



Auf dem Weg zu größtmöglicher Effizienz bei der katalytischen Nutzung von Edelmetallen: atomar dispergiertes Oberflächen-Platin**

Albert Bruix, Yaroslava Lykhach, Iva Matolínová, Armin Neitzel, Tomáš Skála, Nataliya Tsud, Mykhailo Vorokhta, Vitalii Stetsovych, Klára Ševčíková, Josef Mysliveček, Roman Fiala, Michal Václavů, Kevin C. Prince, Stéphanie Bruyère, Valérie Potin, Francesc Illas, Vladimír Matolín,* Jörg Libuda* und Konstantin M. Neyman*

Abstract: Platin ist das am vielseitigsten eingesetzte Element in der Katalyse. Allerdings begrenzt der hohe Preis des Edelmetalls die Verwendung in vielen Bereichen, z.B. in Katalysatormaterialien für Brennstoffzellen. Trotzdem nutzen konventionelle Katalysatoren oftmals nur einen Bruchteil ihres Pt-Gehaltes, nämlich diejenigen Atome, die sich auf der Oberfläche des Katalysators befinden. Eine effizientere Edelmetallnutzung setzt somit eine höhere, bevorzugt atomare Dispersion der Pt-Atome auf der Oberfläche voraus. Tatsächlich ist es möglich, solche atomar dispergierten Pt-Spezies mit sehr hoher Stabilität auf einer Katalysatoroberfläche herzustellen. Mithilfe von DFT-Rechnungen identifizieren wir ein spezifisches Strukturmerkmal solcher Systeme, eine sogenannte Cerdioxid-„Nanotasche“, die Pt^{2+} -Ionen so stabilisiert, dass diese sowohl thermischem Sintern als auch einer Diffusion in tiefere Katalysatorebenen widerstehen. Die theoretisch vorhergesagte außerordentliche Stabilität wurde experimentell an Modellkatalysatoren verifiziert. In realen Pt-CeO₂-Nanomaterialien, die tatsächlich eine sehr hohe katalytische Aktivität in Brennstoffzellen zeigen, identifizieren wir diese Bindungsstellen ebenfalls. Die so erhaltenen neuen Materialien können dazu

beitragen, den Bedarf an Edelmetallen für Katalysatormaterialien erheblich zu reduzieren.

Platin (Pt) ist das in der Katalyse am vielfältigsten einsetzbare Element, da es eine Vielzahl verschiedener chemischer Reaktionen beschleunigt.^[1] Allein die Herstellung von Drei-Wege-Katalysatoren für brennstoffgetriebene Fahrzeuge bindet mehr als ein Drittel des weltweit produzierten Platins und generiert einen weltweiten Umsatz in der Höhe vieler Milliarden US\$.^[2] Weiterhin ist Pt sehr selten (ca. 0.003 ppb in der Erdkruste), und sein Marktpreis (ca. 1500 US\$/oz) übersteigt für gewöhnlich denjenigen von Gold. Die sich daraus ergebenden Materialkosten stehen der kommerziellen Einführung vieler Prozesse entgegen, die auf Pt-Katalysatoren basieren.^[3] Zum Beispiel ist der hohe Pt-Preis einer der Gründe, die einem großflächigen Einsatz von Pt in Brennstoffzellen entgegenstehen.^[3,4] Daher besteht eine der wichtigen Zielrichtungen in der aktuellen Forschung darin, den benötigten Anteil von Pt sowie anderen Elementen der Pt-Gruppe (PGM, „Platinum Group Metals“) in Katalysatormaterialien zu reduzieren.^[5] Hier verfolgt man z.B. den

[*] Dr. A. Bruix, Prof. Dr. F. Illas, Prof. Dr. K. M. Neyman
Departament de Química Física and Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona
c/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona (Spanien)

Prof. Dr. K. M. Neyman
Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA)
Pg. Lluís Companys 23, 08010 Barcelona (Spanien)
E-Mail: konstantin.neyman@icrea.cat

Dr. Y. Lykhach, M. Sc. A. Neitzel, Prof. Dr. J. Libuda
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

Prof. Dr. J. Libuda
Erlangen Catalysis Resource Center
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: joerg.libuda@fau.de

Dr. I. Matolínová, Dr. T. Skála, Dr. N. Tsud, Dr. M. Vorokhta,
M. Sc. V. Stetsovych, M. Sc. K. Ševčíková, Dr. J. Mysliveček,
M. Sc. R. Fiala, M. Sc. M. Václavů, Prof. Dr. V. Matolín
Department of Surface and Plasma Science, Charles University
V Holešovičkách 2, 18000 Prague (Tschechische Republik)
E-Mail: matolin@mbox.troja.mff.cuni.cz

Dr. S. Bruyère, Dr. V. Potin
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne
9 Av. A. Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex (Frankreich)

Dr. K. C. Prince
Sincrotrone Trieste SCpA and IOM
Strada Statale 14, km 163.5, 34149 Basovizza-Trieste (Italien)

[**] Die Autoren danken der EU (FP7 NMP Projekt ChipCAT No. 310191 und COST Action CM1104), dem spanischen MINECO (Projekte CTQ2012-34969, CTQ2012-30751, FIS2008-02238) und MICINN (Projekt BES-2009-021571 für A.B.), dem französischen ANR innerhalb des IMAGINOX-Projekts (ANR-11-JS10-001) sowie den Projekten P204/11/1183 und 13-10396S durch die Czech Science Foundation für finanzielle Unterstützung. K.M.N. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Finanzierung seines Forschungsaufenthaltes in Erlangen, und F.I. dankt für die zusätzliche finanzielle Unterstützung durch den 2009 ICREA Academia Award for Excellence in University Research. Zusätzliche finanzielle Unterstützung erfolgte durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Exzellenzclusters „Engineering of Advanced Materials“. Rechenzeit wurde durch die Red Española de Supercomputación bereitgestellt. Die Materials Science Beamline wird durch das LG12003-Projekt des Czech Ministry of Education unterstützt.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402342> zu finden.

Ansatz, das Edelmetall durch neue, weniger teure und besser verfügbare Materialien zu ersetzen. Leider können die meisten edelmetallfreien Katalysatoren^[6] nicht mit der Leistungsfähigkeit ihrer edelmetallhaltigen Pendanten mithalten. Alternativ kann ein effizienterer Einsatz der Edelmetalle^[7] aber auch durch eine bessere Verteilung auf der Oberfläche erreicht werden, wodurch ein höherer Anteil des Edelmetalls für die Reaktion zu Verfügung steht.^[8] Das Potential dieses Ansatzes ist groß, da selbst für PGM-Nanopartikel (NP) auf Oxidträgern nur ein Bruchteil des Metalls für die Reaktion zugänglich ist.

Folglich sollte in einem idealen Katalysator jedes vorhandene Edelmetallatom für die Reaktion zur Verfügung stehen, d. h. das Metall müsste atomar dispergiert und direkt an der Oberfläche vorliegen.^[9] Tatsächlich wurde kürzlich darüber berichtet, dass atomar dispergiertes Pt (und Gold) auf Cerdioxid katalytische Aktivität zeigt.^[10] Solche bzw. ähnliche Systeme repräsentieren somit eine neuartige Klasse von Katalysatoren, sogenannte atomar dispergierte Trägerkatalysatoren.^[11]

Leider führen in den meisten Fällen die für den Betrieb notwendigen Bedingungen zum Sintern der aktiven Komponente, sowie zu Diffusion von Metallatomen in tiefere Katalysatorebenen, wobei beides zu einem Verlust von Oberflächenatomen beiträgt. Daher müsste der ideale Katalysator zudem noch die Fähigkeit besitzen, die besonders aktiven, oberflächennahen Metallatome gegen Agglomeration und Diffusion in tiefere Katalysatorebenen zu schützen.

In dieser Arbeit identifizieren wir mittels Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen und Experimenten an Modell- und Realsystemen einen Adsorptionsplatz, der atomar dispergiertes Pt sowohl gegen Sintern als auch gegen Diffusion stabilisieren kann: das sich direkt auf der Oberfläche befindliche Pt^{2+} -Ion wird durch eine quadratisch-planare Bindungsstelle auf einer Ceroxid-Nanofacette so stark stabilisiert, dass dies einer Agglomeration zu metallischen NP entgegenwirken kann. Weiterhin ist diese Struktureinheit nur an der Oberfläche zu finden, wodurch eine Diffusion in tiefere Schichten verhindert wird. Durch Experimente an Modellkatalysatoren im Ultrahochvakuum (UHV) konnten wir die hohe thermische Stabilität entsprechender Strukturen verifizieren. Auf realen Ceroxid-NP, die mittels Dünnschichttechnologien hergestellt wurden, konnten wir diese {100}-Nanofacetten zur Verankerung der Pt^{2+} -Spezies ebenfalls lokalisieren.

In Abbildung 1 fassen wir die entsprechenden DFT-Ergebnisse zusammen. Kürzlich konnten wir zeigen, dass die Ceroxid-Nanostruktur maßgeblich deren Oberflächeneigenschaften bestimmt.^[12] Als repräsentatives Modell für nanostrukturiertes Cerdioxid haben wir ein $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$ -Modell-Nanoteilchen identifiziert (Abbildung 1).^[13] Dessen Oberfläche ist durch O-terminierte {111}-Facetten bestimmt und exponiert ebenfalls sehr kleine {100}-Nanofacetten. Letztere entsprechen der polaren (100)-Oberfläche, die eine wesentlich geringere Stabilität als die (111)-Oberfläche aufweist.^[14] Nichtsdestotrotz handelt es sich bei den {100}-Nanofacetten

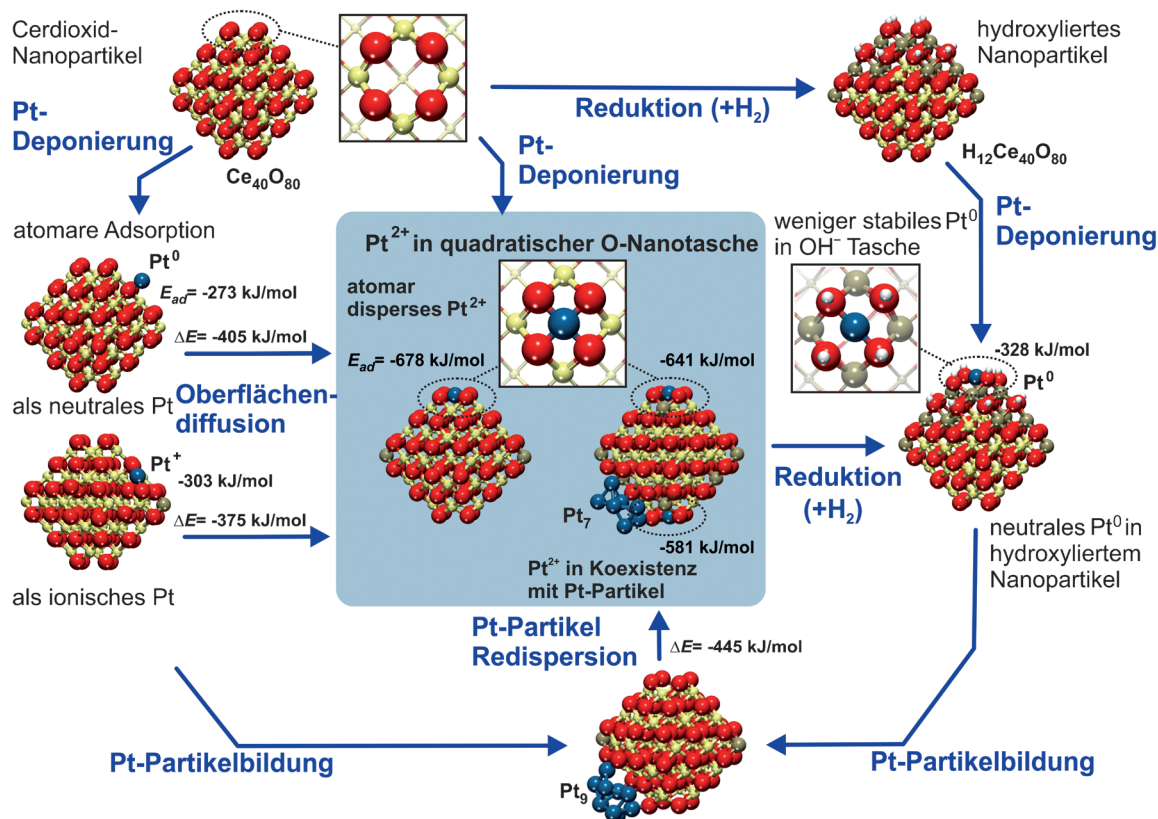


Abbildung 1. Struktur und Energetik von verankerten Pt^{2+} -Ionen auf Ceroxid-Nanopartikeln im Vergleich mit anderen Pt-Spezies. Das Pt^{2+} -Ion ist sehr stark an die {100}-Nanofacetten des Ceroxidpartikels gebunden. Farbgebung der Atome: rot O, beige Ce^{4+} , braun Ce^{3+} , blau Pt, weiß H.

um ein intrinsisches Strukturmerkmal von nanostrukturisiertem Ceroxid.^[13a,b] Im Folgenden zeigen wir, dass diese {100}-Nanofacetten eine Schlüsselrolle zur Stabilisierung von Pt^{2+} spielen.

Hierzu wurde die Wechselwirkung von Pt-Atomen an den verschiedenen Adsorptionsplätzen des $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$ -NP untersucht. Eine moderat starke Wechselwirkung beobachten wir für die Bindung von Pt^0 und Pt^+ an {111}-Facetten (Adsorptionsenergie von -273 bis -303 kJ mol^{-1}) (siehe hierzu auch die Hintergrundinformationen) mit einer ähnlichen Adsorptionsenergie, wie sie für reguläre CeO_2 (111)-Oberflächen gefunden wurde (-256 kJ mol^{-1}).^[15] Die formale Ladung des Pt kann dabei über die Anzahl der reduzierten Ce-Kationen bestimmt werden, d. h. $\text{Ce}^{4+}(4f^0) \rightarrow \text{Ce}^{3+}(4f^1)$.

Interessanterweise zeigen die auf den {100}-Nanofacetten adsorbierten Pt-Atome ein völlig anderes Verhalten. Zunächst nehmen sie spontan den Oxidationszustand 2+ an, indem sie zwei Elektronen an zwei Ce^{4+} -Kationen übertragen (wodurch letztere zu Ce^{3+} reduziert werden, siehe Abbildung 1). Darüber hinaus finden wir für das Pt^{2+} -Ion mit 678 kJ mol^{-1} eine überaus große Adsorptionsenergie. Ähnlich hohe Adsorptionsenergien von Metallatomen findet man sonst in Oberflächen-Koordinationsverbindungen, in denen die Oxidoberfläche die Rolle eines mehrzähligen Liganden einnimmt.^[16] Offensichtlich stellt die „Nanotasche“ mit ihren vier O^{2-} -Anionen (durchschnittlicher Abstand der O-Atome 315–320 pm, siehe Abbildung S1a in den Hintergrundinformationen) eine ideale Umgebung dar, um die Pt^{2+} -Ionen (d^8) zu stabilisieren.^[17] Eine genauere Analyse zeigt in der Tat eine quadratisch-planare Anordnung, in der das Pt^{2+} -Ion sich nur ca. 11 pm über den Sauerstoff-Anionen befindet.

Durch die Bindung an das Pt-Atom verringern sich die Abstände der Sauerstoffatome zueinander auf 289–290 pm, während der Pt-O-Abstand nun 205 pm beträgt (Abbildung S1b). Diese Veränderungen erfordern eine gewisse strukturelle Flexibilität, die die NP ohne weiteres bieten, nicht jedoch ausgedehnte Oberflächen.

Neben den Plätzen auf den O-terminierten {100}-Facetten ist es möglich, weitere Pt^{2+} -Ionen zu stabilisieren, indem man ein Eck-Ce-Atom durch ein Pt-Atom ersetzt und gleichzeitig ein O-Atom entfernt. Hierdurch entsteht ebenfalls eine lokale PtO_4 -Struktur, welche ein Pt^{2+} -Zentrum enthält (siehe Abbildung S1d).

Auf der Grundlage früherer EXAFS-Studien (extended X-ray absorption fine structure) an realen Katalysatoren wurde bereits darüber spekuliert, dass sich das atomar verteilte Pt in einer quadratisch-planaren Anordnung von O-Atomen befinden könnte.^[18] Unsere DFT-Rechnungen identifizieren die atomare Struktur dieser Plätze und demonstrieren ihre überraschende Energetik.

Aus der starken Bindung des Pt^{2+} -Ions an die {100}-„Nanotasche“ folgen einige überraschende Konsequenzen, die in Abbildung 1 zusammengefasst sind. Zunächst ist festzustellen, dass die Adsorptionsenergie des verankerten Pt^{2+} die Kohäsionsenergie von fest gebundenem Pt übertrifft (-564 kJ mol^{-1}).^[19] Daraus folgt, dass die Pt^{2+} -Ionen thermodynamisch stabil gegenüber Sintern (d. h. der Bildung von metallischen Pt-Nanopartikeln) sein sollten. Infolgedessen erwarten wir, dass die verankerten Pt^{2+} -Ionen selbst unter

hohen Temperaturen stabil bleiben. Weiterhin erscheint es möglich, dass die O^{2-} -„Nanotaschen“ in der Lage sind, Pt-Atome aus metallischen Partikeln zu entfernen. Tatsächlich sagen unsere DFT-Rechnungen für diesen Fall exotherme Reaktionswege voraus (Abbildungen 1 und S2), z. B. für einen Pt_9 -Cluster auf $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$. Für letzteren finden wir die Dissoziation von zwei Pt-Atomen unter Bildung von zwei Pt^{2+} -Ionen, eingebettet in die {100}-Nanofacetten, wobei ein Pt_7 -Cluster sowie vier Ce^{3+} -Zentren entstehen. Ob ein solcher Redispersionsprozess tatsächlich erfolgt, hängt aber dann sowohl von den Aktivierungsenergien als auch von den experimentellen Bedingungen ab.

Zwei weitere Aspekte sind für die Bildung der oberflächenverankerten Pt^{2+} -Spezies von großer Bedeutung. Zunächst ist zu klären, ob die atomar dispergierte Pt^{2+} -Spezies als Nukleationszentrum für eine Partikelbildung fungieren kann. In diesem Fall würden die Pt^{2+} -Ionen rasch durch zusätzliches metallisches Pt bedeckt. Während die Bildung von Pt_2 -Dimeren auf CeO_2 (111) stark exotherm ist (-369 kJ mol^{-1}),^[20] sind die Pt^{2+} -Ionen jedoch nicht in der Lage, eine Bindung mit einem anderen Pt-Atom einzugehen. Dies folgt aus der Beobachtung, dass für die $\text{Pt-Pt}^{2+}/\text{O}_4$ -Einheit kein lokales Energieminimum gefunden werden konnte. Vielmehr dissoziiert letztere spontan während der Geometrieoptimierung in den $\text{Pt}^{2+}/\text{O}_4$ -Komplex sowie ein neutral adsorbiertes Pt-Atom. Daraus folgt, dass das verankerte Pt^{2+} mit metallischem Pt koexistieren kann, ohne von einem Überschuss an Pt bedeckt zu werden. Zudem interagiert das Pt^{2+} -Kation nur sehr schwach mit adsorbiertem CO (7 kJ mol^{-1}).

Der zweite entscheidende Punkt betrifft das Verhalten der verankerten Pt^{2+} -Ionen bei Reduktion bzw. Oxidation der tragenden Cerdioxidschicht. Um diese Frage zu klären, haben wir das Adsorptionsverhalten von Pt an den {100}-Nanofacetten des $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$ -NP während einer schrittweisen Reduktion durch adsorbierte H-Atome untersucht (Abbildungen 1 und S3). Während die Reduktion mit bis zu acht H-Atomen in der Nähe des $\text{Pt}^{2+}/\text{O}_4$ -Komplexes ($\text{Pt}/\text{Ce}_{40}\text{O}_{72}(\text{OH})_8$) nur zu einer minimalen Abnahme der Adsorptionsenergie der verankerten Pt^{2+} auf ca. -600 kJ mol^{-1} führt (siehe Abbildung S3), ändert sich die Situation drastisch bei der Adsorption von weiteren vier H-Atomen ($\text{Pt}/\text{Ce}_{40}\text{O}_{68}(\text{OH})_{12}$). Hier sinkt die Adsorptionsenergie des Pt-Atoms rasch unter die Bindungsenergie im Pt-Festkörper. Dies hat zur Folge, dass die Pt-Spezies thermodynamisch instabil und die Bildung metallischer Pt-NP favorisiert wird. Wie erwartet führt eine solche starke Reduktion des Ceroxid-NP auch zu einer Reduktion von Pt^{2+} zu Pt^0 (Abbildungen 1, S1c und S3). Infolgedessen werden zwei Pt-O-Bindungen gebrochen und die quadratisch-planare Anordnung aufgehoben. Die zugehörige Adsorptionsenergie von -328 kJ mol^{-1} ist zu niedrig, um die Bildung von Pt-NP zu verhindern. Tatsächlich ist bekannt, dass hochdisperses, oxidiertes Pt auf Cerdioxid im H_2 -Strom bei einer Temperatur von 600°C agglomeriert.^[18] Unser Modell hilft nun, dieses Phänomen mikroskopisch zu verstehen und erklärt die zugrundeliegenden energetischen Verhältnisse.

Somit sagt unser theoretisches Modell voraus, dass es möglich sein sollte, atomar verteilte Pt^{2+} -Spezies mit außer-

gewöhnlicher Stabilität auf der Oberfläche von nanostrukturiertem CeO_2 zu erzeugen. Des Weiteren zeigen aktuelle Rechnungen, dass die O_4 -„Nanotaschen“ in der Lage sind, eine Reihe weiterer Übergangsmetalle wie Pd, Ni, Co und Cu zu stabilisieren. Dies deutet darauf hin, dass die beschriebene Metall-Träger-Wechselwirkung einen allgemeinen Mechanismus darstellt, der die Bildung atomar dispergierter Metalle fördern kann.

Die so gebildeten Kationen sollten selbst bei hohen Temperaturen sowohl Sinterprozessen als auch der Diffusion in tiefere Schichten widerstehen. Diese theoretische Vorhersage können wir mit modellkatalytischen Experimenten überprüfen. In der Modellkatalyse präparieren wir wohldefinierte Oberflächen unter „idealen“ Bedingungen, d. h. ausgehend von Einkristallen im Ultrahochvakuum.^[21] Diese Strategie gestattet es uns, komplexe Oberflächen schrittweise aufzubauen, wobei die Modellsysteme zu jeder Zeit für spektroskopische und mikroskopische Untersuchungen leicht zugänglich bleiben.

Wir präparieren unser Modellsystem ausgehend von einem geordneten, stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Film auf $\text{Cu}(111)$ (weitere experimentelle Details sind in den Hintergrundinformationen zu finden). Die Gasphasenabscheidung eines aktiven Metalls auf solchen Oberflächen stellt ein gängiges Verfahren zur Herstellung von Modellkatalysatoren dar.^[12] Normalerweise führt die Abscheidung von Pt oder anderen Edelmetallen aber sofort zu Nukleation und Wachstum metallischer Nanopartikel.^[12] Auch im Hinblick auf unsere DFT-Rechnungen ist ein solches Verhalten zu erwarten, da die geordnete $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche keine $\{100\}$ -Nanofacetten exponiert, welche das Metall in kationischer Form stabilisieren könnten. Deshalb setzen wir eine neue Präparationsmethode ein, nämlich die simultane Abscheidung von Ce und Pt in einer Sauerstoffatmosphäre (weitere Details sind im Experimentellen Teil in den Hintergrundinformationen zu finden). Unter diesen Bedingungen entstehen CeO_2 -NP, in die das kodelponierte Pt eingelagert werden kann. Während des Wachstumsprozesses sollten sich dann $\{100\}$ -Nanofacetten bilden, welche in der Lage sind, das Edelmetall in Form von Pt^{2+} zu stabilisieren. Rastertunnelmikroskopische Abbildungen zeigen dreidimensionale Inseln mit einem mittleren Durchmesser von ca. 3 nm sowie einer Höhe von 0.4 nm (Abbildung 2 a). Einige dieser Inseln zeigen tatsächlich Hinweise auf facettierte Formen, was ein epitaktisches Wachstum der NP auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche vermuten lässt (siehe Schema in Abbildung 2 b). Obwohl die NP größtenteils durch $\{111\}$ -Facetten terminiert sind, sollten sie ebenfalls kleine $\{100\}$ -Facetten exponieren, die das atomar verteilte Pt^{2+} aufnehmen könnten.

Zu Überprüfung dieser Hypothese haben wir photoelektronenspektroskopische Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung (SRPES) durchgeführt. In der Tat beobachten wir nach der Deponierung bei niedrigen Temperaturen (110 K) kein metallisches Pt, sondern ausschließlich Pt in den Oxidationsstufen 2+ und 4+ (Abbildung 2 c). Bei thermischer Behandlung nimmt das Pt^{4+} -Signal rasch ab, was in guter Übereinstimmung mit unseren DFT-Ergebnissen (Abbildung S1d) auf die Instabilität der Pt^{4+} -Spezies hindeutet. Demgegenüber zeigen die Pt^{2+} -Ionen die vorhergesagte aus-

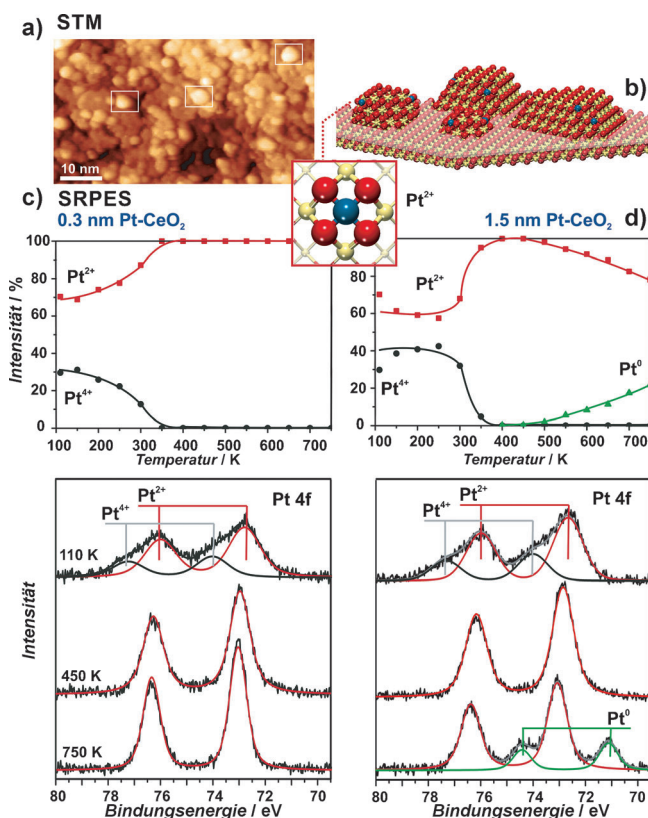


Abbildung 2. a) STM-Bilder von Pt-CeO_2 -Nanopartikeln auf einer wohldefinierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche im UHV nach Erhitzen bis 700 K. Die weißen Rechtecke markieren ausgewählte Partikel, bei denen eine Facettierung erkennbar ist. b) Schematische Darstellung der Struktur des Modellkatalysators. c) Pt-4f -Spektren eines 0.3 nm dicken Pt-CeO_2 -Films nach thermischer Behandlung (Photonenenergie 180 eV). d) Wie (c), aber für eine Pt-CeO_2 -Schichtdicke von 1.5 nm. Die Intensitäten der Pt-4f -Spektren sind normiert.

gesprochen hohe thermische Stabilität, selbst bis hin zu den höchsten auf dem Modellkatalysator zugänglichen Temperaturen von ca. 750 K. Bemerkenswerterweise nimmt das Pt^{2+} -Signal während der thermischen Behandlung sogar noch zu, was aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit unseres Experiments (freie Weglänge der Elektronen ca. 0.5 nm) darauf hindeutet, dass die Pt^{2+} -Ionen direkt an der Oberfläche stabilisiert werden und keine Tendenz zeigen, in tiefere Schichten zu diffundieren. Welche kritische Rolle die Verfügbarkeit der Verankerungsplätze spielt, zeigt ein zweites Experiment (siehe Abbildung 2 d), in dem wir das thermische Verhalten eines mehrere Monolagen dicken Kodeponats von Pt und CeO_2 unter ansonsten identischen Bedingungen untersucht haben. Hier beobachten wir deutlich eine teilweise Reduktion des Pt^{2+} , gefolgt von Sintern und der Bildung metallischer NP. Der dickere Film kann also nicht ausreichend viele $\{100\}$ -„Nanotaschen“ an seiner Oberfläche zu Verfügung stellen, um die gesamte abgeschiedene Pt-Menge in Form von Pt^{2+} zu stabilisieren. Entsprechend verbleiben schwächer gebundene Pt-Ionen im Volumen oder an ungünstigen Oberflächenplätzen und sind infolgedessen dann gegenüber einem Sinterprozess und der Bildung metallischer NP nicht ausreichend stabilisiert.

Die beschriebenen Modellexperimente im UHV demonstrieren in überzeugender Weise die Stabilität der oberflächenverankerten Pt^{2+} -Spezies, jedoch gestatten sie keine Materialsynthese auf einer Skala, die für reale Anwendungen ausreicht. Jedoch ist dies durch Verwendung anderer Dünnschichttechniken wie z.B. Magnetron-Sputtering durchaus möglich.^[22] Obwohl Magnetron-Sputtering keine übliche Methode zur Katalysatorpräparation darstellt, ist das Verfahren skalierbar und wird standardmäßig in technischen Prozessen eingesetzt. Darüber hinaus haben wir kürzlich gezeigt, dass es durchaus möglich ist, durch Magnetron-Sputtering höchstporöse Beschichtungen zu erzeugen, was ein hohes Anwendungspotential in der Katalyse impliziert.^[23] Hier ist für uns vor allem von Bedeutung, dass die Methode die Abscheidung von Pt-CeO₂-Kodeponaten mit beliebigem Pt:Ce-Verhältnis gestattet, wodurch ein direkter Vergleich mit dem Modellexperiment ermöglicht wird. Darüber hinaus haben wir bereits gezeigt, dass die Pt-CeO₂-Kodeponate äußerst vielversprechende Eigenschaften als Elektrokatalysatoren in Niedertemperatur-Brennstoffzellen zeigen, speziell hinsichtlich ihrer Edelmetalleffizienz.^[22,23] So beobachteten wir in einem Vergleich von Pt-CeO₂-Anoden mit verschiedenen Pt-Konzentrationen zwischen 0 und 10 $\mu\text{g Pt cm}^{-2}$ (siehe Hintergrundinformationen) für Beschichtungen mit einem Edelmetallgehalt von 2 $\mu\text{g Pt cm}^{-2}$, bei denen das Edelmetall ausschließlich in Form von Pt^{2+} detektierbar war, eine ausgezeichnete katalytische Aktivität. Bei höheren Pt-Konzentrationen waren sowohl Pt als auch Pt^{2+} nachzuweisen, und die Aktivität des Katalysators war geringer (Abbildung S5). Obwohl der genaue Reaktionsmechanismus noch nicht bekannt ist, belegen unsere bisherigen Ergebnisse damit eindrucksvoll, dass Elektrokatalysatoren auf Pt-CeO₂-Basis eine sehr hohe Aktivität aufweisen, wenn ausschließlich ionisches Platin vorliegt.

Zur strukturellen und chemischen Charakterisierung haben wir die Pt-CeO₂-Nanomaterialien durch die Magnetron-Sputtertechnik auf eine Graphitfolie aufgebracht, um sie anschließend mit SRPES und hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM, Abbildung 3) zu untersuchen. In der Tat zeigen oberflächensensitive Photoelektronenspektren (aufgenommen bei einer Photonenenergie von 180 eV) ebenso wie bei den Modelkatalysatoren Pt in den Oxidationsstufen 2+ und 4+. Darüber hinaus weist ein Vergleich mit deutlich volumensensitiverer Photoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung (HAXPES) darauf hin, dass sich Pt^{2+} in der Tat bevorzugt an der Oberfläche befindet.^[24]

Mithilfe von HRTEM-Aufnahmen haben wir versucht, die {100}-Nanofacetten zu lokalisieren, an denen die Pt^{2+} -Spezies verankert werden können. Abbildung 3a zeigt einen Pt-CeO₂-NP mit einem Gehalt von 4% Pt, der aus dem Katalysatormaterial herausgebrochen wurde. In der Abbildung ist zu erkennen, dass das Partikel durch {111}- und {100}-Ebenen des CeO₂ begrenzt ist. Anscheinend ist der Kristallit mit einer Vielzahl sehr kleiner {100}-Terrassen überzogen. Abbildung 3c zeigt ein Strukturmodell dieser Facetten und ihrer Anordnung. Die {100}-Nanofacetten exponieren jeweils die O₄-„Nanotaschen“, die zur Stabilisierung der Pt^{2+} -Zentren nötig sind. Möglicherweise wirkt die hohe Adsorptions-

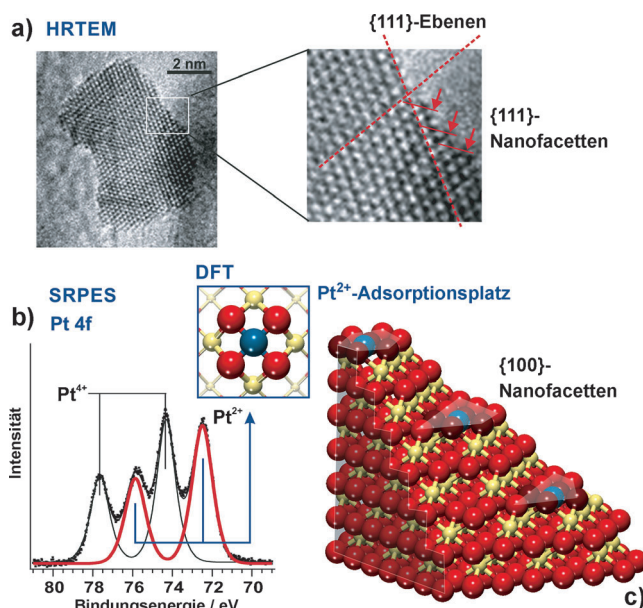


Abbildung 3. a) HRTEM-Bild eines Pt-CeO₂-Partikels aus einem Pt-CeO₂-Film (4% Pt) präpariert durch Magnetron-Sputtering. Die Pfeile deuten auf {100}-Nanofacetten. b) Photoelektronenspektrum des Pt-4f-Niveaus für einen durch Magnetron-Sputtering präparierten Pt-CeO₂-Nanopartikelfilm (Photonenenergie 180 eV). c) Modell eines Ausschnitts aus einem Pt-CeO₂-Partikel, das die Lage der {100}-Nanofacetten zeigt, die zur Verankerung der Pt^{2+} -Spezies dienen.

energie der Pt^{2+} -Ionen als zusätzliche Triebkraft, die die {100}-Nanofacetten während des Wachstums stabilisiert. Dies führt dann zu der beobachteten hohen Dichte dieser Strukturelemente auf den Pt-CeO₂-NP.

Zusammenfassend gehen wir der Frage nach, wie man Pt, das vielseitigste und wertvollste Edelmetall in der Katalyse, mit größtmöglicher Effizienz einsetzen kann. Wir verfolgen hierzu einen einfachen Ansatz: In idealen Katalysatormaterialien muss das Edelmetall direkt an der Oberfläche, möglichst in atomar verteilter Form vorliegen. Hierdurch wird jedes Pt-Atom für eine mögliche Reaktion verfügbar, wobei allerdings sichergestellt werden muss, dass eine solche atomar dispergierte Pt-Spezies auch unter Reaktionsbedingungen stabil bleibt. Mittels DFT-Rechnungen haben wir ein Strukturmerkmal von nanostrukturiertem Cerdioxid identifiziert, das es uns gestattet, ein solches Material aufzubauen. Dabei handelt es sich um atomar verteiltes Pt^{2+} , das in einer quadratischen Tasche aus O²⁻-Ionen auf {100}-Nanofacetten des CeO₂ verankert wird. Für diese Struktureinheit sagen die theoretischen Untersuchungen eine so hohe Adsorptionsenergie voraus, dass sowohl thermisches Sintern zu metallischen Pt-Partikeln als auch Diffusion in tiefere Schichten verhindert wird. Mit oberflächenwissenschaftlichen Methoden haben wir wohldefinierte Modellsysteme für nanostrukturiertes Cerdioxid mit solchem verankerten Pt^{2+} präpariert. Mittels spektroskopischer und mikroskopischer Experimente zeigen wir, dass die Pt^{2+} -Ionen in diesem Modell tatsächlich direkt an der Oberfläche vorliegen und größte Stabilität gegenüber thermisch induzierter Reduktion, Sintern, und Volumendiffusion aufweisen. Im Hinblick auf potentielle Anwendungen in der Katalyse haben wir CeO₂-Nanomaterialien

mit atomar dispergiertem Pt durch Magnetron-Sputtering hergestellt. Ebenso wie unsere Modellsysteme enthalten diese realen Pt-CeO₂-Nanomaterialien oberflächennahes Pt²⁺. Mittels hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie konnten wir auf diesen Partikeln eine hohe Dichte an {100}-Nanofacetten identifizieren, die die Pt²⁺-Ionen stabilisieren. In aktuellen Katalysator-Tests an der Anode von Brennstoffzellen zeigen diese Pt-CeO₂-Schichten eine hohe katalytische Aktivität, wenn das Pt ausschließlich in der Oxidationsstufe 2+ vorliegt.

Unsere Arbeiten zeigen, wie die Aufklärung von katalytischen Strukturen und Vorgängen auf atomarer Ebene dazu beiträgt, gezielt neue Materialien zu entwerfen, die einen effizienteren Einsatz von Edelmetallen gestatten. Solche Materialien, wie der hier vorgestellte atomar dispergierte Pt-Katalysator auf CeO₂-Basis, bieten die Möglichkeit, den Bedarf an kritischen Materialien in zukünftigen Anwendungen wesentlich zu reduzieren.

Eingegangen am 12. Februar 2014

Online veröffentlicht am 11. Juni 2014

Stichwörter: Ceroxid-Nanopartikel ·

Dichtefunktionalrechnungen · Heterogene Katalyse ·

Modellkatalysatoren · Platin

- [1] a) G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) K. Yamamoto, T. Imaoka, W.-J. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, A. Sonoi, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 397–402; c) G. A. Somorjai, D. W. Blakely, *Nature* **1975**, *258*, 580–583; d) R. D. Gillard, *Nature* **1968**, *218*, 502–503; e) V. W. W. Yam, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 790–790.
- [2] J. M. Thomas, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 182502.
- [3] J. Tollefson, *Nature* **2007**, *450*, 334–335.
- [4] a) W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, Wiley, Chichester, **2003**; b) 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.
- [5] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, *J. Catal.* **2003**, *216*, 433–442.
- [6] a) H. T. Chung, J. H. Won, P. Zelenay, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1922; b) W. Yang, T.-P. Feller, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 206–209; c) A. Le Goff, V. Artero, B. Jousset, P. D. Tran, N. Guillet, R. Métayé, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave, *Science* **2009**, *326*, 1384–1387.
- [7] G. Armstrong, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 809–809.
- [8] M. Cargnello, V. V. T. Doan-Nguyen, T. R. Gordon, R. E. Diaz, E. A. Stach, R. J. Gorte, P. Fornasiero, C. B. Murray, *Science* **2013**, *341*, 771–773.
- [9] a) J. H. Kwak, J. Z. Hu, D. Mei, C. W. Yi, D. H. Kim, C. H. F. Peden, L. F. Allard, J. Szanyi, *Science* **2009**, *325*, 1670–1673; b) Y. P. Zhai, D. Pierre, R. Si, W. L. Deng, P. Ferrin, A. U. Nilekar, G. W. Peng, J. A. Herron, D. C. Bell, H. Saltsburg, M. Mavrikakis, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **2010**, *329*, 1633–1636; c) B. T. Qiao, A. Q. Wang, X. F. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. T. Cui, J. Y. Liu, J. Li, T. Zhang, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 634–641.
- [10] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **2003**, *301*, 935–938.
- [11] a) M. Flytzani-Stephanopoulos, B. C. Gates, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2012**, *3*, 545–574; b) X. F. Yang, A. Q. Wang, B. T. Qiao, J. Li, J. Y. Liu, T. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1740–1748; c) M. Flytzani-Stephanopoulos, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 783–792.
- [12] G. N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G. P. Petrova, N. Tsud, T. Skala, A. Bruix, F. Illas, K. C. Prince, V. Matolin, K. M. Neyman, J. Libuda, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 310–315.
- [13] a) A. Migani, G. N. Vayssilov, S. T. Bromley, F. Illas, K. M. Neyman, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10535–10546; b) A. Migani, K. M. Neyman, S. T. Bromley, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4199–4201; c) F. Zhang, Q. Jin, S.-W. Chan, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 4319–4326.
- [14] M. M. Branda, R. M. Ferullo, M. Causa, F. Illas, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3716–3721.
- [15] A. Bruix, K. M. Neyman, F. Illas, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14202–14207.
- [16] A. G. Hu, K. M. Neyman, M. Stauffer, T. Belling, B. C. Gates, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4522–4523.
- [17] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley, New York, **1990**.
- [18] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, *J. Catal.* **2006**, *242*, 103–109.
- [19] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed., Wiley, New York, **1976**.
- [20] A. Bruix, F. Nazari, K. M. Neyman, F. Illas, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 244708.
- [21] a) G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578–3590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524–3535; b) S. Schauer, N. Nilius, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1673–1681; c) H. Kuhlbeck, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3986–4034.
- [22] V. Matolín, I. Matolínová, M. Václav, I. Khalakhan, M. Vorokhta, R. Fiala, I. Piš, Z. Sofer, J. Poltnerová-Vejpravová, T. Mori, V. Potin, H. Yoshikawa, S. Ueda, K. Kobayashi, *Langmuir* **2010**, *26*, 12824–12831.
- [23] V. Matolín, R. Fiala, I. Khalakhan, J. Lavková, M. Václav, M. Vorokhta, *Int. J. Nanotechnol.* **2012**, *9*, 680–694.
- [24] I. Matolínová, R. Fiala, I. Khalakhan, M. Vorokhta, Z. Sofer, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, V. Matolín, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 2161–2164.