

Sauerstoffreduktion



Aktivitätssteigerung von Sauerstoffreduktionskatalysatoren durch Unterdrückung der Katalysatorvergiftung mittels hydrophober ionischer Flüssigkeiten

Gui-Rong Zhang, Macarena Munoz und Bastian J. M. Etzold*

Abstract: Die Entwicklung kostengünstiger Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion (Oxygen Reduction Reaction, ORR) ist eine Voraussetzung für eine weitläufige Marktdurchdringung der Niedertemperatur-Brennstoffzelle. Große Hindernisse sind dabei die Vergiftung von Oberflächenplätzen durch unreaktive sauerstoffhaltige Spezies und die langsame Kinetik der ORR auf Pt-Katalysatoren. Wir berichten von einem einfachen Ansatz zur Beschleunigung der ORR mithilfe einer hydrophoben ionischen Flüssigkeit (Ionic Liquid, IL), welche die Platinvergiftung durch Sauerstoffspezies unterdrückt, was in einer höheren Aktivität des IL-modifizierten Pt resultiert. Die massenbezogene Aktivität des Katalysators wird um den Faktor 3 auf $1.01 \text{ A mg}^{-1} \text{ Pt}$ bei 0.9 V erhöht, was einem neuen Rekord für reine Pt-Katalysatoren entspricht. Die gesteigerte Leistungsfähigkeit des IL-modifizierten Katalysators war über 30000 Zyklen stabil. Dies kann die Grundlage für die Entwicklung neuer Hochleistungs-Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellen bilden.

Die Niedertemperatur-Brennstoffzelle (Low Temperature Fuel Cell, LTFC) wird als eine bedeutende saubere Energiequelle der Zukunft gehandelt, insbesondere für portable Geräte sowie Transportanwendungen. Die langsame Kinetik der Sauerstoffreduktion (Oxygen Reduction Reaction, ORR) stellt jedoch ein großes Hindernis für eine weitläufige Verbreitung von LTFCs dar.^[1] Selbst für Platin, das beste Reinmetall für ORR-Katalysatoren, wird eine große Überspannung (300 mV) benötigt, um trotz der langsamen Kinetik ausreichende Stromdichten zu erzielen.^[2] Die erhebliche Überspannung senkt den thermischen Wirkungsgrad der LTFC deutlich unter den thermodynamisch möglichen.^[3] Die Kinetik der ORR im Bereich niedriger Überspannungen wird durch den hohen Bedeckungsgrad unreaktiver sauerstoffhaltiger Spezies (z.B. OH_{ad}) auf Platin gehemmt,^[4] da das Potential der einsetzenden ORR mit dem Potential der Adsorption sauerstoffhaltiger Spezies überlappt.^[2] Stamenkovic et al. berichteten 2007, dass die Gegenwart von Ni in einem legierten Pt₃Ni(111)-Katalysator die Wechselwirkung zwischen Oberflächen-Pt und unreaktiven sauerstoffhaltigen Spezies durch Absenkung des Zentrums der d-Bande von Pt

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201508338
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201508338

abschwächen kann, was zu mehr aktiven Plätzen für die O₂-Adsorption und einer verbesserten Kinetik führt.^[1a] Inspiriert durch diese Arbeit wurde intensiv daran gearbeitet, die Kinetik der ORR durch die Kombination von Platin mit einem oder mehreren Metallen zu verbessern.^[1d,5] Das dafür bevorzugte Leaching der unedlen Komponente(n) und die damit verbundene Phasentrennung führen jedoch teilweise zu einer raschen Abnutzung des Katalysators, insbesondere in sauren Medien.^[6] Daneben wurde bei bi-/multimetallischen Katalysatoren während elektrochemischer Redoxprozesse auch eine Instabilität der Oberflächenstrukturen beobachtet.^[7] Darüber hinaus führen die komplexen Verfahren zur Herstellung von bi-/multimetallischen Systemen sowie der gesteigerte Aufwand für das Recycling von Mischmetallkatalysatoren zu wirtschaftlichen Bedenken.^[8] Daher ist die Entwicklung kostengünstiger Methoden zur Beschleunigung der Kinetik der ORR weiterhin von großem Interesse.

Wassermoleküle werden als Hauptquelle für die Entstehung der sauerstoffhaltigen Spezies angesehen.^[1a, 2, 4a, 9] Jin-nouchi et al. folgerten aus kombinierten DFT- und Poisson-Boltzmann-Rechnungen, dass auch das Wasser selbst zur Blockierung von Pt-Plätzen führen kann.^[4c] Die Schwierigkeit, die Kinetik der ORR zu verbessern, basiert somit auf dem Dilemma, dass Wasser zum einen Reaktionsmedium und Reaktionsprodukt ist, zum anderen aber auch das Blockieren von aktiven Plätzen verursachen kann.

In unserem Ansatz soll dieses Problem überwunden werden, indem durch Verwendung einer hydrophoben ionischen Flüssigkeit (Ionic Liquid, IL) eine hydrophobe Katalysatoroberfläche erzeugt wird, sodass ein Katalysator mit einer IL-Schicht (Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer, SCILL) entsteht.^[10] Die IL-Phase soll teilweise Wasser als Reaktionsmedium ersetzen, und die entstandene hydrophobe Mikroumgebung an der Katalysatoroberfläche kann zur Erhaltung aktiver Plätze beitragen, indem Wassermoleküle aus dem Reaktionsprodukt sowie aus dem wässrigen Elektrolyten abgestoßen werden. Auf ähnliche Weise wurden von uns und anderen bereits IL-modifizierte Katalysatoren hergestellt, die eine gesteigerte Aktivität für die ORR aufwiesen, was auf die höhere O₂-Löslichkeit in der IL ([MTBD][BetI], [MTBD]-[NTf₂]) zurückgeführt wurde.^[8, 11] Wir zeigen hier, dass das Einbringen einer weitverbreiteten und günstigen IL wie 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfonyl)imid ([C₄C₁im][NTf₂]) in den Pt/C-Katalysator die Überspannung effektiv verringern und die Aktivität beachtlich steigern kann; darüber hinaus konnten wir ableiten, dass die beschleunigte Kinetik auf den SCILL-Materialien von der höheren Zugänglichkeit der Pt-Plätze herröhrt, die durch die Hydrophobie der IL vor Vergiftung geschützt werden. Diese

[*] Dr. G.-R. Zhang, Dr. M. Munoz, Prof.Dr. B. J. M. Etzold
Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: bastian.etzold@fau.de

Hintergrundinformationen und ORCID von Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508338> zu finden.

neuartigen Erkenntnisse könnten dazu dienen, effizientere Katalysatoren zu entwickeln und somit wertvolle Metalle in der Elektrokatalyse in wässrigen Phasen einzusparen.

Der IL-modifizierte Katalysator Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] wurde hergestellt, indem Pt/C (20 Gew.-%) in einer Lösung aus 2-Propanol und einer definierten Menge reiner IL (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen) dispergiert wurde und das Lösungsmittel anschließend in einer mehrstufigen Verdampfung entfernt wurde.^[8] Der Massenanteil der IL in Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] wurde mittels ICP-OES-Analyse zu 18 Gew.-% bestimmt. Der mögliche Einfluss der IL-Modifikation auf die Größe und Verteilung der Pt-Partikel wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht (Abbildung S2). Daraus geht hervor, dass die Pt-Nanopartikel bei beiden Proben gleichmäßig auf dem Kohlenstoffträger verteilt sind und statistische Analysen bestätigen, dass die durchschnittliche Pt-Partikelgröße und -verteilung nach der IL-Modifikation nur geringfügig abweichen. Die erfolgreiche Immobilisierung der IL auf Pt/C wurde auch durch Infrarotspektroskopie bestätigt, da die IR-Merkmale von Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] ausschließlich der reinen IL zugeordnet werden können (Abbildung S3).

Ferner sei darauf hingewiesen, dass sich Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] nur schwer in Wasser dispergieren ließ, was für Pt/C nicht der Fall war. Kontaktwinkelmessungen mit Wasser auf Pt/C und Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] zeigen die Änderung der Oberflächenhydrophobie nach der IL-Modifikation. Wie in Abbildung 1a zu sehen ist, kann die Oberfläche von Pt/C

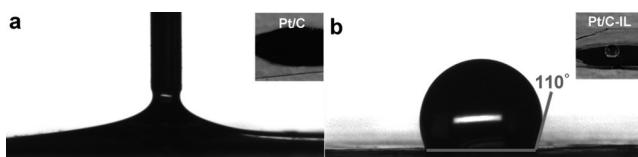


Abbildung 1. Statische Kontaktwinkelmessungen auf a) Pt/C und b) Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂]. Die eingefügten Fotos zeigen beide Proben, nachdem ein Tropfen Wasser auf dem Katalysatorfilm aufgebracht wurde.

vollständig mit Wasser benetzt werden. Im Unterschied dazu betrug der Kontaktwinkel von Wasser auf Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] etwa 110° (Abbildung 1b), was belegt, dass eine geringe Menge IL ausreicht, um eine drastische Veränderung der Pt/C-Oberfläche von einem hydrophilen zu einem hydrophoben Zustand zu bewirken.

Das elektrochemische Verhalten von Pt/C und Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] wurde mithilfe der Technik der rotierenden Scheibenelektrode (Rotating Disk Electrode, RDE) untersucht. Abbildung 2a vergleicht die Cyclovoltammogramme (CVs) von Pt/C und Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂]. Bei näherer Betrachtung der CVs zeigt sich, dass beide Proben zwei charakteristische Potentialbereiche aufweisen, die mit der H-Adsorption/-Desorption auf Pt im Bereich zwischen 0.05 und 0.4 V sowie mit der Bildung sauerstoffhaltiger Oberflächenspezies (OH_{ad}) oberhalb von 0.6 V korrelieren. Die Signale der H-Adsorption/-Desorption auf Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] sind fast identisch zu denen des unbehandelten Pt/C, und die Berechnung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (Electro-

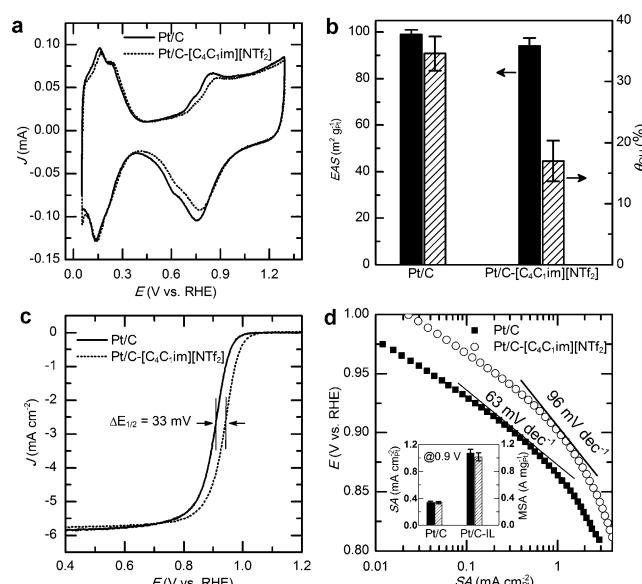


Abbildung 2. a) Cyclovoltammogramme von Pt/C und Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂]-Katalysatoren in N₂-gesättigter 0.1 M HClO₄-Lösung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mVs⁻¹. b) Histogramme der EAS und der Oberflächenbedeckung mit Hydroxygruppen (θ_{OH}) bei 0.9 V. c) Polarisationskurven gemessen in O₂-gesättigter 0.1 M HClO₄-Lösung. d) ORR-Tafel-Plots, ermittelt aus den Polarisationskurven in (c). Der Einschub vergleicht die Aktivität der Pt/C-Katalysatoren vor und nach der IL-Modifikation.

chemically Active Surface area, EAS) bestätigt, dass Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] ähnliche Werte für die EAS aufweist wie Pt/C (94.6 gegenüber 99.0 m² g⁻¹ Pt), was in Abbildung 2b dargestellt ist. Dies bestätigt, dass die Blockierung aktiver Plätze durch die IL vernachlässigbar gering ist.^[11a] Dieser Befund widerspricht unserer Intuition, da [C₄C₁im][NTf₂] eine typische aprotische IL ist und somit eine geringe H⁺-Leitfähigkeit aufweisen sollte. Wahrscheinlich erleichtert die Gegenwart kleiner Spuren von Wasser in der hydrophoben IL die Bildung eines verknüpften Wassernetzwerkes innerhalb der IL,^[12] was durch direkte Oxoniumdiffusion oder des Springen von Protonen zwischen Oxonium und Wassermolekülen zum H⁺-Transport beitragen könnte.^[11c] Darüber hinaus bemerkten wir, dass die Bildung sauerstoffhaltiger Spezies auf Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] signifikant unterdrückt wurde (Abbildung 2a). So verringerte sich der Bedeckungsgrad an sauerstoffhaltigen Spezies (θ_{OH}) von 34.0% bei Pt/C auf ca. 17.6% bei Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] (Abbildung 2b). Diese Befunde liefern die ersten Teile des Nachweises, dass das Einbringen der IL in Pt/C die Pt-Oberflächenplätze vor der Blockierung mit sauerstoffhaltigen Spezies schützen kann.

Die ORR-Leistung wurde bei Raumtemperatur in O₂-gesättigter 0.1 M HClO₄-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mVs⁻¹ und einer RDE-Rotationsgeschwindigkeit von 1600 rpm gemessen. Ein charakteristisches Beispiel für die erhaltenen Polarisationskurven von Pt/C und Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] ist in Abbildung 2c dargestellt. Zwei Potentialbereiche können unterschieden werden: der Grenzdiffusionsstrombereich unterhalb von 0.7 V und der gemischte kinetisch-diffusionsgesteuerte Bereich zwischen 0.8 und 1.0 V. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass nach

der IL-Modifikation das Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) um 33 mV in positiver Richtung verschoben ist, was auf eine deutlich verringerte Überspannung sowie beschleunigte Kinetik der ORR auf Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] schließen lässt. Der kinetische Strom wurde aus den Polarisationskurven mithilfe der Koutecky-Levich-Gleichung berechnet und auf die jeweilige EAS von Pt bezogen, um die spezifischen Aktivitäten vergleichen zu können. Diese sind in Abbildung 2d als Funktion des Elektrodenpotentials aufgetragen. Die spezifische Aktivität (SA) bei 0.9 V wurde als Standardmaß zum Vergleich der Aktivität verschiedener ORR-Katalysatoren gewählt.

Wie im Einschub in Abbildung 2d zu sehen ist, beträgt die SA von Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] 1.1 mA cm⁻²_{Pt}, was dem 3.1-fachen Wert von Pt/C (0.34 mA cm⁻²_{Pt}) entspricht. Da eine hohe massenbezogene Aktivität (Mass Specific Activity, MSA) für die praktische Anwendung relevanter ist, haben wir ferner den kinetischen Strom auf die Pt-Beladung des jeweiligen Katalysators bezogen. Auffallend ist, dass Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] eine MSA von 1.01 A mg⁻¹_{Pt} zeigt, was der dreifachen Aktivität des Pt/C-Katalysators (0.33 A mg⁻¹_{Pt}) entspricht und deutlich das Ziel für die MSA (0.44 A mg⁻¹_{Pt}@0.9 V) übertrifft, das vom US Department of Energy für 2017–2020 gesetzt wurde. Unseres Wissens hat Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] bis heute die höchste MSA für die ORR auf reinen Pt-Katalysatoren, was den großen Vorteil des SCILL-Konzeptes zur Einsparung von Pt für die Katalyse belegt.

Um zu verstehen, wie die Pt-Aktivität durch die IL-Modifikation verbessert wird, wurde eine Tafel-Analyse durchgeführt. Bei niedrigem Elektrodenpotential entspricht die Tafel-Steigung bei beiden Katalysatoren etwa -120 mV dec⁻¹, steigt jedoch bei hohen Potentialen rasch auf -60 mV dec⁻¹ an, was auch bei früheren Arbeiten beobachtet wurde.^[2, 4a, 11a] Die intrinsische Tafel-Steigung von sauberem Platin entspricht dem Wert von -120 mV dec⁻¹, der bei niedrigem Potential beobachtet werden kann, und die Abweichungen bei höheren Potentialen werden auf die Blockierung von Pt durch sauerstoffhaltige Spezies zurückgeführt.^[13] Die Änderung der Tafel-Steigung kann somit als Indikator für die Änderung des Bedeckungsgrades von Pt an sauerstoffhaltigen Spezies herangezogen werden. Wie in Abbildung 2d zu sehen ist, zeigt der ursprüngliche Pt/C-Katalysator eine Tafel-Steigung von 63 mV dec⁻¹ bei 0.9 V, während bei Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] die Steigung 96 mV dec⁻¹ beträgt, was näher an der intrinsischen Tafel-Steigung von sauberen Pt-Oberflächen liegt. Diese Befunde liefern einen weiteren Teil für den Nachweis, dass die IL auf dem SCILL-Material Pt-Plätze vor der Belegung durch sauerstoffhaltige Spezies schützt.

Um zweifelsfrei zu untersuchen, wie die IL das Adsorptionsverhalten auf Pt-Oberflächen verändert kann, haben wir CO-Stripping-Tests auf Pt/C- und Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂]-Katalysatoren durchgeführt. Abbildung 3a zeigt die Hintergrund-subtrahierten CO-Stripping-Kurven beider Proben, wobei zwei Phänomene beobachtet werden können: 1) Das klar aufgelöste Vorsignal von Pt/C mit einem Maximum bei 0.75 V, das durch die Oxidation von an Defekten oder an gering koordinierten Plätzen adsorbiertem CO entsteht,^[14] ist bei Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] abgeschwächt; 2) die Position des

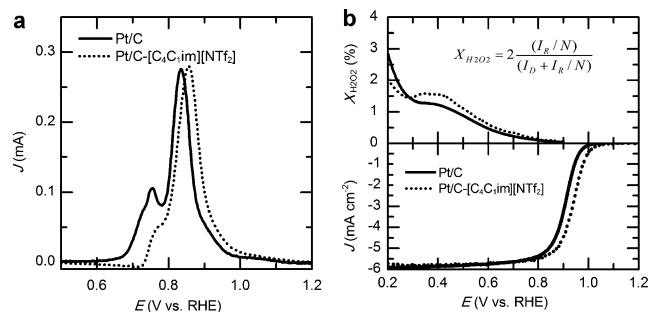


Abbildung 3. a) Hintergrund-subtrahierte CO-Stripping-Kurven des ursprünglichen und IL-modifizierten Pt/C. b) RRDE-Messungen mit Pt/C und Pt/C-[Bmim][NTf₂]. Unteres Feld: ORR-Polarisationskurven in 0.1 M HClO₄; oberes Feld: Anteil an gebildetem H₂O₂. Die eingefügte Formel zeigt die Berechnung des Anteils an H₂O₂, wobei I_R den Ringstrom, N die Sammeleffizienz und I_D den Scheibenstrom bezeichnet.

Hauptsignals von Pt/C wird durch die IL-Modifikation um 24 mV in positiver Richtung verschoben. Das abgeschwächte Vorsignal bei Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] könnte auf das Blockieren von Defekten durch die IL oder eine eingeschränkte Zugänglichkeit der Defektplätze für CO zurückzuführen sein, was jedoch der guten Beibehaltung der EAS nach der IL-Modifikation und der beträchtlichen CO-Löslichkeit in [C₄C₁im][NTf₂] widersprechen würde.^[15] Es ist allgemein anerkannt, dass für die Oxidation von CO sowohl im Vor- als auch Hauptsignal die Adsorption sauerstoffhaltiger Spezies benötigt wird (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus), die bei niedrigem Potential an Defektstellen gebildet werden können.^[16] Daher ist davon auszugehen, dass die eingeschränkte Bildung sauerstoffhaltiger Spezies auf Pt bei Gegenwart der IL die Oxidation von CO beeinflusst. Es wurde selektiv nur das Vorsignal unterdrückt, was impliziert, dass sich die IL bevorzugt an Defektstellen befindet. Die durch die IL-Phase bedingte Hydrophobie könnte die Bildung sauerstoffhaltiger Spezies an den Defektstellen einschränken und zur Abschwächung des Vorsignals der SCILL-Probe führen. Die positive Verschiebung des Hauptsignals ist ein Indikator einer stärkeren Bindung zwischen CO-Molekülen und der Pt-Oberfläche bei Gegenwart der IL.^[17] Daraus lässt sich schließen, dass die IL effektiv die Adsorption von Reaktanten (O₂ und CO) und unreaktiven sauerstoffhaltigen Spezies voneinander entkoppeln könnte. Soweit wir wissen, ist dies der erste Versuch, die Oberfläche von Pt gleichzeitig reaktiver für Reaktanten und toleranter gegenüber unreaktiven Spezies zu machen, was seit langem als Durchbruch in der ORR-Katalyse angesehen wird.^[2]

Zusätzlich zur katalytischen Aktivität sind die Selektivität und Stabilität zwei entscheidende Kriterien zur Beurteilung der Katalysatorleistung. Mithilfe der rotierenden Ring-Scheibenelektrode (Rotating Ring Disk Electrode, RRDE) wurden Messungen mit den Pt/C- und Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂]-Katalysatoren durchgeführt, um den möglichen Einfluss der IL-Phase auf den Pfad der ORR sowie die Bildung von H₂O₂ zu untersuchen (Abbildung 3b). Der Stoffmengenanteil des während der ORR gebildeten H₂O₂ beträgt bei beiden Katalysatoren weniger als 3%, was belegt, dass die Reaktion hauptsächlich über den gewünschten Vier-Elektronen-Pfad

verläuft. Die zusätzliche IL-Phase hat kaum einen Einfluss auf die Selektivität, was die ähnlichen Verläufe des Anteils an H_2O_2 belegen (Abbildung 3b).

Die Stabilität von Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] wurde durch die Anwendung von Potentialzyklen im Bereich zwischen 0.4 und 1.1 V mit bis zu 30000 Zyklen in O₂-gesättigter 0.1 M HClO₄-Lösung bewertet. Nach den ersten 2000 Zyklen ist weder bei der EAS noch bei der SA ein Rückgang zu beobachten (Abbildung 4a). Nach 30000 Zyklen zeigt Pt/C-[C₄C₁im]-[NTf₂] eine EAS von 85 m² g⁻¹ Pt, eine SA von 1.05 mA cm⁻² Pt und eine MSA von 0.90 A mg⁻¹ Pt. Obwohl die MSA durch den Verlust an EAS leicht zurückgeht, ist Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] nach dieser Untersuchung immer noch um den Faktor 2.6 aktiver als frisches Pt/C. Abbildung 4b zeigt die Entwicklung von $E_{1/2}$ mit zunehmender Zyklenzahl, aus der ebenfalls die Überlegenheit des SCILL-Materials für die ORR hervorgeht. Diese Befunde bestätigen, dass sich der aktivitätssteigernde Effekt der IL-Modifikation beibehalten lässt, was für eine Anwendung der SCILL-Materialien in LTFCs von großer Bedeutung ist.

Die überlegene elektrochemische Stabilität von Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] zeigt auch, dass ein mögliches Leaching der IL vernachlässigbar gering ist, was durch die hydrophobe Natur der IL unterstützt wird. Ein weiterer Beleg der Bedeutung von Hydrophobie für dieses SCILL-System ist in Abbildung S4 dargestellt, in der die CV- und ORR-Polarisationskurven von ursprünglichem Pt/C und von Pt/C, das mit der hydrophilen IL [C₃(NH₂)C₁im]Br modifiziert ist, verglichen werden. Darin ist zu sehen, dass 1) die CVs beider Proben genau übereinstimmen und 2) das Halbstufenpotential von Pt/C-[C₃(NH₂)C₁im]Br um 4 mV leicht in negative Richtung verschoben ist. Diese Befunde zeigen, dass die hydrophile IL kaum im wässrigen Elektrolyten erhalten bleibt und somit wenig unterstützende Wirkung auf die katalytische Aktivität von Pt/C bezüglich der ORR ausübt. Der Einfluss der Hydrophobie auf die Aktivität von Pt bezüglich der ORR wurde durch eine gezielte Verringerung der Hydrophobie untersucht, indem die IL-Beladung von 18 auf 7 Gew.-% verringert wurde. Wenig überraschend zeigte sich, dass die Polarisationskurve um 12 mV in negativer Richtung verschoben wurde und die spezifische Aktivität um 36% gegenüber dem ur-

sprünglichen Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] abnahm (siehe Abbildung S5), was konsistent mit unseren früheren Beobachtungen ist.^[8] Daher ist die Hydrophobie vermutlich eine Schlüsselfigur einer IL zur Verbesserung der Leistung von Pt-Katalysatoren bezüglich der ORR.

Die Herstellung von SCILL-Materialien kann nicht nur zur Bereitstellung eines innovativen Konzeptes für die Verbesserung der Pt-Katalysatorleistung für die ORR beitragen, sondern auch zur Beantwortung der Frage, wie der Einsatz von ILs die Aktivität von Pt steigern kann. Es wurde vermutet, dass der unterstützende Effekt der ILs von der höheren O₂-Löslichkeit in der IL herrührt.^[18] Um dies zu untersuchen, wurde eine weitere SCILL-Probe durch Modifikation von Pt/C mit der IL [C₄C₁im][BetI] hergestellt, die eine höhere O₂-Löslichkeit aufweist (2.90 gegenüber 2.28 mM in [C₄C₁im][NTf₂]). Überraschenderweise war die Aktivität von Pt/C-[C₄C₁im][BetI] sehr ähnlich zu der von Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] (Abbildung S6). Die EAS und SA von Pt/C-[C₄C₁im][BetI] waren mit 89.1 m² g⁻¹ Pt bzw. 0.97 mA cm⁻² Pt sogar etwas niedriger als die von Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂]. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass der unterstützende Effekt der IL vermutlich nicht allzu abhängig von der O₂-Löslichkeit ist.

Basierend auf den dargestellten Ergebnissen schlagen wir einen möglichen Mechanismus des beobachteten aktivitätssteigernden Effektes vor. In Pt/C-Katalysatoren werden Pt-Atome an Defektplätzen aufgrund ihrer hohen Reaktivität leicht oxidiert (Abbildung 5a). Durch das Einbringen

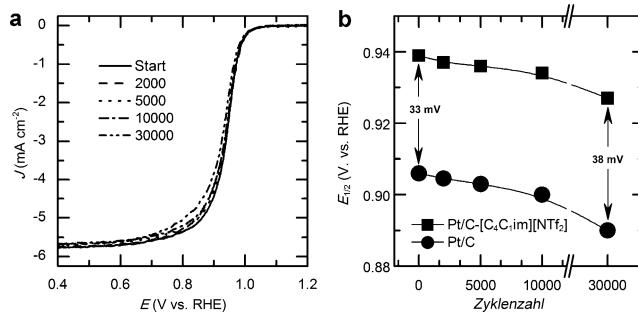


Abbildung 4. a) ORR-Polarisationskurven von Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] nach verschiedenen Potentialzyklen in O₂-gesättigter 0.1 M HClO₄-Lösung. b) $E_{1/2}$ der ORR von Pt/C und Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] nach unterschiedlichen Potentialzyklen.

[NTf₂] eine EAS von 85 m² g⁻¹ Pt, eine SA von 1.05 mA cm⁻² Pt und eine MSA von 0.90 A mg⁻¹ Pt. Obwohl die MSA durch den Verlust an EAS leicht zurückgeht, ist Pt/C-[C₄C₁im][NTf₂] nach dieser Untersuchung immer noch um den Faktor 2.6 aktiver als frisches Pt/C. Abbildung 4b zeigt die Entwicklung von $E_{1/2}$ mit zunehmender Zyklenzahl, aus der ebenfalls die Überlegenheit des SCILL-Materials für die ORR hervorgeht. Diese Befunde bestätigen, dass sich der aktivitätssteigernde Effekt der IL-Modifikation beibehalten lässt, was für eine Anwendung der SCILL-Materialien in LTFCs von großer Bedeutung ist.

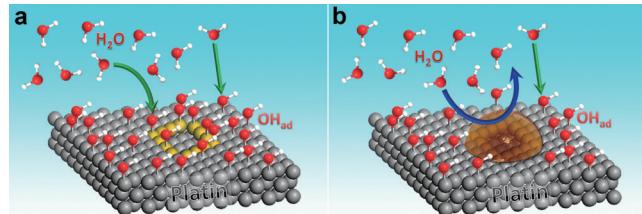


Abbildung 5. Schemata der Mikroumgebungen an Grenzflächen von a) Pt/C und b) Pt/C-SCILL. Die IL befindet sich bevorzugt an Defektplätzen und schützt Pt vor Hydroxyspezies.

der hydrophoben IL können diese Plätze selektiv vor Oxidation geschützt werden (Abbildung 5b), während sie weiter zugänglich für die Reaktanten bleiben. Es wurde angenommen, dass die hohe O₂-Löslichkeit in der IL der Grund für die Überlegenheit IL-modifizierter Pt-Katalysatoren ist, während unsere Befunde darauf schließen lassen, dass die ORR-Aktivität nicht empfindlich bezüglich der O₂-Löslichkeit ist. Wir konnten zeigen, dass die Gegenwart der IL die Adsorption von unreaktiven Spezies und Reaktanten entkoppeln kann, wodurch die Zahl der verfügbaren Adsorptionsplätze für Reaktanten steigt, und zugleich die Adsorption von Reaktanten auf Pt stärken kann. Beides ist notwendig für exzellente ORR-Katalysatoren, weshalb es nicht verwunderlich ist, dass das IL-modifizierte Pt/C eine hervorragende Leistung zeigt und seine Aktivität bezüglich der ORR einen neuen Rekordwert erreicht.

Wir haben hier aufgezeigt, dass außer der Kombination von Pt mit anderen Metallen auch das Einbringen einer hy-

drophoben IL eine einfache Möglichkeit bietet, sehr leistungsfähige Katalysatoren mit einer eindrucksvollen Aktivitätssteigerung (größer Faktor 3) herzustellen. Wir haben herausgefunden, dass die Aktivitätssteigerung des SCILL-Katalysators auf den Schutz der Pt-Plätze vor sauerstoffhaltigen Spezies zurückzuführen ist. Ferner kann die Gegenwart der IL-Phase Pt-Oberflächen gleichzeitig toleranter gegenüber giftigen Spezies und reaktiver gegenüber Reaktanten machen. Diese Erkenntnisse könnten einen neuen Weg zur Herstellung leistungsfähiger ORR-Katalysatoren für LTFCs ebnen. In Anbetracht der großen Vielfalt an ILs bleibt zweifelsfrei ein großer Spielraum zur weiteren Verbesserung der katalytischen Aktivität Edelmetall-einsparender Katalysatoren, indem die kationische und/oder anionische Struktur der IL rational optimiert wird.

Danksagung

Wir danken für die Finanzierung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“ im Rahmen der Exzellenzinitiative.

Stichwörter: Trägerkatalysatoren · Hydrophobie · Ionische Flüssigkeiten · Sauerstoffreduktion · Unreaktive Spezies

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2257–2261
Angew. Chem. **2016**, *128*, 2298–2302

- [1] 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. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J. K. Norskov, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 552–556; c) I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, U. Gronberg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6744–6762; d) I. Katsounaros, S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 102–121; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 104–124.
- [2] A. Holewinski, S. Linic, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, H864–H870.
- [3] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B* **2005**, *56*, 9–35.
- [4] a) N. P. Subramanian, T. A. Greszler, J. Zhang, W. Gu, R. Makharia, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, B531–B540; b) N. M. Marković, T. J. Schmidt, V. Stamenković, P. N. Ross, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 105–116; c) R. Jinnouchi, A. B. Anderson, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 245417; d) D. Strmcnik, M. Escudero-Escribano, K. Kodama, R. Stamenkovic, Vojislav, A. Cuesta, N. M. Marković, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 880–885; e) D. A. Walsh, A. Ejigu, S. Muhammad, P. Licence, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 281–288.

- [5] a) S. J. Guo, S. Zhang, S. H. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8526–8544; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8686–8705; b) J. Wu, H. Yang, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1848–1857; c) N. Jung, D. Y. Chung, J. Ryu, S. J. Yoo, Y. E. Sung, *Nano Today* **2014**, *9*, 433–456; d) Y.-J. Wang, N. Zhao, B. Fang, H. Li, X. T. Bi, H. Wang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3433–3467.
- [6] a) K. D. Beard, D. Borrelli, A. M. Cramer, D. Blom, J. W. Van Zee, J. R. Monnier, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2841–2853; b) M. Lopez-Haro, L. Dubau, L. Guétaz, P. Bayle-Guillemaud, M. Chatenet, J. André, N. Caqué, E. Rossinot, F. Maillard, *Appl. Catal. B* **2014**, *152–153*, 300–308; c) X. Tan, S. Prabhudev, A. Kohandehghan, D. Karpuzov, G. A. Botton, D. Mitlin, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1513–1524.
- [7] G. Samjeské, S. Nagamatsu, S. Takao, K. Nagasawa, Y. Imaizumi, O. Sekizawa, T. Yamamoto, Y. Uemura, T. Uruga, Y. Iwasawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17208–17218.
- [8] G.-R. Zhang, M. Munoz, B. J. Etzold, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3562–3570.
- [9] G.-F. Wei, Y.-H. Fang, Z.-P. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12696–12705.
- [10] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 985–994.
- [11] a) J. Snyder, T. Fujita, M. W. Chen, J. Erlebacher, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 904–907; b) Y. M. Tan, C. F. Xu, G. X. Chen, N. F. Zheng, Q. J. Xie, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6923–6927; c) J. Snyder, K. Livi, J. Erlebacher, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5494–5501.
- [12] a) T. M. Chang, L. X. Dang, R. Devanathan, M. Dupuis, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12764–12774; b) R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr, R. Atkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7468–7471; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7586–7589.
- [13] a) J. X. Wang, F. A. Uribe, T. E. Springer, J. L. Zhang, R. R. Adzic, *Faraday Discuss.* **2009**, *140*, 347–362; b) I. A. Pasti, N. M. Gavrilov, S. V. Mentus, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 11076–11090.
- [14] a) A. Cuesta, A. Couto, A. Rincon, M. C. Perez, A. López-Cudero, C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586*, 184–195; b) A. Lopez-Cudero, A. Cuesta, C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *579*, 1–12; c) A. López-Cudero, A. Cuesta, C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586*, 204–216; d) P. Urchaga, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz, *Langmuir* **2012**, *28*, 3658–3663; e) Q. S. Chen, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, S. G. Sun, J. M. Feliu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 136–147.
- [15] C. A. Ohlin, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Chem. Commun.* **2004**, 1070–1071.
- [16] N. M. Marković, T. J. Schmidt, B. N. Grgur, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8568–8577.
- [17] G. R. Zhang, D. Zhao, Y. Y. Feng, B. S. Zhang, D. S. Su, G. Liu, B. Q. Xu, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2226–2236.
- [18] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6366–6374.

Eingegangen am 6. September 2015,
veränderte Fassung am 16. Oktober 2015
Online veröffentlicht am 15. Dezember 2015