemischen Energieumwandlung?*

Angel A. Topalov,* Ioannis Katsounaros, Michael Auinger, Serhiy Cherevko, Josef C. Meier, Sebastian O. Klemm und Karl J. J. Mayrhofer*

Die in großem Maßstab betriebene Umwandlung von elektrischer in chemische Energie und umgekehrt gilt in Verbindung mit der Nutzung erneuerbarer primärer Energiequellen als entscheidender Bestandteil eines nachhaltigen Energiekonzepts. Elektrochemische Systeme zur Energieumwandlung wie etwa Elektrolyseure und Brennstoffzellen sind in diesem Zusammenhang vielversprechende Kandidaten, welche allerdings noch immer vielfältige Defizite aufweisen, die eine wirtschaftliche Anwendung verhindern. Insbesondere der Übergang von (auf fossilen Brennstoffen basierenden) Verbrennungsmotoren zu Niedrigtemperatur-Brennstoffzellen – ein entscheidender Meilenstein für den Automobilsektor – wird vorwiegend durch die ungenügenden Betriebseigenschaften und Kosten der Elektrokatalysatormaterialien verhindert.^[1] In jüngerer Vergangenheit wurden deutliche Fortschritte mit kostengünstigen, nicht auf Edelmetallen basierenden, Elektrokatalysatoren erzielt,^[2] die in ihren Betriebseigenschaften jedoch noch immer hinter den auf dem heutigen Stand der Technik befindlichen, Platin-basierten Katalysatoren zurückbleiben.^[3] In Bezug auf Letztere ist anzumerken, dass große Anstrengungen über die vergangenen Jahrzehnte auch zu einem verbesserten Verständnis der elektrochemischen Reaktionen geführt haben. Dies ermöglichte die Schaffung von Katalysatoren mit höherer Aktivität insbesondere für die Sauerstoffreduktion durch Legieren von Pt mit Übergangsmetallen, was zugleich die Menge an benötigtem Edelmetall verringerte.^[4] Die Langzeitstabilität von Platin und seinen Legierungen als Elektrokatalysatoren

bleibt – auch im Hinblick auf die Zielvorgaben des US-amerikanischen Department of Energy (DOE) – jedoch noch immer eine große Herausforderung.^[5]

Die Bekämpfung der Degradation von Katalysatoren durch zielgerichtete Entwicklungsstrategien erfordert ein gründliches Verständnis der ihr zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten. Bemerkenswerte Einsichten zu Phänomenen auf Nanoebene, wurden für Trägerkatalysatoren mit fein verteiltem Pt bereits gewonnen – beispielsweise durch Degradationsuntersuchungen, die elektrochemische Standardtechniken mit Elektronenmikroskopie verknüpften.^[6] Degradationsmechanismen wie etwa die Agglomeration von Partikeln, das Abfallen ganzer Partikel vom Trägermaterial oder die Korrosion des Trägers, welche auf solchen Katalysatoren auftreten können, sind eng verknüpft mit der Struktur, Morphologie und Zusammensetzung des auf dem Träger fein verteilten Katalysators. Die Auflösung von Platin ist jedoch ein grundlegender Prozess, der auch für gewöhnliche Pt-Oberflächen untersucht werden kann. Dennoch wurde die Platinauflösung sehr kontrovers in der Literatur diskutiert. Beispielsweise ist unklar – sogar für polykristallines Pt – ob sich Pt im Zuge einer anodischen Potentialdurchfuhr in Konkurrenz zur Oxidbildung, bei kathodischer Potentialdurchfuhr während der Reduktion des Oxids auflöst, oder ob sich das gebildete Oxid selbst rein chemisch auflöst.^[7]

Zudem konnten die Zusammenhänge zwischen den Betriebsbedingungen sowie Art und Ausmaß der Auflösung nicht hinreichend aufgeklärt werden. Hier untersuchen und quantifizieren wir die Auflösung von polykristallinem Pt in saurem Medium bei Raumtemperatur für verschiedene Arbeitsbedingungen unter sowohl potentiostatischen als auch potentiodynamischen Bedingungen, wobei wir eine elektrochemische Rasterdurchflusszelle („scanning flow cell“, SFC) verwenden, welche direkt an ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) angeschlossen ist. Diese einzigartige experimentelle Technik ermöglicht die Untersuchung der Stabilität von Elektrodenmaterialien durch eine hoch empfindliche Elementaranalyse des Elektrolyten parallel zur herkömmlichen elektrochemischen Messung.^[8]

Auch wenn Brennstoffzellen im stationären Betrieb typischerweise bei Potentialen geringer als 1.0 V arbeiten, kann der Katalysator auf der Kathodenseite der Brennstoffzelle unter Start-Stopp-Bedingungen lokal Potentialen bis 1.5 V ausgesetzt sein.^[9] Um den Einfluss anodischer Polarisation auf die Menge an aufgelöstem Pt unter potentiodynamischen Bedingungen zu ermitteln, wurden Potentialzyklen mit unterschiedlichem positiven Umkehrpotential aufgezeichnet (Abbildung 1). Bei Potentialzyklen im Bereich der Wasser-

[*] A. A. Topalov, Dr. I. Katsounaros, Dr. M. Auinger, Dr. S. Cherevko, J. C. Meier, Dr. S. O. Klemm, Dr. K. J. J. Mayrhofer
Abteilung für Grenzflächenchemie und Oberflächentechnik
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH
Max-Planck-Straße 1, 40237 Düsseldorf (Deutschland)
E-Mail: topalov@mpie.de
mayrhofer@mpie.de

Homepage: <http://www.mpie.de/ecat>

A. A. Topalov
Center for Electrochemical Sciences, Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)

[**] Wir danken dem BMBF (Kz: 01RC1101A) für finanzielle Unterstützung. J.C.M. bedankt sich für die Unterstützung durch ein Kekulé-Stipendium des FCI. Unser Dank gilt A. Mingers für ihre Hilfestellung bei den Experimenten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Details über den experimentellen Aufbau und die experimentellen Bedingungen; siehe auch Lit. [8a, 12]) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207256> zu finden.

Die Wiederverwertung dieses Beitrags ist gestattet in Übereinstimmung mit den Geschäftsbedingungen, die unter <http://angewandte.de/open> aufgeführt sind.

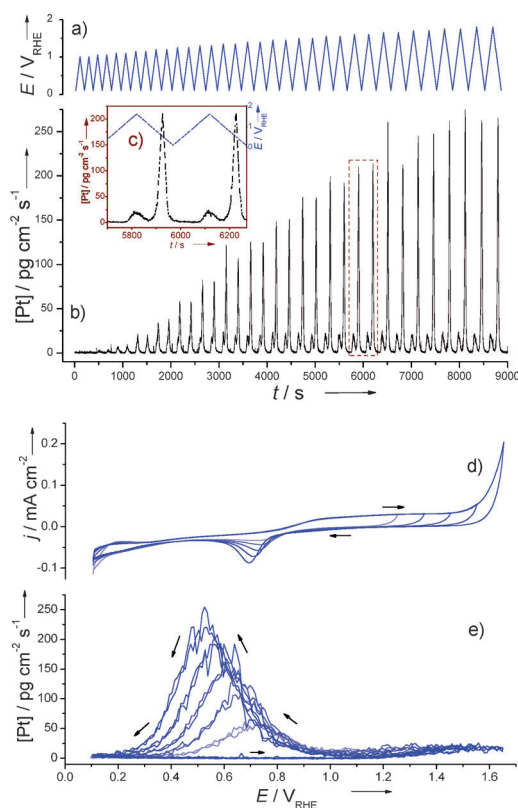


Abbildung 1. a) Der experimentelle Ablauf in 0.1 M HClO_4 besteht aus zwei Cyclovoltammogrammen mit einer Potentialdurchlaufgeschwindigkeit von 0.01 V s^{-1} für jedes Potentialintervall, stets beginnend bei $+0.1 \text{ V}_{\text{RHE}}$ bis zu einem oberen Potentiallimit zwischen $+1.0$ und $+1.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$ stufenweise ansteigend in Schritten von $0.05 \text{ V}_{\text{RHE}}$. b) Zugehörige zeitaufgelöste Auflösungsprofile von Pt mit gleicher Zeitachse wie in (a). c) Eine Vergrößerung des markierten Bereichs bei 6000 s. d) Repräsentative Cyclovoltammogramme mit e) ihren zugehörigen „Auflösungs-Voltammogrammen“.

stoffadsorption sowie der so genannten Doppelschichtregion liegt die Konzentration von Platin im Elektrolyt unter der Nachweisgrenze des ICP-MS (10 ppt , entspricht ca. $3 \text{ pg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Bemerkenswerterweise ergibt sich kein nachweisbarer Anstieg der Menge an aufgelöstem Pt, sogar wenn die Potentialzyklen bis in den Bereich der Adsorption/Desorption von sauerstoffhaltigen Spezies auf Pt fortgesetzt werden. Nur wenn die Potentialzyklen über ca. $+1.15 \text{ V}_{\text{RHE}}$ hinausgehen, beginnt Pt sich nennenswert aufzulösen, sodass es im Elektrolytstrom nachgewiesen werden kann (Abbildung 1b). Mit einem weiteren Anstieg im oberen Umkehrpotential nimmt die Menge an aufgelöstem Platin deutlich zu, und zwei verschiedene Peaks beginnen sich im Auflösungsprofil auszuprägen (Abbildung 1c). Der erste Peak tritt zeitgleich zur Oxidation der Pt-Oberfläche im positiven Potentialdurchlauf auf und ist weitgehend unabhängig vom oberen Umkehrpotential. Der zweite, stärker ausgeprägte Peak tritt hingegen während der Reduktion der Oberfläche im negativen Potentialdurchlauf auf, beginnt unterhalb von ca. $+1.0 \text{ V}_{\text{RHE}}$ und hängt stark vom gewählten positiven Potentialgrenzwert ab. Dies kann deutlicher in Abbildung 1e gesehen werden, in welcher die gemessene Pt-Konzentration

gegen das angelegte Potential für repräsentative Cyclovoltammogramme aufgetragen wurde. Die beiden Peaks können den jeweils parallel stattfindenden Elektrodenprozessen zugeordnet werden, nämlich der Elektrooxidation von Pt und der Elektroreduktion der oxidierten Oberfläche. Während der kleinere oxidative Vorgang (elektro)chemisch durch die direkte Auflösung von Pt oder seines Oxids erklärt werden kann, erscheint die Auflösung von Pt im negativen Potentialdurchlauf unterhalb Pt^{2+}/Pt -Standardpotentials weit komplexer. Obgleich die genaue Natur der Oxidverbindungen auf Pt noch immer nicht geklärt ist, wurde darauf verwiesen, dass bei Potentialen höher als ca. $+1.15 \text{ V}_{\text{RHE}}$ die Oxidation der Oberflächenatome abgeschlossen ist und dass ein weitergehender Anstieg im Potential zur Bildung von Pt-Oxiden auch in Schichten unterhalb der Oberfläche führt („sub-surface oxide“).^[10] Da eine deutliche Zunahme der Menge an gelöstem Pt im negativen Potentialdurchlauf beobachtet wird, wenn das obere Potentiallimit $+1.15 \text{ V}_{\text{RHE}}$ überschreitet, ist es sehr wahrscheinlich, dass die beobachtete reduktive Auflösung mit dem Vorliegen von Oxid unterhalb der Oberfläche in Verbindung steht. Letzteres schwächt die Pt-Pt-Bindungen und führt im Zuge der Reduktion des Oxids auf und unterhalb der Oberfläche dazu, dass sich das zäußerst liegende Pt lösen kann, und leitet dadurch eine signifikante Auflösung von Pt ein.

Die Menge an gelöstem Pt kann für jedes Signal durch Integration der augenblicklichen Pt-Konzentration im Elektrolyten über die Zeit, unter Berücksichtigung der Elektrolytflussgeschwindigkeit, quantifiziert werden.^[8a] Die Summe der Integrale für beide Peaks gibt die Gesamtmenge an Pt die im Zuge eines Potentialzyklus aufgelöst wurde. Die auf die Oberfläche normalisierte Menge an Pt pro Zyklus (Abbildung 2a) steigt monoton mit dem oberen Potentiallimit an, und zwar beginnend mit einer nicht nachweisbaren Menge bei Potentialen unterhalb von $+1.05 \text{ V}_{\text{RHE}}$ bis hin zu beinahe $10 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Zyklus}^{-1}$ bei $+1.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$. Das letztgenannte entspricht einer Auflösung von etwa 2.4% einer Monoschicht pro Zyklus, wenn man eine Oberflächendichte der Pt-Atome von $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ zugrundelegt. Während dies für größere Einheiten an Platin nahezu vernachlässigbar ist, könnte sich eine solche Auflösungsgeschwindigkeit, falls proportional zur Oberfläche, als hochgradig schädlich für fein verteilte Platin-Nanopartikel erweisen, wie sie etwa üblicherweise in Brennstoffzellen Anwendung finden. Die Menge an aufgelöstem Pt ist darüber hinaus auch stark von der Dauer eines Potentialzyklus abhängig, d. h. von der Geschwindigkeit des Potentialdurchlaufs (Abbildung 2b). Geschwindigkeiten unterhalb von 0.01 V s^{-1} in einem Potentialbereich zwischen $+0.1$ und $+1.5 \text{ V}_{\text{RHE}}$ führen zu einer Auflösung von mehr als $7 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Zyklus}^{-1}$, wohingegen Potentialdurchlaufgeschwindigkeiten höher als 0.1 V s^{-1} zu weniger als $2 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Zyklus}^{-1}$ bei gleichem oberem Potentiallimit führen. Aus den Abbildungen 2a und b kann gefolgert werden, dass unter Start-Stopp-Bedingungen in einer Brennstoffzelle das Potential an der Elektrode idealerweise einen Wert von $+1.1 \text{ V}_{\text{RHE}}$ nicht überschreiten sollte. Falls dies jedoch nicht vermeidbar ist, sollten die Potentialänderungen so rasch wie möglich erfolgen, um die Menge des sich auflösenden Pt zu begrenzen.

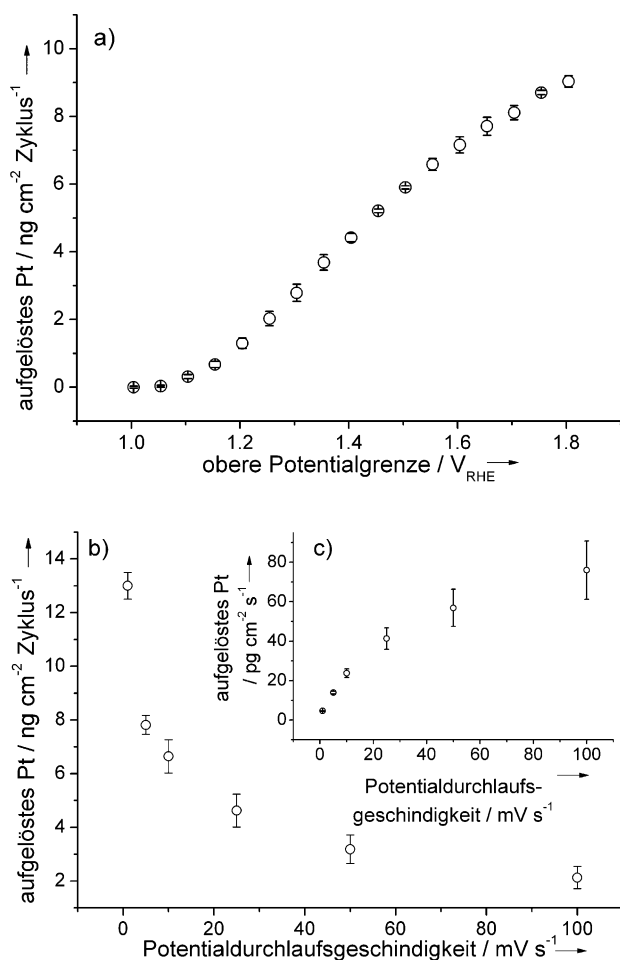


Abbildung 2. Menge an aufgelöstem Pt, normalisiert pro Zyklus und aufgetragen gegen: a) das obere Umkehrpotential für Cyclovoltammogramme beginnend bei +0.1 V_{RHE} mit einer Potentialdurchlaufgeschwindigkeit von 0.01 Vs^{-1} ; b) die Potentialdurchlaufgeschwindigkeit bei Zyklen von +0.1 bis +1.5 V_{RHE} ; c) Menge an aufgelöstem Pt normalisiert auf die Zeit gegen die Potentialdurchlaufgeschwindigkeit. Die Fehlerbalken basieren jeweils auf drei unabhängigen Messungen.

Ein anderes Bild ergibt sich jedoch, wenn man die Auflösung auf die Zeitspanne des Experiments normalisiert, wobei langsame Potentialdurchlaufgeschwindigkeiten von 0.001 Vs^{-1} lediglich eine Pt-Auflösung von 5 $\text{pg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ zur Folge haben, während höhere Geschwindigkeiten in der Größenordnung von 0.1 Vs^{-1} zu einer Pt-Auflösung von 76 $\text{pg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ führen (Abbildung 2c). Für den Grenzfall mit über die Zeit konstantem, sich nicht änderndem Potential wird die Auflösungsgeschwindigkeit von Pt vernachlässigbar klein. Tatsächlich fällt in einem Experiment mit einem Potentialsprung, bei der eine Änderung im Oberflächenzustand des Pt auftritt, die Geschwindigkeit der Pt-Auflösung stets innerhalb der ersten 200 s deutlich ab (Abbildung 3). Die Auflösungsrate fällt dabei sogar auch für den gesamten, besonders kritischen Bereich der Pt-Oberflächenoxidation zwischen +0.8 und +1.3 V_{RHE} unter die Nachweisgrenze.

Im Unterschied zu anderen Elementen, die ein aktives Auflösungsverhalten zeigen (z.B. Kupfer^[8a]), ist die Pt-Auf-

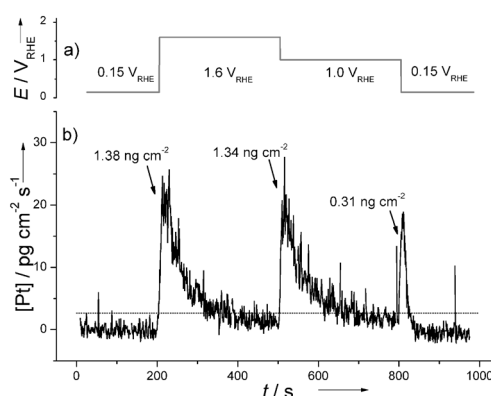


Abbildung 3. Repräsentatives chronoamperometrisches Experiment mit typischem Auflösungsverhalten von Pt unter Fließgleichgewichtsbedingungen. Die Graphen zeigen a) die angelegte Potentialssequenz (Potentiale werden über längere Zeit gehalten bei +0.15, +1.6, +1.0 und +0.15 V_{RHE}) mit b) den zugehörigen Auflösungsprofilen. Die gepunktete Linie zeigt die Nachweisgrenze für die Messung, wie gemäß Kalibrierung des ICP-MS erhalten.

lösung ein transients Vorgang, der nur auftritt, wenn die Potentialänderungen eine wesentliche Veränderung des Oberflächenzustandes bewirken. Daher kann die Auflösung von Pt nicht durch Reaktionsgleichgewichte zwischen der oxidierten und der reduzierten Oberfläche sowie der gelösten Spezies erklärt werden, was zur Vorhersage konstanter Auflösungsgeschwindigkeiten für unterschiedliche Oxidbedeckung, d.h. unterschiedliche angelegte Potentiale führen würde.^[11] Als Schlussfolgerung daraus ergibt sich, dass die bisherigen Theorien gerade auch im Hinblick auf Nanopartikel-basierte Katalysatoren weiterentwickelt werden müssen, um die zeitabhängige, nicht stationäre Platinauflösung bei konstantem Potential zu erklären. Für die vollständige Aufklärung des Auflösungsmechanismus werden weitreichende Anstrengungen erforderlich sein, um die Natur der Oberflächenoxide, die Valenz der gelösten Spezies sowie die Einflüsse von Temperatur, pH-Wert und Massetransport auf die beteiligten Reaktionen zu ergründen. Darüber hinaus müssen weitere Erkenntnisse über die Degradation von Katalysatoren mit großen Oberflächen gewonnen werden, beispielsweise durch die Anwendung der SFC/ICP-MS-Apparatur für die Analyse poröser Materialien.

Unabhängig von der Bestimmung des zugrundeliegenden Mechanismus bietet die Quantifizierung der Pt-Auflösung als eine Funktion der experimentellen Parameter, wie sie hier beschrieben wird, wertvolle Richtlinien für die Entwicklung von Pt-basierten Materialien mit optimierter Stabilität in Brennstoffzellen. Bereits die intrinsischen Eigenschaften von polykristallinem Pt deuten darauf hin, dass Strategien, die über eine bloße Materialweiterentwicklung hinausgehen, erforderlich sein werden, um den angestrebten Leistungsanforderungen gerecht zu werden. Dies gilt im Besonderen für die schwerwiegenden Auswirkungen von Start-Stopp-Zyklen. Allein ein konzentrierter Ansatz mit Ingenieurs-, Elektrochemie- und materialwissenschaftlichen Komponenten kann im Angesicht des komplexen Zusammenspiels der einzelnen Systembestandteile und Betriebsbedingungen in Brennstoff-

zellen zu einer Verbesserung der so entscheidenden Stabilität von Elektrokatalysatoren führen.

Eingegangen am 7. September 2012
Online veröffentlicht am 4. November 2012

Stichwörter: Auflösungsprozesse · Brennstoffzellen · Elektrochemie · Katalysatorstabilität · Platin

- [1] P. C. K. Vesborg, T. F. Jaramillo, *RSC Adv.* **2012**, 2, 7933–7947.
- [2] a) G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Science* **2011**, 332, 443–447; b) M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, *Science* **2009**, 324, 71–74.
- [3] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, *Science* **2009**, 324, 48–49.
- [4] a) R. Srivastava, P. Mani, N. Hahn, P. Strasser, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9146–9149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8988–8991; b) 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; c) I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, U. Grønbjerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6744–6762.
- [5] a) Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program: Multiyear Research, Development and Demonstration Plan, US DoE, **2011**, <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>; b) K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 518–519.
- [6] a) C. E. Carlton, S. Chen, P. J. Ferreira, L. F. Allard, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 161–166; b) J. C. Meier, I. Katsounaros, C. Galeano, H. Bongard, A. A. Topalov, A. Kostka, A. Karschin, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9319–9330; c) J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, A. A. Topalov, A. Kostka, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer, *ACS Catal.* **2012**, 2, 832–843; d) M. Oezaslan, M. Heggen, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 514–524.
- [7] a) D. C. Johnson, D. T. Napp, S. Bruckenstein, *Electrochim. Acta* **1970**, 15, 1493–1509; b) S. Mitsushima, Y. Koizumi, S. Uzuka, K.-I. Ota, *Electrochim. Acta* **2008**, 54, 455–460; c) A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, C253–C258; d) G. Inzelt, B. Berkes, Á. Kriston, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 4742–4749; e) S. G. Rinaldo, J. Stumper, M. Eikerling, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 5773–5785.
- [8] a) S. O. Klemm, A. A. Topalov, C. A. Laska, K. J. J. Mayrhofer, *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 1533–1535; b) S. O. Klemm, A. Karschin, A. K. Schuppert, A. A. Topalov, A. M. Mingers, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 677–680, 50–55.
- [9] A. Rabis, P. Rodriguez, T. J. Schmidt, *ACS Catal.* **2012**, 2, 864–890.
- [10] a) Z. Nagy, H. You, *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 3037–3055; b) G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, Y.-S. Park, *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 1451–1459.
- [11] R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1523–A1527.
- [12] A. K. Schuppert, A. A. Topalov, I. Katsounaros, S. O. Klemm, K. J. J. Mayrhofer, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, F670–F675.