

**Untersuchung der CO-Adsorption an oxidgeträgerten
Platinkatalysatoren für PEM-Brennstoffzellen mittels in-situ DRIFTS,
XAS und Zyklovoltammetrie**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie und Pharmazie
der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von

Claudia Brieger

aus Berlin

2016

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2013 bis Mai 2016 am Institut für Chemie an der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Prof. Dr.-Ing Christina Roth angefertigt. Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht. Die entsprechenden Publikationen sind im jeweiligen Abschnitt gekennzeichnet.

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Christina Roth

2. Gutachter: Prof. Dr. Holger Dau

Disputation am: 05.07.2016

„Manchmal muss man Umwege machen, um auf den richtigen Weg zu kommen.“

(unbekannter Verfasser)

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Claudia Brieger

Berlin, den

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die temperaturabhängige Adsorption kleiner Moleküle an oxidgeträgerten Pt-Nanopartikeln (NP) mittels diffuser Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS), Röntgenabsorption (XAS) und elektrochemischen Methoden untersucht. Durch Messungen unter ex-situ Bedingungen sowie unter H₂- und CO-Atmosphäre und dem Vergleich verschiedener Träger (SiO₂, SnO₂, Indium- und Antimon-dotiertem Zinnoxid sowie Ruß) wurden adsorbat-induzierte Strukturänderungen der Pt-NP sowie Metall-Träger-Wechselwirkungen (SMSI) nachgewiesen.

Für die CO-Adsorption an Pt/SiO₂ (EuroPt-1) wurde durch in-situ DRIFTS und DFT-Rechnungen eine Überlagerung des Größeneffektes und der Adsorption an unterschiedlichen Bindungsplätzen am Pt-NP (Flächen, Ecken und Kanten) festgestellt. Der bisher verwendete Pt₅₅-Kuboktaeder ist folglich nicht zur Beschreibung der EuroPt- 1-Struktur geeignet. Es konnte nur linear gebundenes CO nachgewiesen werden, die genaue Form und Lage der Absorptionsbande wird zusätzlich durch die gewählten CO-Flussbedingungen und die Vorbehandlung beeinflusst. Bei oxidierten Proben ist die Pt-Oberfläche zunächst mit Sauerstoff bedeckt, der mit CO konkurriert. Dies verschiebt die CO-Bande zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zum reduzierten Katalysator.

Mit der im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten in-situ XAS-DRIFTS-Zelle konnte die adsorbat-induzierte Strukturänderung des Katalysators analysiert werden. Unter ex-situ Bedingungen sind die Pt-NP hochgradig oxidiert. Erstmals konnte hier eine Einlagerung von Sauerstoff ins Pt-Gitter durch die $\Delta\mu$ XANES-Analyse nachgewiesen werden. Wasserstoff- bzw. CO-Atmosphäre induzieren eine Strukturänderung des Katalysators. Die aus der EXAFS-Analyse ermittelte Pt-Koordinationszahl $N(\text{Pt-Pt})$ und der Bindungsabstand $R(\text{Pt-Pt})$ steigen sprunghaft an. CO-Desorption führt dagegen zu einer graduellen Reoxidation der Pt-Partikel, die auf Silanol OH-Gruppen und somit auf SMSI zurückzuführen ist.

Für die auf (dotierten) Zinnoxiden geträgerten Pt-NP wurde unter ex-situ Bedingungen ein metallischer Pt-Kern mit einer oxidierten Oberfläche festgestellt. Eine Temperaturbehandlung unter Luft führt zu einem geringen Partikelwachstum sowie einer stärkeren Oxidation der Partikel. Wasserstoff- und CO-Atmosphäre führen zu einer Strukturänderung, die jedoch nur zu einer Erhöhung von $N(\text{Pt-Pt})$ führt. Die SMSI führt bei den oxidgeträgerten Proben im Gegensatz zum Rußträger zur Ausbildung größerer Pt-NP und einer Aufweitung des Pt-Gitters durch dessen Anpassung an das Gitter des Trägers. Eine Einlagerung von Zinn ins Pt-Gitter konnte nicht nachgewiesen werden. Es wurde eine Überlagerung eines bifunktionellen und eines elektronischen Effekts ermittelt. Diese schwächen die Pt-CO-Bindung und erhöhen die CO-Toleranz der oxidgeträgerten Pt-Katalysatoren.

Die gezeigten Ergebnisse und die Kombination der Methoden zeigen die Bedeutung der Strukturbestimmung unter in-situ Bedingungen. Die Kenntnisse über die Struktur-Aktivitäts-Beziehung von Pt-NP bilden die Grundlage für ein gezieltes Katalysatordesign.

Abstract

Temperature dependent adsorption of small molecules on oxide supported Pt nanoparticles was studied with diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS), X-ray absorption spectroscopy (XAS) and electrochemical methods. Experiments were performed under ex-situ conditions, H₂ and CO atmosphere for Pt supported on SiO₂, SnO₂, Indium and Antimony doped SnO₂. The results were compared to standard Pt/C in order to analyze the adsorbate induced structural changes of the nanoparticles as well as strong metal support interaction (SMSI) between the Pt nanoparticles and the oxide supports.

First, a detailed study of the adsorption behavior of CO on Pt/SiO₂ (EuroPt-1) was performed using DRIFTS and density functional theory. It was shown how the pretreatment conditions and the chosen CO flow conditions change the shape and position of the absorption band. Only linearly bound CO was detected showing a clear overlap of the previously known site and size effect. Hence, a size-selected Pt₅₅ cuboctahedron is not suitable as a structural model as the size distribution of the catalyst must be considered.

Using the newly developed in-situ XAS-DRIFTS cell adsorbate induced structural changes of this catalyst were investigated. $\Delta\mu$ XANES analysis reveals, for the first time, a superposition of subsurface oxygen species in the Pt lattice and surface bound O(n-fold) under ex-situ conditions. Simultaneously, structural information was obtained by EXAFS analysis. Reducing gas atmospheres strongly increase the Pt coordination number and the binding distance leading to a shape change of the Pt nanoparticles. During CO desorption the Pt nanoparticles become re-oxidized proving SMSI, which is due to SiO₂ OH-groups.

Pt nanoparticles supported on the doped tin oxides show a metallic Pt core with an oxidized surface. Temperature treatment under air removes organic synthesis residues and leads to a small increase in particle size. In contrast to EuroPt-1, reducing atmospheres only lead to a small structural change visible by an increase in the Pt coordination number. SMSI leads to larger Pt nanoparticles and an expansion of the Pt lattice. However, no incorporation of Sn could be detected. Furthermore, SMSI is due to a combination of bifunctional and electronic effects that weaken the Pt-CO bond and make these catalysts more CO tolerant compared to the standard Pt/C.

The results shown here emphasize the need to combine different methods in order to study catalytic systems under in-situ conditions. The analysis of the SMSI contributes to revealing the structure-activity-relationship of oxide supported Pt nanoparticles, which is essential for future tailored catalyst design.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	IV
Abstract	VI
Inhaltsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis.....	IX
Tabellenverzeichnis	XI
Abkürzungen und Symbole.....	XIII
1. Einleitung und Motivation	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1 Oxide als alternative Trägermaterialien für Brennstoffzellenkatalysatoren.....	5
2.2 Wechselwirkung von CO mit Platinnanopartikeln.....	6
2.2.1 CO-Bindung an Platin.....	6
2.2.2 Elektrochemische Oxidation von CO an Platin	9
2.2.3 CO-Adsorption an Pt/SiO ₂ (EuroPt-1)	11
2.3 Wechselwirkung von Platin mit dem Oxidträger.....	12
2.4 Adsorbat-induzierte Strukturänderung der Platinnanopartikel.....	13
2.5 Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS)	16
2.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	18
3. Experimenteller Teil.....	21
3.1 Synthese der oxidgeträgerten Platinnanopartikel.....	21
3.2 Strukturelle Charakterisierung.....	22
3.3 Aufbau der DRIFTS-Apparatur und Durchführung der DRIFTS-Experimente ...	26
3.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	29
3.5 Elektrochemische Charakterisierung.....	33
3.5.1 Zykelvoltammetrie.....	33
3.5.2 In-situ Zykelvoltammetrie	35
4. Ergebnisse und Diskussion.....	39
4.1 Entwicklung einer in-situ XAS-DRIFTS-Zelle	39
4.2 Untersuchung der Adsorbate auf Pt/SiO ₂	49
4.2.1 CO-Adsorption an EuroPt-1	49
4.2.2 Adsorbat-induzierte Strukturänderung von EuroPt-1.....	67
4.3 Untersuchung der Adsorbate an Pt/(dotierten) Zinnoxiden	83
4.3.1 Einfluss des Trägermaterials auf die Struktur der Platinnanopartikel	83
4.3.2 Temperatur- und Gasatmosphären-induzierte Strukturänderung	92
4.3.3 Untersuchungen der Katalysatoren in elektrochemischer Umgebung.....	98
5. Schlussfolgerungen und Ausblick	109

Literaturverzeichnis	113
Danksagung	i
Lebenslauf.....	ii
Publikationsliste.....	iii

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1 σ - und π -Bindung zwischen Pt und CO	6
Abb. 2-2 Projektierte Zustandsdichte für die Pt-CO-Bindung	7
Abb. 2-3 Einfluss verschiedener Parameter auf die Pt-CO-Bindung	8
Abb. 2-4 (111)-, (100)- und (110)-Ebenen in der Pt-Elementarzelle	9
Abb. 2-5 CO-Oxidation nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus	9
Abb. 2-6 Elektrochemische Oxidation von CO an Pt/C.....	10
Abb. 2-7 Peakaufspaltung bei der elektrochemischen CO-Oxidation.....	11
Abb. 2-8 Verschiedene Konzepte der Metall-Träger-Wechselwirkung.....	12
Abb. 2-9 Einfluss von Temperatur & Gasatmosphäre auf die synthetisierten Pt-NP	13
Abb. 2-10 Adsorbat-induzierte Strukturänderung von Cu/ZnO	14
Abb. 2-11 Veränderung der Pt-NP Form während der CO-Oxidation.....	16
Abb. 2-12 Auftretende Reflexionsarten bei DRIFTS	18
Abb. 2-13 Schematische Darstellung des Strahlenganges für XAS-Experimente.....	19
Abb. 2-14 Graphische Darstellung der XAS-Datenanalyse	20
Abb. 3-1 Vereinfachter Reaktionsmechanismus der Oxidation von Ethylenglykol	21
Abb. 3-2 Ablauf und Bedingungen für die XRD-und TEM-Messungen.....	23
Abb. 3-3 Fehlerabschätzung bei der Kristallitgrößenbestimmung.....	24
Abb. 3-4 Bestimmung des Sn-Anteils im Pt-Gitter aus der Gitterkonstanten.....	25
Abb. 3-5 Schematischer Aufbau der Medienversorgung der in-situ DRIFTS-Zelle.....	27
Abb. 3-6 Vorbehandlungen und CO-Flussbedingungen für die DRIFTS-Messungen	28
Abb. 3-7 Messprotokoll für die in-situ XAS-DRIFTS-Experimente	30
Abb. 3-8 Messprotokoll für die in-situ XAS-ZV-Experimente	31
Abb. 3-9 Detailanalyse der $\Delta\mu$ XANES-Signatur.....	33
Abb. 3-10 Dreielektrodenaufbau und CO-Stripping-Protokoll.....	35
Abb. 3-11 Aufbau der in-situ ZV-Apparatur	36
Abb. 3-12 Medienversorgung der in-situ ZV-Apparatur	37
Abb. 4-1 Schematische Darstellung unterschiedlicher (XAS)-DRIFTS-Zellgeometrien...	40
Abb. 4-2 Verlauf des IR-Strahls in der DRIFTS-Reflexionseinheit	40
Abb. 4-3 Verwendete in-situ DRIFTS-Zelle (TUD)	41
Abb. 4-4 Mögliche XAS-DRIFTS-Zellgeometrien auf Basis der TUD-Zelle.....	43
Abb. 4-5 Detailaufnahmen und Schemata der neu entwickelten in-situ XAS-DRIFTS-Zelle und des Probenhalters	46
Abb. 4-6 Aufbau der in-situ XAS-DRIFTS-Apparatur	47
Abb. 4-7 Vergleich der DRIFTS-Spektren der beiden Zelltypen.....	48
Abb. 4-8 TEM-Aufnahme von EuroPt-1	51
Abb. 4-9 Beispielhafte Datensubtraktion der DRIFTS-Spektren.....	52
Abb. 4-10 Beispielhafte Fitprozedur der CO-Absorptionsspektren von EuroPt-1	53
Abb. 4-11 Komplette Datenanalyse der CO-Adsorption an EuroPt-1	54
Abb. 4-12 Vergleich der CO-Flussbedingungen.....	56

Abb. 4-13 Einfluss der Vorbehandlung und der CO-Konzentration unter kontinuierlichem CO-Fluss	58
Abb. 4-14 Verwendete Clustergrößen für die DFT-Rechnungen	59
Abb. 4-15 Pt ₅₅ und Pt ₁₁₆ mit einer vollständigen CO-Bedeckung.....	60
Abb. 4-16 DFT CO-Absorptionsspektren für verschiedene Clustergrößen	61
Abb. 4-17 Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen CO-Absorptionsspektren mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung	63
Abb. 4-18 Verwendete Adsorbate und Geometrien für die FEFF-Rechnungen.....	69
Abb. 4-19 Vergleich der berechneten $\Delta\mu$ XANES-Signaturen nach Abzug verschiedener Untergründe	70
Abb. 4-20 Vergleich zwischen experimentellen und berechneten XANES- und $\Delta\mu$ XANES-Daten	72
Abb. 4-21 Vergleich der CO-Flussbedingungen mit in-situ DRIFTS und $\Delta\mu$ XANES	77
Abb. 4-22 Temperaturabhängige Änderung von $N(\text{Pt-Pt})$ und $R(\text{Pt-Pt})$ unter verschiedenen Gasatmosphären.....	79
Abb. 4-23 CO-Desorption während des Reinigungsprozesses bei 150 °C.....	80
Abb. 4-24 TEM-Bilder der Träger mit 20 Gew.% Pt.....	85
Abb. 4-25 Diffraktogramme und Rietveldverfeinerung der 20 Gew.% Pt-Proben	87
Abb. 4-26 Diffusion von Sn ins Pt-Gitter.....	88
Abb. 4-27 XPS-Messungen der 20 Gew.% Pt-Proben.....	90
Abb. 4-28 Temperatureinfluss auf die Pt-Partikelgröße für 20 Gew.% Pt	92
Abb. 4-29 Einfluss der Gasatmosphäre auf die Facettierung.....	94
Abb. 4-30 Einfluss von Beladung und Träger auf die DRIFTS CO-Absorptionsspektren	96
Abb. 4-31 Temperaturabhängige CO-Desorption von 20PtC und 20PtSnO ₂	97
Abb. 4-32 CO-Stripping-Experimente an den Pt-beladenen Proben.....	99
Abb. 4-33 Anfangspotentiale und Potentiale der Peakmaxima der CO-Stripping-Experimente	100
Abb. 4-34 Einfluss der Beladung auf die elektrochemische CO-Oxidation	101
Abb. 4-35 $\Delta\mu$ XANES-Signaturen für die Pt-Proben.....	102
Abb. 4-36 Detailauswertung der $\Delta\mu$ XANES-Signaturen	103

Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1 Kristallsysteme und Gitterkonstanten der Rietveldverfeinerung	23
Tab. 4-1 Vergleich der Eigenschaften verschiedener Zelldesigns	42
Tab. 4-2 Materialeigenschaften für Fenster und Probenhalter der in-situ XAS-DRIFTS-Zelle	44
Tab. 4-3 Bindungslängen der optimierten Adsorbatgeometrien	68
Tab. 4-4 EXAFS-Analyse von EuroPt-1 unter unterschiedlichen Gasatmosphären	73
Tab. 4-5 Temperaturabhängige EXAFS-Analyse von EuroPt-1 unter kontinuierlichem CO-Fluss	78
Tab. 4-6 Temperaturabhängige EXAFS-Analyse von EuroPt-1 unter statischen Bedingungen und der Reinigung	80
Tab. 4-7 pH-Wert-Änderung bei der Dekoration der Träger mit Pt-NP	84
Tab. 4-8 EXAFS-Analyse der ex-situ Proben (MEAs)	84
Tab. 4-9 Kristallitgrößen und Gitterparameter der ex-situ Proben aus XRD und TEM ..	86
Tab. 4-10 XPS-Auswertung	91
Tab. 4-11 Leitfähigkeit der undekorierten Träger sowie der Pt-beladenen Proben	92
Tab. 4-12 EXAFS-Analyse der temperaturbehandelten Proben	93
Tab. 4-13 EXAFS-Analyse der Proben unter Wasserstoffatmosphäre	94
Tab. 4-14 Kristallitgrößen unter verschiedenen Gasatmosphären bei 200 °C	94
Tab. 4-15 Einfluss von Beladung und Träger auf die DRIFTS CO-Absorptionsspektren und das CO-Oxidationspotential	97
Tab. 4-16 Temperaturabhängige CO-Desorption von 5PtC und 5PtSnO ₂	97
Tab. 4-17 ECSA und maximale Stromwerte der CO-Stripping-Experimente	100
Tab. 4-18 EXAFS-Analyse der in-situ XAS-ZV-Experimente an 20PtC	104
Tab. 4-19 EXAFS-Analyse der in-situ XAS-ZV-Experimente an 20PtSnO ₂	105
Tab. 4-20 EXAFS-Analyse der in-situ XAS-ZV-Experimente an 20PtATO	105
Tab. 4-21 EXAFS-Analyse der in-situ XAS-ZV-Experimente an 20PtITO	106

Abkürzungen und Symbole

AE	Arbeitselektrode
ATO	<i>engl.</i> Antimony doped tin oxide; Antimon dotiertes Zinnoxid
d	Kristallitgröße der Nanopartikel
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHE	Dynamische Wasserstoffelektrode
DRIFTS	<i>engl.</i> Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy; diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
E ₀	Energie der Röntgenabsorptionskante
ECSA	<i>engl.</i> Electrochemically active surface area; elektrochemisch aktive Oberfläche
EXAFS	<i>engl.</i> Extended X-ray absorption fine structure; Analyse der Feinstruktur des Röntgenabsorptionsspektrum
FT	Fouriertransformation
FWHM	<i>engl.</i> full width at half maximum; Halbwertsbreite
GC	Glaskohlenstoff
GE	Gegenelektrode
HOMO	<i>engl.</i> Highest occupied molecular orbital; das höchste besetzte Molekülorbital
I	Intensität, Integral
i	Stromdichte
ITO	<i>engl.</i> Indium tin oxide; Indiumzinnoxid
IR	Infrarotspektroskopie
KM	Kubelka-Munk
μ	Röntgenabsorptionskoeffizient
λ	Wellenlänge
LUMO	<i>engl.</i> Lowest unoccupied molecular orbital; das niedrigste besetzte Molekülorbital
MO	Molekülorbital
MIR	Mittlerer Infrarotbereich
N	Koordinationszahl
NP	Nanopartikel
PEMFC	<i>engl.</i> Polymer electrolyte membrane fuel cell; Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
R	Bindungsabstand
RE	Referenzelektrode
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode
S ₀ ²	Amplitudenreduktionsfaktor

σ^2	Debye-Waller-Faktor
SMSI	<i>engl.</i> Strong metal support interaction; Metall-Träger-Wechselwirkung
S/N	<i>engl.</i> Signal to noise; Signal-Rausch-Verhältnis
T	Temperatur
t	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TUD	Technische Universität Darmstadt
$\tilde{u}$	Wellenzahl
XANES	<i>engl.</i> X-ray absorption near edge structure; Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie
XAS	<i>engl.</i> X-ray absorption spectroscopy; Röntgenabsorptionsspektroskopie
XPS	<i>engl.</i> X-ray photoelectron spectroscopy; Röntgenphotoelektronen-spektroskopie
X-ray	<i>engl.</i> Röntgenstrahlung
XRD	Röntgendiffraktion
ZV	Zyklische Voltammetrie

1. Einleitung und Motivation

Die steigende Mobilität und der wachsende Bedarf an Energie und Rohstoffen stellen weltweit die Staaten vor immer größere Herausforderungen. So wurde auf der Klimakonferenz 2015 in Paris ein Abkommen beschlossen, welches die Erderwärmung auf unter 2 °C begrenzen soll [1]. Um zu diesem Ziel beizutragen, wurde vom Kabinett 2011 ein Regierungsprogramm zur Elektromobilität veröffentlicht, das die Forschung an und Einführung von batterie- und brennstoffzellenbetriebenen Fahrzeugen fördern soll, um die fossilen Brennstoffressourcen zu schonen und Emissionen zu vermeiden [2]. Toyota hat in diesem Kontext als Marktführer auf dem Gebiet der Brennstoffzellenfahrzeuge mit dem Modell Mirai 2014 das weltweit erste kommerziell erhältliche Brennstoffzellenfahrzeug eingeführt [3]. Jedoch behindern bisher die hohen Kosten und die begrenzte Lebensdauer der Brennstoffzellen den Durchbruch dieser Technologie. So sollen nach den Zielen des Department of Energy (DOE, USA) bis 2020 die Kosten für brennstoffzellenbetriebene Fahrzeuge auf 40 \$/kWh reduziert und die Betriebsdauer auf 5000 Stunden erhöht werden [4].

Kommerzielle Katalysatoren für Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (*engl.* PEMFC) bestehen in vielen Fällen aus auf Kohlenstoff geträgerten Edelmetall-Nanopartikeln (NP). Eine effizientere Nutzung des Edelmetalls und damit eine Kostenreduktion können durch eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche und eine Optimierung des Stofftransportes durch Verbesserung der Porosität bzw. Morphologie des Trägermaterials erreicht werden [5-12]. Die Lebensdauer von PEMFC ist jedoch durch die Stabilität der kommerziell eingesetzten Rußträger begrenzt [13, 14]. Dies wird sowohl durch die Degradation des Trägers als auch der Pt-Partikel verursacht. Um die Lebensdauer zu erhöhen, wird neben der Optimierung der Kohlenstoffträger auch deren Ersatz durch chemisch stabilere Materialien, wie leitfähige Carbide, Oxide oder Nitride, erforscht [15]. Elektrisch leitende (dotierte) Metalloxide auf der Basis von Ti, Ru, W, Sn und Si stellen hierbei wichtige alternative Trägerklassen zum kommerziell verwendeten Rußträger dar [15-17]. Dass sich die dotierten Oxide als Träger für Brennstoffzellenkatalysatoren eignen, wurde bereits gezeigt [18]. Die Aktivität der Materialien wird zum einen durch deren Porosität und Morphologie [17-21], zum anderen durch die Anbindung der Edelmetalle und deren Metall-Träger-Wechselwirkungen (SMSI) bestimmt [22]. Des Weiteren sind für die Edelmetall-NP reversible, adsorbat-induzierte Strukturänderungen bekannt [23-25], die mittels hochauflösender in-situ Trans-missionselektronenmikroskopie (in-situ HRTEM) direkt sichtbar gemacht werden können. Inwieweit die Metall-Träger-Wechselwirkung die Struktur der Edelmetall-NP unter verschiedenen Atmosphären und damit auch die Struktur-Aktivitäts-Beziehung der Katalysatoren [26, 27] beeinflusst, muss noch erforscht werden. Hierfür muss die Struktur der Metallpartikel unter in-situ Bedingungen bestimmt werden können.

Zur Strukturaufklärung wird in der Katalyse häufig Kohlenmonoxid (CO) eingesetzt, das auch als Verunreinigung im Brenngas vorkommen kann und als Katalysatorgift bekannt ist. In dieser Arbeit wird CO als Sondenmolekül zur Strukturaufklärung und zur Identifizierung der Adsorbat-Metall- sowie der Metall-Träger-Wechselwirkung verwendet. Die Pt-CO-Bindung ist sehr stark. Die genaue Bindungsstärke ist aber von vielen Parametern abhängig, deren Einfluss in der Literatur kontrovers diskutiert wird. In vielen Fällen werden die Lage und Form der CO-Absorptionsbande entweder auf die Bindung an verschiedene Bindungsplätze an der NP-Oberfläche [28-30] oder auf die Bindung an unterschiedliche Partikelgrößen [31, 32] zurückgeführt. In realen Katalysatoren liegt jedoch häufig eine Größenverteilung der Partikel vor, sodass beide Effekte eine Rolle spielen können [33].

Zur Untersuchung der CO-Adsorption an Pt-NP eignet sich insbesondere die diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS), die besonders empfindlich gegenüber Oberflächen-adsorbaten ist. Über die Position und die Änderung der Absorptionsbande kann sowohl auf die Pt-CO-Bindung als auch auf die Metall-Träger-Wechselwirkung zurückgeschlossen werden. Für die genaue Zuordnung und Interpretation dieser Daten ist jedoch die Kopplung mit einer komplementären experimentellen Methode oder mit theoretischen Rechnungen nötig. In dieser Arbeit werden die experimentellen Daten mit DFT-Rechnungen sowie mit anderen spektroskopischen oder elektrochemischen Methoden kombiniert.

Um die Struktur von NP zu bestimmen, hat sich neben klassischen Methoden, wie Röntgendiffraktion (XRD), auch die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) etabliert. Mit Hilfe der extended X-ray absorption fine structure analysis (EXAFS)- und der Analyse des Nahkantenbereichs (XANES) mittels der $\Delta\mu$ XANES-Technik können hier sowohl Informationen über die Struktur des Katalysators als auch über den Typ der Adsorbate sowie deren Bedeckung erhalten werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch die Untersuchung der Adsorbat-Metall-Wechselwirkung, der adsorbat-induzierten Strukturänderung sowie der Metall-Träger-Wechselwirkung einen Beitrag zum Verständnis der Struktur-Aktivitäts-Beziehung von oxidgeträgerten Pt-NP in Brennstoffzellenkatalysatoren zu leisten.

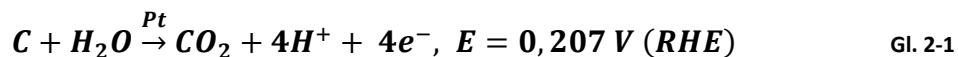
Hierzu wurden temperaturabhängige Adsorptions- und Desorptionsprozesse von kleinen Molekülen an Pt-NP geträgert auf Indium- und Antimon-dotiertem Zinnoxid untersucht und mit Pt-NP auf SnO₂, SiO₂ und C verglichen. Zunächst dienen die DRIFTS-Messungen zur Adsorption von CO an Pt/SiO₂ (EuroPt-1) dazu, den Effekt der Partikelgrößenverteilung und der Adsorption an verschiedenen Bindungsplätzen beurteilen zu können. Hier wurde auch der Einfluss unterschiedlicher Flussbedingungen und der oxidativen bzw. reduktiven Vorbehandlung getestet. Diese spiegeln den Einfluss der Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle bzw. der Syntheseparameter wider. Darauf aufbauend wird mit der neu entwickelten in-situ XAS-DRIFTS-Zelle die adsorbat-induzierte Strukturänderung unter ex-situ Bedingungen, Wasserstoff- und CO-

Atmosphäre gemessen. Mit Hilfe der Kombination von DRIFTS- und EXAFS-Analyse kann auch die Metall-Träger-Wechselwirkung analysiert werden. Es kann gezeigt werden, dass die $\Delta\mu$ XANES-Analyse zur Identifizierung von Adsorbaten in der Gasphase angewendet werden kann. Abschließend werden die zinnoxidgeträgerten Pt-Katalysatoren strukturell charakterisiert und auf den Einfluss der Temperatur sowie der unterschiedlichen Gasatmosphären bzw. Adsorbate mit in-situ DRIFTS, XAS und elektrochemischen Methoden untersucht.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Oxide als alternative Trägermaterialien für Brennstoffzellenkatalysatoren

In kommerziellen Brennstoffzellen werden häufig rußgeträgerte Pt-NP aufgrund der hohen Leitfähigkeit und der großen spezifischen Oberfläche des Trägers (z. B. Vulcan XC-72) als Katalysatoren eingesetzt. Vulcan XC-72 hat eine Leitfähigkeit von $4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und eine spezifische Oberfläche von $254 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [34], zeigt jedoch eine hohe Mikroporosität. Durch die herrschenden Betriebsbedingungen in der Brennstoffzelle sowie die hohen Spannungen von bis zu 1,5 V während des Starts unterliegt der Kohlenstoffträger einer starken Degradation (Gl. 2-1) [14, 35]:



An der Kathode, an der die Sauerstoffreduktion stattfindet, ist die Trägerdegradation besonders stark. Zusätzlich unterliegen auch die Pt-NP verschiedenen Korrosionsmechanismen [13]. Zusammen führen diese zum Verlust der Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle und begrenzen deren Lebensdauer.

Ein Lösungsansatz hierfür ist der Einsatz leitfähiger Keramiken (Carbide, Oxide oder Nitride) als alternative Trägermaterialien für die Kathode [15]. Titan-, Wolfram-, Silizium-, Ruthenium- und Zinnoxide sind Gegenstand aktueller Forschung. Der Vorteil, insbesondere bei den Oxiden, liegt darin, dass die Metallionen schon in der höchsten Oxidationsstufe vorliegen und nicht weiter oxidiert werden können. Im Unterschied zum Rußträger fungieren sie nicht nur als mechanische Träger, sondern können auch mit dem Metall-NP wechselwirken und sogar als co-Katalysator agieren. Jedoch zeigen die Metalloxide häufig eine geringe Leitfähigkeit und Porosität im Vergleich zu den Kohlenstoffträgern.

In dieser Arbeit werden dotierte Zinnoxide untersucht. Zinnoxid ist ein n-dotierter Halbleiter, dessen spezifischer Widerstand zwischen 10^{-4} bis $10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ liegt [36]. Durch Verwendung von dotierten Zinnoxiden, wie Indium- und Antimon-dotierten Zinnoxiden (ITO bzw. ATO) kann die Leitfähigkeit auf bis zu $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ für ATO (bei 5 at% Dotierung [20]) bzw. auf $> 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ für ITO^a [37] erhöht werden. Analog zu den Kohlenstoffträgern können die (dotierten) Zinnoxide in diversen Morphologien wie NP [19], Aerogelen [18, 20] und Nanodrähten [38, 39]) eingesetzt werden. Die Eignung von ATO bzw. ITO als Trägermaterial für Brennstoffzellen wurde bereits gezeigt [10, 16-21, 37, 40]. Durch eine spezielle Strukturierung der Elektrode konnte eine zum Standardkatalysator Pt/C vergleichbare Leistungsdichte der Brennstoffzelle erreicht werden [19]. In diesem Fall wurden abwechselnd Schichten aus Pt/ITO und Kohlenstoffnanoröhren in einem Mehrschichtverfahren (Layer-by-Layer-Verfahren) aufgetragen. Durch eine spezielle Hohlkugelmorphologie des ATO-Trägers wurde eine hohe Porosität des Trägers

^a gemessen für Dünnschichtfilme, die eine deutlich höhere Leitfähigkeit als Pulverproben aufweisen können

erzeugt, die bei gleicher Aktivität der Zelle mit einer geringen Pt-Beladung auskommt [21].

Für oxidgeträgerte Katalysatoren sind Metall-Träger-Wechselwirkungen bekannt, auf die in Abschnitt 2.3 ausführlich eingegangen wird. Daher soll in dieser Arbeit der Fokus auf der Analyse der Wechselwirkung der (dotierten) Zinnoxide mit den Pt-NP liegen, die für diese Träger noch nicht untersucht wurden.

2.2 Wechselwirkung von CO mit Platinnanopartikeln

2.2.1 CO-Bindung an Platin

Die Wechselwirkung zwischen CO und Pt kann durch die Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) erklärt werden [41]. In gasförmigem CO bildet das höchste besetzte Molekülorbital (*engl.* highest occupied molecular orbital, HOMO) ein nichtbindendes σ -MO, das niedrigste unbesetzte MO (*engl.* lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) ein antibindendes π^* -MO. Durch Überlappung des HOMO des CO mit einem freien sp-Orbital des Pt kommt es zur Ausbildung einer σ -Donorbindung (auch σ -Hinbindung genannt) (Abb. 2-1 a)). Zusätzlich überlappen gefüllte d-Orbitale des Pt mit dem LUMO des CO und bilden eine π -Akzeptorbindung (π -Rückbindung) aus Sicht des Carbonylliganden (Abb. 2-1 b)) aus. Um die Stärke der Pt-CO-Bindung abschätzen zu können, muss neben dem Dipolmoment des CO (0,11 Debye [42]) auch die Bindungspolarisation zwischen Pt und CO berücksichtigt werden [43, 44].

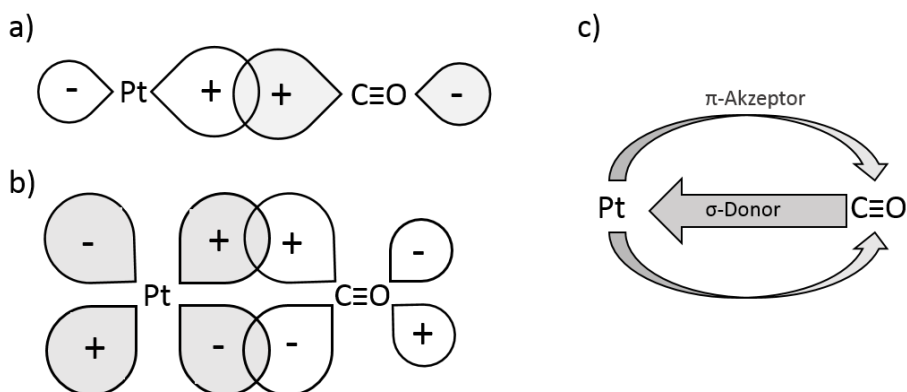


Abb. 2-1 σ - und π -Bindung zwischen Pt und CO. a) σ -Donorbindung, b) π -Akzeptorbindung in Metallübergangskomplexen. Weiße MO sind unbesetzt, graue MO sind besetzt. c) Schematische Darstellung des Synergieeffektes der σ -Donor- und π -Akzeptorbindung bei Metall-Carbonylbindungen.

Eine alternative Betrachtung des Zustandekommens der σ - und π -Bindung von Pt-CO erfolgt über ein zweistufiges Adsorptionsmodell [44]. In Abb. 2-2 ist die Lage des HOMO und LUMO des freien CO-Moleküls dargestellt. Durch Wechselwirkung mit den s- und p-Orbitalen vom Pt kommt es zur Ausbildung einer σ -Donorbindung und zur gleichzeitigen energetischen Absenkung der CO-MO. Die Pt-d-Orbitale führen zu einer zusätzlichen

Aufspaltung der CO-MO, jeweils in ein bindendes und ein antibindendes MO. Die Überlappung dieser MO mit den d-Orbitalen des Pt führt zur Ausbildung einer π -Akzeptorbindung. Die energetische Lage der Pt-d-Orbitale beeinflusst dabei maßgeblich die Aufspaltung der CO-MO und somit auch die Stärke der Pt-CO-Bindung. Mit diesem Modell kann auch die Metall-Träger-Wechselwirkung beschrieben werden. Eine Wechselwirkung zwischen dem Träger und den Pt-NP kann zu einer Verschiebung des Pt-d-Bandes relativ zum Fermi-Niveau führen und somit auch die Pt-CO-Bindung beeinflussen.

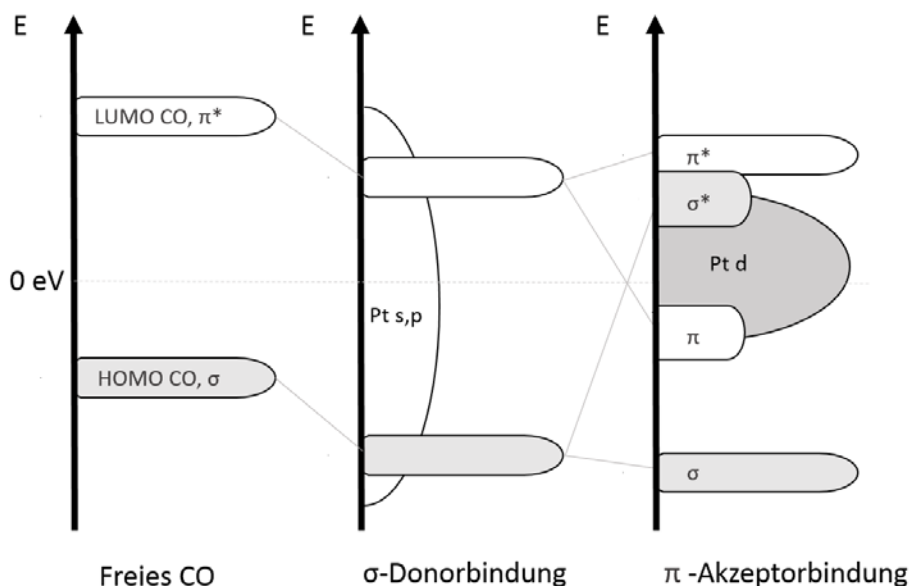


Abb. 2-2 Projektierte Zustandsdichten für die Pt-CO-Bindung. Nach dem zweistufigen Adsorptionsmodell wird erst eine σ - und anschließend eine π -Bindung zwischen CO und Pt ausgebildet. Dabei beeinflusst die Lage des Pt-d-Bandes die Stärke der Pt-CO-Bindung. Weiße MO sind unbesetzt, graue MO sind besetzt.

Die Pt-CO-Bindungsstärke kann mit geeigneten Methoden nachgewiesen werden. Experimentell hat sich hierfür seit den 1950er Jahren die IR-Spektroskopie zum Nachweis von CO an Metall-NP etabliert [45]. Zur genauen Zuordnung der Bandenlage werden häufig theoretisch berechnete Bindungsenergien herangezogen [44, 46]. Beim Vergleich mit Literaturwerten ist auf eine genaue Übereinstimmung der Parameter zu achten.

CO kann in mehreren Bindungstypen an Pt auftreten (Abb. 2-3 a)), die jeweils einen charakteristischen Wellenzahlenbereich für die CO-Streckschwingung aufweisen, der sich allerdings abhängig vom Träger und von der Umgebung (Gasphase oder Elektrolyt) leicht verändern kann. Linear gebundenes CO liegt im Bereich von 2000 cm^{-1} bis 2100 cm^{-1} vor, verbrücktes CO (zweifach gebunden) von 1800 cm^{-1} bis 1970 cm^{-1} und 3-fach gebundenes CO von 1700 cm^{-1} bis 1770 cm^{-1} [47-49]. Die genaue Position der Absorptionsbande bzw. der Bindungsstärke wird von weiteren Parametern beeinflusst, deren Effekte sich zum Teil überlagern. Ein Parameter ist die Oberflächenbedeckung (Abb. 2-3 b)): bei einer geringen Bedeckung (im Idealfall ein einzelnes CO-Molekül) ist die Wellenzahl zu geringeren Werten verschoben, mit steigender Bedeckung wird die

Wellenzahl größer [29, 33, 50]. Bei hohen Bedeckungen kann es zusätzlich zu Dipol-Dipol-Kopplungen zwischen den CO-Molekülen kommen [51, 52].

Bei NP ist die Partikelgröße (Abb. 2-3 c)) ein wichtiger Parameter. Bei kleineren NP ist die Wellenzahl zu kleineren Werten verschoben als bei größeren Partikeln unter ansonsten gleichen Bedingungen [31, 53, 54]. Den Extremfall stellen ausgedehnte Oberflächen dar, wie sie bei Einkristallen oder in klassischen Oberflächenstudien auftreten.

Ein anderes Konzept führt die CO-Adsorption an Pt-NP auf die Bindung an verschiedene Bindungsplätze auf der Oberfläche zurück, die mit der Koordinationszahl der Pt-Oberflächenatome verknüpft sind [28-30]. Dies ist beispielhaft für einen Pt_{55} -Cluster in Abb. 2-3 d) dargestellt: höher koordinierte Flächen (bzw. Facetten) haben eine höhere Koordinationszahl als Kanten oder Ecken im NP. Für Pt_{55} betragen die Koordinationszahlen für Flächen 8, für Kanten und Ecken 7 bzw. 6 [30]. Für linear gebundenes CO wurde ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Koordinationszahl des Bindungsplatzes und der Wellenzahl der zugehörigen Absorptionsbande gefunden. Adsorbiertes CO an niedrig koordinierten Pt-Atomen (an Ecken und Kanten) tritt bei einer geringeren Wellenzahl auf als an stärker koordinierten Flächen [28, 29].

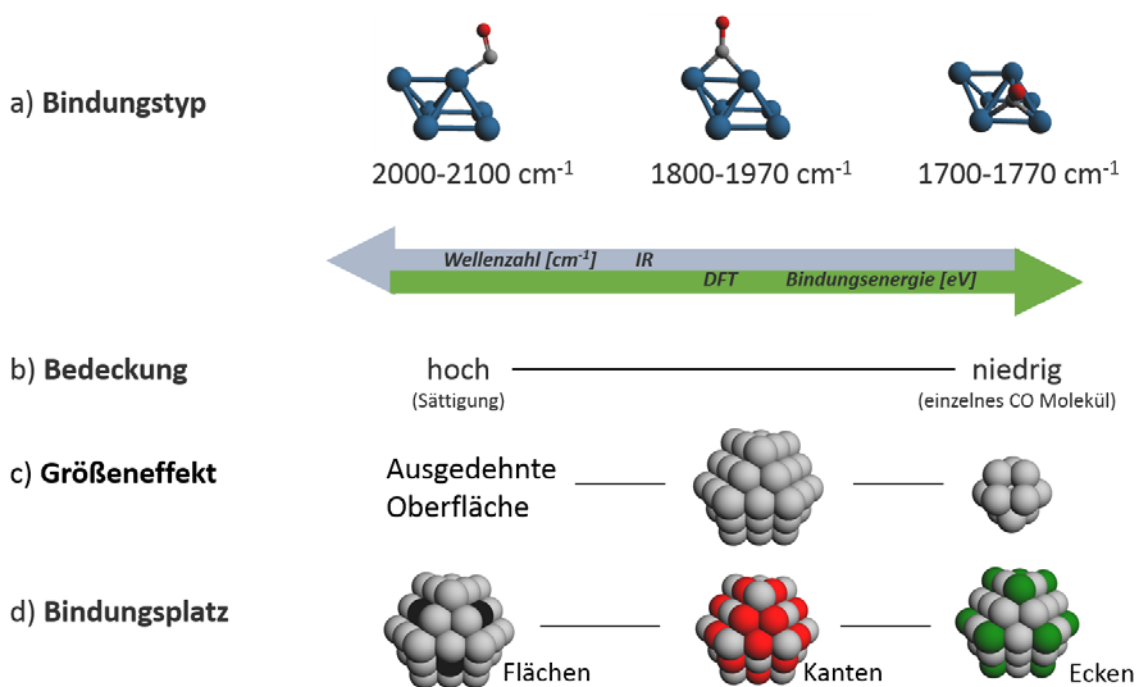


Abb. 2-3 Einfluss verschiedener Parameter auf die Pt-CO-Bindung.

In Platin sind mehrere Netzebenen vorhanden (Abb. 2-4). Die (111)-Ebene ist dabei die mit der höchsten Ordnung bzw. die höchst koordinierteste Ebene gefolgt von der (100)-Ebene. Die (110)-Ebene repräsentiert im NP Ecken und Kanten.

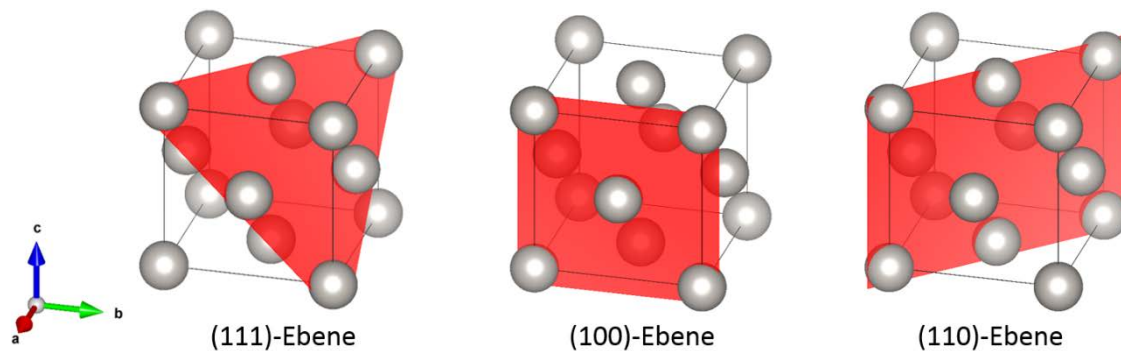


Abb. 2-4 (111)-, (100)- und (110)-Ebenen in der Pt-Elementarzelle. Die Koordinationszahl eines Pt-Atoms in der entsprechenden Ebene wird von links nach rechts kleiner.

2.2.2 Elektrochemische Oxidation von CO an Platin

In der Elektrochemie dient die CO-Oxidation (CO-Stripping) der Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (*engl.* electrochemically active surface area, ECSA) und damit dem Vergleich von Katalysatoren bzw. deren Langzeitstabilität. Die Reaktion wird über den Langmuir-Hinshelwood Mechanismus beschrieben (Gl. 2-2 bis Gl. 2-6 und Abb. 2-5). Dabei sind OH-Adsorbate an der Pt-Oberfläche an der CO-Oxidation beteiligt, die aus Wasserspaltung entstehen. Beide Adsorbate müssen am Pt-NP gebunden sein. Pt* bildet die aktive Komponente des Katalysators; der Träger ist an der Reaktion nicht beteiligt.

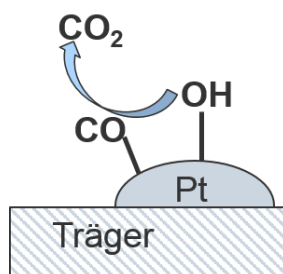
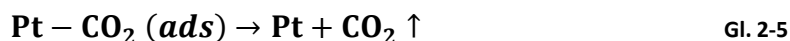
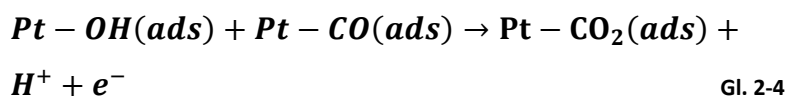
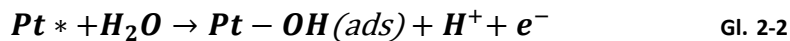
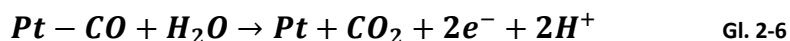


Abb. 2-5 CO-Oxidation nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.



Als Gesamtreaktionsgleichung ergibt sich hiermit:



Eine typische CO-Stripping-Messung an polykristallinem Pt/C ist in Abb. 2-6 gezeigt. Der Bereich von 0 V bis 0,4 V vs. DHE (dynamische Wasserstoffelektrode) ist der Wasserstoffbereich, von 0,4 V bis 0,7 V ist der (adsorbatfreie) Doppelschichtbereich (DS), von 0,7 V bis ca. 1,2 V liegen OH- bzw. O-Adsorbate vor. Vor dem ersten Zyklus wird CO durch den Elektrolyten geleitet und adsorbiert an der Pt-Oberfläche. Der Elektrolyt wird anschließend mit Stickstoff gespült, um überschüssiges CO zu entfernen. Dann wird ein ansteigendes Potential angelegt. Im H_{upd} - und DS- Bereich blockiert das CO aufgrund der stärkeren Bindung zu Pt die Adsorptionsplätze. Das Potential reicht nicht aus, um CO zu oxidieren. Erst ab ca. 0,7 V kann CO (vollständig) oxidiert werden. Im anodischen

Rücksan ist kein CO mehr vorhanden. Der zweite Zyklus entspricht deshalb einem Pt-Deckschichtdiagramm [55]. Für Oxidträger liegt der OH-Bereich bei negativeren Potentialen als bei reinem Pt oder Pt/C. Folglich findet die CO-Oxidation an oxidgeträgerten Pt-NP schon bei niedrigeren Potentialen statt und zeigt so eine höhere CO-Toleranz an als bei den kommerziellen rußgeträgerten Pt-Katalysatoren [56].

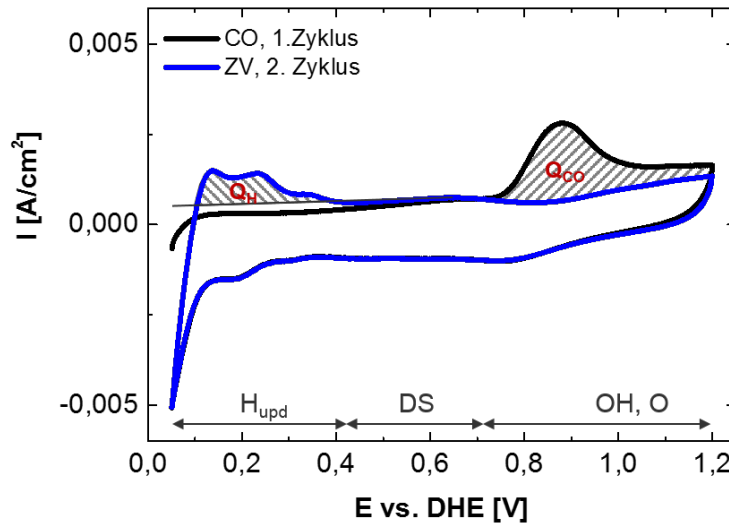


Abb. 2-6 Elektrochemische Oxidation von CO an Pt/C. Der Katalysator wurde auf eine Membranelektroden-einheit aufgebracht und in einer Halbzellenkonfiguration eines in-situ Zyklovoltammetrie-Aufbaus vermessen. Als Referenz wurde eine dynamische Wasserstoffelektrode (DHE) verwendet. Der Wasserstoff-, Doppelschicht- und Oxid-Bereich ist mit H_{upd} , DS bzw. O gekennzeichnet.

Die Bestimmung der ECSA kann entweder über die Integration des CO-Oxidationspeaks (Q_{CO}) oder über den H_{upd} -Bereich (Q_H) nach Gl. 2-7 und Gl. 2-8 erfolgen. Durch die starke Pt-CO-Bindung ist die Auswertung der ECSA über den CO-Oxidationspeak häufig geeigneter als die Methode über den H_{upd} -Bereich [57].

$$ECSA = \frac{Q}{210 \mu C \cdot cm^{-2} \cdot Pt \text{ Beladung}} \left[\frac{m^2}{g} \right] \quad \text{Gl. 2-7}$$

$$Q_H = \frac{\int IdE}{v} \text{ bzw. } Q_{CO} = \frac{\int IdE}{2v} \quad \text{Gl. 2-8}$$

Dabei ist I die Stromdichte, E die angelegte Spannung und v die Vorschubgeschwindigkeit des Potentiostaten. Die Pt-Beladung ist die auf die Fläche der Arbeitselektrode normierte Pt-Menge. Zur Bestimmung der Ladung über den CO-Oxidationspeak Q_{CO} wird das Integral durch 2 geteilt, da nach Gl. 2-6 zwei Elektronen benötigt werden.

Urchaga et al. haben eine Peakaufspaltung bei CO-Stripping-Experimenten an formselektierten Pt-NP beobachtet [58]. Sie führen dies auf CO-Adsorption an verschiedenen Bindungsplätzen der NP zurück: Der Vorpeak basiert auf CO-Adsorbaten an (100)- und (111)-Flächen mit Oberflächendefekten, Peak 1a entspricht den (111)-Flächen, Peak 1b den Ecken bzw. Kanten und Peak 2 den (100)-Flächen (Abb. 2-7).

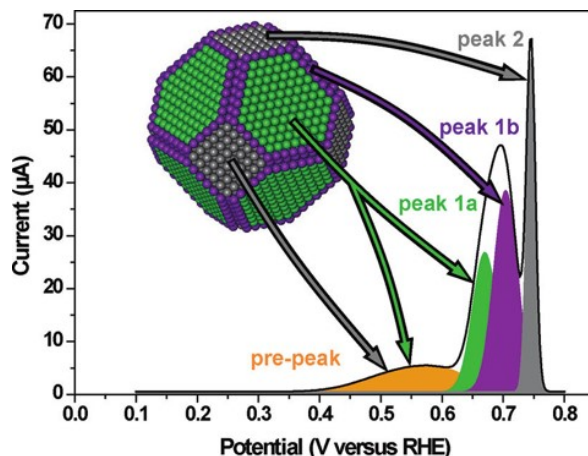


Abb. 2-7 Peakaufspaltung bei der elektrochemischen CO-Oxidation. Die Zuordnung zur Pt-NP-Struktur erfolgt durch einen Vergleich formselektierter Partikel. Nachgedruckt mit Erlaubnis von Referenz [58]. Copyright © 2016 American Chemical Society.

2.2.3 CO-Adsorption an Pt/SiO₂ (EuroPt-1)

In den 1980er Jahren wurde ein SiO₂-geträgerter Pt-Katalysator von Johnson Matthey hergestellt, der als europäische Standardreferenz EuroPt-1 eingeführt wurde. In diesem Zusammenhang wurden dessen Struktur, Zusammensetzung und katalytische Aktivität in Ringversuchen ausführlich charakterisiert [47, 59-64]. Er besteht aus 6,3 Gew.% Pt geträgert auf SiO₂. Die Pt-NP haben eine Größenverteilung von 1,0 bis 3,5 nm, bei einer mittleren Größe von 1,8 nm. 75% der Partikel sind kleiner als 2,0 nm. Bei Temperaturen bis 500 °C wurde für den unbehandelten Katalysator kein Sintern beobachtet [65]. Für die Wasserstoffreduktion des Katalysators wurde dieses Verhalten bis 300 °C berichtet, dabei bleibt anschließend eine wasserstoffbedeckte Oberfläche zurück [63]. Nach verschiedenen Vorbehandlungen wurden EXAFS-Analysen durchgeführt [66-69]. Sie ergaben für den unbehandelten bzw. oxidierten Katalysator hochoxidiertes und amorphes PtO_x, mit $x \leq 6$. Nach Reduktion mit Wasserstoff steigen die Koordinationszahlen und Bindungsabstände des Pt deutlich an. Für den reduzierten Katalysator wurden XRD-Messungen durchgeführt und mit Debye-Funktionen analysiert. Demnach liegen 90% der reduzierten Partikel als Pt₅₅-Kuboktaeder vor [70]. Allerdings wurden für dieses Modell nur ausgewählte Clustergrößen statt einer kontinuierlichen Größenverteilung verwendet, was wahrscheinlich durch eine begrenzten Rechenkapazität begründet ist [71]. Dennoch wird dieses Modell auch in aktuellen Studien zur Beschreibung der EuroPt-1 Struktur verwendet [30, 68]. CO-Adsorption an EuroPt-1 wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht, dabei wurde häufig die Transmission an Presslingen gemessen [47, 72]. Die Zuordnung zu den vorkommenden Bindungstypen erfolgte anhand des Wellenzahlbereichs. DRIFTS-Studien zeigen ein detaillierteres Bild und führen die unterschiedlichen Wellenzahlen auf die Adsorption von linear gebundenem CO auf verschiedene Bindungsplätze am NP zurück [28, 30], wie es in Abb. 2-3 dargestellt ist.

Obwohl EuroPt-1 nicht mehr produziert wird, findet dieser Standardkatalysator wieder vermehrte Anwendung in der aktuellen Forschung [30, 68, 71] und dient insbesondere der Validierung neuer Methoden und Geräte [73-76].

2.3 Wechselwirkung von Platin mit dem Oxidträger

Die Wechselwirkung zwischen dem Metall-NP und dem Träger (*engl.* strong metal support interaction, SMSI) kann von unterschiedlicher Natur sein. In Abb. 2-8 sind a) der elektronische Effekt, b) der bifunktionelle Effekt und c) der Mars-van Krevelen-Mechanismus am Beispiel der CO-Oxidation an Pt/SnO₂ gezeigt. Eine gute Zusammenfassung bietet z. B. Referenz [22]. Im Unterschied zum Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus sind hier die Pt-NP und der Träger aktiv an der CO-Oxidation beteiligt.

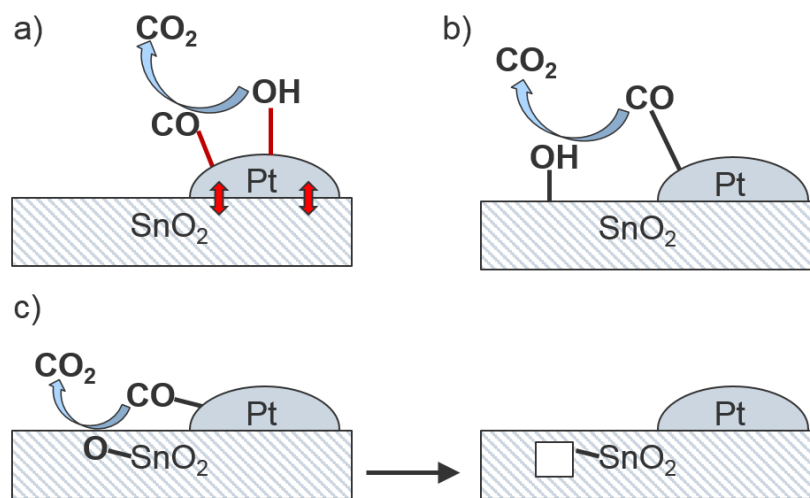
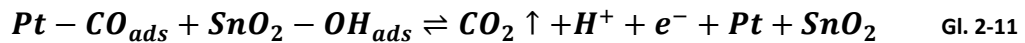


Abb. 2-8 Verschiedene Konzepte der Metall-Träger-Wechselwirkung. a) Elektronischer Effekt, b) bifunktionaler Effekt und c) Mars-van Krevelen-Mechanismus.

Beim elektronischen Effekt, der auch als Ligandeneffekt bezeichnet wird, polarisiert der Träger das Pt-5d-Band und verschiebt dieses [77]. Dies führt zu einer Veränderung der Pt-CO-Bindung, wie in Abschnitt 2.2.1 und Abb. 2-2 beschrieben. Durch die Schwächung der Pt-CO- und Pt-OH-Bindung wird das CO-Stripping an oxidgeträgerten Proben schon bei negativeren Potentialen als bei Pt/C ermöglicht [55]. OH-Adsorbate am Pt treten bei den oxidischen Trägern bei geringen Potentialen auf als beim Rußträger.

Im Unterschied dazu wird der bifunktionelle Effekt zur Beschreibung von Metalllegierungen für Pt-M (M = Ru, Sn, Ni, Fe oder Co) oder für die co-Adsorption von OH am Träger eingeführt [22, 56, 78, 79]. Die elektrochemische CO-Oxidation an Pt/SnO₂ läuft nach Gl. 2-9 bis Gl. 2-11 ab [56], für Gasphasenreaktionen müssen diese Gleichungen entsprechend modifiziert werden:





Bei SnO_2 -Trägern kann Sauerstoff aus dem Träger nach dem Mars-van Krevelen-Mechanismus zur CO-Oxidation genutzt werden [80, 81]. Wie in Abb. 2-8 c) skizziert, bildet sich im Träger eine Sauerstoffleerstelle, die durch oxidative Behandlung des Katalysators wieder gefüllt werden kann.

Bei oxidgeträgerten Pt-Proben kann es zur Aufweitung des Pt-Gitters kommen, indem sich dessen Gitter dem des Trägers, hier dem SnO_2 , anpasst. Es können sich sogenannte pseudomorphe Schichten ausbilden [82]. Dabei treten elastische Spannungen auf, die zur Verzerrung bzw. Strukturänderung der Pt-NP führen können. Zudem ist für Pt-Sn-Legierungen eine Vergrößerung des Pt-Gitterparameters durch Einlagerung von Sn ins Pt-Gitter bekannt [83, 84].

Für die oxidgeträgerten Pt-NP ist eine Überlagerung dieser Effekte zu erwarten [22]. Es gilt, die einzelnen Effekte und deren Einfluss auf die in dieser Arbeit untersuchten Systeme zu identifizieren.

2.4 Adsorbat-induzierte Strukturänderung der Platinnanopartikel

Oxidative und reduktive Temperaturbehandlungen werden standardmäßig zur Aufreinigung der Partikel nach der Katalysatorsynthese eingesetzt (Abb. 2-9). So bleibt z. B. nach der nasschemischen Ethylenglykol-Synthese ein kohlenstoffhaltiger Film an der Partikeloberfläche zurück, der Einfluss auf die Aktivität haben kann [85]. Die für die Behandlung eingesetzte Temperatur und Dauer sowie die gewählte Atmosphäre haben einen Einfluss auf die Oberflächenzusammensetzung und Größe der Metall-NP und der Trägermaterialien [16].

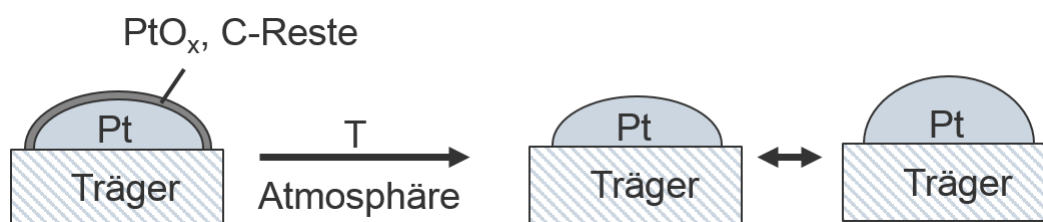


Abb. 2-9 Einfluss von Temperatur & Gasatmosphäre auf die synthetisierten Pt-NP. Es liegen häufig C-haltige Lösemittelreste oder eine amorphe PtO_x -Schicht an der Oberfläche vor. Diese können durch Temperaturbehandlung oder entsprechende Vorbehandlung entfernt werden. Dabei kann es zur Veränderung der Pt-NP und des Trägers kommen.

Auch in der Brennstoffzelle unterliegen die Katalysatoren dem Einfluss von unterschiedlichen Temperaturen und Gasatmosphären, die ihre Struktur und damit auch die Aktivität des Katalysators verändern können. Niedertemperatur-PEMFC werden bei Temperaturen von 60 °C bis 120 °C unter Wasserstoff- und Sauerstoff-

atmosphäre betrieben. Als Verunreinigung des eingesetzten Wasserstoffs kann CO vorliegen, das als Katalysatorgift bekannt ist.

Insbesondere wechselnde Gasatmosphären oder Adsorbate, wie sie bei der CO-Oxidation vorkommen, werden mit einer Umstrukturierung der Katalysatoroberfläche verknüpft. Diese werden als Ursachen für Oszillationen verschiedener Messgrößen während der Reaktion genannt [86-88].

Für einen direkten Nachweis dieser adsorbat-induzierten Strukturänderungen sind jedoch bildgebende Verfahren wie hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) nötig. Diese Messungen erfolgen im Vakuum und sind daher per se nicht für in-situ Messungen geeignet. Seit einigen Jahren sind jedoch spezielle in-situ Zellen entwickelt worden, mit denen der direkte Nachweis von adsorbat-induzierten Strukturänderungen möglich ist [23-25, 27, 89-91].

Für Gold-NP geträgert auf TiO_2 wurden reversible Restrukturierungen der Goldoberfläche in Abhängigkeit der Atmosphäre beobachtet [89, 90]. Unter Sauerstoff haben die Gold-NP eine rundere Form, wogegen sie unter CO eine stärkere Facettierung zeigen als im Vakuum. Zusätzlich wurden unter CO eine Verringerung der Bindungsabstände zwischen den Goldatomen sowie eine Vergrößerung der Netzebenenabstände festgestellt.

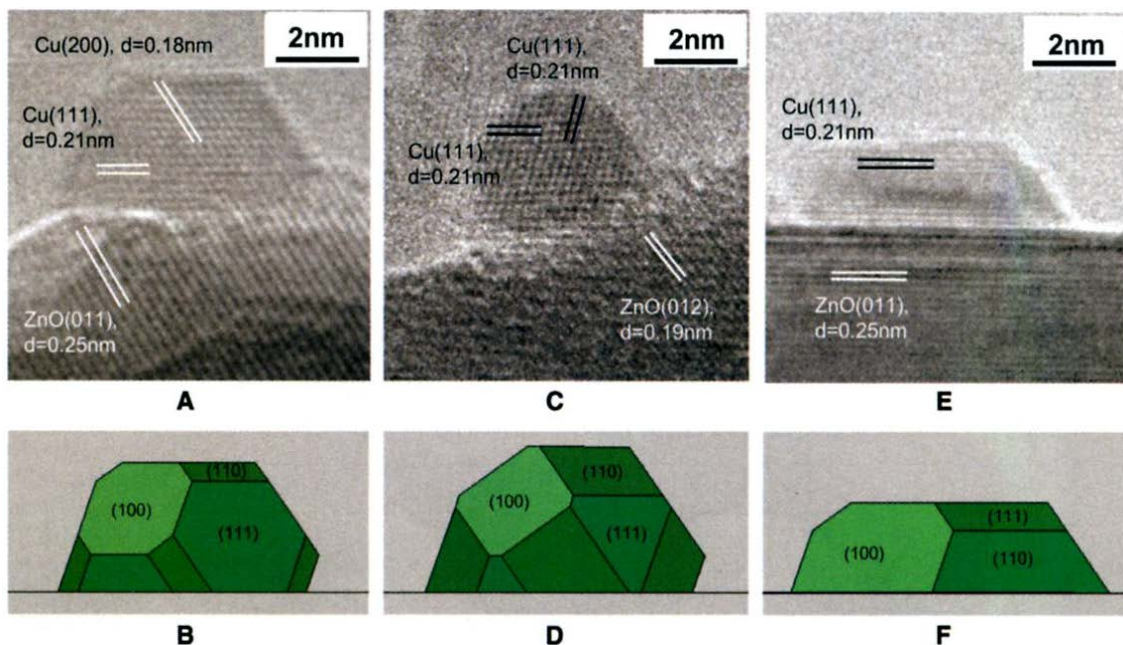


Abb. 2-10 Adsorbat-induzierte Strukturänderung von Cu/ZnO. In-situ HRTEM-Bilder (A, C, E) wurden unter verschiedene Atmosphären aufgenommen und die dazugehörigen Wulff-Konstruktionen (B, D, F) bestimmt. A) 1,5 mbar H_2 , 220 °C, C) 1,5 mbar $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 3:1 bei 220 °C und E) 5% CO/H_2 , 5 mbar. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Referenz [25]. Copyright © 2016 The American Association for the Advancement of Science.

Hansen et al. haben bei Cu/ZnO eine dynamische und reversible Strukturänderung gefunden, die durch die jeweilige Gasatmosphäre induziert wird [25]. In Abb. 2-10 sind die HRTEM-Aufnahmen und die dazugehörigen Wulff-Rekonstruktionen für diverse Bedingungen gezeigt. Unter Wasserstoff (Abb. 2-10 A, B) zeigen die Partikel eine

facettierte Form mit einem hohen Anteil an (111)-Flächen, die sich unter Sauerstoffzufuhr zu einer runderen Partikelform mit einem höheren Anteil von (100)- und (110)-Facetten wandelt (Abb. 2-10 C, D). Unter reduzierender CO-Atmosphäre bildet sich wieder eine stärkere Facettierung aus, die Partikel werden deutlich flacher und haben eine größere Kontaktfläche zum Träger (Abb. 2-10 E, F). Ein ähnliches Verhalten wurde auch für Cu/SiO₂ beobachtet.

Für große und stark facettierte Pt-Partikel (ca. 20 nm) wurde ebenfalls ein reversibles Verhalten beobachtet [91]. Eine Wasserstoffatmosphäre stabilisiert (111)-Facetten im Vergleich zu (100)-Facetten, die Partikel haben eine kuboktaedrische Form. Sauerstoff invertiert dieses Facettierungsverhältnis und führt zu kubischen Partikeln.

Die dynamischen und reversiblen Änderungen in der Oberfläche während der CO-Oxidation an Pt-NP wurden von Vendelbo et al. mit verschiedenen Methoden untersucht [24]. Dabei wurden Oszillationen im Massensignal (Abb. 2-11 a)) und der mit Kalorimetrie gemessenen Aktivität (durch CO₂-Bildung, Abb. 2-11 b)) gefunden. Diese Oszillationen wurden mit einer reversiblen Strukturänderung, gemessen mit in-situ HRTEM (Abb. 2-11 d)), korreliert. Der rot umrandete Bereich gibt eine zeitaufgelöste Detailansicht: Mit beginnender CO-Umsetzung ändert sich die Partikelform von eher runden Partikeln zu stärker facettierten Partikeln (I-III). Mit abnehmender CO-Umsetzung (IV), d.h. einem höheren CO-Gehalt, nehmen die Partikel wieder ihre ursprüngliche sphärische Form an. Dies wird auf die unterschiedliche Bindungsstärke von CO und O an den unterschiedlichen Adsorptionsplätzen am Pt-NP zurückgeführt. CO bindet stärker an Ecken und Kanten als an Facetten. Es werden also sphärische Partikel mit einem höheren Anteil an diesen niedrig koordinierten Adsorptionsplätzen bevorzugt. Im Gegensatz dazu bindet Sauerstoff gleichmäßiger an alle Plätze, es kommt zu einer facettierteren Form. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu dem für Cu/ZnO und Au/TiO₂ beobachteten Verhalten.

Eine indirekte Methode zur Bestimmung der Strukturänderung bietet die in-situ Röntgenabsorption (XAS). Mit dieser kann die Koordinationszahl und der Bindungsabstand eines Atoms zu den Nachbaratomen festgestellt werden. Arruda et al. haben mit in-situ XAS einen Zusammenhang zwischen dem Bindungstyp von Adsorbaten an Pt und der Koordinationszahl gefunden [92]. Bei linear gebundenen Adsorbaten (H, OH, Cl⁻) liegen eher sphärische NP mit einer größeren Koordinationszahl vor, bei mehrfach gebundenen Adsorbaten (O(3-fach) oder Cl⁻(3-fach)) verringert sich die Koordinationszahl. Besonders deutlich wird dies bei den Chlorid-Adsorbaten: Hier führt eine Erhöhung der Cl⁻-Konzentration von 10⁻³ auf 10⁻² mol/l (bei 0,4 V) zu einer Verringerung der Pt-Koordinationszahl von 8,7 auf 7,6 bedingt durch einen Wechsel von linear zu dreifach gebundenem Cl⁻. Melke et al. haben ebenfalls die Strukturänderung von Pt/C mit in-situ XAS unter unterschiedlichen Atmosphären untersucht [78]. Für stark oxidierte Proben unter ex-situ Bedingungen wurden kleine Koordinationszahlen des Pt von N(Pt-Pt) = 5,8 gemessen. Nach Reduktion mit Wasserstoff oder Ethanol, also H- oder

CH_x-Adsorbaten, wurde nicht nur ein deutlicher Anstieg von $N(\text{Pt-Pt})$ auf 8,0 - 8,5, sondern auch ein kleiner Anstieg von 0,1 - 0,2 Å Bindungsabstandes $R(\text{Pt-Pt})$ gefunden.

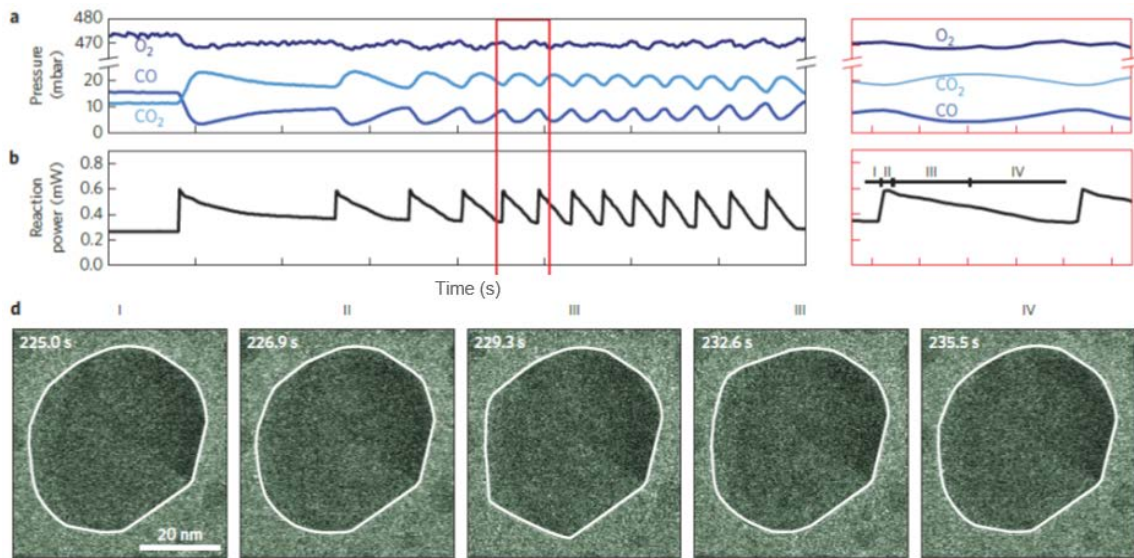


Abb. 2-11 Veränderung der Pt-NP Form während der CO-Oxidation. In-situ HRTEM-Bilder wurden unter konstantem Fluss von CO und O₂ zu mehreren Zeitpunkten aufgenommen, die im vergrößerten Ausschnitt in b) gekennzeichnet wurden. Nachgedruckt (adaptiert) mit Erlaubnis aus Referenz [24]. Copyright © 2016 Nature Publishing Group.

In der Katalyse wird für viele Reaktionen eine Struktur-Aktivitäts-Beziehung abgeleitet. Bei NP fließen hier insbesondere die Größe, die Form und die Struktur der Partikel mit ein [26]. Das Wissen über die Reaktionsmechanismen, die Art und Anzahl der aktiven Zentren, die Wechselwirkung mit dem Träger und die Veränderung von NP unter dem Einfluss von Temperatur und Gasatmosphäre hat daher einen wichtigen Einfluss auf die (industrielle) Katalyse, insbesondere für das gezielte Katalysatordesign. Jedoch sind diese Einflüsse häufig schwer zu quantifizieren und können sich überlagern.

2.5 Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS)

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) ist ein physikalisches Analyseverfahren zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Adsorbaten und funktionellen Gruppen in Molekülen. Basierend auf einem Modell der klassischen Mechanik kann ein Molekül als zwei Massepunkte dargestellt werden, die über eine elastische Feder miteinander verbunden sind. Die Schwingungsanregung kann dann über eine Auslenkung der Feder beschrieben werden. μ ist die reduzierte Masse, die Kraftkonstante k wird nach dem Hooke'schen Gesetz bestimmt. Daraus kann die Schwingungsfrequenz ν nach Gl. 2-12 bestimmt werden.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Gl. 2-12}$$

Quantenchemisch wird die Wechselwirkung eines Moleküls mit Infrarotstrahlung als Anregung in einen energiereicheren Schwingungszustand gemäß dem Modell des harmonischen Oszillators beschrieben. Unterschiedliche Schwingungstypen (diese sind

z. B. in Referenz [93] beschrieben) haben unterschiedliche Kraftkonstanten und somit charakteristische Schwingungsfrequenzen.

Spätestens seit den Arbeiten von Eischens et al. in den 1950ern wird die IR-Spektroskopie als wichtige Charakterisierungsmethode in der heterogenen Katalyse eingesetzt [45]. Es konnte gezeigt werden, dass bei in-situ Messungen die Schwingungsfrequenzen von Adsorbaten abhängig von der chemischen Umgebung und somit auch der Struktur und dem Träger des Katalysators sind. Bezogen auf die Pt-CO-Bindung hat eine Veränderung der Bindung, wie bereits in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, eine Änderung der Kraftkonstante und somit auch ihrer Frequenz zur Folge. Der Einfluss des Trägers wäre dann durch eine Änderung der elektronischen Struktur (vgl. Abb. 2-2) und folglich in einer Verschiebung der CO-Absorptionsbande sichtbar. Somit lassen sich bei in-situ Messungen Informationen über die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Katalysator, dessen Struktur sowie die Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI) gewinnen.

Die diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS) ist eine speziell für Pulverproben geeignete IR-Technik, die sehr sensitiv gegenüber Oberflächenadsorbaten ist [94]. Im Vergleich zur Transmissionsgeometrie, die KBr-Presslinge benötigt, kann hier ein gehemmter Stofftransport durch den Pressling oder eine strukturelle Umwandlung des Katalysators ausgeschlossen werden, die durch den hohen Druck bei der Presslingserzeugung auftreten kann [95]. Bei DRIFTS-Experimenten trifft der IR-Strahl in einem Winkel von 45° auf ein streuendes Probenmaterial und wird durch Absorptions- und Reflexions-Vorgänge geschwächt. Die Reflexion über dem Probenraum wird in gerichtete (Fresnel) und diffuse Reflexion unterschieden (Abb. 2-12). Bei der gerichteten Reflexion ist der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel; sie entspricht dem regulären Anteil der Fresnelreflexion. Hinzu kommt noch der diffuse Anteil der Fresnelreflexion, der durch gerichtete Mehrfachreflexionen an der Oberfläche entsteht. Fresnelreflexion führt zu einer Verschiebung und Verzerrung der DRIFTS-Spektren, sie kann aber durch eine geeignete Zellgeometrie und durch Verdünnung der Probe minimiert werden. Ein weiterer Anteil der diffusen Reflexion wird nach Kubelka-Munk (KM) beschrieben [96]. IR-Strahlung dringt ins Probenmaterial ein, wird dort z. T. absorbiert und kehrt nach Mehrfachreflexionen und Streuprozessen im Inneren des Probenvolumens wieder an die Oberfläche zurück. Dieser Anteil kann durch geeignete optische Systeme und entsprechend empfindliche Detektoren analysiert werden [94, 97, 98].

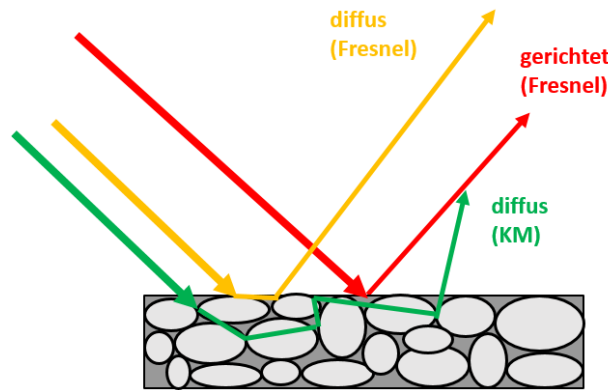


Abb. 2-12 Auftretende Reflexionsarten bei DRIFTS. Die diffuse und direkte Fresnel-Reflexion erfolgt an der Oberfläche. Der diffuse Anteil der KM-Reflexion enthält Rückstreuung und Reflexion aus darunter liegenden Schichten.

Die Schuster-Kubelka-Munk-Funktion (SKM, Gl. 2-13) transformiert die gemessene diffuse Reflexion in ein Absorptionsspektrum, dessen absolute Intensitäten jedoch unterschiedlich sein können.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad \text{Gl. 2-13}$$

Dabei ist R_{∞} der Reflexionsgrad einer unendlich dicken Schicht, K der Absorptions- und S der Streukoeffizient. Die SKM-Funktion ist besonders bei Adsorbaten mit geringer Bandenintensität von Vorteil und kann bei konstantem Streukoeffizient auch zur quantitativen Analyse genutzt werden, da der Absorptionskoeffizient von der Konzentration des Absorbers abhängt. Der Streukoeffizient kann als konstant angesehen werden, wenn die Partikelgröße gering ist oder bei einer sehr hohen Verdünnung gearbeitet wird. Das Verdünnungsmittel ist idealerweise ein nicht absorbierender Weißstandard, der nicht mit der Probe reagiert. Bei gering beladenen Proben besteht durch die Verdünnung die Gefahr, dass die Zahl der Oberflächenadsorptionsplätze zu gering ist. Bei der Probenpräparation ist darauf zu achten, dass die Proben gut homogenisiert sind, eine möglichst gleichbleibende Packungsdichte und eine raue Oberfläche aufweisen, da diese die Eindringtiefe des IR-Strahls in die Probe beeinflussen. Durch Schwankungen in der Präparation [94], können innerhalb einer Messreihe nur relative Änderungen verglichen werden. Zum Vergleich verschiedener Proben sollte eine geeignete Normierung gewählt werden.

2.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Röntgenabsorptionsspektroskopie (*engl.* X-ray absorption spectroscopy, XAS) benötigt im Vergleich zu Röntgendiffraktion (XRD) keine Nahordnung in der Probe. Für harte Röntgenstrahlung (einige keV bis einige hundert keV) ist kein Vakuum nötig, was XAS als geeignete Methode für in-situ Messungen an (amorphen) NP auszeichnet. XAS-Experimente werden an Synchrotronquellen durchgeführt. Synchrotronstrahlung ist durchstimmbar und hat einen hohen Photonenfluss. Ein schematischer Strahlengang für

ein XAS-Experiment ist in Abb. 2-13 gezeigt, wobei mehrere Ionisationskammern bzw. Detektoren eingesetzt werden. Zur Energiekalibrierung der Absorptionskante wird hinter der Probe eine Referenzfolie desselben Elements wie in der zu untersuchenden Probe vermessen.

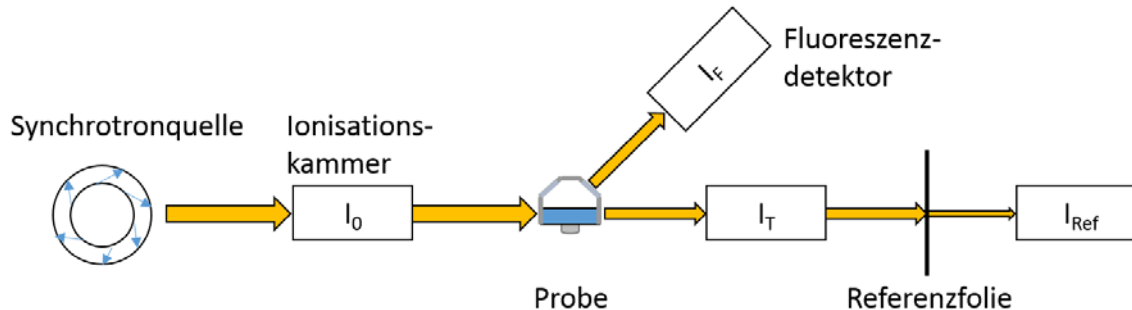


Abb. 2-13 Schematische Darstellung des Strahlenganges für XAS-Experimente. Die Röntgenstrahlung ist durch orange Pfeile symbolisiert. Es kann im Transmissions- oder im Fluoreszenzmodus gemessen werden. I_0 ist die Anfangsintensität der Röntgenstrahlung, I_T die transmittierte Intensität nach Absorption durch die Probe. Zur genauen Energiekalibrierung wird zusätzlich die Absorption hinter einer Referenzfolie I_{Ref} gemessen.

Der spezifische, energieabhängige Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ der Probe wird nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gl. 2-14) bestimmt:

$$I_T = I_0 \cdot e^{-\mu(E) \cdot d} \quad \text{Gl. 2-14}$$

d ist die Dicke der Probe. Für eine XAS-Messung wird ein definierter Bereich um die Absorptionskante des zu untersuchenden Elementes gescannt. Für diese Arbeit wurde die Pt- L_3 Kante ($E_0 = 11564$ eV) untersucht. Überschreitet dabei die Energie der Röntgenstrahlung die der Absorptionskante des Elements, so kann ein Photon ein Elektron aus einer kernnahen Schale ionisieren (Photoelektron). Die Intensität der Röntgenstrahlung nimmt dann durch Absorption der Probe nach der Kante ab. Das entstandene Loch wird durch Elektronen aus höheren Schalen gefüllt. Dabei wird Energie in Form von Fluoreszenzstrahlung oder Augerelektronen frei, deren Energie der Differenz zwischen diesen beiden Schalen entspricht [99]. Anregungen und Streuprozesse des Photoelektrons mit den Nachbaratomen führen zu Oszillationen nach der Kante (Abb. 2-14 a)). Zur Auswertung (Details dazu werden in Abschnitt 3.4 erläutert) wird das XAS-Spektrum normiert und in zwei charakteristische Bereiche unterteilt (Abb. 2-14 b)): Der Nahkantenbereich (*engl.* X-ray absorption near edge structure, XANES) um die steile Flanke (*engl.* white line) und der Bereich nach der Kante (*engl.* extended X-ray absorption fine structure, EXAFS). Die white line gibt Auskunft über den Oxidationszustand des Elements.

Die EXAFS-Analyse untersucht den Bereich im XAS-Spektrum nach der Absorptionskante, der durch Einfachstreuungen dominiert wird. Durch Fitten und Vergleich mit einer theoretischen Struktur bzw. Streupfaden erhält man Informationen über die Koordinationszahlen und den Abstand der nächsten Nachbarn über das gesamte Probenvolumen. Sie gibt also strukturelle Informationen über die Probe.

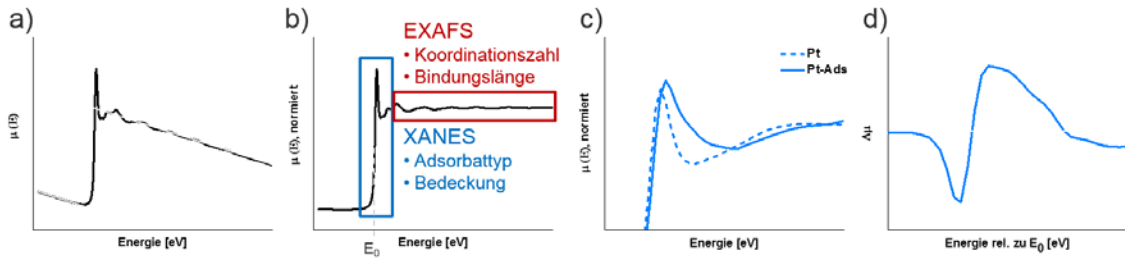


Abb. 2-14 Graphische Darstellung der XAS-Datenanalyse. a) gemessenes Absorptionsspektrum, nach Untergrundabzug, Normierung und Energiekalibrierung erhält man b). Die aus dem EXAFS- und XANES-Bereich abzuleitenden Größen sind angegeben. c) Für die $\Delta\mu$ XANES-Analyse wird die Differenz zwischen einem Spektrum mit Adsorbat und einem adsorbatfreien Spektrum gebildet, $\Delta\mu = \mu(\text{Pt-Ads}) - \mu(\text{Pt})$, aus der eine Signatur d) erhalten wird. Die Form ist charakteristisch für den Adsorbatyp, die Amplitude ist ein Maß für die Bedeckung.

Der Nahkantenbereich (*engl.* X-ray absorption near edge structure, XANES) wird durch Mehrfachstreuungsprozesse des Photoelektrons bestimmt. Er spiegelt die elektronische Struktur der (unbesetzten) Zustände des Absorberatoms wieder. Kleine Variationen in der elektronischen Struktur, die durch Adsorbate verursacht werden, sind durch Veränderungen im gemessenen Streukoeffizienten $\mu(E)$ sichtbar. Sie können mit der $\Delta\mu$ XANES-Technik analysiert werden. Die $\Delta\mu$ XANES-Technik wurde von der Gruppe von David E. Ramaker (George-Washington University) entwickelt und erlaubt Aussagen über die Art des Adsorbats, dessen Bindungstyp und Bedeckung der Katalysatoroberfläche [100-106]. Die Änderungen im Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ betragen nur 3-5% des Gesamtsignals, deshalb ist hier eine genaue Energiekalibrierung mit einer Referenzfolie von enormer Bedeutung. Durch die Bildung der Differenz ($\Delta\mu$) aus einem XAS-Spektrum mit Adsorbat und einem Referenzspektrum ohne Adsorbat (Untergrund) erhält man eine charakteristische Signatur für das jeweilige Adsorbat und dessen Bindungstyp (Abb. 2-14 c), d)). Gleichzeitig wird damit eine Oberflächensensitivität der Methode für NP kleiner 6-8 nm erreicht. Das Referenzspektrum muss adsorbatfrei sein oder eine konstante Bedeckung aufweisen [106]. Für die in-situ XAS-DRIFTS-Experimente wurden jeweils die Wasserstoffspektren bei der entsprechenden Temperatur der Referenz (Gl. 2-15) verwendet. Das Auftreten von Wasserstoffadsorbaten an der Katalysatoroberfläche von Pt und Pd wurde schon in anderen Studien berichtet [63, 107, 108].

$$\text{in-situ XAS-DRIFTS (Gasphase): } \Delta\mu(T) = \mu(\text{Pt} - \text{ad}, T) - \mu(\text{Pt} - \text{H}, T) \quad \text{Gl. 2-15}$$

$\Delta\mu(T)$ ist das Differenzspektrum für eine feste Temperatur, $\mu(\text{Pt-ad}, T)$ ist das XAS-Spektrum mit Adsorbat und $\mu(\text{Pt-H}, T)$ das Wasserstoff-Referenzspektrum. Für die in-situ XAS-ZV-Spektren wurden statt einer bestimmten Temperatur ein festes Potential V gewählt. Die adsorbatfreien Spektren der Doppelschicht $\mu(\text{Pt}, V_{DS})$ (Gl. 2-16) dienen in diesem Fall als Referenz:

$$\text{in-situ XAS-ZV (Elektrochemie): } \Delta\mu(V) = \mu(\text{Pt} - \text{ad}, V) - \mu(\text{Pt}, V_{DS}) \quad \text{Gl. 2-16}$$

3. Experimenteller Teil

3.1 Synthese der oxidgeträgerten Platinnanopartikel

Zur Dekoration der Trägermaterialien mit Pt-NP wurde die nasschemische Polyolsynthese verwendet. Diese zeigt unter Verwendung gleicher Temperatur, Lösemittel, Metall-Vorstufe und Träger dieselben Nukleationsbedingungen [109]. Hier wird die Polyolsynthese zur Abscheidung von Pt-NP auf unterschiedlichen Trägermaterialien angewendet, die eine unterschiedliche Anzahl von Nukleationskeimen auf der Oberfläche aufweisen können.

Eine pH-abhängige Synthese nach Bock [110] ist eine Weiterentwicklung dieser Synthese und führt zu einer reproduzierbaren Pt-Partikelgröße. Ein höherer pH-Wert führt zu kleinen Partikeln und damit auch zu einer besseren Dispersion auf dem Träger. Ethylenglykol (Polyol) dient dabei gleichzeitig als Löse- und Reduktionsmittel. In Abb. 3-1 sind zwei parallele Reaktionswege gezeigt: 1) Ethylenglykol (A) wird in alkalischer Lösung schnell bis zum Endprodukt CO_2 (F) oxidiert. Die freiwerdenden Elektronen dienen zur Reduktion der Pt-Vorstufe. Die entstehenden Pt-Kolloide werden durch die Zwischenprodukte (B - E) stabilisiert. 2) Eine alternative Route führt über die direkte Reduktion des Ethylenglykols zu CO_2 durch bereits reduziertes Pt. Als Zwischenprodukt gebildetes CO adsorbiert an der Pt-Oberfläche [110]. Die erfolgreiche Reduktion des Pt ist durch eine Schwarzfärbung der Lösung zu beobachten, der ursprüngliche pH-Wert sinkt.

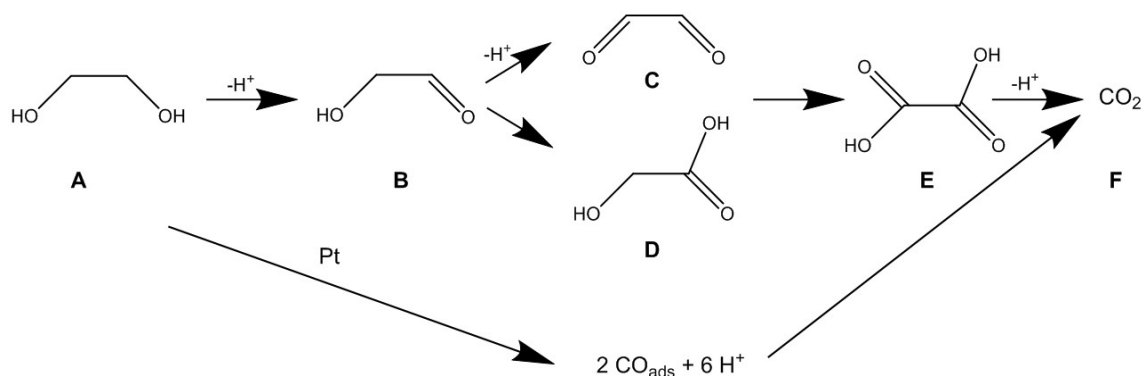


Abb. 3-1 Vereinfachter Reaktionsmechanismus der Oxidation von Ethylenglykol. Ethylenglykol dient als Reduktions- und Lösemittel bei der Dekoration der Träger mit Pt-NP, dabei entstehen Aldehyde und Carbonsäuren als Zwischenprodukte.

Um Träger mit einer Beladung von 20 Gew.% Pt zu synthetisieren, wurden 166 mg $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (Platingehalt 39%, Alfa Aesar) mit 250 mg des Trägers in 0,1 M NaOH/Ethylenglykol-Lösung dispergiert. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der pH-Wert bestimmt. Danach wurde der Ansatz für 3 h auf 160 °C unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen wurde erneut der pH-Wert bestimmt. Anschließend wird dieser durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure auf 2 bis 3 eingestellt und über

Nacht gerührt. Das Absenken des pH-Wertes verändert die Oberflächenladung des Trägers und ermöglicht die vollständige Abscheidung der Pt-NP, ohne Einfluss auf deren Partikelgröße zu nehmen [111]. Abschließend wurde die Lösung filtriert (Polycarbonatfilter, Porengröße 0,01 μm) und mit ultrareinem Mili-Q-Wasser gewaschen. Die Lagerung der Proben erfolgte an Luft. Als Träger wurden SnO_2 oder ATO (NP, Sigma-Aldrich) verwendet. Als Referenzsystem wurden Pt-NP auf zuvor funktionalisiertem Ruß abgeschieden (Vulkan XC72, Cabot).

Die bei der Oxidation des Ethylenglykols entstehende Oxalsäure (Abb. 3-1, E) löst In_2O_3 aus dem ITO-Mischkristall [112]. Für die Dekoration von ITO (NP, Sigma Aldrich) mit Pt-NP wurde eine alternative nasschemische Synthese mit NaBH_4 als Reduktionsmittel durchgeführt. Es wurden 120 mg ITO mit 52 mg PtCl_4 in Mili-Q gelöst und im Ultraschallfänger dispergiert. Um eine Agglomeration der Pt-Partikel zu verhindern wurde unter dauerhaftem Ultraschalleintrag eine frisch angesetzte Lösung von 52 mg NaBH_4 in Mili-Q hinzugegeben. Es stellte sich ein sofortiger Farbumschlag ein. Nach 5 min Rühren werden die Partikel filtriert und gewaschen. Auch nach intensivem Waschen, besonders wenn ein organisches Lösemittel eingesetzt wurde, bleibt häufig ein kohlenstoffhaltiger Film auf der Pt-Oberfläche zurück. Durch Erhitzen der Probe über 180 °C unter Luft wird Ethylenglykol verdampft bzw. C-Reste oxidiert (vgl. Abschnitt 2.4). Die Proben werden im Folgenden 20PtC, 20Pt SnO_2 , 20PtATO und 20PtITO genannt, eine Temperaturbehandlung wird mit (T) gekennzeichnet.

3.2 Strukturelle Charakterisierung

Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktometrie (*engl.* X-ray diffraction, XRD) wurde zur Bestimmung der mittleren Kristallitgröße der Pt-NP bzw. der Trägerpartikel sowie zur Phasenanalyse eingesetzt. Um den Einfluss verschiedener Gasatmosphären und Temperaturbehandlungen zu testen, wurden die Proben nach unterschiedlichen Vorbehandlungen gemessen. In Abb. 3-2 sind die gewählten Bedingungen und der Verlauf eines typischen Experiments schematisch dargestellt: a) ex-situ bei Raumtemperatur (unbehandelt und an Luft gelagert), b) Temperaturbehandlung unter Luft für 1 h bei 200 °C, c) 5% CO/N_2 für 1 h bei 200 °C und d) 5% H_2/N_2 für 1 h bei 200 °C. Nach der Vorbehandlung wurden die Proben direkt präpariert und gemessen (quasi in-situ). Nach ca. 1 Monat wurden eine C- und eine ATO-Probe erneut gemessen, um zu testen, ob die unter CO - und H_2 -Atmosphäre ausgebildeten Facetten über einen langen Zeitraum stabil sind. Die ex-situ Proben wurden zusätzlich mit TEM untersucht.

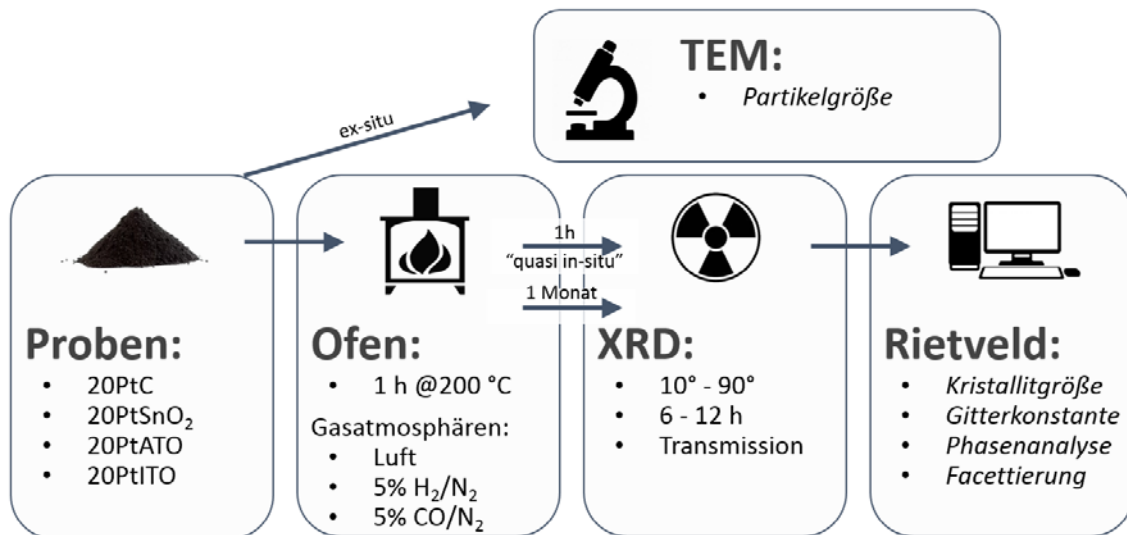


Abb. 3-2 Ablauf und Bedingungen für die XRD- und TEM-Messungen. Dargestellt sind die experimentellen Parameter und die zu bestimmenden Größen (kursiv). Adaptiert nach Referenz [113].

Die XRD-Messungen wurden an einem StadiP Röntgenpulverdiffraktometer (STOE) in Bragg-Brentano-Geometrie an der FU Berlin bzw. an der TU Darmstadt durchgeführt. Bedingt durch unterschiedliche Röhrentypen wurde in anderen 2θ -Bereichen gemessen, in Berlin mit einer Cu-Röhre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) von 10° bis 90° und in Darmstadt mit einer Mo-Röhre ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$) von 10° bis 50° . Die Schrittweite betrug $0,02^\circ$. Es wurde ein Ge-Monochromator verwendet.

Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit Rietveldverfeinerung über das Programm Fullprof (Version 3.00). Zur Phasenanalyse wurden die in Tab. 3-1 genannten Kristallstrukturen als Startwerte eingesetzt.

Tab. 3-1 Kristallsysteme und Gitterkonstanten der Rietveldverfeinerung. Die Literaturwerte wurden Referenz [42] entnommen.

	Kristallsystem	Raumgruppe	Gitterkonstante [$\text{\AA}$]	Atomradius des Metallatoms [pm]
Pt	Kubisch-flächenzentriert	F m -3 m	a = 3,923	135
SnO₂	Tetragonal-primitiv	P 42/m n m	a = 4,738 c = 3,188	145
In₂O₃	Kubisch-innenzentriert	I a -3	a = 10,117	155
PtSn₂	Kubisch-flächenzentriert	F m -3 m	a = 6,439	

Mit den gewählten Strukturen konnten alle auftretenden Reflexe angepasst werden. Die Pt-NP konnten mit einem kubischen Pt-Gitter gefittet werden. Für die unterschiedlichen Trägersysteme gilt: C ist quasi röntgenamorph. Eine SnO₂-Phase kann für den reinen Träger sowie für ATO als Grundstruktur angenommen werden. ATO ist ein Mischkristall,

der zu ca. 90% aus SnO_2 und zu ca. 10% aus Sb_2O_5 besteht. Dabei besetzen Sb^{5+} -Ionen die Sn^{4+} -Plätze im Wirtsgitter und erhöhen so durch die Dotierung die Leitfähigkeit des Oxids. Zudem beeinflusst die Dotierung die Morphologie des Trägers und dessen Partikelgröße [114]. ITO ist ein Mischkristall, der zu ca. 90% aus In_2O_3 und zu ca. 10% aus SnO_2 besteht. Hier wird die Erhöhung der Leitfähigkeit durch Substitution von In^{3+} -Ionen durch Sn^{4+} -Ionen erreicht. Die Kristallitgröße d wurde über die Halbwertsbreite γ (engl. FWHM) der Reflexe nach Gl. 3-1 unter der Annahme sphärischer Partikel bestimmt:

$$d = \frac{360^\circ \cdot \lambda}{\pi^2 \cdot \gamma} \quad \text{Gl. 3-1}$$

Dabei ist anzumerken, dass insbesondere bei kleinen Partikeln eine große Abweichung der bestimmten Kristallitgröße bei gleicher Fit-Qualität resultieren kann. Dies ist exemplarisch in Abb. 3-3 a) für Pt/C gezeigt. Für Werte von $d = 1,7 \text{ nm}$ bis $d = 4,5 \text{ nm}$ wird die gleiche Fitqualität erreicht, wie für die mit der Rietveldverfeinerung bestimmte Kristallitgröße von $1,9 \text{ nm}$. Erst bei größeren Abweichungen ist eine Verschlechterung der Fit-Qualität zu beobachten. Daher wurden die Partikelgrößen zusätzlich mit TEM verifiziert (Abb. 3-3 b)). Dabei ist die mit TEM bestimmte Partikelgröße in der Regel größer als die aus XRD gewonnene Kristallitgröße, da hier auch röntgenamorphe Randbereiche der Partikel mit einbezogen werden.

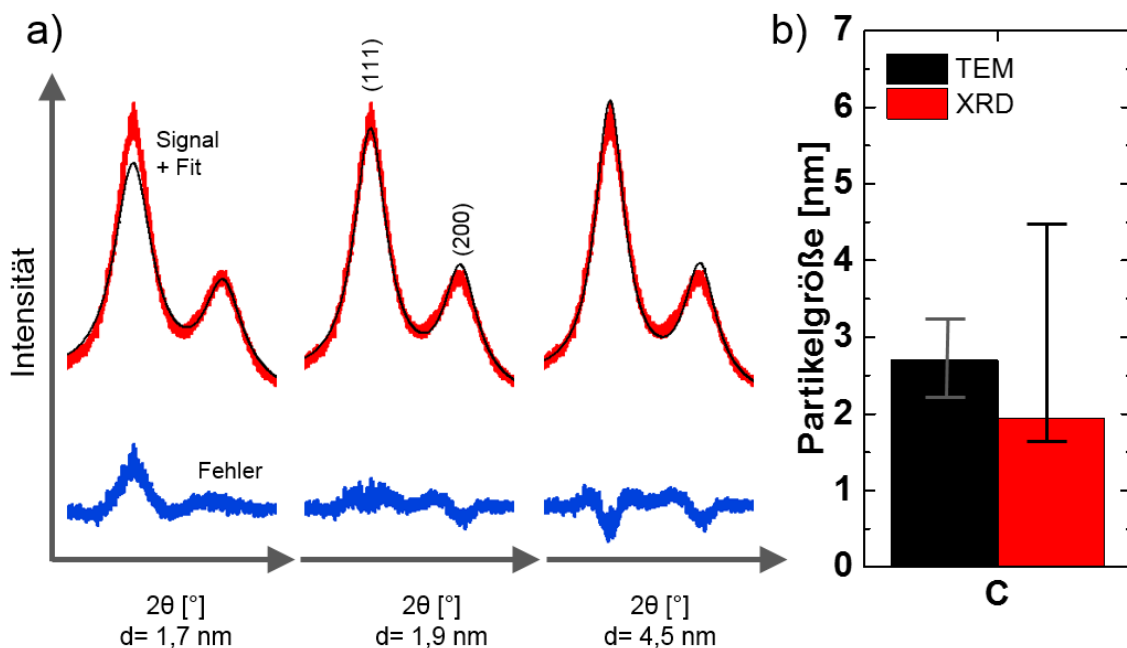


Abb. 3-3 Fehlerabschätzung bei der Kristallitgrößenbestimmung. a) Rietveldverfeinerung und Fehler für vorgegebene Kristallitgrößen für 20PtC und b) Vergleich der XRD- und TEM-Resultate. Adaptiert nach Referenz [113].

Im Zuge der Rietveldverfeinerung wurden auch die Gitterkonstanten der eingesetzten Kristallstrukturen bestimmt. Für die oxidgeträgerten Proben wurde eine deutliche Vergrößerung der Pt-Gitterkonstante im Vergleich zur C-geträgerten Probe gefunden. Dies könnte auf eine Ausbildung eines Mischkristalls durch Einlagerung von Sn ins Pt-Gitter hinweisen. Für einen binären Mischkristall kann die Gitterkonstante a_{AB} und

dessen Zusammensetzung x aus den beiden Einzelphasen A und B nach der Vegard'schen Regel (Gl. 3-2) bestimmt werden. Voraussetzung ist, dass beide Phasen im selben Strukturtyp vorliegen und sich die Atomradien um maximal 15% unterscheiden.

$$a_{AB} = x_A \cdot a_A + (1 - x_A) \cdot a_B \quad \text{Gl. 3-2}$$

Für PtSn-Legierungen ist nach reinem Pt die nächste Phase des gleichen Strukturtyps im Phasendiagramm die PtSn₂-Phase [115]. Die entsprechenden Werte für die Gitterkonstante der Pt- und PtSn₂-Phase können Tab. 3-1 entnommen werden. Dabei ist zu beachten, dass Phasendiagramme unter der Annahme idealer Kristalle und Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts erstellt werden. Für NP kann aufgrund von Verspannungen insbesondere die Gitterkonstante verändert sein. Daher wird zusätzlich eine Bestimmung des Sn-Anteils mit Literaturwerten für Pt-Sn-NP zum Vergleich herangezogen [83, 84]. Aus diesen ist eine Vergrößerung der Gitterkonstante bei einer systematischen Erhöhung des Sn-Anteils X_{Sn} in Pt-Sn-NP bekannt. Alternativ zur Vegard'schen Regel kann anhand dieser Literaturwerte aus den experimentell bestimmten Gitterkonstanten die Einlagerung des Sn ins Pt-Gitter bestimmt werden (Abb. 3-4). Die Unterschiede in den Steigungen der gezeigten experimentellen Studien werden durch unterschiedliche Synthesemethoden erklärt, wobei die in dieser Arbeit verwendete Synthese der von Colmati et al. [83] ähnelt und deshalb zur Bestimmung von X_{Sn} verwendet wird.

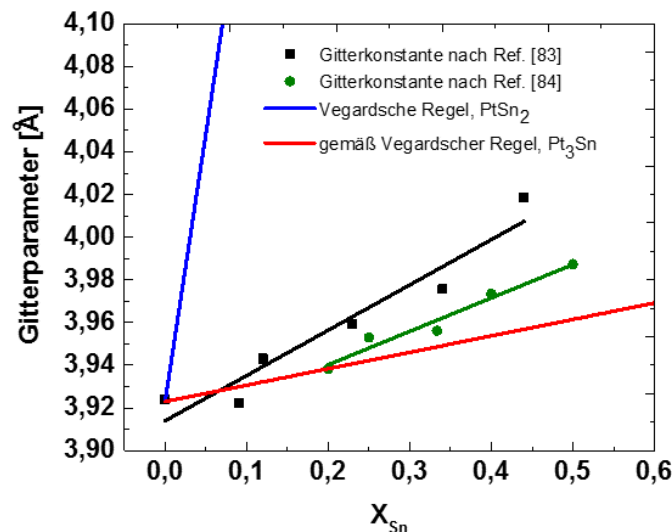


Abb. 3-4 Bestimmung des Sn-Anteils im Pt-Gitter aus der Gitterkonstanten. Für Mischkristalle kann dies anhand der Vegard'schen Regel oder durch den Vergleich mit experimentellen Literaturwerten geschehen [83, 84].

Zur indirekten Bestimmung der Strukturänderung der Pt-NP (vgl. Abschnitt 2.4) wird das Intensitätsverhältnis f des (111) zum (200) Reflex nach Gl. 3-3 bestimmt:

$$f = \frac{I(111)}{I(200)} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Transmissionselektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kann die mittlere Partikelgröße, Partikelverteilung sowie deren Dispersion auf dem Träger bestimmt werden. Die Proben wurden in Methanol dispergiert, auf ein TEM-Kupfernetz mit Kohlenstofffilm aufgetropft und getrocknet. Die Aufnahmen wurden von Lars Riekehr (TUD) an einem Jeol JEM 2100F TEM mit einer Schottky-Feldemissionskathode mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV gemacht. Die Auswertung erfolgte über die Software ImageJ. Die erhaltene Partikelgrößenverteilung wurde mit einer Log-Normalverteilung angepasst, um die mittlere Partikelgröße zu erhalten. Aufgrund des mangelnden Kontrasts zwischen Pt und dem ATO-Träger konnte für 20PtATO keine Auswertung erfolgen.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*engl.* X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ist eine oberflächenempfindliche Methode, die Informationen zur chemischen Umgebung eines Elements enthält. Die XPS-Messungen wurden am Helmholtz-Zentrum Berlin von Iver Lauermaun durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit monochromatisierter Mg-K α -Strahlung (1253 eV). Der Druck in der Vakuumkammer betrug ca. $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die Pulverproben wurden mit einer Fläche von 5 mm x 5 mm auf ein leitfähiges Kohlenstoffklebeband aufgebracht. Die resultierenden XPS-Signale wurden mit einer IGOR-Routine bearbeitet, die den Untergrund abzieht und anschließend mit Voigt-Profilen gefittet.

Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen der Pulverproben wurden an einer selbstgebauten Apparatur (AG Krähnert, TU Berlin) durchgeführt. Dazu wurden die Pulverproben in eine Glaskapillare gefüllt und komprimiert. Der spezifische Widerstand ρ wurde unter einem konstanten Anpressdruck von 54 kPa gemessen und anschließend nach Gl. 3-4 in die elektrische Leitfähigkeit σ umgerechnet.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Gl. 3-4}$$

3.3 Aufbau der DRIFTS-Apparatur und Durchführung der DRIFTS-Experimente

Zur Messung von DRIFTS-Spektren wurde eine kuppelförmige Zelle verwendet, die an der TU Darmstadt entwickelt und patentiert wurde [95, 116-118]. Dieser Zelltyp wird in Abschnitt 4.1 näher beschrieben. Ein wichtiges Merkmal ist ein zweiteiliger Probenteller, der mit einem Schrittmotor um 180° gedreht werden kann, sodass Probe und Referenz unter identischen Bedingungen gemessen werden können. Dies liefert besonders bei in-situ Messungen eine hohe Spektrenqualität. Die DRIFTS-Zelle ist mit CaF $_2$ -Fenstern ausgestattet und in eine diffuse Reflexionseinheit eingebaut (Praying Mantis, Harrick), die den diffusen Anteil der Fresnel-Reflexion minimiert. Die Harrick-Einheit ist in eine

Optikeinheit (XSA) eingebaut, die einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor enthält, der eine ausreichend hohe Empfindlichkeit für DRIFTS aufweist. Die XSA ist mit dem FTIR-Spektrometer (Vertex 70, Bruker) verbunden. Der Aufbau der Gesamtapparatur ist in Abschnitt 4.1 in Abb. 4-6 a) gezeigt. Für in-situ Messungen kann die Probe im Zellinneren von verschiedenen Gasmischungen über- bzw. durchströmt werden (Gasauslass G1 bzw. G2 in Abb. 3-5). Die Gasmischungen und deren Fluss werden über ein Gasmischpult gesteuert, das als Teil dieser Arbeit aufgebaut wurde. Für Messungen unter erhöhten Temperaturen können die Gase in einem Heizschlauch vorgewärmt werden, bevor sie in die Zelle eingeleitet werden. Die in-situ DRIFTS-Zelle ist mit zwei Heizpatronen auf bis zu 400 °C heizbar. Um den dabei entstehenden Wärmeübertrag von der Zelle auf die sie umgebende Optikeinheit zu minimieren wurde neben der Kühlung durch den doppelwandigen Mantel der Zelle ein zusätzlicher Wasser durchflossener Kupferring an der Zellunterseite angebracht. Die in-situ DRIFTS-Experimente sind über einen Computer und ein in LabVIEW (National Instruments) realisiertes Interface komplett elektronisch steuerbar. Es können die Temperaturregler von Zelle und Heizschlauch, das Gasmischpult und der Schrittmotor geregelt werden. Die LabVIEW-Programmierung wurde von Nils van der Bosch umgesetzt.

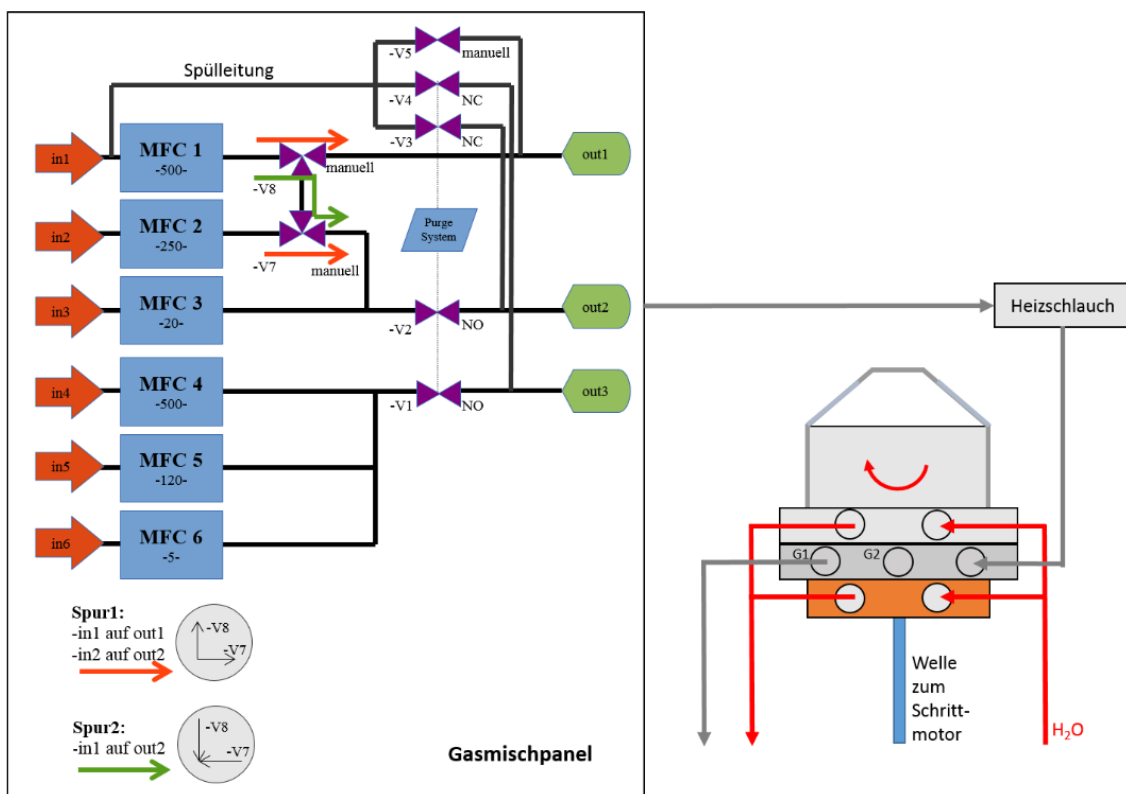


Abb. 3-5 Schematischer Aufbau der Medienversorgung der in-situ DRIFTS-Zelle. MFC: Massenflussregler, V: Ventil, V1-V5 sind Magnetventile, V7-V8 sind mechanische 3-Wegehähne. V3-V5 sind an eine Sicherheits-Spülleitung gekoppelt, um bei Bedarf alle Ausgänge mit einem Inertgas fluten zu können. NO steht für „normally open“, NC für „normally closed“ und gibt den Ausgangszustand der Magnetventile an. Es können bis zu sechs unterschiedliche Gase angeschlossen werden (in1-in6). Die Gasmischungen können über drei Ausgänge (out1-out3) an unterschiedliche Apparaturen angeschlossen werden. Mit dem Gasmischpult können bis zu drei Gaskomponenten gemischt werden, sodass 1 - 100% Gasmischungen bei Flüssen von 5 – 770 ml/min möglich sind. Die Gasmischung kann über einen Heizschlauch vorgewärmt und in die in-situ DRIFTS-Zelle eingeleitet werden. Bei Verwendung von Gasauslass G1 wird die Probe überströmt, bei G2 wird das Katalysatorbett durchströmt. Die Kühlung wird durch einen Wasser durchflossenen Kupferring und einen doppelwandigen Mantel des Zelloberteils realisiert.

Temperaturabhängige DRIFTS CO-Absorptionsspektren wurden nach unterschiedlichen Vorbehandlungen des Katalysators gemessen. Diese haben verschiedene Oberflächenbelegungen der Pt-NP zur Folge. Bevor die Proben mit CO begast wurden, wurden sie bei 175 °C für 45 min entweder i) mit purem Wasserstoff reduziert oder ii) mit Stickstoff gespült (unbehandelte Probe). Dadurch wurde die Probe getrocknet und eine wasserstoff- oder sauerstoffhaltige Oberfläche erzeugt (Abb. 3-6), da die unbehandelte Probe durch Lagerung an der Luft oxidiert ist. Unter Stickstoff wurde die Probe auf 25 °C gekühlt und anschließend CO-freie Referenzspektren für die spätere Differenzbildung gemessen. Danach wurde unter zwei verschiedenen Flussbedingungen mit CO begast. Zunächst wurde ein kontinuierlicher CO-Fluss eingestellt. Unter diesen Bedingungen kann CO-Ad- und Desorption stattfinden. Desorbierte Moleküle können durch einen Überschuss an CO in der Gasphase über dem Probenraum ersetzt werden. Der kontinuierliche Fluss dient zur Bestimmung der maximalen Adsorption unter den jeweiligen Bedingungen. Nach Erreichen einer Sättigungsbelegung wurden Spektren von 25 °C bis 175 °C in 25 °C Schritten aufgenommen. Anschließend wurde die Probe unter kontinuierlichem CO-Fluss auf 25 °C abgekühlt. Überschüssiges CO wurde mit Stickstoff für 30 min entfernt und die Temperaturserie an derselben Probe wiederholt. Dies wird im Folgenden als statische Bedingungen bezeichnet. Unter diesen Bedingungen kann nur eine temperaturabhängige CO-Desorption stattfinden. Der Gesamtfluss während der Experimente beträgt 100 ml/min. Für einen kontinuierlichen CO-Fluss wurde N₂ mit purem CO gemischt, sodass CO-Konzentrationen von < 1% bis 5% CO eingestellt werden konnten. Die verwendeten Gase (CO 2.7 bzw. Alphagaz 1 (5.0) für N₂ und H₂) wurden von Air Liquide bezogen.

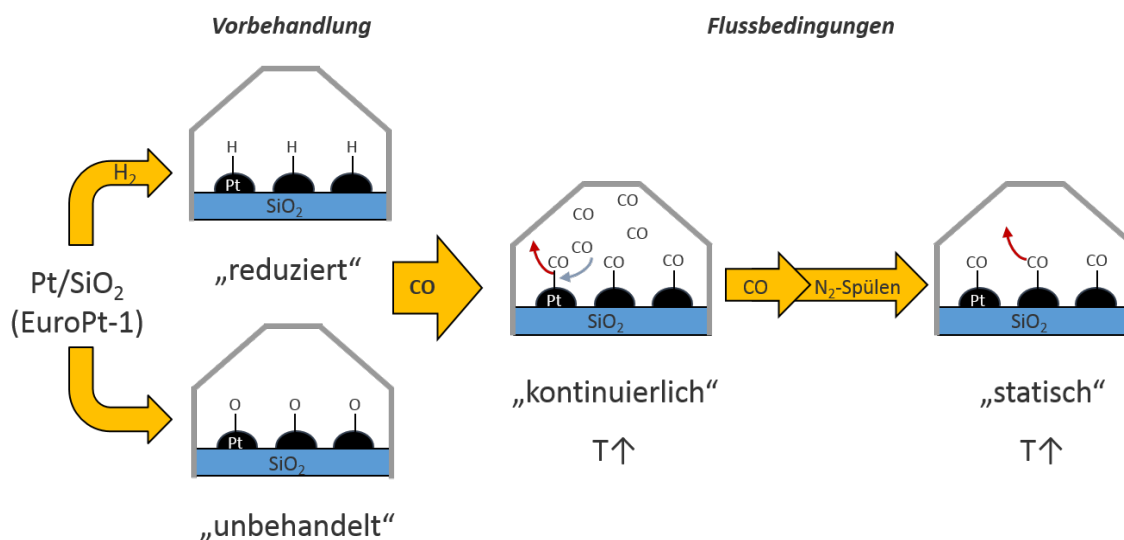


Abb. 3-6 Vorbehandlungen und CO-Flussbedingungen für die DRIFTS-Messungen.

Für alle DRIFTS-Messungen wurde KBr als Referenz und Verdünnungsmittel eingesetzt, um eine Sättigung des Detektors < 2000 cm⁻¹ zu verhindern. Für EuroPt-1 wurde ein Mischungsverhältnis von 4: 94 (KBr: Probe) bestimmt. Für die anderen oxidgeträgerten

Proben wurden die Mischungsverhältnisse auf 3:1 bis 1:30 optimiert [119]. Die Spektren wurden im Absorptionsmodus des Spektrometers aufgenommen, was aber bedingt durch das Zelldesign und die Harrick-Einheit physikalisch der diffusen Reflexion entspricht. Für jede Parametereinstellung wurden von $\tilde{\nu} = 900$ bis 4000 cm^{-1} 512 Scans mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} für EuroPt-1 bzw. 1024 Scans bei 4 cm^{-1} für die anderen oxidgeträgerten Proben aufsummiert. Zeitlich direkt vor der Aufnahme eines Probenspektrums wurde jeweils ein Untergrundspektrum unter identischen Bedingungen durch Drehung des Probenhalters gemessen. Die Messzeit für eine Parametereinstellung beträgt maximal 15 min. Das resultierende Spektrum wird automatisch durch Division des Proben- durch das KBr-Untergrundspektrum erzeugt. Unter kontinuierlichem CO-Fluss sind dadurch auch die Banden von gasförmigem CO (P und R Zweig bei 2114 cm^{-1} und 2172 cm^{-1}) im Ergebnisspektrum eliminiert.

Alle nachfolgenden Datenanalyseschritte wurden mit der Spektrometersoftware (OPUS, Version 7.2) durchgeführt [120, 121]. Zunächst wurden die Ergebnisspektren mittels der SKM-Funktion transformiert und die Differenz aus dem CO-Adsorptions- und dem CO-freien Referenzspektrum gebildet. Die Differenzspektren zeigen eine breite Bande mit mehreren sich überlagernden Banden des linear gebundenen CO zwischen 1900 cm^{-1} und 2150 cm^{-1} . Die Spektren wurden anschließend mit einer Lorentz-Funktion und einer Bandbreite von 13 cm^{-1} entfaltet (siehe Abschnitt 4.2.2, Abb. 4-9) und mit drei Gauß-Kurven (Bande 1 bis 3) mittels der Levenberg-Marquardt-Methode gefittet (Abb. 4-10). Banden 1 und 2 repräsentieren die Bandenmaxima bei $\sim 2085\text{ cm}^{-1}$ und 2073 cm^{-1} . Bande 3 wird zum Fitten des niedrigen Wellenzahlenbereiches benötigt. Es handelt sich um eine relativ breite Bande, die auch durch mehrere Einzelbanden repräsentiert werden könnte. Jedoch ergibt sich dadurch kein besseres Fit-Ergebnis und die Banden überlappen während des Fits. Statt der absoluten Signalintensitäten werden die normierten Integralflächen verglichen [74].

3.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Durchführung der in-situ XAS-DRIFTS-Experimente

Temperaturabhängige in-situ XAS-DRIFTS-Experimente an EuroPt-1 unter verschiedenen Gasatmosphären wurden an der BAMline [122] am BESSY II im Step-Scan Modus durchgeführt. Der Aufbau und die neu entwickelte in-situ XAS-DRIFTS-Zelle sind in Abschnitt 4.1 beschrieben. Das Messprotokoll ist in Abb. 3-7 zusammengefasst. XAS- und DRIFTS-Experimente wurden simultan durchgeführt (markiert mit x). Während eines XAS-Spektrums (Messzeit ca. 45 min) wurden drei DRIFTS-Spektren aufaddiert. XAS-Spektren wurden an der Pt-L₃ Kante von 11400 eV bis 12300 eV aufgenommen. Die EXAFS- und $\Delta\mu$ XANES-Analyse wird in den folgenden Kapiteln beschrieben. Die DRIFTS-Durchführung und Datenanalyse entspricht dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Verfahren.

Zuerst wurde der unbehandelte EuroPt-1 Katalysator unter ex-situ Bedingungen (Stickstofffluss) gemessen. Danach erfolgten temperaturabhängige Messungen unter Wasserstofffluss von 25 °C bis 150 °C in 25 °C Schritten. Jede Temperatur wurde für 45 min, die Dauer einer XAS-Messung, gehalten. Diese dienen als CO freie Referenzspektren (Untergrund) für die Differenzbildung der DRIFTS- und $\Delta\mu$ XANES-Analyse. Zusätzlich wird hiermit der Einfluss der reduktiven Vorbehandlung getestet. Reduktion führt zu metallischem Platin mit schwach gebundenem Wasserstoff an der Oberfläche im Vergleich zur hoch oxidierten unbehandelten Probe [62], [63]. Für die CO-Absorptionsspektren wurden die im vorherigen Abschnitt erläuterten Flussbedingungen gewählt. Um den Einfluss der CO-Konzentration zu testen, wurden Spektren unter 2% und 5% CO/N₂ kontinuierlichem CO-Fluss gemessen. Zwischen diesen Serien wurde die Oberfläche durch Erhitzen auf 150 °C unter Stickstofffluss von CO gereinigt. Anschließend wurde erneut mit CO begast, mit N₂ gespült und eine Temperaturserie unter statischen Bedingungen gemessen. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 4.2.2 gezeigt.

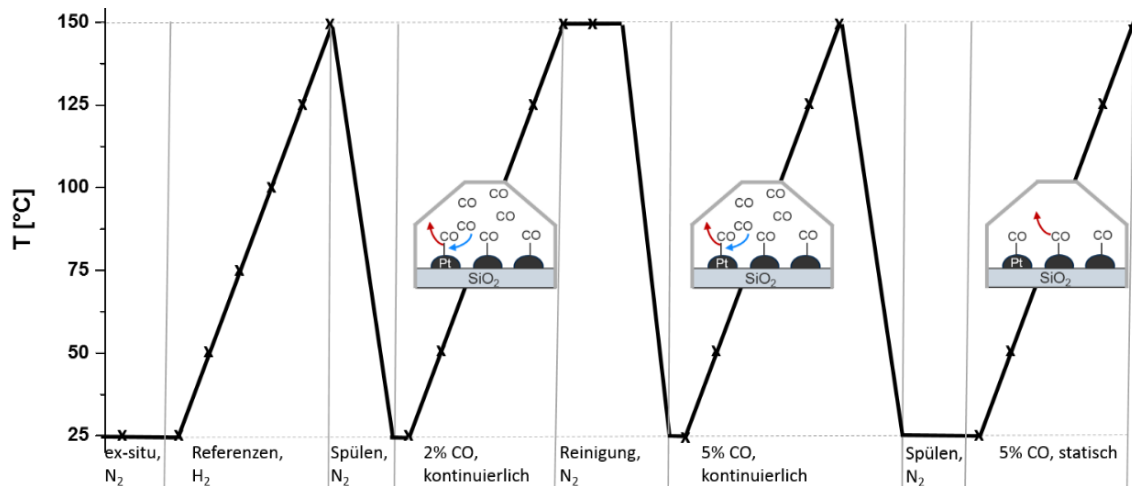


Abb. 3-7 Messprotokoll für die in-situ XAS-DRIFTS-Experimente. Temperaturabhängige in-situ XAS- und DRIFTS-Spektren wurden unter verschiedenen Gasatmosphären an den mit x markierten Stellen gemessen. Die CO-Flussbedingungen werden in Abschnitt 3.3 erklärt.

Durchführung der in-situ XAS-ZV-Experimente

Um die alternativen Trägermaterialien (SnO₂, ATO und ITO) unter möglichst realen elektrochemischen Bedingungen untersuchen zu können, wurden hier die Proben mit in-situ Zyklovoltammetrie (ZV) und XAS gemessen. Hierfür wurde der zu untersuchende Katalysator auf eine Membranelektrodeneneinheit (MEA) aufgebracht. In-situ XAS-ZV-Messungen wurden an der ANKA XAS Beamline mit der in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Größe des Röntgenstrahls betrug 2 mm x 6 mm. Quick EXAFS-Spektren wurden an der Pt-L₃ Kante von 11400 eV bis 12300 eV in Transmission und Fluoreszenz aufgenommen. Dabei wurden je 10 XAS-Spektren mit einer Messzeit von 5 min aufaddiert. Die in-situ ZV-Zelle wurde auf 30 °C geheizt, der Gasfluss lag für alle Gase bei 200 ml/min. Befeuchtete Gase wurden zusätzlich durch einen Befeuchter

und Heizschlauch bei jeweils 25 °C geleitet. Höhere Temperaturen wurden nicht gewählt, da es hier zu störender Wasserkondensation in der Zelle kommt.

Zunächst wurden ex-situ Messungen an der eingebauten MEA durchgeführt (Abb. 3-8). Dann wurden beide Seiten der Zelle mit trockenem Wasserstoff reduziert und ein XAS-Spektrum gemessen. Anschließend wurden befeuchtete Gase (H_2 bzw. N_2) eingeleitet und die Schritte 1-3 des Messprotokolls nach Abb. 3-10 b) durchgeführt. Dies dient zur Kontrolle der Funktionsfähigkeit der MEA. Zur Analyse der Adsorbate in mehreren Potentialbereichen wurden Chronoamperometrie-Experimente bei festen Potentialen durchgeführt. Danach wurde die Kathode auf befeuchtetes CO umgestellt. Als Adsorptionspotential wurden 300 mV für 20PtC und 100 mV für die oxidgeträgerten Proben gewählt. Ausgehend von diesem Potential wurden Potentialsprungexperimente durchgeführt. Als Referenzmessungen für die $\Delta\mu$ XANES-Analyse wurden die Spektren bei 400 mV (20PtC) bzw. 300 mV (oxidgeträgerte Proben) verwendet. Bei den Potentialsprungexperimenten wurden nur QEXAFS-Spektren nach den Sprüngen ausgewertet.

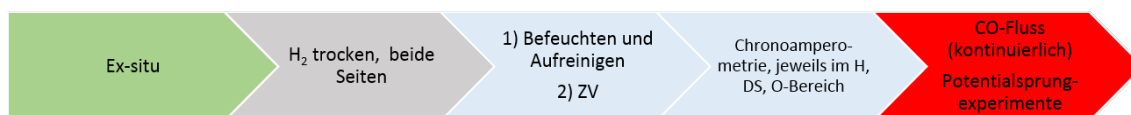


Abb. 3-8 Messprotokoll für die in-situ XAS-ZV-Experimente. Nach dem Einbau der MEA wird ein ex-situ XAS-Spektrum aufgenommen und anschließend beide Seiten der Zelle mit trockenem Wasserstoff reduziert. Dann wird auf der Kathodenseite befeuchteter N_2 und auf der Anode befeuchteter H_2 eingeleitet und die MEA elektrochemisch gereinigt. Chronoamperometrie-Experimente erfolgen bei konstantem Potential in den jeweiligen Adsorbatbereichen. Anschließend wird auf der Kathode ein 2% CO/N_2 -Gemisch eingesetzt und Potentialsprungexperimente gefahren. Startpotential für C: 300 mV, für die Oxide 100 mV.

EXAFS-Analyse

Die EXAFS-Daten wurde mit dem IFFEFIT-Paket (Athena und Artemis, Version Demeter 0.9.13) [123] analysiert. Ausgehend vom XAS-Rohspektrum (Abb. 2-14 a)) wurde eine Energiekalibrierung anhand der Referenzfolie durchgeführt, ein Untergrund abgezogen und das Spektrum im Bereich 250 eV bis 700 eV nach der Kante normiert. Ein resultierendes XAS-Spektrum ist in Abb. 2-14 b) gezeigt. Mittels Fouriertransformation wird das Signal in den R-Raum transformiert, die verwendeten Parameter sind $\Delta R = 1,5-3,2$ mit $dr = 0,2$ und $\Delta k = 3-14,5$ mit $dk = 3$. Die für die Fits verwendeten Streupfade sind Pt-Pt und Pt-O bzw. Pt-C. Da Pt-O- und Pt-C-Streupfade schwer zu unterscheiden sind, werden sie im Folgenden mit Pt-C/O bezeichnet. Der Startwert für die Energiekorrektur E_0 wurde aus der Pt-Referenzfolie ermittelt und für alle Streupfade eines Datensatzes gleichgesetzt. Der Debye-Waller-Faktor σ^2 gibt die durch die Temperaturänderung induzierte Unordnung des Systems wieder. Bei den in-situ XAS-DRIFTS-Spektren wurde er frei gefittet, um den Temperaturbereich von 25 °C bis 150 °C abdecken zu können. Für die starke Pt-Pt-Metallbindung im NP wird nur eine geringe Änderung von σ^2 erwartet. Hingegen ist für die schwach gebundenen Adsorbate eine deutlich stärkere

Änderung mit steigender Temperatur durch thermisch angeregte Schwingungen wahrscheinlich. Für die in-situ XAS-ZV Messungen, die alle bei einer festen Temperatur von 25 °C gemessen wurden, ist der Debye-Waller-Faktor zur besseren Vergleichbarkeit der Träger auf $\sigma^2(\text{Pt-Pt}) = 0,006 \text{ \AA}^2$ und $\sigma^2(\text{Pt-C/O}) = 0,005 \text{ \AA}^2$ festgesetzt worden. Die Koordinationszahl N wurde nach Gl. 3-5 mit dem erhalten Fit-Parameter „amp“ berechnet:

$$N = \text{amp} \cdot \frac{N_{\text{Theorie}}}{S_0^2} \quad \text{Gl. 3-5}$$

Die theoretischen Koordinationszahlen betragen $N_{\text{Theorie}}(\text{Pt-Pt}) = 12$ und $N_{\text{Theorie}}(\text{Pt-C/O}) = 4$ für den jeweiligen Streupfad. Für die Pt-L₃ Kante wurde $S_0^2 = 0,934$ eingesetzt [78, 124]. Zum Vergleich der verschiedenen Parameter bzw. Adsorbate wird der Gehalt eines bestimmten Elements (X = C oder O) nach Gl. 3-6 bestimmt:

$$X - \text{Gehalt} = \frac{N_{\text{Pt-X}}}{N_{\text{Pt-X}} + N_{\text{Pt-Pt}}} = \frac{N_{\text{Pt-X}}}{N_{\text{Total}}} \quad \text{Gl. 3-6}$$

$\Delta\mu$ XANES-Analyse

Im Unterschied zur EXAFS-Analyse wurde nur im Bereich von +50 eV bis +500 eV um die Kante normiert. Es ist aber darauf zu achten, dass insbesondere die Vorkantenbereiche gut übereinstimmen. Das $\Delta\mu$ XANES-Signal hat für die meisten Adsorbate mit einem bestimmten Bindungstyp einen charakteristischen Verlauf (Abb. 2-14 d)), der durch einen Vergleich mit theoretisch berechneten $\Delta\mu$ XANES-Spektren (FEFF) identifiziert werden kann. Die Amplitude des Signals ist ein Maß für die Bedeckung.

In Abb. Abb. 3-9 wird beispielhaft die Detailanalyse der $\Delta\mu$ XANES-Signaturen gezeigt, die für Abb. 4-36 verwendet wurde. Hier kann zum einen die Lage des Peaks zur Absorptionskante ausgewertet werden, hier durch den blauen Pfeil symbolisiert. Für Abb. 4-36 a) wurde nur das Maximum des positiven Signaturteils ausgewertet, da alle Adsorbate einen positiven Anteil der jeweiligen Signatur aufzeigen. Eine Verschiebung ist dabei ein Hinweis auf eine veränderte Adsorbat-Pt-Bindung. Zum Anderen ist die Änderung der Amplitude besonders beim Vergleich der CO-Adsorption interessant. Um diese besser zu vergleichen, wurde statt der Signatur in Abb. 4-36 b) nur die Amplitude in Form eines Balkens dargestellt. Der schraffierte Balken symbolisiert den positiven Teil der Signatur, der unschraffierte Teil den negativen Teil. Es zeigt sich für alle CO-Adsorbate, dass insbesondere der negative Anteil ein Maß für die Adsorption bzw. Desorption darstellt.

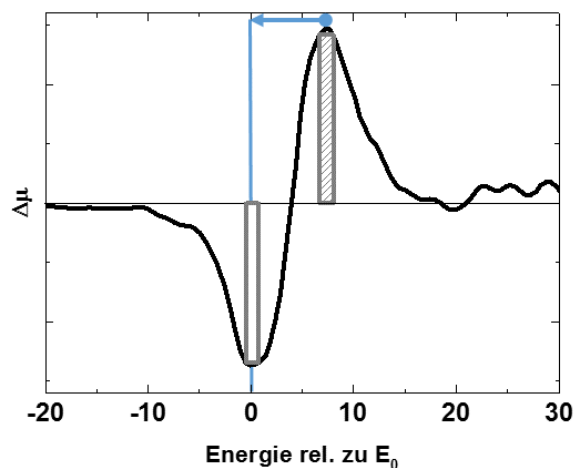


Abb. 3-9 Detailanalyse der $\Delta\mu$ XANES-Signatur. Der Pfeil gibt die Peakposition relativ zur Absorptionskante E_0 an, wie sie in Abb. 4-36 a) für verschiedene Signaturen angegeben ist. Die Balken geben die Amplitude des negativen Teils (ungeschraffiert) und des positiven Teils der Signatur an. Dies wird in Abb. 4-36 b) für die CO-Adsorption an verschiedenen geträgerten Proben verglichen.

Theoretische FEFF-Rechnungen

Die theoretischen XANES-Spektren für die $\Delta\mu$ XANES-Analyse wurden mit FEFF 8.2 [125] berechnet. Dafür wurden zunächst verschiedene Adsorbatgeometrien an einem Pt_6 -Cluster (Janin-Cluster) erstellt und deren Geometrie mit dem Programm Arguslab optimiert. Zusätzlich wurden Strukturen (Pt_5O und Pt_4O_2) erstellt, in denen ein bzw. zwei Sauerstoffatome Pt-Atome im Janin-Cluster ersetzen. Durch diesen Austausch wird die Einlagerung von Sauerstoff ins Pt-Gitter repräsentiert [126]. Der Janin-Cluster ist der kleinste Pt-Cluster, an dem alle am Pt-NP vorkommenden Bindungsmotive (linear, verbrückt oder n-fach gebundene Adsorbate) realisiert werden können [127]. Größere Pt-Cluster bewirken keine Veränderung des $\Delta\mu$ XANES-Signals [105]. Für die Berechnung der XANES-Spektren mit einem Hedin-Lundquist-Potential wurden die NOHOLE, SCF und FMS Karte verwendet. Die verwendeten Strukturen und die berechneten Spektren werden in Abschnitt 4.2.2 erläutert.

3.5 Elektrochemische Charakterisierung

3.5.1 Zykelvoltammetrie

Die elektrochemische Charakterisierung der Katalysatoren erfolgt mittels zyklischer Voltammetrie (ZV) in einem klassischen Dreielektrodenaufbau (Abb. 3-10 a)). Die Messzelle besteht aus Glas und ist zusätzlich noch mit einem Gaseinlass und -auslass versehen. Die Dreielektrodenanordnung wird aus einer Arbeits- (AE), einer Gegen- (GE) und einer Referenzelektrode (RE) gebildet. Die AE besteht aus Glaskohlenstoff ($\varnothing = 7 \text{ mm}$), auf die der zu untersuchende Katalysator aufgetragen wird. Mit Hilfe eines Potentiostaten (GAMRY Reference 600, GAMRY Instruments) wird eine Spannung zwischen der AE und RE angelegt. Der resultierende Strom wird zwischen AE und GE gemessen. Die GE bildet ein aufgewickelter Pt-Draht. Als RE dient eine Standard-

kalomelektrode (SCE, $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), die daran angelegte Spannung wird später um das Potential der SCE gegen eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) korrigiert.

Vor dem Auftragen des Katalysators auf die AE wurde die Glaskohlenstoffelektrode gereinigt und mit einer Diamantpaste poliert. Um Verunreinigungen auszuschließen, die insbesondere bei den geringen Stromdichten der oxidgeträgerten Proben zu einer Verfälschung des Messsignals führen würden, wurde eine Leermessung durchgeführt. Anschließend wurden 20 μl einer Tintendispersion aufgetragen und unter Luft getrocknet. Für die Tintendispersion wurden 25 mg des 20 Gew.-%igen Katalysators gemörsert und mit 3,98 ml ultrareinem Mili-Q-Wasser, 1 ml Isopropanol und 0,02 μl Nafion-Lösung (5%, Dupont, D521) mit einem Ultraschallfinger dispergiert. Somit ergibt sich eine Pt-Beladung von $0,05 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Ein typisches Messprotokoll für eine kombinierte ZV- und CO-Stripping-Messung ist in Abb. 3-10 b) dargestellt. Als erstes wird der Elektrolyt (0,1 M Perchlorsäure) für 30 min mit N_2 entgast (1). Im zweiten Schritt erfolgt eine elektrochemische Reinigung der Katalysatoroberfläche durch schnelles Aufzyklieren (Vorschubgeschwindigkeit $v = 500 \text{ mV/s}$ für 100 Zyklen) von 0 V bis 1,2 V vs. RHE (2). Dann wird ein klassisches Pt-Deckschichtdiagramm aufgenommen (3). Der Elektrolyt wird unter einem konstanten Potential von 0,05 V zunächst 10 min mit CO begast (4) und anschließend überschüssiges CO mittels N_2 für 20 min aus dem Elektrolyten entfernt (5). Dann erfolgt ein weiteres ZV zur Kontrolle der elektrochemischen Beständigkeit der Probe (6). Der erste Zyklus aus (6) ist das eigentliche CO-Stripping, die nachfolgenden Zyklen dienen zur Kontrolle der vollständigen CO-Oxidation. In den in Abschnitt 4.3.3 gezeigten CO-Stripping-Experimenten werden diese Zyklen „CO“ und „ZV“ genannt. Bei den kohlenstoffgeträgerten Proben entspricht „ZV“ dem zweiten Zyklus aus Schritt (6), bei den oxidgeträgerten Pt-Proben wird aufgrund der geringen Leitfähigkeit nicht immer das gesamte CO in einem Zyklus oxidiert. Hier wird als „ZV“ derjenige Zyklus gezeigt, bei dem kein CO-Oxidationspeak mehr zu sehen ist. Diese Zyklen werden mit dem ZV aus Schritt (3) verglichen, um eine mögliche Veränderung des Katalysators durch die CO-Oxidation bzw. das angelegte Potential auszuschließen. Eine Reduktion des Oxidträgers während des CO-Strippings, wie durch Binniger et al. beschrieben [55], konnte nicht festgestellt werden. Daher kann die CO-Stripping-Methode zur Bestimmung der ECSA gemäß Gl. 2-7. verwendet werden. Da die Bestimmung der ECSA stark fehleranfällig ist, werden nur Trends bzw. relative Änderungen mit Bezug auf den Einfluss des Trägers diskutiert. Die Auswertung erfolgt mittels der Gamry Framework und der Gamry EChem Analyst Software.

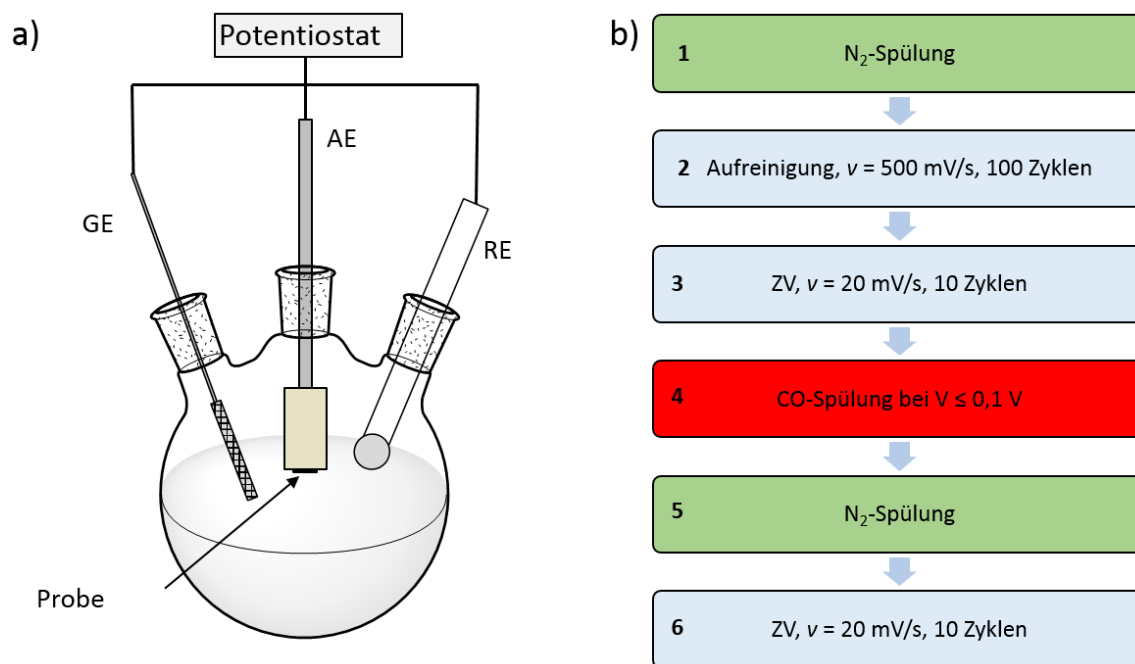


Abb. 3-10 Dreielektrodenaufbau und CO-Stripping-Protokoll. a) Schematische Darstellung des Dreielektrodenaufbaus mit Gegenelektrode (GE), Arbeitselektrode (AE) und Referenzelektrode (RE). Zur besseren Übersicht wurden ein zusätzlicher Gaseinlass und -auslass nicht eingezeichnet. b) Messprotokoll für die CO-Stripping-Experimente mit der jeweils verwendeten Zyklenzahl und Vorschubgeschwindigkeit v .

3.5.2 In-situ Zykelvoltammetrie

Das in-situ ZV-Messprotokoll entspricht dem zuvor beschriebenen klassischen ZV-Messprotokoll, wobei der Katalysator in einer Halbzellenkonfiguration (2-Elektrodenkonfiguration) einer Brennstoffzellenapparatur untersucht wird. Dieses Verfahren wird zur Untersuchung von Adsorbaten unter elektrochemischen Bedingungen in der Brennstoffzelle eingesetzt. Durch CO-Stripping-Experimente bzw. Potentialsprungexperimente soll der Einfluss verschiedener Trägermaterialien verglichen werden. Dabei ist bei der Bestimmung der ECSA der Einfluss von Temperatur und Feuchtigkeit zu beachten [57]. Durch ein Röntgenfenster in der Apparatur ist die Kopplung mit XAS möglich.

Der Aufbau der in-situ XAS-ZV-Apparatur ist in Abb. 3-11 a) gezeigt. Der Katalysator wird auf eine MEA ($A = 25 \text{ cm}^2$) aufgebracht. In dem 2-Elektrodensystem bildet die mit befeuchtetem Wasserstoff durchflossene Anode eine dynamische Wasserstoffelektrode (DHE) und dient gleichzeitig als RE und GE. Die Kathode (AE) wird mit befeuchtetem Stickstoff durchflossen, der für die CO-Stripping-Experimente mit CO gemischt wird.

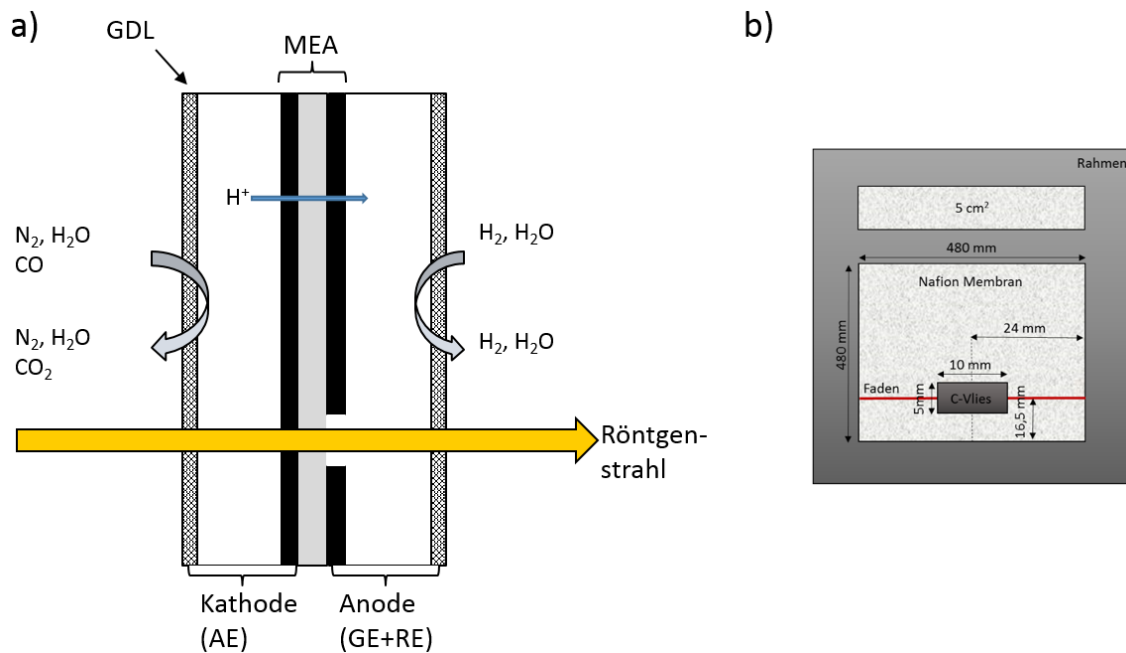


Abb. 3-11 Aufbau der in-situ ZV-Apparatur. a) Schematischer Aufbau und b) Sprühschablone zur MEA-Herstellung. Für in-situ ZV-Messungen wurde ein Brennstoffzellenteststand verwendet. Um zusätzlich XAS-Messungen des Katalysators auf der Kathodenseite durchzuführen, wurde bereits beim Aufsprühen des Katalysators ein kleiner Bereich durch ein Kohlenstoffvlies auf der Anodenseite der MEA ausgespart.

Die MEAs wurden durch ein Sprühverfahren auf beiden Seiten mit einem Katalysator beschichtet. Die Kathode wurde mit dem zu untersuchenden Katalysator (20PtSnO₂, 20PtATO oder 20PtITO) besprüht, der Anodenkatalysator bestand immer aus kommerziellem 20PtC (HiSpec 3000, Alfa Aesar). Als Referenz wurde eine beidseitig mit kommerziellem 20PtC besprühte MEA verwendet. Eine ca. 5 mm x 10 mm große Fläche auf der Anode wurde während des Sprühens durch Abdecken mit einem Kohlenstoffvlies ausgespart (siehe Abb. 3-11 b)). Dies dient als Röntgenfenster in der MEA, sodass bei in-situ XAS-ZV-Messungen allein der Kathodenkatalysator untersucht werden kann. Für die MEA-Präparation wurde eine Nafion 117 Membran zunächst im Säurebad aktiviert und anschließend mit Mili-Q gewaschen. Zum Besprühen wurde die Membran in eine Sprühmatrix eingespannt und auf 80 °C bei 100 mbar beheizt. Dies führt zum schnellen Verdampfen des Lösemittels der Tintendispersion und zur Ausbildung von gleichmäßigen Schichten des Katalysators auf der Membran. Für die Tintendispersion wurden für jede Seite 250 mg des 20 Gew.-%igen, gemörserten Katalysators in 24 ml Ethanol, 7,4 ml MQ und 0,8 ml Nafion-Lösung (5%, Dupont, D521) dispergiert. Mit Hilfe von ECO-Spray-Sprühflaschen (LaboChimie) wurde die Dispersion gleichmäßig auf die Membran gesprüht. Durch anschließendes Wiegen der MEA wurde die Pt-Beladung der Kathode auf 0,8 - 1,0 mg·cm⁻² bestimmt. Etwa 50% der Katalysatorfarbe geht während des Sprühvorganges verloren.

Die Medienversorgung der in-situ XAS-ZV-Apparatur ist in Abb. 3-12 gezeigt. Die Gase können durch Umschalten von Ventilen oder Wechseln von Quickconnect-Anschlüssen trocken oder befeuchtet eingebracht werden. Für CO-Stripping Experimente wurde die

befeuchtete Kathode für 10 min mit trockenem 2% CO/N₂ begast und anschließend überschüssiges CO für 15 min mit feuchtem Stickstoff entfernt. Die Befeuchtung ist nötig, da Wasser nach Gl 2-6 für die CO-Oxidation benötigt wird und um gleiche Feuchtebedingungen für die Leitfähigkeit der MEA zum Vergleich der diversen Zyklen zu gewährleisten. Für die in-situ XAS-ZV-Messungen wurden stets befeuchtete Gase verwendet (vgl. Abschnitt 3.4, Abb. 3-8). Als Betriebsbedingungen wurden für die Zelle 30 °C, für Befeuchter und Schlauch 25 °C und ein Gasfluss von jeweils 200 ml/min gewählt. Höhere Temperaturen wären für in-situ ZV-Messungen geeignet und entsprächen den realen Brennstoffzellen-Betriebsbedingungen, führten jedoch zu störender Wasserkondensation in der Zelle während der XAS-Experimente.

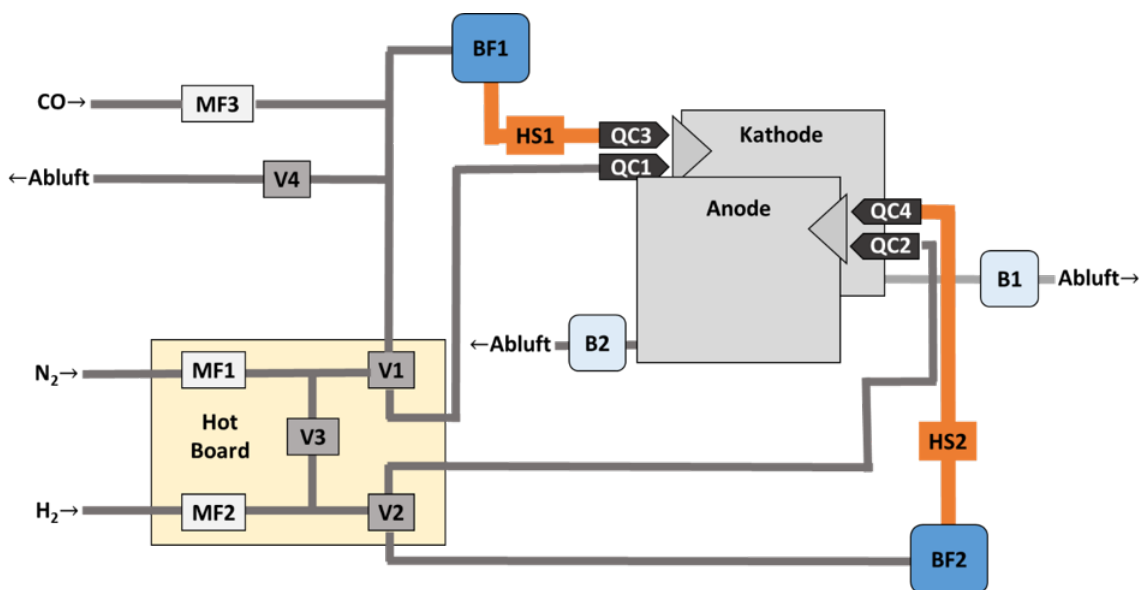


Abb. 3-12 Medienversorgung der in-situ ZV-Apparatur [128]. B: Blasenähler zur Abgaskontrolle, BF: Befeuchter, HS: Heizschlauch, MF: Massenflussregler, Q: Quickconnect zum Anschließen der Gase, V: Ventil. V1 und V2 sind Dreiwegehähne. Durch Wahl der Ventilstellung und Umstecken der Quickconnects kann zwischen feuchtem und trockenem Gas gewechselt werden. Insbesondere beim CO/N₂ ist eine Trennung der Leitungen zu beachten, um überschüssiges CO vollständig entfernen zu können.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die während der Doktorarbeit gewonnenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Zuerst wird die erfolgreiche Entwicklung einer neuen in-situ XAS-DRIFTS-Zelle und deren Charakterisierung gezeigt (Kapitel 4.1). Anschließend werden die mit dieser und der in-situ DRIFTS-Zelle gewonnenen Ergebnisse zur Adsorption von kleinen Molekülen (Kapitel 4.2) dargestellt. Hier wird explizit auf die Pt-CO-Bindung an NP sowie auf die adsorbat-induzierte Strukturänderung eingegangen. Abschließend werden in Kapitel 4.3 die oxidgeträgerten Pt-NP mit spektroskopischen und elektrochemischen Methoden auf den Einfluss von Temperatur, Gasatmosphäre und der Metall-Träger-Wechselwirkung untersucht.

Teile von Kapitel 4.1 und 4.2 wurden bereits in den Referenzen [73-75] veröffentlicht. Folgende Beiträge wurden geleistet:

[73] C.B. hat die Messzelle entwickelt, die FEFF-Rechnungen sowie die Datenanalyse durchgeführt. Alle Autoren waren an den Experimenten im Rahmen einer Messzeit beteiligt. C.B., J.M., A.S. und C.R. haben das Manuskript erstellt.

[74] C.B. hat die DRIFTS-Experimente und P.K. die DFT-Rechnungen durchgeführt. Alle Autoren waren an der Erstellung des Manuskripts beteiligt.

[75] C.B. hat die DRIFTS-Experimente und die DRIFTS-Datenanalyse durchgeführt. S.P.J. und P.K. haben die DFT-Rechnungen ausgeführt. C.B. war für die Modellentwicklung und die Auswertung und Interpretation der erhaltenen DFT- und DRIFTS-Daten verantwortlich. Alle Autoren waren an der Erstellung des Manuskripts beteiligt.

Einige der in Kapitel 4.3 vorgestellten Experimente wurden im Rahmen von Qualifizierungsarbeiten durchgeführt. Die XRD-Daten und deren Rietveldverfeinerung wurden von Nils van der Bosch im Rahmen einer Bachelorarbeit erstellt [113]. Jakob Schweer hat in seiner Bachelorarbeit die CO-Stripping-Experimente an den mit 20 Gew.% Pt beladenen Oxidträgern gemessen [129]. Tim Tichter hat während eines Forschungspraktikums an diesen Proben die CO-Adsorption mittels in-situ DRIFTS untersucht [119].

4.1 Entwicklung einer in-situ XAS-DRIFTS-Zelle

In diesem Kapitel werden zuerst vorhandene DRIFTS- und XAS-DRIFTS-Zellgeometrien verglichen und die Anforderungen an das neu zu entwickelnde in-situ XAS-DRIFTS-Zelldesign sowie die damit verbundene Materialauswahl herausgearbeitet. Anschließend wird die Implementation des gesamten in-situ XAS-DRIFTS-Aufbaus an der *BAMline* (BESSY-II) vorgestellt. Die detaillierten Ergebnisse der Messzeit werden in Kapitel 4.2.2 gezeigt.

Für in-situ DRIFTS-Messungen wurden bereits verschiedene Zellgeometrien entwickelt und zum Teil mit XAS gekoppelt. Grundsätzlich sind zwei Zelltypen zu unterscheiden (Abb. 4-1): a) mit einem flachen Fenster über der Probe und b) mit einem kuppelförmigen Fenster. Die flache Zellgeometrie, wie sie von der Gruppe von McDougall entwickelt wurde [130], verwendet ein IR-Fenster welches parallel zur Probe liegt und nur ein sehr geringes Gasvolumen bzw. Totvolumen in der Zelle zulässt (Abb. 4-1 a)). Dadurch lassen sich kinetische Experimente, die einen schnellen Gaswechsel erfordern, mit diesem Zelltyp gut untersuchen. Nachteilig ist jedoch, dass ein hoher Anteil der IR-Strahlung direkt am Fenster reflektiert und gestreut wird. Dem entgegengesetzt steht die kuppelförmige DRIFTS-Zelle. Bei dieser stehen die IR-Fenster senkrecht zum IR-Strahl sowie im 45° Winkel zur Probe und sind so angebracht sind, dass die direkte Fresnelreflexion durch die Zelle geblockt wird (Abb. 4-1 b)) [131]. Auf der einen Seite ist dieser Zelltyp deutlich sensitiver für den diffusen Anteil der Strahlung, auf der anderen Seite hat er ein größeres Totvolumen und benötigt eine spezielle Optikeinheit.

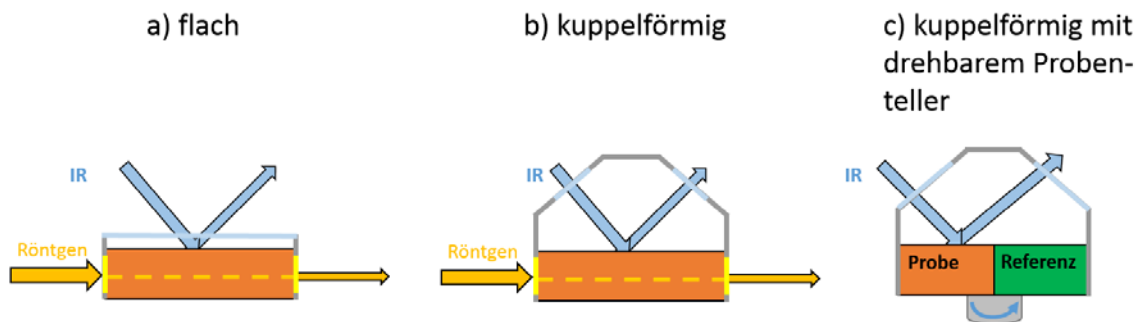


Abb. 4-1 Schematische Darstellung unterschiedlicher (XAS)-DRIFTS-Zellgeometrien. a) Bei der flachen Geometrie liegt das IR-Fenster parallel zur Probenoberfläche, in der kuppelförmigen Zelle b) stehen die Fenster im 45° Winkel zur Probe. Bei der kuppelförmigen Zelle mit drehbarem Proben-teller c) kann entweder die Probe oder die Referenz in den IR-Strahl gedreht werden. Für die ersten beiden Zelltypen wurden bereits XAS-DRIFTS-Zellen entwickelt.

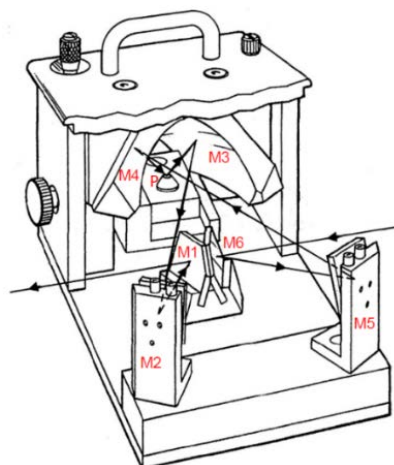


Abb. 4-2 Verlauf des IR-Strahls in der DRIFTS-Reflexionseinheit. Der Strahl verläuft dreidimensional von M1 bis M6. M1-2 und M5-M6 sind Planspiegel. M3 und M4 sind Ellipsoidspiegel, die den IR-Strahl auf die Probe (P) fokussieren bzw. das diffus reflektierte Licht sammeln. Adaptiert nach Referenz [132], mit freundlicher Genehmigung der Fa. Harrick Scientific Corporation.

Eine kommerzielle kuppelförmige DRIFTS-Zelle und die dazugehörige DRIFTS-Reflexionseinheit werden von der Fa. Harrick Scientific Corporation angeboten [132]. Der dreidimensionale Verlauf des IR-Strahls in dieser Optikeinheit ist in Abb. 4-2 illustriert. Charakteristisch sind die großen Ellipsoidspiegel, die an die Arme einer Gottesanbeterin erinnern und deswegen „Praying Mantis“ genannt werden.

Eine für diese Praying Mantis-Einheit optimierte Weiterentwicklung der kuppelförmigen Zelle wurde in der Gruppe von Herbert Vogel und Alfons Drochner an der Technischen Universität Darmstadt (TUD) entwickelt und patentiert [95, 116-118]. Sie enthält einen drehbaren Probenhalter mit zwei Vertiefungen für Probe und Referenz, der mittels eines Schrittmotors um 180° gedreht werden kann (Abb. 4-1 c)). Somit können Probe und Referenz (Untergrund), die von der Spektrometersoftware automatisch miteinander verrechnet werden, zeitlich direkt hintereinander und unter identischen Bedingungen gemessen werden. Dies bietet insbesondere bei in-situ Messungen mit wechselnder Gasphasenzusammensetzung und veränderlichen Temperaturen eine hohe Datenqualität im Vergleich zu den flachen bzw. kuppelförmigen Zelltypen. Hingegen ist Zelldesign c) durch ein großes Totvolumen nicht geeignet für zeitaufgelöste kinetische Messungen, bei denen ein schneller Gaswechsel erforderlich ist. Details des Zellaufbaus sind in Abb. 4-3 gezeigt. Die IR-Fenster (1 bis 3) sind im 60° Winkel zueinander angebracht, wobei Fenster (3) als Sichtfenster bzw. zur Temperaturkalibrierung dient. Die Zelle hat einen Wasser durchflossenen doppelwandigen Mantel (4), der die Wärmestrahlung auf die Spiegel minimiert, jedoch die Temperatur innerhalb der Probe nicht beeinflusst. Ein Schrittmotor dreht über eine Welle mit Zahnrad (5) den Probenhalter (6), sodass jeweils die Probe oder die Referenz in den IR-Strahl gedreht werden können.

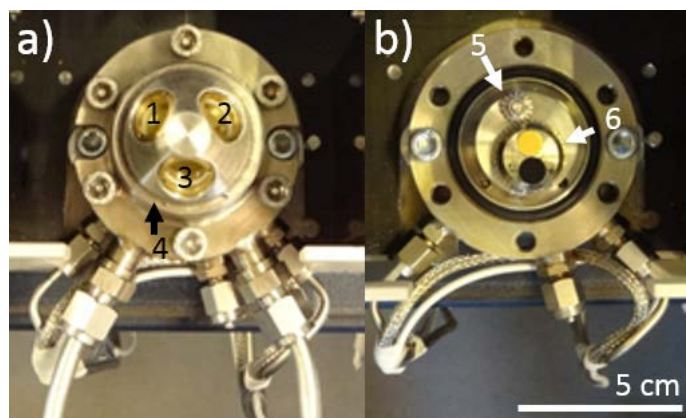


Abb. 4-3 Verwendete in-situ DRIFTS-Zelle (TUD). a) Oberteil mit IR-Fenstern (1, 2 und 3), die im 60° Winkel zueinander angeordnet sind und (4) wassergekühlter Mantel. Fenster (3) ist ein Sichtfenster, das auch durch ein Fenster mit Temperaturfühler zur Temperaturkalibrierung ausgetauscht werden kann. b) Unterteil mit Probenhalter: durch ein Zahnrad (5) wird der drehbare Probenhalter (6) über eine Welle mit einem Schrittmotor verbunden und kann um 180° gedreht werden.

Für die flache und die kuppelförmige Zellgeometrie wurden bereits von Newton et al. in-situ XAS-DRIFTS-Zellen entwickelt [133, 134], deren Eigenschaften in Tab. 4-1 zusam-

mengestellt sind. Hervorzuheben sind die unterschiedlichen Möglichkeiten des Gasflusses durch bzw. über das Katalysatorbett. Bei beiden Zelltypen ist jedoch nur ein Halter für eine Probe vorhanden. Folglich müssen Probe und Referenz getrennt voneinander gemessen werden. Zudem ist für beide Zellen ein Halter mit einem festen Durchmesser von 5 mm vorhanden. Dieser ist insbesondere für Proben, die den Röntgenstrahl stark abschwächen, nicht geeignet. Für die kuppelförmige Zelle mit drehbarem Probenteller ist noch keine Kombination mit XAS bekannt.

Tab. 4-1 Vergleich der Eigenschaften verschiedener Zelldesigns.

Zelltyp	in-situ XAS-DRIFTS, (flach) [133]	in-situ XAS-DRIFTS, (kuppelförmig) [134]	in-situ DRIFTS, (kuppelförmig, drehbarer Probenteller) [116]
T_{max}	400 °C	800 °C	400 °C
Winkel IR-Fenster zur Probe	0°	45°	45°
Röntgenfenster	BN	GC	--
Halter	BN Ø = 5 mm 1er	BN Ø = 5 mm 1er	Edelstahl Ø = 7,5 mm, 2er
möglicher Gasfluss innerhalb der Zelle	über Katalysatorbett; geringes Totvolumen	durch Katalysatorbett; großes Totvolumen	über/durch Katalysatorbett; großes Totvolumen

Für die Weiterentwicklung der in-situ DRIFTS-Zelle zur Kombination mit Röntgenstrahlung (im Folgenden in-situ XAS-DRIFTS-Zelle genannt) wurde die an der TUD entwickelte Zelle aufgrund ihrer hohen Datenqualität ausgewählt. Grundsätzlich ergeben sich zwei Einkopplungsmöglichkeiten des Röntgenstrahls zur Messung von XAS-Spektren in Transmission oder in Fluoreszenz (Abb. 4-4). Um eine möglichst hohe Fluoreszenzausbeute zu erhalten, wäre ein für IR- und Röntgenstrahlung durchlässiges Fenster nötig, das idealerweise kuppelförmig ist, damit möglichst viel Licht auf den Fluoreszenzdetektor gelangt. Ein geeignetes Fenstermaterial mit entsprechender Geometrie konnte jedoch nicht gefunden werden. Zudem wäre die Position des Fluoreszenzdetektors, der schräg zur Zelle stehen muss (siehe Abb. 2-13), durch die Ellipsoidspiegel der Harrick-Einheit stark eingeschränkt. Daher wurde hier auf Basis der TUD-Zelle eine in-situ XAS-DRIFTS-Zelle in Transmissionsgeometrie entwickelt.

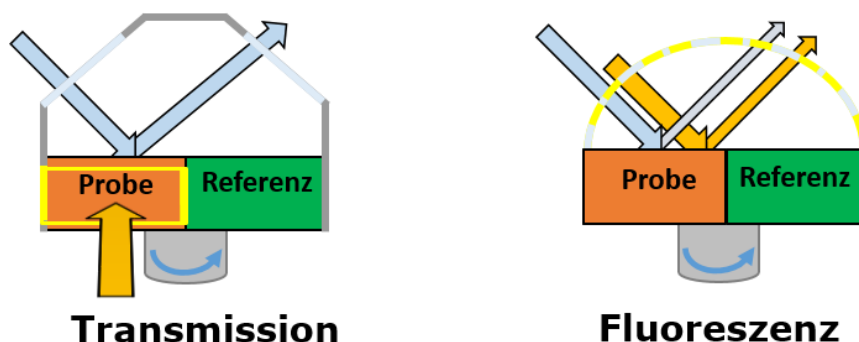


Abb. 4-4 Mögliche XAS-DRIFTS-Zellgeometrien auf Basis der TUD-Zelle.

Hierfür müssen folgende Modifikationen an der DRIFTS-Zelle vorgenommen werden, um den Röntgenstrahl senkrecht zur IR-Strahlung auf den Probenhalter treffen zu lassen:

- (1) Einbau röntgentransparenter Fenster in die Zelle und Bohrungen an der XSA und der Harrick-Einheit, um den Röntgenstrahl durch die Gesamtapparatur zu leiten und diese am Röntgenstrahl ausrichten zu können,
- (2) Veränderung des Probenhalters, sodass dieser für beide Strahlungsarten geeignet ist,
- (3) Anbringung einer zusätzlichen Kühlung, um die Übertragung von Wärmestrahlung der Zelle auf die Optikeinheit zu minimieren,
- (4) und Konstruktion eines geeigneten Unterbaus, um die gesamte Apparatur an der Beamline aufzubauen und am Röntgenstrahl ausrichten zu können.

Für die Auswahl des Materials für Röntgenfenster und Probenhalter sind folgende Kriterien zu Grunde gelegt worden:

- keine störenden IR-Banden im MIR-Spektralbereich und Röntgentransparenz des Halters und der Fenster,
- chemisch inertes und temperaturstabiles Material für $T \leq 400\text{ °C}$,
- mechanische Bearbeitbarkeit durch die Werkstatt bzw. Verfügbarkeit in den benötigten Geometrien,
- Toxizität des Materials bzw. sicherere Umgangsmöglichkeiten
- sowie Preis und Lieferzeit.

Eine Übersicht möglicher Materialien und deren Eignung als Fenster- bzw. Probenhaltermaterial ist in Tab. 4-2 zusammengestellt. Sämtliche technische Zeichnungen wurden mit Autodesk Inventor Professional (Version 2013) erstellt. Mit Verweis auf das patentierte Design der ursprünglichen DRIFTS-Zelle [118] werden keine Details bzgl. der Abmaße genannt. Die Zeichnungen sind in der Institutswerkstatt der Chemie der FU Berlin hinterlegt, die die in-situ XAS-DRIFTS-Zelle sowie den Unterbau gefertigt hat. Als Maß für die Röntgentransparenz bzw. zur Abschätzung der Dicke der Materialien wurde die material- und energieabhängige Absorptionslänge verwendet. Diese ist definiert als die Materialdicke, nach der die einfallende Strahlung bis auf $1/e$ (37%) absorbiert wurde. Für eine hohe Transmission muss die Absorptionslänge möglichst groß sein.

Tab. 4-2 Materialeigenschaften für Fenster und Probenhalter der in-situ XAS-DRIFTS-Zelle. Die Daten sind der Datenbank Haephestus entnommen und für die Pt-L₃ Kante mit E = 11564 eV berechnet [123].

Material	Dichte [g/cm ³]	Absorptions- länge [μm]	Eignung des Materials, Hersteller
Aluminium	2,72	215	nicht röntgentransparent
Edelstahl	7,86	11	nicht röntgentransparent
Kapton (C ₂₂ H ₁₀ N ₂ O ₄)	1,42 [135]	3490	Polyimid Folie, Kapton HN, DuPont, temperaturbeständig bis 400 °C, IR-aktiv
Polyimid (C ₂₂ H ₁₀ N ₂ O ₅)	1,46 [136]	3270	Tecasint 4111, Ensinger, formbeständig bis 470 °C, IR-aktiv
Bornitrid (hexagonales BN)	2,29	2410	Henze Bornitrid, schlechte mechanische Stabilität bei geringem Durchmesser, schlecht mechanisch zu bearbeiten, d ≥ 0,5 mm möglich
Glaskohlenstoff, (C)	1,42 [137]	4470	Sigradur G, HTW, schlecht mechanisch zu bearbeiten, d ≥ 0,3 mm möglich
Beryllium	1,85	1141	sehr giftig, benötigt Sonderzulassung am Synchrotron
Zinkselenid	5,42	21	giftig, nur in vorgefertigten Geometrien erhältlich

Auf dieser Grundlage wurde folgendes Design für die in-situ XAS-DRIFTS-Zelle entwickelt:

(1) Das Material für die Röntgenfenster muss eine möglichst hohe Absorptionslänge besitzen, um die Strahlung so wenig wie möglich abzuschwächen. Beryllium scheidet aufgrund der Giftigkeit aus. Somit ist Glaskohlenstoff (GC) (Sigradur G, HTW) ein geeignetes Material, solange es nicht mit reinem Sauerstoff oder sehr hoher Luftfeuchtigkeit in Kontakt kommt. Bei einem Durchmesser von $\varnothing = 8$ mm bietet eine Dicke von 0,3 mm eine ausreichende mechanische Stabilität für die gewählte Ringverschraubung. Mit dieser wird das Fenster zwischen zwei Teflon- bzw. Viton-Dichtungen gasdicht mit der Zelle verschraubt (Abb. 4-5 a)). Hierfür wurde im Vergleich zur ursprünglichen DRIFTS-Zelle das IR-Sichtfenster (Abb. 4-3, (3)) weggelassen. Auf Höhe der Röntgenfenster wurden Bohrungen von ca. 3 cm Durchmesser in die XSA- und Harrick-Einheit eingefügt, um den Röntgenstrahl an der Beamline durch die gesamte Apparatur justieren zu können.

(2) Für DRIFTS-Experimente muss die Probe eine große Oberfläche ($\varnothing \sim 3 - 8$ mm) mit einer Schichtdicke $> 0,5$ mm aufweisen, welche der mittleren Eindringtiefe des IR-Strahls

ins Probenvolumen entspricht [133]. Wie in Abb. 4-4 gezeigt, soll der Röntgenstrahl senkrecht zu dieser Oberfläche auftreffen. Für XAS-Spektren an der Pt-L₃ Kante muss die Schichtdicke an die zu untersuchende Probe angepasst werden. Für die oxidgeträgerten Pt-NP ist in Vorversuchen eine Probendicke von ≤ 2 mm in Abhängigkeit der Eigenabsorption des Trägers ermittelt worden. Die einfachste Probenhaltergeometrie, bei der eine zylinderförmige Vertiefung mit $\varnothing \sim 3 - 8$ mm gebildet wird, scheidet aus, da hier die Röntgenstrahlung komplett absorbiert werden würde. Stattdessen wurde ein Design gewählt, das aus zwei verschiedenen Bereichen besteht, die für die jeweilige Strahlungsart optimiert wurde (Abb. 4-5 c), d)). Grundsätzlich muss bei einem Design, bei dem die Probe an zwei unterschiedlichen Stellen gemessen wird, auf einen möglichen Temperaturgradienten und auf Strahlenschäden, z. B. durch die hochenergetische Röntgenstrahlung, geachtet werden. Bei dem hier gewählten Design und den Messbedingungen können diese Effekte jedoch vernachlässigt werden.

Der obere Teil des Probenhalters ist für die IR-Strahlung ausgelegt und hat einen Durchmesser von $\varnothing = 7,5$ mm und eine Tiefe von 1,5 mm. Der untere Teil ist schlitzförmig und für die Röntgenstrahlung optimiert. Die maximale Größe des Röntgenstrahles beträgt 4 mm x 7 mm. Es wurden mehrere Probenhalter mit Schlitzbreiten von 0,5 - 2,0 mm gefertigt, damit Pulverproben mit unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten gemessen werden können. Der Probenhalter wurde aus Polyimid (Tecasint 4111, Ensinger) gefertigt, das bis 470 °C formstabil ist und eine gute mechanische Bearbeitbarkeit aufweist. Durch die gewählte Probenhaltergeometrie können störende IR-Banden des Polyimids, welches prinzipiell MIR-aktiv ist, ausgeschlossen werden. Im Vergleich zur TUD-DRIFTS-Zelle wurden der drehbare Probenhalter und der Probenstempel an den XAS-DRIFTS-Halter angepasst (Abb. 4-5 e) & f) vs. Abb. 4-3, (6)). Das Totvolumen über der Probe beträgt 1,5 - 2 cm³ und ist somit vergleichbar mit der XAS-DRIFTS-Zelle aus Referenz [134]. Der Temperaturgradient im Probenhalter wurde mittels Kalibrierung auf 0,5 °C/mm bestimmt und ist bei einer Gesamtprobenhalterhöhe von 6,5 mm für den eingesetzten Temperaturbereich zu vernachlässigen. Die Temperatur ca. 5 mm über der Probe ist bei einem Gasfluss von 100 ml/min um ca. 10 °C geringer als die Probentemperatur.

(3) Ein Wasser durchflossener Kupferring wurde zusätzlich an der Unterseite der Zelle montiert, um die Wärmeübertragung der Zelle auf die Harrick-Einheit zu minimieren. Zudem wurden die Kanäle im Inneren des Wasser durchflossenen Doppelmantels optimiert, um einen höheren Wasserdurchfluss zu ermöglichen. Hiermit lässt sich insbesondere bei Temperaturen > 100 °C das IR-Signal über mehrere Stunden stabil halten. Diese Temperaturstabilität ist insbesondere bei den langen Messzeiten der kombinierten in-situ XAS-DRIFTS-Spektren von hoher Relevanz.

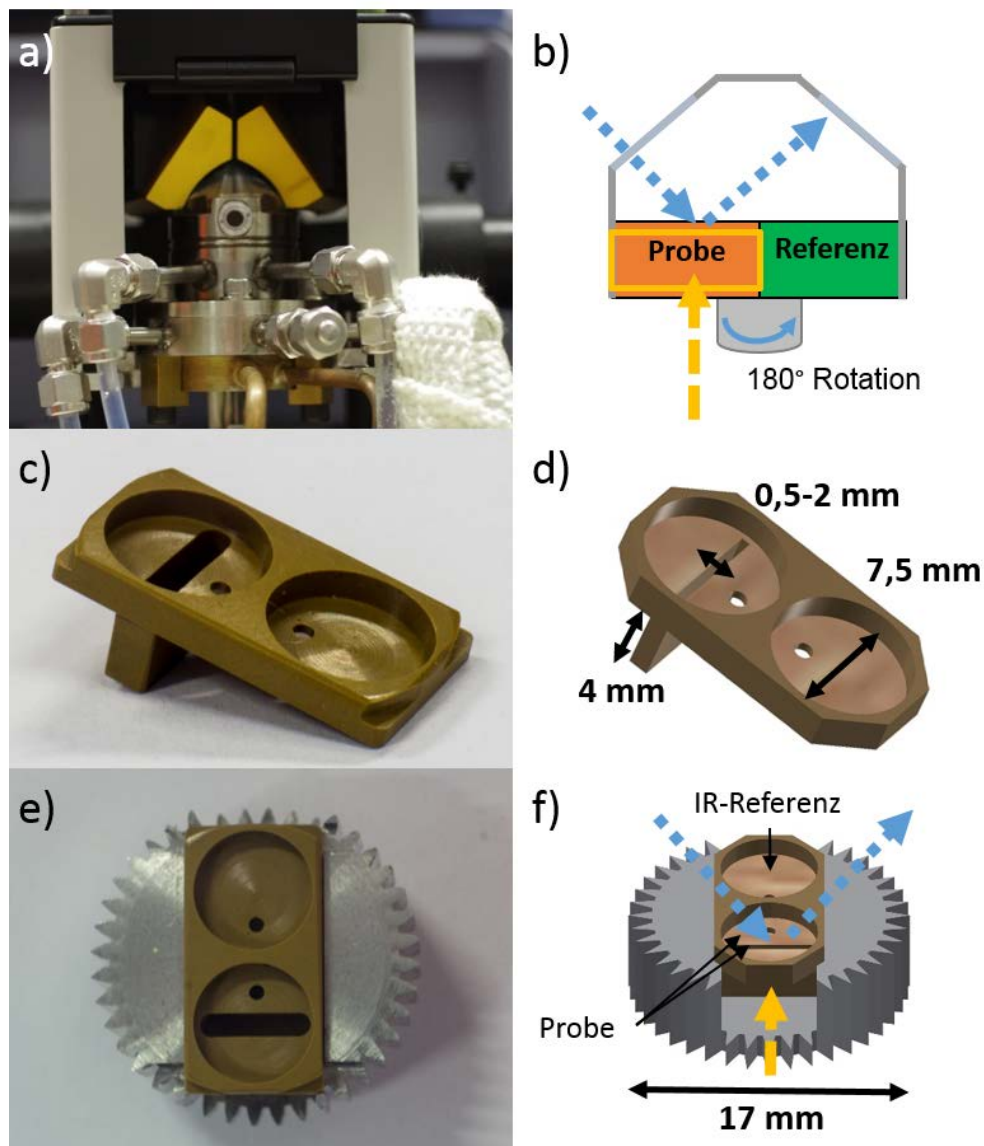


Abb. 4-5 Detailaufnahmen und Schemata der neu entwickelten in-situ XAS-DRIFTS-Zelle und des Probenhalters. a) in-situ XAS-DRIFTS-Zelle in der DRIFTS-Optikeinheit, b) schematischer Strahlenverlauf des IR- und Röntgenstrahls. c) und d) Probenhalter sowie e) und f) Probenhalter im Zahnrad. IR- und Röntgen-Strahlen sind als blaue bzw. orange Pfeile eingezeichnet. Adaptiert nach Referenz [73], Copyright © 2016 Elsevier.

(4) Für die Implementatierung des gesamten Aufbaus an der Beamline, wie in Abb. 4-6 a) gezeigt, wurde zunächst ein geeigneter Unterbau für die BAMline entwickelt, der ggf. an andere Beamlines angepasst werden muss. Der Beamlinetisch wurde mit Metallplatten verlängert und die gesamte Apparatur auf 40 cm hohe Zylinder gestellt (Abb. 4-6 b), c)). Somit kann das Gewicht (ca. 100 kg) gut verteilt und die Apparatur auf Höhe des Röntgenstrahls gebracht werden. Diese Lösung bietet vor allem genügend Platz für den Schrittmotor, der unterhalb der Zelle angebracht ist. Für die Ausrichtung der Apparatur müssen die Zelle und die XSA-Einheit zunächst manuell positioniert werden. Die Feinjustage in x-, y-, und z-Richtung erfolgt mittels des verfahrbaren Beamlinetisches.

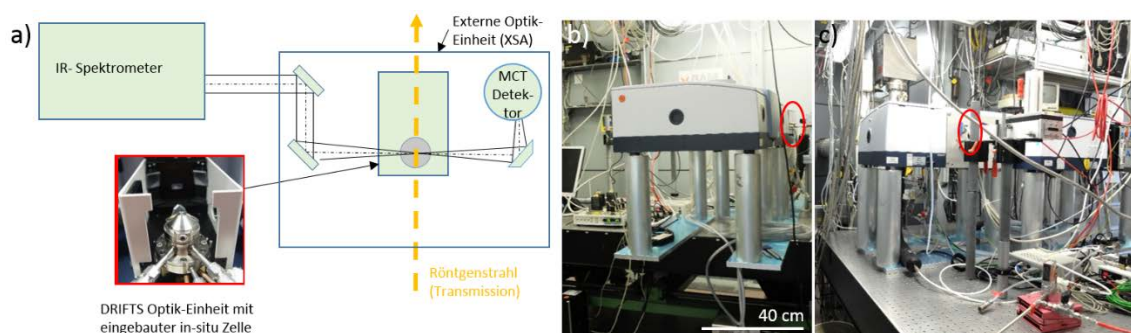


Abb. 4-6 Aufbau der in-situ XAS-DRIFTS-Apparatur. a) Schematische Darstellung des Aufbaus und des Strahlenverlaufs in der XSA-Einheit. b) und c) zeigen den kompletten Aufbau an der BAMline am BESSY-II von der Seite bzw. von der Rückseite. Die gesamte Apparatur musste auf 40 cm hohe Zylinder gestellt werden, um sie auf die Höhe des Röntgenstrahles zu bringen. Die Position der in-situ XAS-DRIFTS-Zelle ist rot umrandet.

Zur Charakterisierung der in-situ XAS-DRIFTS-Zelle (Abb. 4-7, rechts) wurden temperaturabhängige CO-Absorptionsspektren an EuroPt-1 mit denen der in-situ DRIFTS-Zelle (Abb. 4-7, links) verglichen. Die Übersichtspektren (Abb. 4-7 a)) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der Bandenlagen. Die Banden werden unterhalb von 2000 cm^{-1} Gerüstschwingungen des SiO_2 Trägers, bei 2070 cm^{-1} linear gebundenem CO und oberhalb von 2800 cm^{-1} Kristallwasser und Si-OH-Streckschwingung zugeordnet [30, 138]. Für eine detaillierte Zuordnung der Banden sei auf Abschnitt 4.2.1 verwiesen. Die absoluten Intensitäten sind in der DRIFTS-Zelle höher. Die relativen Intensitätsunterschiede zwischen den einzelnen Temperaturschritten unterscheiden sich jedoch nicht. Da absolute Intensitäten aufgrund der Pulverschüttung bei DRIFTS-Messung generell schwer zu vergleichen sind [94], werden im Folgenden nur die normierten Spektren betrachtet. Ein Vergleich der CO-Absorptionsbanden und deren Fit-Ergebnisse (Abb. 4-7 b) – d)) offenbart, dass die temperaturabhängigen Trends der Wellenzahlen sowie Integralfächen der Banden identisch sind. Lediglich das Integral von Bande 1 unterscheidet sich bei geringen Temperaturen. Diesbezüglich ist zu erwähnen, dass die in-situ XAS-DRIFTS-Messungen während der Messzeit am BESSY aufgenommen wurden. Während einer einzelnen XAS-Messung wurden drei DRIFTS-Spektren summiert wodurch ein besseres S/N-Verhältnis besteht. Aufgrund eines nicht ausreichenden Kühlwasserstroms an der Beamline konnten nur Temperaturen bis $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen werden.

Zusammenfassung Kapitel 4.1

Es konnte eine neue in-situ XAS-DRIFTS-Zelle entwickelt und der gesamte XAS-DRIFTS-Aufbau erfolgreich an der Beamline implementiert und getestet werden. Mit dem neuen Zelldesign kann durch die Verwendung eines Probenhalters mit zwei Vertiefungen eine sehr hohe DRIFTS-Datenqualität im Vergleich zu den vorherigen Zelldesigns erreicht werden. Zudem kann durch die variable Schlitzbreite des Halters ein sehr großes Feld an Katalysatoren mit unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten abgedeckt werden. Die DRIFTS-CO-Absorptionsspektren an EuroPt-1 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit denen der TUD-DRIFTS-Zelle. Die kombinierten in-situ XAS-DRIFTS-Daten werden in Abschnitt 4.2.2 gezeigt.

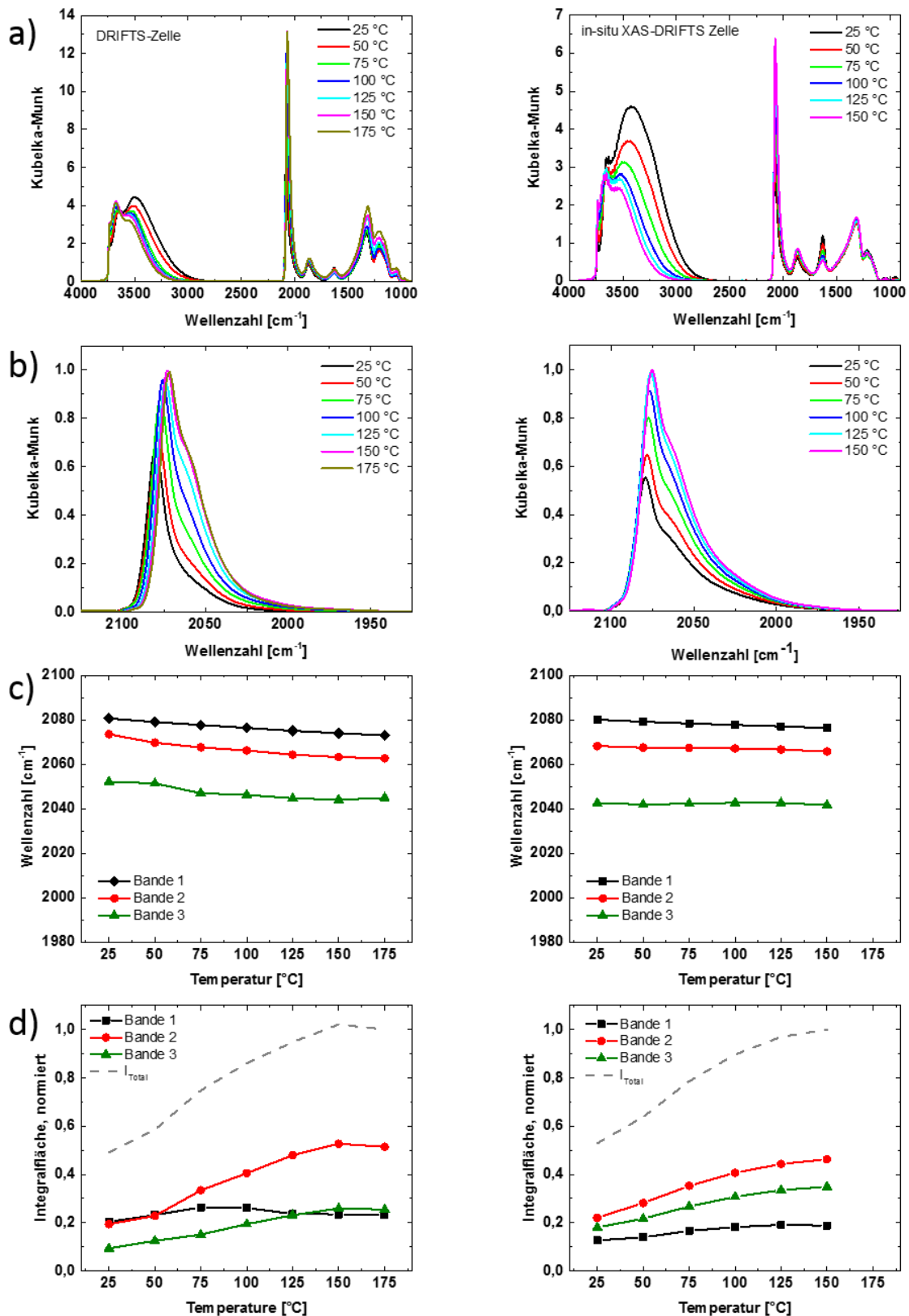


Abb. 4-7 Vergleich der DRIFTS-Spektren der beiden Zelltypen. Die Spektren wurden unter 2% CO kontinuierlichem Fluss an reduziertem EuroPt-1 aufgenommen. Links sind die Daten der in-situ DRIFTS-Zelle, rechts die der in-situ XAS-DRIFTS-Zelle gezeigt (hier wurden während der Messzeit jeweils drei Spektren aufaddiert). a) Übersichtsspektrum, b) linearer CO-Adsorptionsbereich, c) und d) zeigen die Wellenzahl bzw. die normierte Integralfäche nach der Datenanalyse.

4.2 Untersuchung der Adsorbate auf Pt/SiO₂

Die IR-Spektroskopie ist eine viel verwendete Technik zur Charakterisierung von Adsorbaten, die häufig zur Untersuchung der CO-Adsorption an Pt-NP eingesetzt wird. Meist muss die IR-Spektroskopie jedoch mit einer anderen Methode gekoppelt werden, um eindeutige Aussagen über die Adsorbat-Metall-Wechselwirkung zu erhalten.

In Kapitel 4.2.1 werden die Resultate der temperaturabhängigen Adsorption und Desorption von CO an EuroPt-1, die mit DRIFTS und theoretischen Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) erhalten wurden, diskutiert [74, 75]. Ziel dieser Studie ist es, den Einfluss der Vorbehandlung und der gewählten CO-Flussbedingungen auf die Absorptionsbande zu testen und daraus eine Zuordnung der Banden bzgl. der Größenverteilung der NP und der verschiedenen Bindungsplätze ((111)- und (100)-Facetten, Kanten und Ecken) an den Clustern abzuleiten. Durch DFT-Rechnungen können die experimentell gemessenen Spektren simuliert werden. Es kann gezeigt werden, dass die Form der Banden in den IR-Spektren und deren Änderung durch eine Überlagerung aus Größeneffekt und der Adsorption von CO an unterschiedlichen Bindungsplätzen verursacht wird.

Darauf aufbauend werden in Kapitel 4.2.2 die Ergebnisse, die mit der neu entwickelten in-situ XAS-DRIFTS-Zelle erzielt wurden, vorgestellt und diskutiert. Temperaturabhängige Messungen wurden unter ex-situ Bedingungen (unbehandelter Katalysator unter Stickstofffluss), Wasserstoff- und CO-Atmosphäre durchgeführt. Durch die Kombination von XAS mit in-situ DRIFTS, insbesondere der $\Delta\mu$ XANES- und der EXAFS-Analyse, wurde eine reversible adsorbat-induzierte Strukturänderung gefunden. Bei der Desorption von CO trat eine Reoxidation der Pt-NP auf, die durch Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI) hervorgerufen wird.

4.2.1 CO-Adsorption an EuroPt-1

CO ist ein weit verbreitetes Sondenmolekül zur Charakterisierung von Katalysatoren [139, 140]. Eischens et al. haben in den 1950er Jahren durch ihre Arbeiten zur CO-Adsorption an verschiedenen Metall-NP (Cu, Pd, Pt und Ni) [45] den Grundstein für die Etablierung der IR-Spektroskopie zur Untersuchung von CO-Schwingungen zur Strukturbestimmung von Katalysatoren gelegt. Die genaue Position der IR-Bande hängt dabei sehr empfindlich vom Einfluss des Bindungstyps, der Bedeckung und der CO-CO-Wechselwirkung ab. Dies wurde bereits detailliert in Abschnitt 2.2.1 erörtert. Weiterhin haben bei NP insbesondere die Größenverteilung und die Art des Bindungsplatzes ((111)- und (100)-Flächen, Ecken und Kanten), die mit der Koordinationszahl der Pt-Atome eng verknüpft ist, einen wichtigen Einfluss [28, 29, 31, 32, 74, 141, 142]. Die Anzahl der auftretenden Bindungsplätze ist wiederum mit der Größe der Partikel verknüpft. Daher haben Maillard et al. für Pt/C den Einfluss des Bindungsplatzes bei

einer bimodalen Größenverteilung von 0,5 bis 5 nm auf die Lage der CO-Absorptionsbande mittels FTIR und CO-Stripping bei unterschiedlichen Bedeckungsgraden untersucht [33]. Bei CO-Sättigung detektierten sie zwei Banden, eine Bande bei 2036 cm^{-1} wurde Partikeln mit 1,7 nm und die andere bei 2054 cm^{-1} 3,5 nm großen Partikeln zugeordnet. Die Autoren stellen in diesem Fall eine Dominanz des Größeneffekts fest.

Theoretische DFT-Studien zur CO-Adsorption an Platin, die allerdings häufig nur an flachen bzw. stufenförmigen Oberflächen und mit geringer Bedeckung durchgeführt wurden, werden häufig als Modellsysteme für CO-Adsorption an Pt verwendet [44, 46, 143-148]. Sie bestätigen die experimentell bestimmte Reihenfolge der Wellenzahlen in Abhängigkeit des Bindungstyps $\tilde{\nu}_{\text{linear}} > \tilde{\nu}_{\text{verbrückt}} > \tilde{\nu}_{3\text{-fach}}$. Zudem zeigen sie ebenfalls die Zunahme der Wellenzahl von linear gebundenem CO mit steigender Pt-Koordinationszahl [44].

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse einer kombinierten in-situ DRIFTS- und DFT-Studie vorgestellt. Hier wird die CO-Adsorption für verschiedene NP-Größen berechnet, um eine Größenverteilung des Katalysators realisieren zu können. Im Unterschied zu den Bedingungen, die für Oberflächenstudien herangezogen werden, erfolgt diese Studie unter Normaldruck und einer hohen CO-Bedeckung, um reale Betriebsbedingungen zu simulieren. Im ersten Teil werden die experimentellen Resultate gezeigt. Zuerst werden die für alle weiteren DRIFTS-Analysen benötigten Fitparameter abgeleitet. Mit Hilfe dieser werden anschließend die Einflüsse der Vorbehandlung und der CO-Flussbedingungen beschrieben, die bereits in Abschnitt 3.3 ausführlich behandelt wurden. Zur Interpretation dieser experimentellen Daten werden DFT-Rechnungen und die Strukturmodelle von NP benötigt, die in einem eigenen Abschnitt vorgestellt werden. Abschließend werden die Daten diskutiert und die Zuordnung der experimentell bestimmten Banden erörtert. Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass sich der Größeneffekt sowie der Einfluss der Bindungsplätze überlagern und somit beide Parameter die genaue Bandenform und -lage beeinflussen. Für vollständig bedeckte kleine NP sind alle Bindungsplätze beteiligt. Bei großen NP dominiert die (111)-Fläche, da diese den größten Anteil der Oberfläche stellt.

Resultate des experimentellen Teils

EuroPt-1 wurde als geeignetes Modellsystem zur Untersuchung der temperaturabhängigen CO-Adsorption und Desorption ausgewählt (vgl. Abschnitt 2.2.3). Dieser Katalysator hat eine Größenverteilung der Pt-NP zwischen 0,9-3,5 nm mit einer mittleren Größe von 1,8 nm. Dabei sind 75% der Partikel kleiner als 2,0 nm [62]. Als Strukturmodell wurde von Gnutzmann et al. mittels XRD und Debye-Funktionsanalyse ein größenselektierter Pt_{55} -Kuboktaeder postuliert [70]. Basierend auf diesem Modell wurde die CO-Adsorption an EuroPt- 1 verschiedenen Bindungsplätzen des Pt_{55} -Clusters

zugeordnet [30]. Die zuvor bekannte (und auch in beiden Publikationen zitierte) Größenverteilung des Katalysators wurde allerdings nicht berücksichtigt.

Die TEM-Aufnahme von unbehandeltem (ex-situ) EuroPt-1 zeigt, dass die Pt-NP sehr klein und gut dispergiert auf dem SiO₂-Träger verteilt vorliegen (Abb. 4-8). Eine Rietveldverfeinerung des XRD (nicht gezeigt) ergibt eine Pt-Kristallitgröße von ~ 1 nm bei einer Pt-Gitterkonstante von $a = 3,91$ Å. Es ist jedoch anzumerken, dass die Rietveldverfeinerung bei dieser geringen Partikelgröße mit einem hohen Fehler behaftet ist. Der erhaltene Gitterparameter ist geringer als der Literaturwert von Pt ($a = 3,923$ Å [42]), dies ist durch die geringe Größe und die damit verbundene Verzerrung der NP zu erklären. Die Partikel befinden sich also am unteren Rande der bekannten Größenverteilung. Allerdings kann ihr realer Durchmesser (insbesondere nach der Reduktion) größer sein, da die Partikel stark oxidiert sind und einen hohen Anteil von amorphem PtO_x enthalten [66-68]. Dies wird auch durch die EXAFS-Analyse (siehe Tab. 4-4 in Abschnitt 4.2.2) bestätigt.

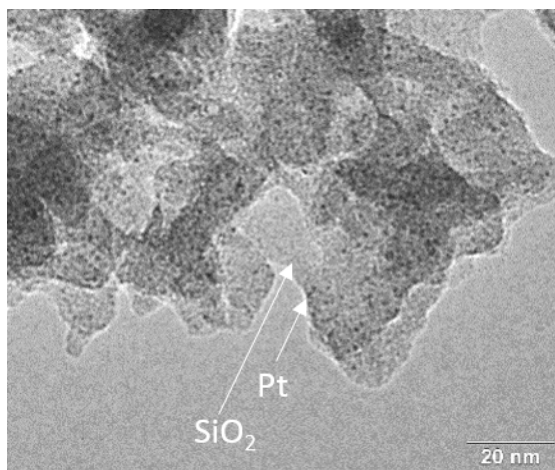


Abb. 4-8 TEM-Aufnahme von EuroPt-1. Pt-NP bzw. Trägerpartikel sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Datenanalyse und Bestimmung der Fit-Parameter

Um den Einfluss von Temperatur, CO-Flussbedingungen und Vorbehandlungen auf die Änderung der Form und Lage der Absorptionsbande nachvollziehen zu können, wurden die Daten analysiert und gefittet (vgl. Abschnitt 3.3). Die verwendete Prozedur und die angewendeten Fit-Parameter wurden anhand von CO-Absorptionsspektren an reduziertem EuroPt-1, gemessen unter 400 ppm CO in kontinuierlichem Fluss, abgeleitet. Dies soll im Folgenden kurz erläutert werden:

Mit der verwendeten in-situ DRIFTS-Zelle [116] können Absorptionsspektren mit einer hohen Datenqualität aufgenommen werden. Aufgrund des zweiteiligen Probenhalters wird ein KBr-Untergrundspektrum jeweils zeitlich direkt vor der Probe gemessen und automatisch abgezogen. Der Einfluss bezogen auf die Temperatur und die Gasatmosphäre in der Zelle wird so möglichst genau berücksichtigt. Dadurch sind insbesondere

auch bei Messungen unter kontinuierlichem CO-Fluss keine Banden von gasförmigem CO (P- und R-Zweig bei 2114 cm^{-1} und 2172 cm^{-1}) im resultierenden Differenzspektrum enthalten. In Abb. 4-9 sind ein Übersichtsspektrum sowie Detailspektren von EuroPt-1 mit und ohne CO sowie des SiO_2 -Trägers gezeigt. Alle Spektren zeigen Banden bei 1630 cm^{-1} , 1870 cm^{-1} und $\geq 2005\text{ cm}^{-1}$. Für die CO-Absorptionsspektren könnten diese Banden laut Literatur 3-fach gebundenem, verbrückt bzw. linear gebundenem CO zugeordnet werden [47]. Dem widerspricht jedoch eindeutig, dass dieselben Banden bei dem CO-freien Spektrum und sogar bei dem Spektrum des Trägers sowohl bei derselben Wellenzahl als auch mit einer vergleichbaren Intensität auftreten. Sie werden daher den Schwingungen des SiO_2 -Trägers zugeordnet [138]. Damit der Einfluss der CO-Adsorbate beurteilt werden kann, muss das CO-freie EuroPt-1-Spektrum (jeweils aufgenommen unter der gleichen Vorbehandlung) abgezogen werden, um insbesondere die Intensitäten richtig darstellen zu können. Man sieht, dass in dem Differenzspektrum (rotes Spektrum in Abb. 4-9 c), Δ) nur noch eine breite Absorptionsbande mit einem Doppelmaximum zwischen 1950 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} vorhanden ist. Diese Bande wird eindeutig linear gebundenem CO zugeordnet. Verbrücktes oder 3-fach gebundenes CO kann bei dieser und speziell auch bei höheren CO-Konzentrationen nicht nachgewiesen werden. Dies wird auch durch die DFT-Rechnungen verifiziert.

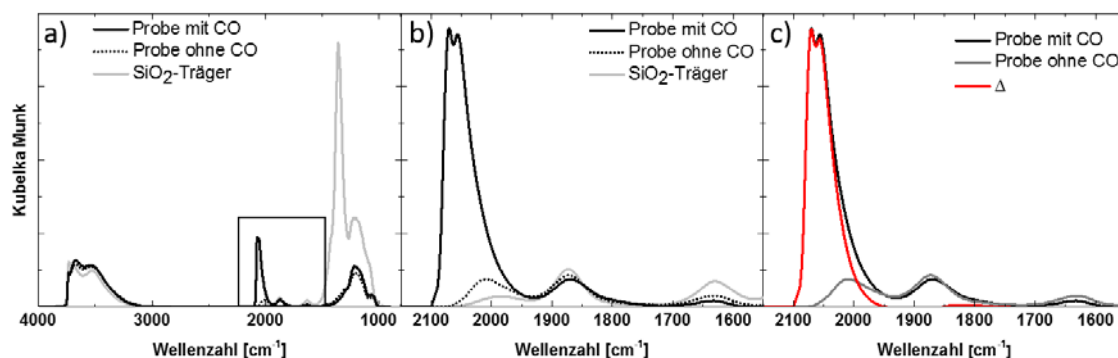


Abb. 4-9 Beispielhafte Datensubtraktion der DRIFTS-Spektren. a) Übersichtsspektrum und b) Detailspektrum im Bereich von linear adsorbiertem CO. c) Nach der Datensubtraktion ist nur noch linear gebundenes CO sichtbar. Adaptiert nach Referenz [73], Copyright © 2016 Elsevier.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden nur noch die Differenzspektren von linear gebundenem CO gezeigt. Diese werden entfaltet und mit drei Gauß-Funktionen (im Folgenden Bande 1 bis 3 genannt) gefittet. Banden 1 und 2 korrespondieren mit den beiden Maxima bei 2079 cm^{-1} und 2056 cm^{-1} für das in Abb. 4-10 bei 25°C gezeigte Spektrum. Bande 3 wird benötigt, um den auslaufenden Bereich bei kleinen Wellenzahlen fitten zu können. Bande 1 ist eine sehr intensive Bande mit einer FWHM von $10 - 15\text{ cm}^{-1}$ unter allen Bedingungen. Bande 2 ist etwas breiter (FWHM von $20\text{ bis }30\text{ cm}^{-1}$). Bande 3 hingegen ist eine sehr breite Bande mit FWHM von $40\text{ bis }60\text{ cm}^{-1}$. Diese Bande könnte, wie schon von Garnier et al. und Cheah et al. vorgeschlagen [30, 48], eine Überlagerung von mehreren nah beieinander liegenden Banden sein. Allerdings sind

solche Banden während der Fit-Prozedur und in Anbetracht der experimentellen Auflösung nicht zu trennen. Daher werden sie nur als eine Bande behandelt.

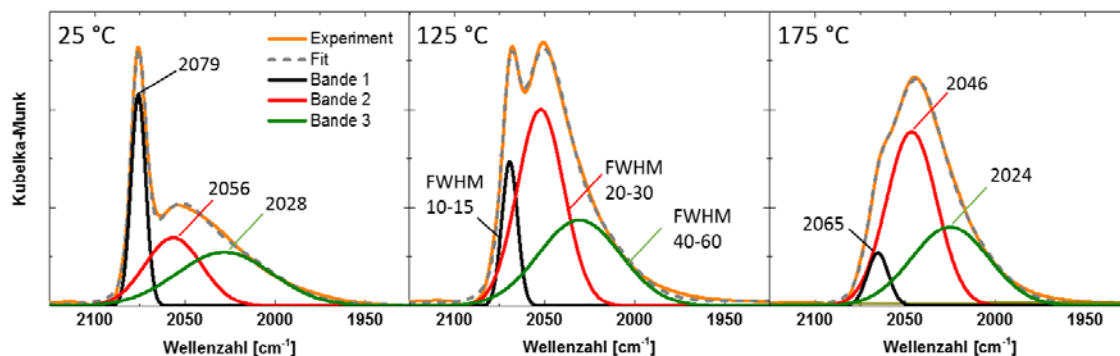


Abb. 4-10 Beispielhafte Fitprozedur der CO-Absorptionsspektren von EuroPt-1. Dargestellt sind CO-Absorptionsspektren bei 25 °C, 125 °C und 175 °C mit den Wellenzahlen der drei Bandenmaxima sowie den Halbwertsbreiten (FWHM). Adaptiert nach Referenz [75].

Für dieselbe Serie des unter 400 ppm CO reduzierten EuroPt-1 ist in Abb. 4-11 exemplarisch eine komplette Datenanalyse dargestellt. Abb. 4-11 a)) und b) zeigen das Übersichtsspektrum sowie das Differenzspektrum von linear gebundenem CO für Temperaturen von 25 °C bis 175 °C. Die Fit-Ergebnisse in Abb. 4-11 c) - f) werden jeweils in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Die Wellenzahlen der Banden sinken mit steigender Temperatur. Die FWHM ändert sich hingegen kaum. Dieses Verhalten wurde auch schon von anderen Gruppen beobachtet [30, 51, 52, 149]. Die Gesamtintensität bzw. Integralfläche steigt bis 100 °C an und fällt danach wieder ab. In diesem Fall ist also ein klarer Wechsel von der dominierenden Adsorption zur Desorption bei 100 °C zu erkennen. Generell ist dies jedoch abhängig von den gewählten Flussbedingungen und der Vorbehandlung, was im weiteren Verlauf dieses Kapitels diskutiert wird. Da die absoluten Intensitäten eines DRIFTS-Spektrums quantitativ nur innerhalb einer Messreihe, diese aber nicht direkt miteinander vergleichbar sind (siehe Abschnitt 2.5 und Referenzen [51, 94]), werden im Folgenden nur die normierten Integralflächen zum qualitativen Vergleich verschiedener Messparameter herangezogen.

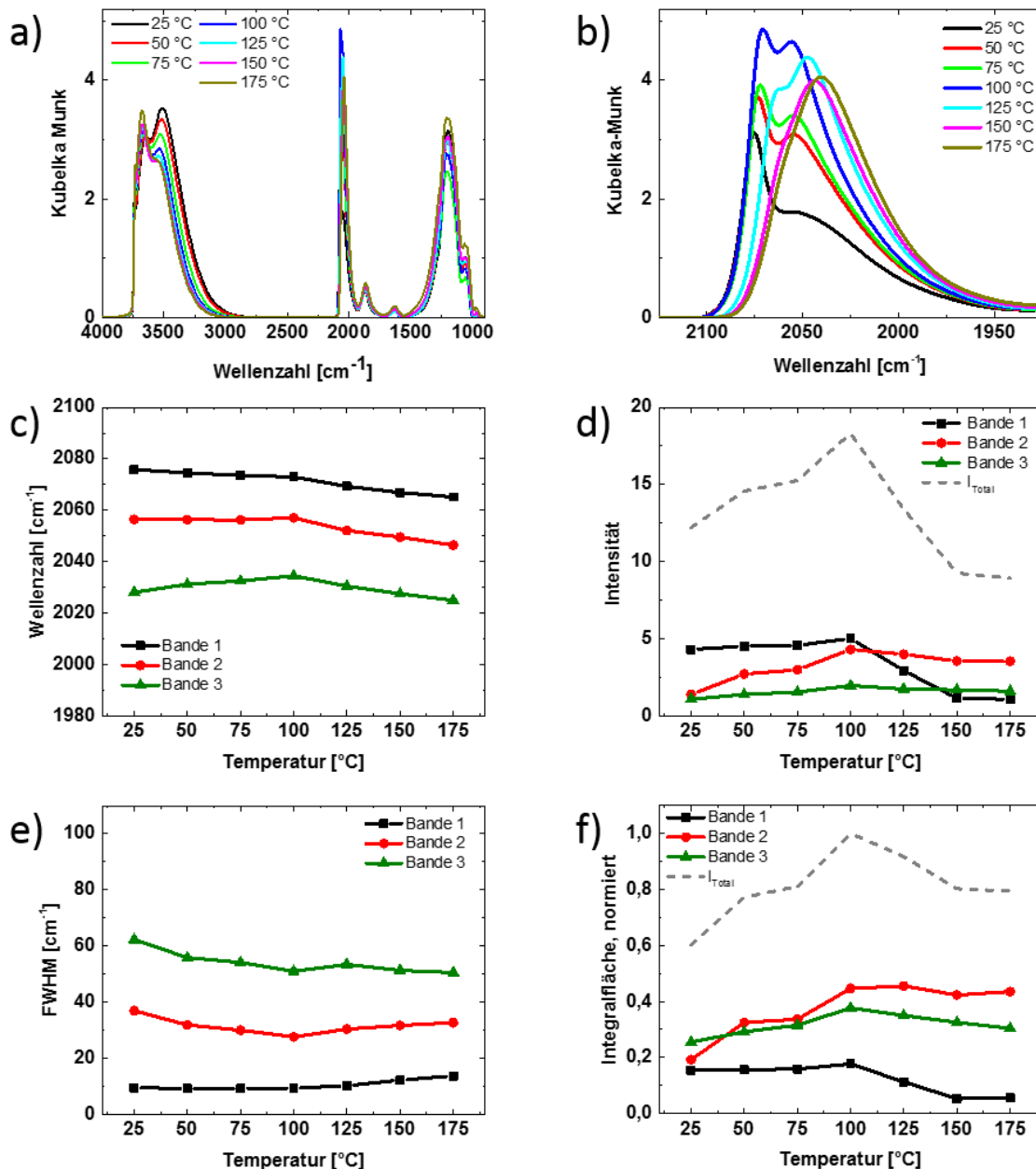


Abb. 4-11 Komplettedatenanalyse der CO-Adsorption an EuroPt-1. Die Spektren wurden unter 400 ppm kontinuierlichem CO-Fluss des reduzierten EuroPt-1 aufgenommen. a) Übersichtsspektrum, b) lineares CO-Absorptionsspektrum (Differenzspektrum), c) - f) temperaturabhängige Fitresultate der Wellenzahl, Bandenintensität, Halbwertsbreite und normierter Integralfäche.

Einfluss der CO-Flussbedingungen

Typische temperaturabhängige Serien jeweils unter kontinuierlichem CO-Fluss und statischem Bedingungen sind in Abb. 4-12 dargestellt. Unter kontinuierlichem Fluss (Abb. 4-12 a) und c)) ist bei 25 °C eine dominante Absorptionsbande bei 2085 cm^{-1} zu erkennen (Bande 1). Die Bandenlage verschiebt sich bei 175 °C zu 2075 cm^{-1} . Ab 100 °C ist eine Schulter bei 2065 cm^{-1} zu erkennen. Diese entwickelt sich bei 175 °C zu einem zweiten Maximum (Bande 2) mit einer Bandenlage von 2062 cm^{-1} . Bande 3 liegt bei 25 °C bei 2047 cm^{-1} und verschiebt sich bei 175 °C zu 2038 cm^{-1} . Bande 1 nimmt bis 100 °C an

Intensität zu, bei höheren Temperaturen fällt sie dagegen wieder leicht ab. Bande 2 hat eine höhere Intensität als Bande 3. Beide zeigen eine wachsende Intensität mit steigender Temperatur bei einem ähnlichen Kurvenverlauf. Die Gesamtintensität I_{Total} nimmt über den gesamten Temperaturbereich zu. Dies zeigt eine kontinuierlich steigende Adsorption von CO-Molekülen. Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon für Pt/SiO₂ bis 400 °C beobachtet [149].

Es ist dabei anzumerken, dass eine längere Expositionszeit zu keiner Veränderung der Spektren unter kontinuierlichem CO-Fluss führt. Die beschriebenen Veränderungen sind demnach eindeutig auf einen Temperatureffekt zurückzuführen. Dabei wird jedoch eine mögliche Rekonstruktion der Partikeloberfläche von EuroPt-1 durch SMSI vernachlässigt. Auf diesen Effekt wird in Kapitel 4.2.2 ausführlich eingegangen. Die Leitfähigkeit von $1,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ von SiO₂ sowie der Vergleich mit anderen Oxidträgern und Kohlenstoff (Kapitel 4.3 und Tab. 4-15) zeigt, dass der zu erwartende Einfluss des Trägers auf die elektronische Struktur des Systems gering sein wird.

Unter statischen Bedingungen (Abb. 4-12 b) und d)) ist dieses Doppelmaximum für 25 °C bei 2078 cm⁻¹ und 2067 cm⁻¹ zu finden. Bande 1 verschiebt sich bei 100 °C zu 2072 cm⁻¹, bei höheren Temperaturen ist sie nicht mehr als separate Bande zu detektieren. Bande 2 verschiebt sich bei 175 °C zu 2058 cm⁻¹. Die Wellenzahl von Bande 3 verringert sich mit steigender Temperatur von 2043 cm⁻¹ auf 2037 cm⁻¹. Das Spektrum wird deutlich flacher und breiter. Die Gesamtintensität zeigt, dass hier die Desorption von CO-Molekülen dominiert. Die CO-Desorption ist schnell und verläuft in Abhängigkeit der Temperatur. Durch eine konstante Expositions- und Messdauer wurde der systematische Fehler in der Intensität minimiert. Ein deutlicher Einbruch der Intensität ist ab 100 °C zu sehen, der hauptsächlich durch den Verlust von Bande 1 verursacht ist. Die Temperaturstabilität der Banden nimmt in der folgenden Reihenfolge ab: Bande 3 ≥ Bande 2 >> Bande 1. Desorption ab 100 °C wurde auch schon für Pt/Al₂O₃ berichtet [51].

Obwohl durch die Intensitätsabnahme eine Desorption von CO von der Oberfläche zu erkennen ist, kann mittels DRIFTS und speziell der KM-Transformation kein direkter Rückschluss auf die absolute Bedeckung, sondern nur deren relativer Änderung gemacht werden. Daher ist anhand der erhaltenen Wellenzahlen der Absorptionsbande immer noch von einer relativ hohen Bedeckung auszugehen.

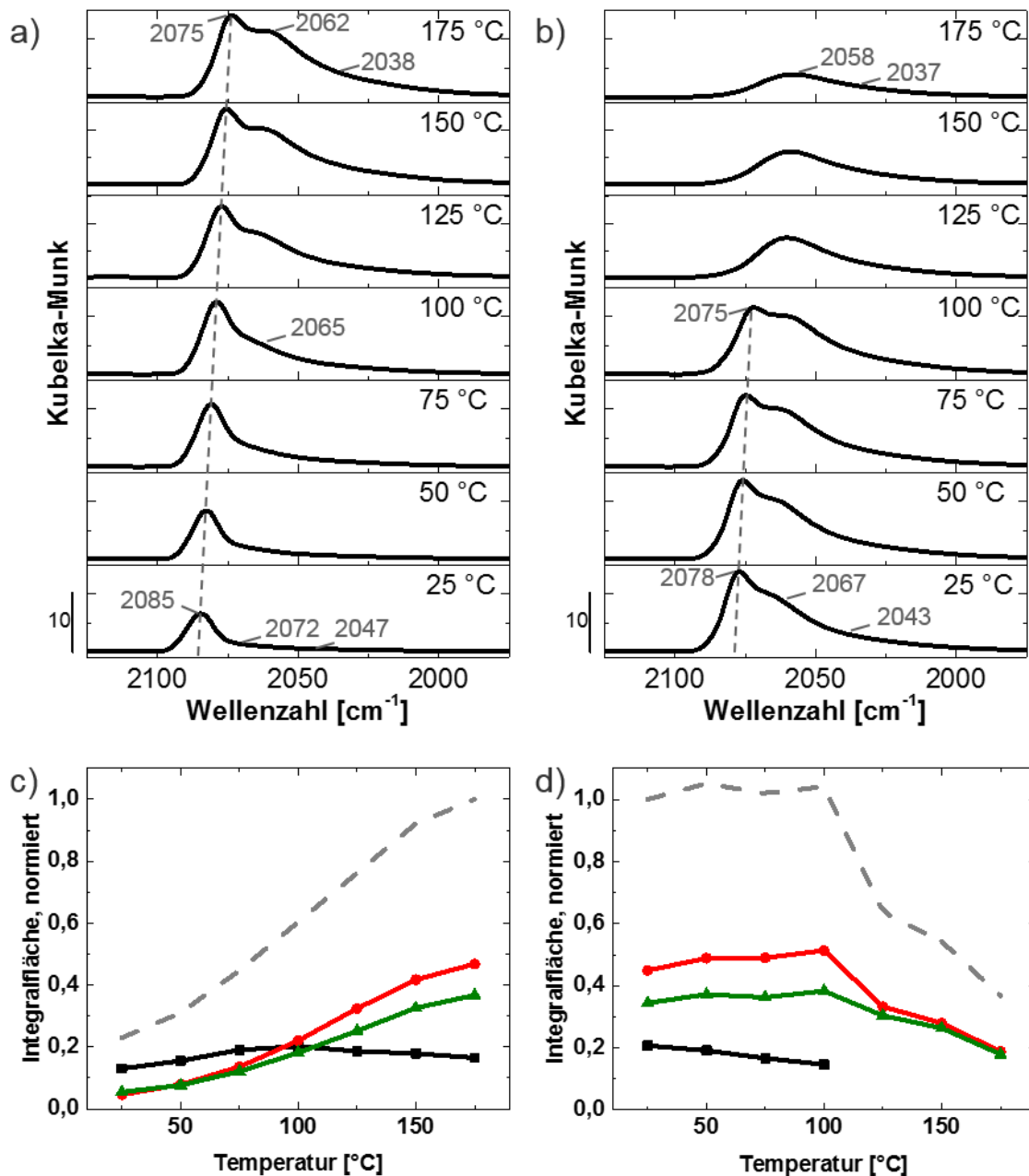


Abb. 4-12 Vergleich der CO-Flussbedingungen. a) kontinuierlicher CO-Fluss und b) statische Bedingungen sowie die dazugehörigen Integralfächen c) und d). (■) Bande 1, (●) Bande 2, (▲) Bande 3, und (---) I_{Total} . Adaptiert nach Referenz [75].

Einfluss der Vorbehandlung

Pt-NP unterliegen durch die in der Brennstoffzelle verwendeten Gase Sauerstoff und Wasserstoff oxidativen bzw. reduzierenden Bedingungen. Diese werden auch zur Aufreinigung der Pt-NP nach der Synthese oder zur Vorbehandlung vor spektroskopischen Messungen eingesetzt. Je nach Behandlung ist eine unterschiedliche Adsorbatbelegung an der Oberfläche vorhanden. Eine Reduktion mit Wasserstoff verläuft schnell und führt zu metallischem Pt. Bis 400 °C wurde kein Sintern der Partikel beobachtet [63]. Die Oberfläche des reduzierten EuroPt-1 ist mit schwach gebundenem Pt-H bedeckt. Kalzinieren der Proben, um kohlenstoffhaltige Synthesereste zu

entfernen, führt zur Oberflächenoxidation. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben sind unbehandelt und wurden an der Luft gelagert. Sie sind bereits hochoxidiert [62]. Eine weitere Kalzinierung bis 300 °C verändert das CO-Adsorptionsverhalten nicht. Bei der CO-Adsorption konkurrieren nun die CO-Moleküle mit diesen ursprünglichen Wasserstoff- oder Sauerstoffspezies um Adsorptionsplätze an der Platinoberfläche.

Die Fit-Ergebnisse für den unbehandelten und den reduzierten Katalysator unter verschiedenen CO-Konzentrationen sind in Abb. 4-13 gezeigt. Unter statischen Bedingungen wurden keine Unterschiede zwischen dem unbehandelten und dem reduzierten Katalysator festgestellt. Die Wellenzahlen für alle Banden des unbehandelten Katalysators unter kontinuierlichem Fluss liegen bei 25 °C ca. 3-5 cm^{-1} höher als die der reduzierten Probe. Sie sind jedoch bei 175 °C für beide Vorbehandlungen gleich. Grundsätzlich muss allerdings angemerkt werden, dass - bedingt durch die unterschiedliche Halbwertsbreite- eine kleine Verschiebung von Bande 1 signifikanter ist als bei Bande 3. Ein auffälliger Unterschied zwischen dem unbehandelten und dem reduzierten Katalysator unter kontinuierlichem CO-Fluss ist die relative Intensität der Banden. Für den unbehandelten Katalysator (Abb. 4-13 a)) ist Bande 1 bei niedrigen Temperaturen am stärksten besetzt (höchste relative Intensität). Die Banden 2 und 3 nehmen an Intensität mit steigender Temperatur zu, sie dominieren bei hohen Temperaturen. Die exakte Temperatur, ab der die Banden 2 und 3 die höchste relative Intensität zeigen, hängt von der CO-Konzentration ab (gekennzeichnet durch eine graue Linie in Abb. 4-13 a)). Eine höhere CO-Konzentration führt zu einer geringeren Temperatur, bei der dieser Wechsel auftritt: für 2% CO bei 100 °C, für 1% CO zwischen 125 - 150 °C und für < 1% CO zwischen 150 - 175 °C. Eine Reduktion der Probe ändert die Besetzung der Banden signifikant (Abb. 4-13 b)). Bande 2 zeigt nun die höchste relative Intensität unabhängig von der Temperatur und CO-Konzentration. Die Reduktion hat jedoch keinen Einfluss auf Bande 1. Bande 3 zeigt eine niedrigere relative Intensität bei hohen Temperaturen als für den unbehandelten Katalysator.

Zur Zuordnung der Banden und zum Verständnis des Mechanismus wann Adsorption von CO-Molekülen an bzw. Desorption von welchen Banden erfolgt, werden DFT-Rechnungen benötigt.

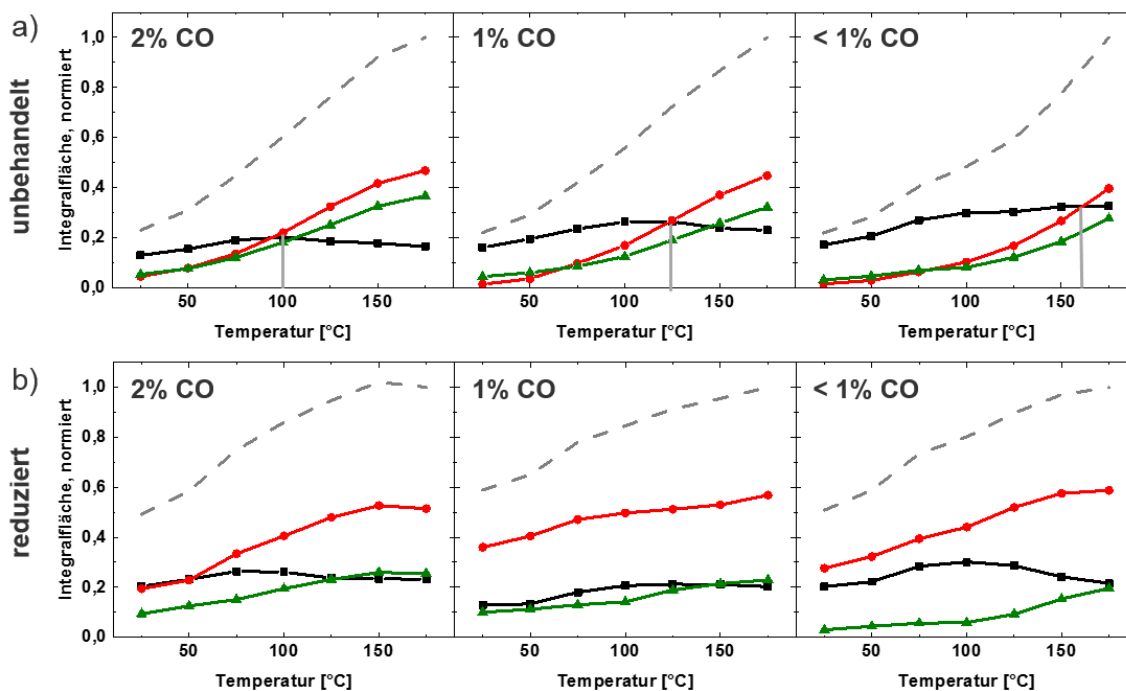


Abb. 4-13 Einfluss der Vorbehandlung und der CO-Konzentration unter kontinuierlichem CO-Fluss. a) unbehandeltes EuroPt-1, b) vor der CO-Adsorption reduziertes EuroPt-1. (■) Bande 1, (●) Bande 2, (▲) Bande 3, und (---) I_{Total} . Die graue Linie zeigt die Temperatur an, bei der die Hauptbesetzung der Banden wechselt. Adaptiert nach Referenz [75].

Resultate der theoretischen DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen für die CO-Adsorption an verschiedenen Clustergrößen wurden von Sara Panahian Jand und Payam Kaghazchi durchgeführt. Wie bereits erwähnt, wird der Einfluss des Trägers nicht in die Rechnungen mit einbezogen. Details zu den Rechnungen sind in Referenz [75] beschrieben. Nach DFT-Rechnungen an Pt-Clustern von Li et al. [147] wäre ab einer Partikelgröße von 1,6 nm kein Einfluss der Partikelgröße zu beobachten, die Struktur könnte allein durch eine (111)-Oberfläche beschrieben werden. Diese Beobachtung steht jedoch in starkem Widerspruch zu vielen experimentellen Studien, die auch bei Partikelgrößen bis zu 6 - 8 nm einen Größeneffekt feststellen [31, 32, 53, 54, 150]. Aufgrund der Abhängigkeit der Ergebnisse vom verwendeten Basissatz und Funktional [146-148] werden hier nur die Trends der Bindungsenergien und Wellenzahlen betrachtet.

Zur Berechnung der CO-Absorptionsspektren wurden kuboktaedrisches Pt_{55} ($d \sim 1,07$ nm) sowie mehrere Polyeder mit unterschiedlichen Größen betrachtet, um die experimentell bestimmte Partikelgrößenverteilung von 0,9 bis 3,5 nm zu simulieren [62]: Pt_{116} ($d \sim 1,28$ nm), Pt_{201} ($d \sim 1,73$ nm), Pt_{432} ($d \sim 2,48$ nm), Pt_{901} ($d \sim 3,16$ nm) und Pt_{1214} ($d \sim 3,51$ nm). Die verwendeten NP und die darin vorkommenden Bindungsplätze sind in Abb. 4-14 abgebildet. Die Auswahl der verwendeten Größen und Polyeder wurde anhand des Oberflächenverhältnisses der (111)- und (100)-Facetten, ($A_{(111)}/A_{(100)}$),

getroffen. Für Pt-NP wurde mittels Wulff-Konstruktion ein Verhältnis von 4,33 berechnet [151]. Für Pt-NP, die größer als 1,73 nm sind, kann $(A_{(111)}/A_{(100)})$ unterschiedliche Werte annehmen. Es wurden daher nur solche Geometrien betrachtet, bei denen $(A_{(111)}/A_{(100)}) \sim 4,33$ ist.

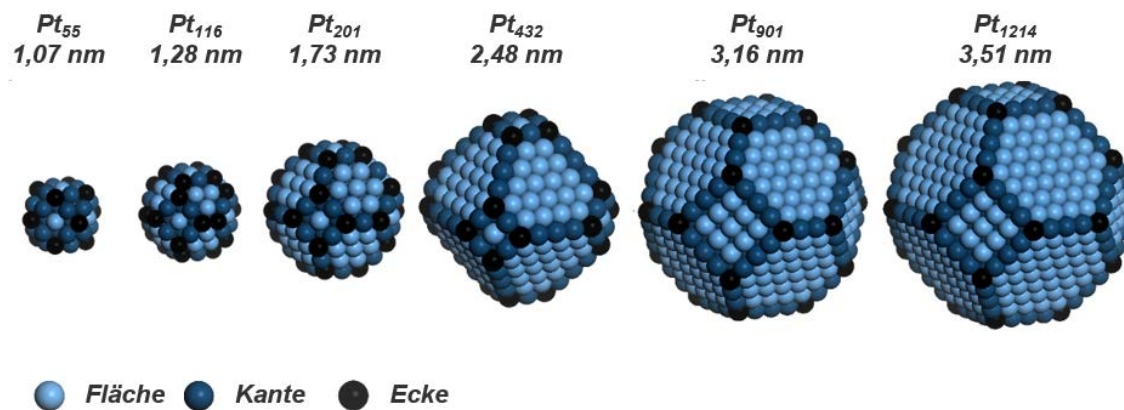


Abb. 4-14 Verwendete Clustergrößen für die DFT-Rechnungen. Die verschiedenen Bindungsplätze innerhalb eines Clusters sind farblich markiert. Die Flächen können zusätzlich in (111)- und (100)-Flächen unterteilt werden. Der Anteil der (111)-Flächen nimmt mit steigender Clustergröße zu. Adaptiert nach Referenz [75].

Die Berechnungen für CO-Adsorption an Pt_{55} bei vollständiger Bedeckung ergeben, dass alle CO-Moleküle linear gebunden vorliegen. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den hier gezeigten Experimenten und der Literatur [30, 150]. Die IR-Spektren wurden simuliert, indem alle möglichen Schwingungsmoden von vollständig besetztem Pt_{55} (mit 42 CO-Molekülen an der Pt-Oberfläche) und Pt_{116} (78 CO-Moleküle an der Pt-Oberfläche) berechnet wurden (Abb. 4-15). Die Berechnung der Schwingungsmoden für 122 CO/ Pt_{201} , 243 CO/ Pt_{432} , 390 CO/ Pt_{901} und 482 CO/ Pt_{1214} ist durch die große Zahl der Atome und Elektronen sehr rechenintensiv. Daher wurden als Grundlagen die Daten von Pt_{55} und Pt_{116} verwendet und entsprechend skaliert (siehe Referenz [75]).

Pt_{55}

Die Oberfläche des Pt_{55} -NP besteht aus 12 Ecken, 24 Kanten und 6 (100)-Facetten. Die 8 (111)-Facetten setzen sich für diese Partikelgröße vollständig aus den Pt-Atomen an Ecken und Kanten zusammen. Diese unterschiedlichen Positionen an der Oberfläche stehen als Bindungsplätze für CO zur Verfügung. Die mittlere Bindungsenergie für das vollständig besetzte Pt_{55} ist 2,00 eV. Die Wellenzahlen der berechneten Schwingungsmoden (siehe Abb. 4-16) liegen zwischen 2033 cm^{-1} und 2091 cm^{-1} für Ecken, zwischen 2039 cm^{-1} und 2090 cm^{-1} für Kanten oder (111)-Facetten und 2048 cm^{-1} bis 2105 cm^{-1} für die (100)-Facetten. Zusammenfassend wird also für Pt_{55} ein sehr großer Wellenzahlenbereich von $2033\text{ cm}^{-1} < \tilde{\nu}_{55} < 2105\text{ cm}^{-1}$ berechnet. Der Grund dafür ist, dass die Orientierung der CO-Moleküle und deren Bindungslänge zur Pt-Oberfläche sich (auch am formal gleichen Bindungsplatz) leicht unterscheiden. Eine kleine Abweichung in der Adsorptionsgeometrie kann jedoch eine große Änderung der berechneten

Wellenzahl bewirken. Eine einzelne Wellenzahl, wie sie häufig für einen spezifischen Bindungsplatz in der Literatur genannt wird, kann also bei vollständiger Bedeckung mit CO nicht angegeben werden. Dies wäre nur bei der Berechnung für ein einzelnes CO-Molekül möglich. Die berechnete Wellenzahl hängt dabei nicht nur vom Bindungsplatz, sondern auch von der Wechselwirkung des CO-Moleküls mit dem Pt-Oberflächenatom und mit den benachbarten CO-Molekülen (Schwingungskopplung durch starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) ab. Letztere ist stark vom Abstand und Winkel der Moleküle untereinander beeinflusst.

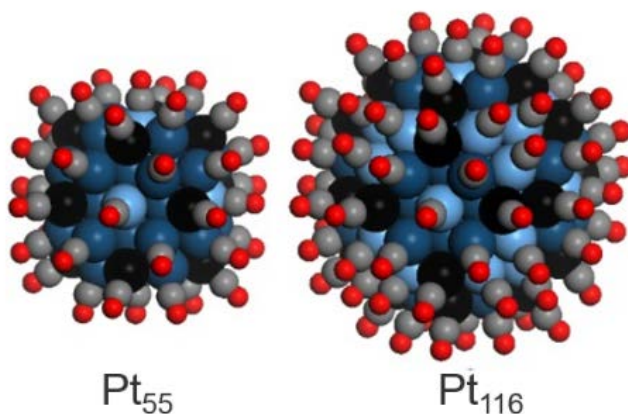


Abb. 4-15 Pt_{55} und Pt_{116} mit einer vollständigen CO-Bedeckung. Für Pt_{55} sind 42 und für Pt_{116} 78 CO-Moleküle an der Oberfläche des NP vorhanden, entsprechend 1 CO-Molekül pro Pt-Oberflächenatom. Adaptiert nach Referenz [75].

Pt_{116}

Um den Einfluss der Partikelgröße zu bestimmen, wurde das CO-Absorptionsspektrum von 78 CO/ Pt_{116} berechnet (Abb. 4-16). Im Pt_{116} hat die (100)-Facette dieselbe Größe wie im Pt_{55} , die (111)-Facette hingegen hat einen deutlich größeren Anteil. Die Anzahl der Pt Atome ist in jeder (111)-Facette doppelt so hoch wie in Pt_{55} . Pt_{116} wird betrachtet, da hier im Vergleich zu Pt_{55} erstmals reine (111)-Facetten auftreten, welche um $23 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ stabiler sind als die (100)-Facetten [151]. Generell nimmt für größere Partikel der Oberflächenanteil der (111)-Facetten und somit auch die absolute Zahl an dort möglichen Adsorptionsplätzen zu. Für Pt_{116} wurden Wellenzahlen im Bereich von $2037 \text{ cm}^{-1} < \tilde{\nu}_{116} < 2095 \text{ cm}^{-1}$ berechnet. Der Bereich ist also etwas schmäler als für Pt_{55} , was mit der experimentellen Beobachtung übereinstimmt, dass CO-Moleküle auf größeren NP stärker geordnet sind [54]. Im Vergleich zu Pt_{55} ist die Bande der (111)-Facetten schmaler und hat ihr Maximum bei höheren Wellenzahlen. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur und bestätigt den bekannten Größeneffekt sowie den Befund, dass Absorptionsbanden an höher koordinierten Flächen eine geringe FWHM aufweisen [33, 54]. Ein ähnliches Verhalten ist für die Bande, die durch CO-Adsorption an Ecken hervorgerufen wird, zu beobachten. Für die Bande der (100)-Facetten kann keine Aussage getroffen werden, da hier die Anzahl der Atome zu gering ist. Im jeweiligen Gesamtspektrum der beiden NP-Größen ist eine breite Absorptions-

bande mit einem Doppelmaximum zu sehen: 2067 cm^{-1} und 2054 cm^{-1} für Pt_{55} und 2077 cm^{-1} und 2056 cm^{-1} für Pt_{116} .

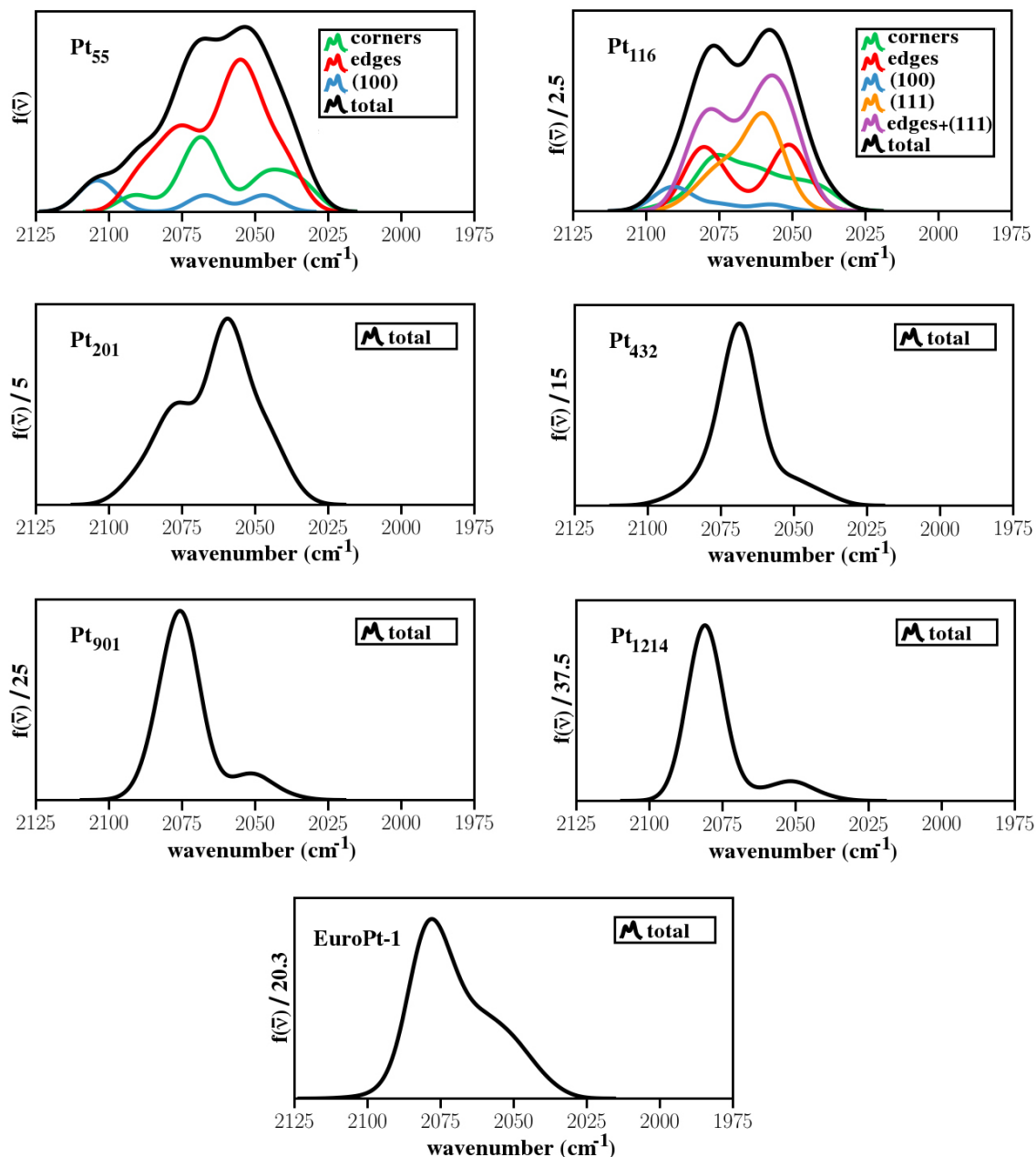


Abb. 4-16 DFT CO-Absorptionsspektren für verschiedene Clustergrößen. EuroPt-1 ist das Gesamtspektrum, das sich aus der Summe der Spektren der einzelnen Clustergrößen ergibt. Adaptiert nach Referenz [75].

Pt_{201} , Pt_{432} und Pt_{1214}

Die berechneten Spektren für die größeren Pt_x ($x = 201, 432$ und 1214 Pt-Atome) sind in Abb. 4-16 gezeigt. Für Pt_{201} erscheint eine intensive Bande bei 2059 cm^{-1} . Diese ist hauptsächlich auf CO-Adsorption an (111)-Facetten zurückzuführen, deren Zahl deutlich höher ist als die der Ecken, Kanten und (100)-Facetten in Pt_{201} . Ein weiterer Teil der Intensität dieser Bande sowie die Schulter bei 2076 cm^{-1} werden durch CO-Adsorption an Ecken, Kanten und (100)-Facetten hervorgerufen. Die Banden bei 2069 cm^{-1} (Pt_{432}),

2076 cm⁻¹ (Pt₉₀₁) und 2081 cm⁻¹ (Pt₁₂₁₄) sind zum größten Teil auf Adsorption an (111)-Facetten und nur zu einem geringen Teil auf (100)-Facetten, Ecken und Kanten zurückzuführen. Die Schultern bei Pt₄₃₂, Pt₉₀₁ und Pt₁₂₁₄ bei niedrigeren Wellenzahlen werden durch CO-Adsorption an Ecken, Kanten und (100)-Facetten hervorgerufen. Mit wachsender Partikelgröße und zunehmender Anzahl der Bindungsmöglichkeiten an den (111)-Facetten wird die dazugehörige Bande immer schmaler, nimmt an Intensität zu und verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen. Bei großen NP dominiert diese Bande das Spektrum.

Größenverteilung von EuroPt-1

Für EuroPt-1 wurden zur Berechnung des Gesamtspektrums die Einzelspektren von Pt-NP von Pt₅₅ ($d \sim 1,07$ nm) bis Pt₁₂₁₄ ($d \sim 3,51$ nm) addiert, um ein realistisches Abbild des Katalysators mit der experimentell bestimmten Partikelgrößenverteilung zu erstellen (Gl. 4-1).

$$f_{tot}(\tilde{\nu}) = \alpha(f_{tot}^{Pt_{55}} + f_{tot}^{Pt_{116}} + f_{tot}^{Pt_{201}}) + \beta(f_{tot}^{Pt_{432}} + f_{tot}^{Pt_{901}} + f_{tot}^{Pt_{1214}}) \quad \text{Gl. 4-1}$$

α und β sind die Anteile der kleinen und großen NP. Laut Bond et al. haben für EuroPt-1 75% der Partikel einen Durchmesser von $d \leq 2$ nm [62]. Für $\alpha = 0,75$ und $\beta = 0,25$ wurde das in Abb. 4-16 gezeigte Gesamtspektrum für EuroPt-1 berechnet. CO-Adsorption tritt im Bereich von $2023 \text{ cm}^{-1} < \tilde{\nu} < 2105 \text{ cm}^{-1}$ auf. Um die Größenverteilung mit den Experimenten vergleichen zu können, wurden Spektren mit verschiedenen Werten für α und β berechnet (Abb. 4-17), die im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

Zuordnung der Banden und Auswirkung auf die Katalyse

Um die theoretischen mit den experimentellen Spektren vergleichen zu können, wird zunächst die Messung unter statischen Bedingungen betrachtet (Abb. 4-12 b)). Die Messungen unter diesen Bedingungen sind unabhängig von der Vorbehandlung, da die Oberfläche vollständig mit CO belegt ist. Der Einfluss der anfänglichen Adsorbate bzw. der Vorbehandlung wird im späteren Verlauf dieses Abschnitts diskutiert.

Die Experimente zeigen, dass die Wellenzahlen der Banden bei steigenden Temperaturen zu niedrigeren Werten verschoben sind (Rotverschiebung), was mit der Literatur gut übereinstimmt [30, 51, 52, 149]. Durch Einbeziehung einer hohen CO-Beladung und der Größenverteilung weisen die DFT-Rechnungen eine Frequenzverteilung der einzelnen Adsorbatplätze und keine diskreten Banden auf. DFT-Spektren bei 25 °C für verschiedene Größenverteilungen ($0,15 < \alpha < 0,85$) sind in Abb. 4-17 dargestellt. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wird für $\alpha = 0,85$ gefunden, also ein höherer Anteil an kleinen Partikeln, als aus der Literatur bekannt

ist. Dieser Befund kann ebenfalls mit der aus dem XRD bestimmten kleineren Partikelgröße korreliert werden.

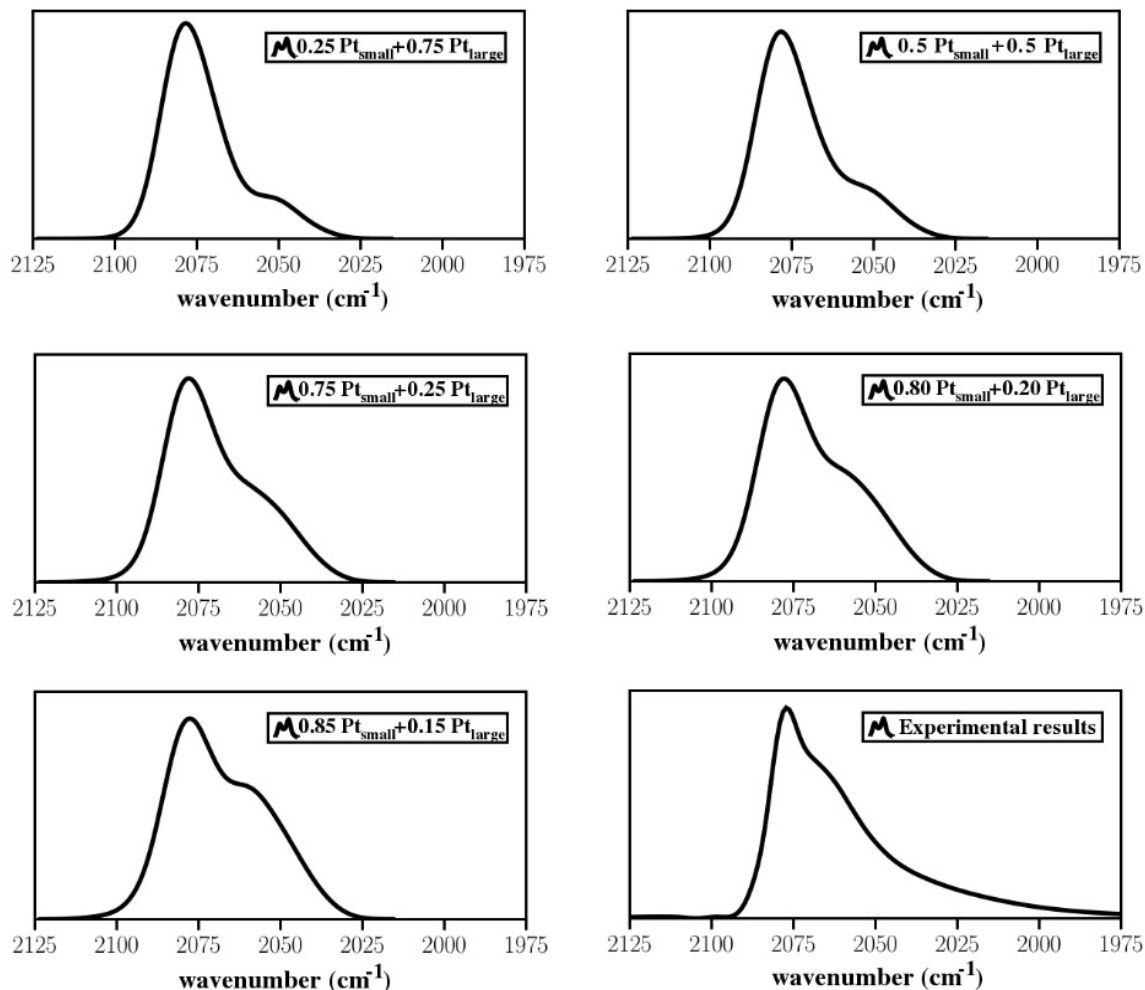


Abb. 4-17 Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen CO-Absorptionsspektren mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung. Adaptiert nach Referenz [75].

Vergleicht man dieses Spektrum mit dem korrespondierenden experimentellen Spektrum unter statischen Bedingungen bei 25 °C, kann eine Zuordnung der gefitteten Banden 1-3 erfolgen. Bande 1 bei 2078 cm⁻¹ wird hauptsächlich der CO-Adsorption an (111)-Facetten an großen NP wie Pt₉₀₁ und Pt₁₂₁₄ sowie der Adsorption an Ecken, Kanten und (100)-Facetten an großen Partikelgrößen zugeordnet. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Form der experimentellen CO-Absorptionsbanden von Podkolzin et al. und Allian et al., die CO-Adsorption an Pt-NP mit Größenverteilungen von 2 - 5 nm und 2 - 8 nm untersucht haben [54, 149], die also einen deutlich größeren Anteil an (111)-Facetten aufweisen. Bande 2 (2067 cm⁻¹) wird hervorgerufen durch CO-Adsorption an (111)-Facetten der kleineren NP Pt₅₅, Pt₁₁₆ und Pt₂₀₁ sowie der Adsorption an Ecken, Kanten und (100)-Facetten an allen Partikelgrößen. Die breite Bande 3 (2043 cm⁻¹) wird der CO-Adsorption an Ecken und Kanten der kleinen NP zugeschrieben. Die Bandenbesetzung bei hohen Temperaturen und deren FWHM bestätigt die

Zuordnung der Banden und vor allem auch die Zahl der vorkommenden Bindungsplätze in der Größenverteilung. Somit folgt, dass der zuvor bekannte Größeneffekt [31, 32, 48, 74, 141, 142] nur für (111)-Facetten und somit große Partikel gültig ist. Die Bandenaufspaltung kann nicht durch die von Anderson et al. beschriebenen symmetrischen und antisymmetrischen CO-Schwingungsmoden erfasst werden [152], da deren Energieunterschiede nicht die nachfolgend diskutierte Temperaturstabilität der Banden erklären können.

Durch die temperaturabhängige Stabilität der Besetzung der Banden, Bande 3 $\geq$ Bande 2 $\gg$ Bande 1, kann zusätzlich auf die Pt-CO-Bindungsenergie rückgeschlossen werden. Für die verschiedenen Bindungsplätze wurde folgende Reihenfolge der Bindungsenergien (BE) mittels DFT gefunden: BE ((100)-Facetten) $\approx$ BE (Kanten) $\approx$ BE (Ecken) $>$ BE ((111)-Facetten). Die Bindungsenergien von (100)-Facetten, Kanten und Ecken liegen zwischen 2,11 eV und 2,23 eV, wogegen die BE der (111)-Facetten mit 1,62 eV deutlich niedriger ist. Somit kann auch der temperaturabhängige Intensitätsverlauf der Banden unter statischen Bedingungen erklärt werden: von 25 °C bis 100 °C desorbieren CO-Moleküle von den (111)-Facetten (Bande 1), da sie hier am schwächsten gebunden sind. Bei $T > 100$ °C desorbieren sie komplett. Von den Banden 2 und 3, also den kleineren NP und geringer koordinierten Adsorptionsplätzen desorbiert CO erst bei höheren Temperaturen. Diese Bindungsenergien stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Wellenzahlen, die für die Adsorption eines einzelnen CO-Moleküls erhalten werden. Sie zeigen folgende Reihenfolge $\tilde{U}_{(111)} \approx \tilde{U}_{(100)} > \tilde{U}_{\text{Kanten}} > \tilde{U}_{\text{Ecken}}$.

Um den Einfluss der Vorbehandlung auf das Adsorptionsverhalten zu beurteilen, werden zunächst die BE an Pt₅₅ für jeweils ein CO- (2,23 eV) bzw. O-Adsorbat (1,52 eV, bezogen auf Pt=O) betrachtet. Aufgrund der um 0,71 eV höheren BE kann an Pt adsorbierter Sauerstoff sehr schnell durch in der Gasphase vorhandenes CO ersetzt werden. Beim unbehandelten Katalysator (Abb. 4-13 a)) sind die Bindungsplätze zunächst durch Sauerstoff blockiert. Die Sauerstoffadsorbate an der Oberfläche stehen mit dem gasförmigen CO in Konkurrenz und werden bei höheren Temperaturen schnell ausgetauscht. Sauerstoff an den schwächer gebundenen (111)-Facetten (Bande 1) wird zuerst ersetzt. Sauerstoff an den geringer koordinierten, aber stärker gebundenen Plätzen, wird dagegen erst bei höheren Temperaturen ausgetauscht. Höhere CO-Konzentrationen verschieben die Temperatur, bei der Sauerstoff ersetzt wird, zu geringeren Werten, wie es schon durch das Prinzip von Le Chatelier vorausgesagt wird. Durch die starke Bindung von CO an Pt lässt sich auch erklären, warum die statischen Messbedingungen von der Vorbehandlung unabhängig sind. Durch die vorangegangenen Experimente unter kontinuierlichem CO-Fluss wurde die Oberfläche komplett mit CO belegt. Dieser Effekt wird unter anderem in der Elektrokatalyse zur Reinigung von Oberflächen eingesetzt. Nach Reduktion mit Wasserstoff (Abb. 4-13 b)) ist die Oberfläche mit schwach gebundenem Wasserstoff besetzt (BE $\approx$ 0,85 eV [153]). Hier zeigt Bande 2 die höchste Besetzung, was in Übereinstimmung mit der Anzahl der gering

koordinierten Bindungsplätze in der Partikelgrößenverteilung ist. Die steigende Adsorption bei erhöhter Temperatur unter kontinuierlichem Fluss kann nun durch mehrere Faktoren erklärt werden: a) es werden mehr Adsorptionsplätze frei und b) Adsorption und Desorption stehen erst bei 400 °C im thermischen Gleichgewicht [149]. Unter kontinuierlichem CO-Fluss ist also Adsorption bis zu dieser Temperatur der dominierende Prozess. Erst bei höheren Temperaturen überwiegt die Desorption. Bei statischen Bedingungen kann dies hingegen schon früher einsetzen, da hier die desorbierten CO-Moleküle nicht ersetzt werden können. Hier entscheidet die Bindungsenergie von CO an den unterschiedlichen Bindungsplätzen, wann eine Desorption erfolgt.

Die DFT-Berechnungen (siehe Abb. 4-16) können die Verschiebung der Bandenlage und die Breite der Bande in einer Größenverteilung simulieren. Dieses größenabhängige Verhalten wird durch eine Schwächung der Pt-CO-Bindung, eine stärkere CO-Bindung und einen stärkeren CO-CO-Kopplungseffekt erklärt. Mit Hilfe der BE kann auch der Einfluss der Vorbehandlung nachvollzogen werden. Folglich ist der zuvor postulierte Größeneffekt nur in folgenden Fällen gültig: i) Adsorption bei sehr geringer Bedeckung an Pt NP aller Größen und/oder ii) CO-Adsorption bei hoher CO-Bedeckung an großen NP, in denen die Zahl der Adsorptionsplätze an (111)-Facetten signifikant größer ist als die der anderen Bindungsplätze.

Demnach kann ein größenselektiertes Modell, wie der Pt₅₅-Kuboktaeder [70], nicht zur Beschreibung der Struktur bei hoher CO-Konzentration an EuroPt-1 verwendet werden. Zudem ist der Durchmesser des Pt₅₅-Clusters mit ~ 1 nm ungefähr halb so groß wie die angegebene Durchschnittsgröße von 1,8 nm. Zur Strukturbestimmung des Katalysators muss die Größenverteilung mit einbezogen werden. Die Messungen unter den verschiedenen Vorbehandlungen und Flussbedingungen zeigen, dass die Zahl und Art der für eine Reaktion zugänglichen Adsorptionsplätze von den herrschenden Parametern Temperatur, Adsorbate an der Pt-Oberfläche und der umgebenden Atmosphäre verändert wird. Beim unbehandelten Katalysator ist die Pt-Oberfläche zunächst mit Sauerstoff belegt. Hier adsorbiert CO zuerst an (111)-Flächen, da diese die geringste Bindungsenergie aufweisen und somit die Adsorbate zuerst ausgetauscht werden können. Aus demselben Grund erfolgt die Desorption von CO zuerst von den schwächer gebundenen (111)-Flächen und erst danach von den geringer koordinierten (100)-Flächen, Ecken und Kanten. Ein für CO-Adsorption optimiertes Katalysatordesign mit einem SiO₂-Träger würde daher kleine Pt-Partikel mit einer schmalen Größenverteilung bevorzugen. Für eine CO-Oxidation darf dagegen das CO nicht zu stark gebunden sein, hier wäre ein Katalysator mit großen Partikeln und einem hohen Anteil an (111)-Flächen vorteilhaft, der vor der CO-Adsorption reduziert werden muss. An diesen Partikeln würde CO leicht adsorbieren, aber auch das Reaktionsprodukt würde wieder leichter von der Oberfläche entfernt werden können. Diese Ergebnisse zeigen

die Notwendigkeit der Strukturbestimmung unter in-situ Bedingungen, wie sie im nächsten Kapitel für diesen Katalysator untersucht wird.

Zusammenfassung Kapitel 4.2.1

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Temperatur, der Flussbedingungen und der Vorbehandlung auf die CO-Adsorption an Pt-NP (EuroPt-1) untersucht. Die Zuordnung der experimentell bestimmten Absorptionsbanden erfolgte mit Hilfe von DFT-Rechnungen. Hier wurden CO-Absorptionsspektren an Pt-NP verschiedener Größe berechnet, um den Einfluss von Größeneffekt und Bindungsplätzen auf die Lage und die Form der CO-Absorptionsbande zu untersuchen.

Diese ergeben für eine hohe CO-Bedeckung eine eindeutige Überlappung beider Effekte - sichtbar durch einen breiten Bereich der Wellenzahlen der einzelnen Bindungsplätze anstatt der bisher angenommen schmalen Banden, die für Adsorption an Oberflächen oder für einzelne CO-Moleküle berechnet wurde. Der zuvor postulierte Größeneffekt ist nicht generell für CO-Adsorption an Pt-NP gültig. Für kleine Partikel ($\leq 1,28$ nm) wurde kein Größeneffekt gefunden. Für größere Partikel, bei denen die Anzahl der Bindungsplätze an (111)-Facetten deutlich größer ist als die der Ecken, Kanten und (100)-Facetten, wurde hingegen ein Größeneffekt festgestellt. CO-Adsorption führt hier zu einer schmalen und intensiven Bande, deren Wellenzahl größenabhängig ist. Die anderen Banden sind weiterhin größenunabhängig. Für hohe Bedeckung konnte gezeigt werden, dass die Breite der Absorptionsbande mit wachsender Größe der NP abnimmt, d. h. dem Verhältnis der Anzahl von Atomen an Ecken und Kanten zur Anzahl der Atome an (111)-Flächen, die dann den größten Anteil der Adsorptionsplätze ausmachen.

Der von Gnutzmann et al. vorgeschlagene größenselektive Pt₅₅-Kuboktaeder [70] ist demnach nicht als Strukturmodell für die CO-Adsorption an EuroPt-1 zu verwenden. Hier muss zwingend die Größenverteilung der NP beachtet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Zuordnung der experimentell bestimmten CO-Absorptionsbanden zur Strukturbestimmung des Katalysators mittels Literaturdaten auf einen genauen Vergleich der gewählten Parameter zu achten ist, wie es schon in Abschnitt 2.2.1 beschrieben wurde. Insbesondere für experimentelle Studien, die Versuche unter einer relativ hohen CO-Konzentration durchführen, ist ein Vergleich mit theoretischen Ergebnissen, die auf der Adsorption eines einzelnen CO-Moleküls (oder geringerer Bedeckung) an einem spezifischen Bindungsplatz beruhen, nur eingeschränkt zu nutzen. Zudem beeinflussen eine oxidative bzw. reduktive Vorbehandlung die Art und Anzahl der für eine Reaktion zugänglichen Adsorptionsplätze am Pt-NP. Aus der Zuordnung und der Temperaturstabilität der Banden lässt sich ein für CO-Adsorption optimiertes Katalysatordesign auf Basis eines SiO₂-Trägers ableiten: Dieses würde möglichst kleine Partikel mit einer schmalen Größenverteilung aufweisen, da bei diesen NP der Anteil der stark bindenden Ecken und Kanten sehr hoch ist.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zur Identifizierung der EuroPt-1-Struktur sind ein Beitrag für zukünftige Forschung zur Klärung der Struktur-Aktivitäts-Beziehung dieses Katalysators. Sie dienen auch als Grundlage für die im folgenden Kapitel dargestellten Untersuchungen zu adsorbat-induzierten Strukturänderungen, die ebenfalls an EuroPt-1 durchgeführt wurden.

4.2.2 Adsorbat-induzierte Strukturänderung von EuroPt-1

Die katalytische Aktivität von NP ist von ihrer Größe, Form und Struktur abhängig [26]. Dieser Zusammenhang, der allgemein als Struktur-Aktivitäts-Beziehung bekannt ist, ist ein wichtiges Konzept in der Katalyse. Das Wissen um diese Zusammenhänge stellt die Grundlage für ein spezifisches und gezieltes Katalysatordesign dar [27, 154-156]. In der realen Umgebung bzw. während einer Reaktion liegt der Katalysator in einer Gasatmosphäre und ggf. unter erhöhten Temperaturen vor, die, wie schon in Abschnitt 2.4 beschrieben, die Struktur und Größe der NP stark beeinflussen können. Deshalb ist es essentiell, geeignete in-situ Methoden zu entwickeln, mit denen Adsorbate und die von ihnen induzierten Strukturänderungen direkt unter den herrschenden Betriebsbedingungen nachgewiesen werden können.

In diesem Kapitel wird dies anhand der neu entwickelten in-situ XAS-DRIFTS-Zelle (siehe Kapitel 4.1) gezeigt. Mit der EXAFS-Analyse können Informationen über die Struktur der NP gewonnen werden. Δμ XANES dient zur Identifikation von Adsorbaten (vgl. Abschnitt 2.6). Diese Technik kann jedoch schlecht zwischen den verschiedenen CO-Bindungstypen unterscheiden [124]. Hier ist eine Ergänzung durch DRIFTS sinnvoll, die sehr empfindlich gegenüber Oberflächenadsorbaten wie CO ist [94]. Es wurde die temperaturabhängige Adsorption und Desorption an Pt-NP (EuroPt-1) unter ex-situ Bedingungen (unbehandelt und unter Inertgas), Wasserstoff- und CO-Atmosphäre gemessen. Außerdem wurde der Einfluss einer oxidativen bzw. reduktiven Vorbehandlung und zweier CO-Flussbedingungen untersucht. EuroPt-1 ist ein geeignetes System zur Charakterisierung der neuen Kombinationszelle, da es schon Untersuchungen an diesem Katalysator mit DRIFTS (Kapitel 4.2 und Referenzen [30, 74]) und XAS (Referenzen [61, 66-68, 72]) gibt, die zur Verifizierung der neuen Ergebnisse herangezogen werden können. Obwohl die Struktur und die katalytischen Eigenschaften von EuroPt-1 gut charakterisiert sind (Abschnitt 2.2.3), wird das Adsorptionsverhalten in der Literatur kontrovers diskutiert. Insbesondere das für EuroPt-1 angewendete größenselektive Pt₅₅-Modell [30, 70] berücksichtigt weder eine Größenverteilung der NP (vgl. Kapitel 4.1) noch eine Strukturänderung, wie sie für Pt-NP in Abschnitt 2.4 beschrieben wurde. Auch eine Rekonstruktion der Oberfläche, die von Geus et al. vermutet wird [62] sowie eine Reoxidation des Katalysators nach Wasserstoff-desorption, die SMSI zugeschrieben wurde [66], sind nicht weiter untersucht worden.

Hier bietet insbesondere die simultane Durchführung von in-situ XAS und DRIFTS-Experimenten Vorteile. Ziel dieser Studie ist zunächst die Identifizierung der Adsorbate unter den verschiedenen Atmosphären und deren Einfluss auf die Struktur des Katalysators mittels in-situ DRIFTS, $\Delta\mu$ XANES und EXAFS. Anschließend wird der Einfluss der CO-Adsorption und Desorption (CO-Flussbedingungen) und die auftretende Reoxidation des Katalysators nach CO-Desorption im Detail untersucht.

Theoretische FEFF-Rechnungen

Theoretische FEFF-Rechnungen dienen durch Vergleich mit den experimentell bestimmten $\Delta\mu$ XANES-Signaturen der Identifizierung der Adsorbate. Für die Grundlagen der $\Delta\mu$ XANES-Technik sei auf Abschnitt 2.6 verwiesen. In Abb. 4-18 sind die verwendeten Adsorbatgeometrien für Wasserstoff, CO und Sauerstoff in ihren unterschiedlichen Bindungstypen am Pt₆-Janin Cluster gezeigt. Zudem sind Pt₅O und Pt₄O₂ als Strukturen vertreten, bei denen Pt-Atome durch Sauerstoff ausgetauscht wurden. Diese repräsentieren Sauerstoff, der in das Pt-Gitter eingelagert wurde, bzw. PtO_x, welches an der Oberfläche und bei stark oxidierten Proben vorliegen kann. Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffanteils durch Austausch von Pt durch O-Atome im Pt₆-Cluster zeigt keine signifikante Veränderung der $\Delta\mu$ XANES-Signatur. Die erhaltenen Bindungsabstände nach der Geometrieoptimierung sind in Tab. 4-3 zusammengefasst. Dabei steht Pt-C für die Pt-CO-Bindung.

Tab. 4-3 Bindungslängen der optimierten Adsorbatgeometrien. Die Werte beziehen sich auf die in Abb. 4-18 gezeigten Strukturen. Die Pt-Pt-Bindungslänge wurde auf 2,77 Å festgesetzt. Pt-C und Pt-O stehen für den Bindungsabstand des Pt-Atoms zum Kohlenstoffatom des CO-Moleküls bzw. der Sauerstoffspezies. Adaptiert nach Referenz [73], Copyright © 2016 Elsevier.

Bindungstyp	Bindungslänge (Å)			
	linear	verbrückt	kfz	hdp
Pt—C	1,93	1,90	1,85	-
C=O	1,31	1,29	1,41*	-
Pt—H	1,72	1,97	1,99	-
Pt—O	2,06	1,96	1,91	1,69
O—H	1,03	-	-	-

* stellt eine Einfachbindung dar

Für Sauerstoff- bzw. CO-Adsorbate verkürzt sich, wie erwartet, der Bindungsabstand zwischen dem Adsorbat und dem Pt-Atom, je mehr Bindungen zwischen ihnen ausgebildet werden. Dadurch wird gleichzeitig auch der Bindungsabstand im CO-Molekül verändert. Bei linear gebundenem oder verbrücktem CO sind jeweils zwei Bindungen zum Pt ausgebildet, beim dreifach gebundenen CO kann nur noch eine kovalente C-O-Einfachbindung mit einer deutlich größeren Bindungslänge ausgebildet werden. Im Unterschied zu den anderen linear gebundenen Adsorbaten ist CO aus der Ebene gedreht, die durch Pt-1, Pt-2 und dem C-Atom gebildet wird. Die Wasserstoffadsorbate bilden eine Mehrzentrenbindung und zeigen einen steigenden Bindungsabstand mit wachsender Anzahl der zum Pt ausgebildeten Bindungen.

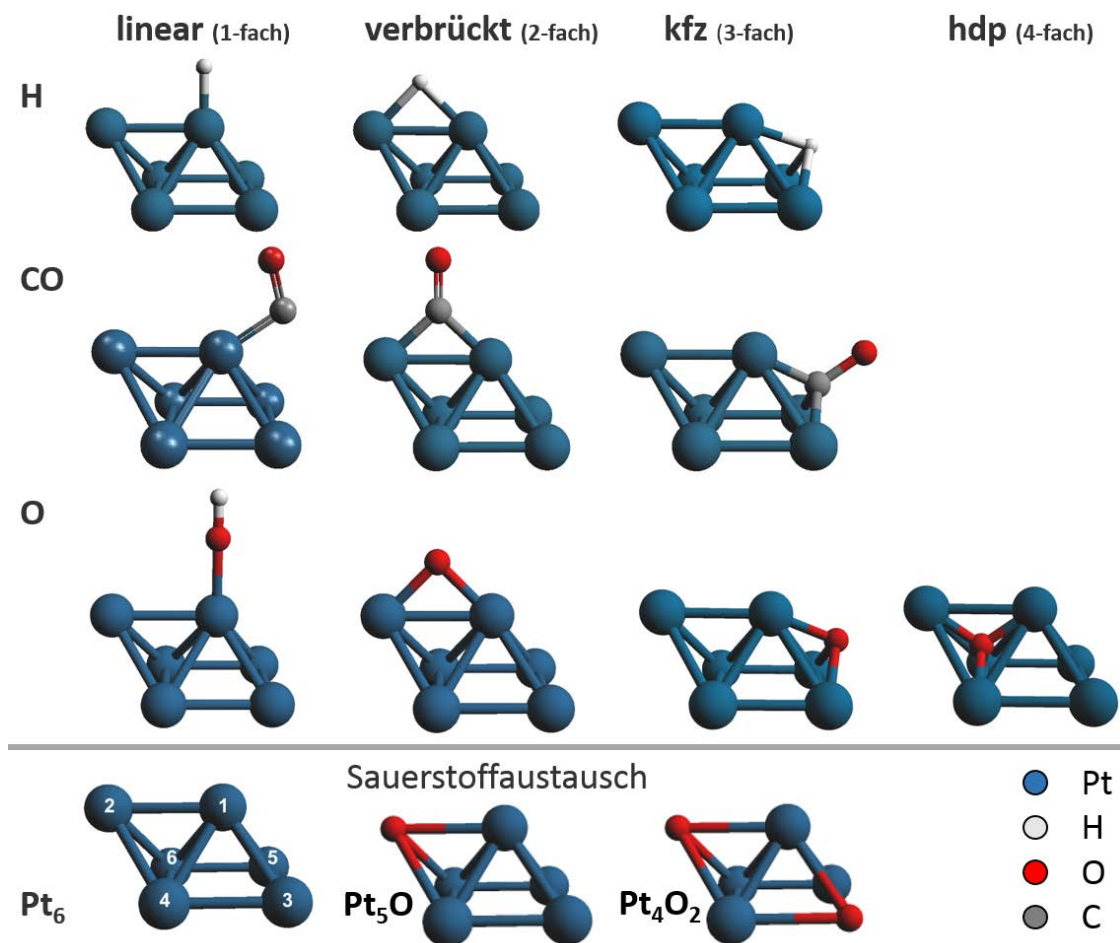


Abb. 4-18 Verwendete Adsorbate und Geometrien für die FEFF-Rechnungen. Dargestellt ist der Pt₆-Janin-Cluster mit H, O und CO in verschiedenen Bindungstypen. Zusätzlich sind Pt₅O und Pt₄O₂ Cluster gezeigt, bei denen Sauerstoffatome auf Pt-Plätzen sitzen. Adaptiert nach Referenz [73], Copyright © 2016 Elsevier.

Die $\Delta\mu$ XANES-Analyse benötigt zur Bildung der Differenz einen adsorbatfreien Untergrund, der durch reines Pt (repräsentiert durch den Pt₆-Cluster) oder durch eine konstante Adsorbatbelegung des Platins gegeben sein kann. Experimentell entspricht dies den Spektren, die unter Wasserstoffatmosphäre bei der jeweiligen Temperatur aufgenommen wurden, hier als Pt₆-H(linear) dargestellt. In Abb. 4-19 werden die erhaltenen $\Delta\mu$ XANES-Signaturen für die unterschiedlichen Adsorbate und die möglichen Bindungstypen nach Abzug von Pt₆ als Untergrund (linker Teil der Abbildung) und Pt₆-H(linear) (rechter Teil der Abbildung) verglichen.

Bei Verwendung von Pt₆ als Untergrund ist für adsorbierten Wasserstoff die Signatur von linearem und kfz-gebundenem Wasserstoff aufgrund der stark unterschiedlichen negativen Anteile gut zu unterscheiden. Die positiven Anteile sind um ca. 4 eV verschoben. Die verbrückte Spezies ist dagegen schwer von der linear gebundenen zu unterscheiden.

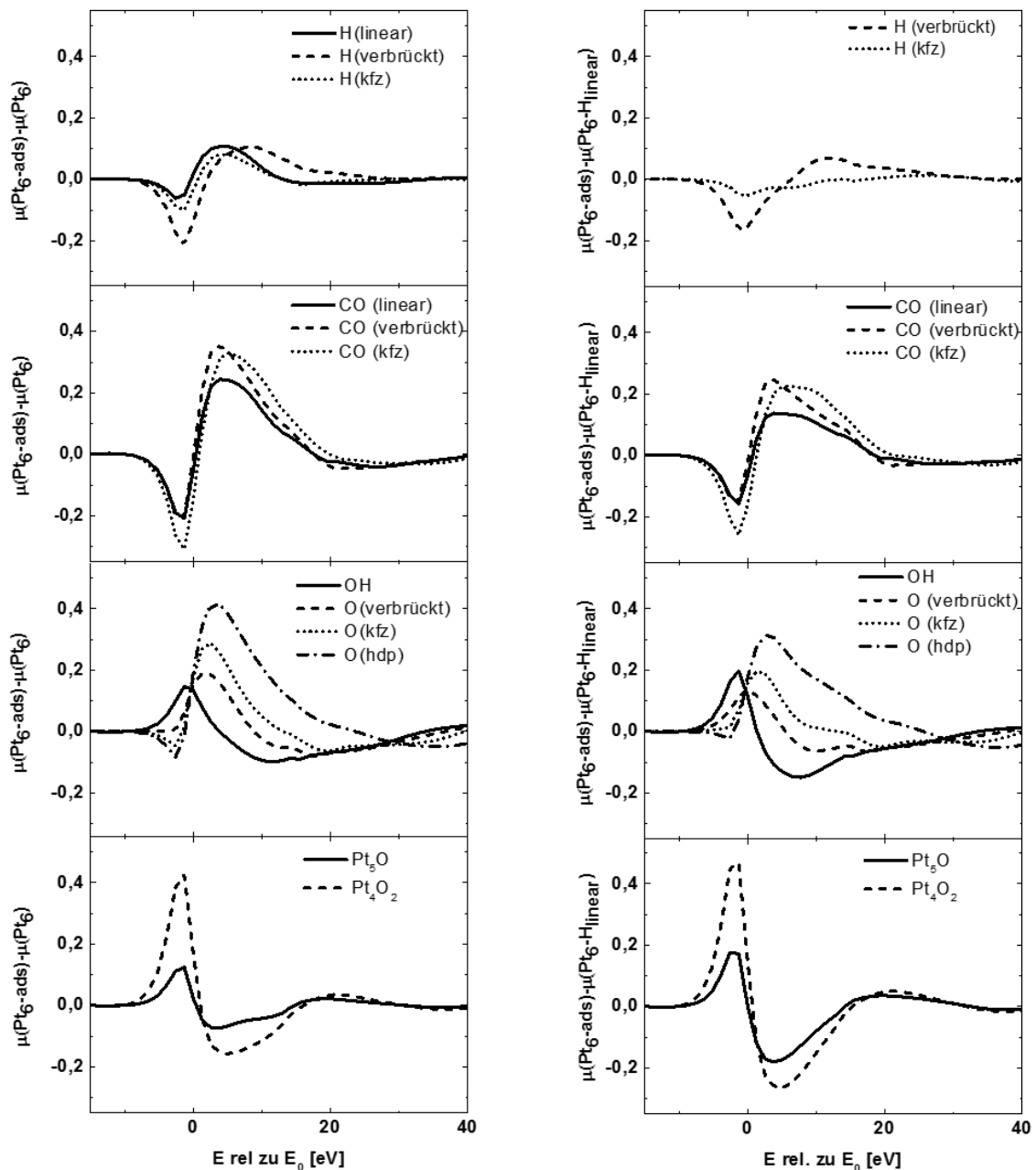


Abb. 4-19 Vergleich der berechneten $\Delta\mu$ XANES-Signaturen nach Abzug verschiedener Untergründe. Links sind das reine Pt_6 - und rechts das $\text{Pt}_6\text{-H(linear)}$ -Spektrum als Untergrund abgezogen.

Für CO sind Unterschiede in den Signaturen der verschiedenen Adsorbatgeometrien nur sehr gering. Einzig die kfz-Spezies zeigt einen etwas symmetrischeren Anteil der Signatur (positiver und negativer Anteil), wobei die positive Seite nur um ca. 2 eV im Vergleich zu den anderen Spezies verschoben ist.

Bei den Sauerstoffspezies sind linear gebundenes OH und O(n-fach) sehr gut zu unterscheiden. OH hat nur einen positiven Anteil, dagegen besitzt O(n-fach) jeweils einen positiven und einen negativen Anteil. Die mehrfach gebundenen O(n-fach) sind nur schwer zu unterscheiden, da nur ihre Amplitude variiert. Die Amplitude des negativen Anteils wird stärker, je mehr Bindungen zum Pt ausgeprägt werden. Die des

positiven Anteils wird größer und ihr Maximum verschiebt sich leicht zu höheren Energien (ca. + 0,5 eV) je zusätzlich ausgebildeter Bindung vom Pt zum O. Markant ist die sehr flach auslaufende rechte Flanke bei hohen Energien. Erstmals wurden in dieser Arbeit die $\Delta\mu$ XANES-Signaturen für den Sauerstoffaustausch berechnet. Ihr positiver Anteil der Signatur ist zu deutlich geringeren Energien verschoben (-2 eV rel. zur Kante). Außerdem ist ein deutlicher ausgeprägter negativer Anteil bei ca. + 5 eV sichtbar.

Insgesamt ist eine gute Übereinstimmung für die CO-, O- und H-Adsorbate mit der Literatur festzustellen [102, 106, 124, 157]. Eine leichte Abweichung ist durch den in diesen Berechnungen festgehaltenen Pt-O-Abstand auf 2 Å bzw. Pt-H auf 1,8 Å und C-O auf 1,0 Å zu erklären. Eine sehr gute Übereinstimmung der erhaltenen Bindungslängen und der CO-Signatur ist mit der in Referenz [78] beschriebenen Signatur zu finden.

Bei Verwendung von Pt₆-H(linear) als Untergrund sind die Wasserstoffs Signaturen der verbrückt und kfz-gebundenen Spezies und ihre Peaklage unterschiedlich. Ihr negativer und positiver Anteil sind im Vergleich zum reinen Pt₆-Untergrund um + 1 - 3 eV verschoben. Dies ist aufgrund der Empfindlichkeit des XANES-Bereiches auf Änderungen der elektronischen Struktur zu erwarten. Die Auswertung und Interpretation von Wasserstoffadsorbaten ist allerdings bei Verwendung eines Pt₆-H-Untergrundes mit einem großen Fehler belegt und sollte nur in Ausnahmefällen erfolgen.

Die restlichen CO- und Sauerstoffs Signaturen entsprechen sehr gut den Spektren, wie sie nach Abzug des Pt₆-Untergrundes erhalten wurden. Sie zeigen eine etwas geringere Amplitude und breitere Form. Die eigentliche Signatur und auch die relativen Unterschiede in den Bindungsmotiven der einzelnen Adsorbate zeigen hingegen eine sehr gute Übereinstimmung. CO hat bedingt durch den positiven Anteil eine etwas breitere Form. Die Signatur zeigt aber eine fast gleiche Energielage ($\leq +1$ eV beim positiven Peak). Die Sauerstoffadsorbate und der im Pt-Gitter eingelagerte Sauerstoff zeigen einen stärker ausgeprägten negativen Anteil der Signatur bei + 5 - 10 eV.

Die Verwendung verschiedener Untergrundspektren (mit und ohne H-Adsorbat) scheint mit Ausnahme der Wasserstoffspektren keinen Einfluss auf die Signaturen zu nehmen. Die geringfügigen Unterschiede sind durch die leicht veränderte elektronische Struktur und die hohe Sensitivität des XANES-Bereiches zu erklären. Der Pt₆-Untergrund kann in elektrochemischer Umgebung, bei der die Doppelschicht adsorbatfrei ist, angewendet werden. Ein Pt₆-H-Untergrund eignet sich für Gasphasenreaktionen, wo nach Reduktion eine konstant mit Wasserstoff bedeckte Oberfläche im gewählten Temperaturbereich vorliegt. Die EXAFS-Resultate sind für diese Temperaturen im Rahmen der Auswertegenauigkeit gleich. Somit ist die Eignung von Pt₆-H(linear) als Untergrund gemäß Referenz [106] verifiziert.

Einfluss der Gasatmosphäre und ihr Effekt auf die Pt-Partikelstruktur und -form

Normierte XANES-Spektren, gemessen unter verschiedenen Gasatmosphären, sind in Abb. 4-20 a) dargestellt. Sie zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten FEFF-Spektren aus Abb. 4-20 c). XANES-Spektren, aufgenommen unter Wasserstoffatmosphäre und auch während der Reinigung (nicht gezeigt), haben ein white line Maximum bei 11565 eV. Unter kontinuierlichem CO-Fluss ist die white line leicht zu höheren Energien verschoben (11567 eV). Ihre Intensität verringert sich in folgender Reihenfolge: ex-situ > CO > H₂, was mit dem abnehmenden C- bzw. O-Gehalt der Pt-Partikel korreliert werden kann (siehe Tab. 4-4). Die ex-situ Probe zeigt stark oxidierte Partikel (58% Sauerstoffanteil), dagegen sind die Pt-Partikel unter CO fast und unter H₂ komplett reduziert. Der Verlauf der white line ist typisch für kleine Pt-NP. Die Änderungen im XANES-Bereich sind klein aber reproduzierbar und stehen in Übereinstimmung mit der Literatur. Atmosphärenabhängige Verschiebungen wurden für Pt/C in elektrochemischer Umgebung [102, 157, 158] sowie für Pt/C und Pt/Ru [159] und 5 Gew.% Pt/Al₂O₃ in der Gasphase [160] beobachtet.

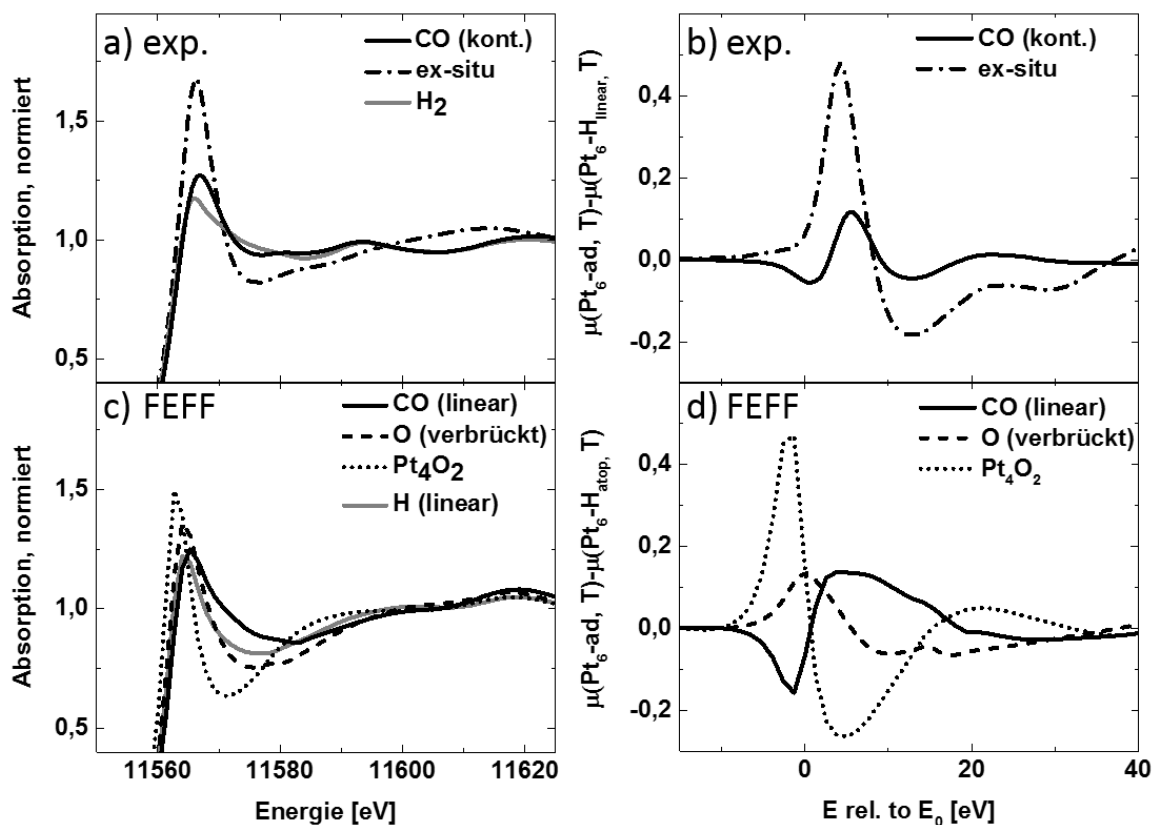


Abb. 4-20 Vergleich zwischen experimentellen und berechneten XANES- und $\Delta\mu$ XANES-Daten. a) und b) zeigen die experimentell gemessenen Spektren im Gegensatz zu den simulierten FEFF-Spektren (c) und d)) unter verschiedenen Gasatmosphären bei 25 °C. Bei d) ist zusätzlich Pt₄O₂ als Repräsentant für einen Cluster mit eingelagertem Sauerstoff gezeigt. Adaptiert nach Referenz [73], Copyright © 2016 Elsevier.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Gasatmosphären im Detail zu untersuchen, werden die $\Delta\mu$ XANES-Signaturen (Abb. 4-20 und Abb. 4-21), die in-situ DRIFTS Daten (Abb. 4-21) und die EXAFS-Daten aus Tab. 4-4 analysiert. Die theoretischen und

experimentellen $\Delta\mu$ XANES-Signaturen werden in Abb. 4-20 b) und d) verglichen. Für einen optimalen Überlapp müssen die berechneten Werte um + 2 - 5 eV verschoben werden.

Die Signatur des ex-situ Spektrums (Abb. 4-20 b)) zeigt einen positiven $\Delta\mu$ XANES-Beitrag bei + 4,3 eV relativ zu E_0 mit einer Amplitude von 0,48 sowie einen negativen Beitrag bei + 13 eV mit einer Amplitude von - 0,18. Von den für Sauerstoffadsorbate O(n-fach) möglichen theoretischen FEFF-Signaturen wird O(verbrückt) identifiziert, da für diesen Bindungstyp eine gute Übereinstimmung der Lage des Signaturmaximums vorliegt und diese Signatur einen negativen Beitrag bei positiven Energien hat. Durch die hohe Amplitude des negativen Beitrages des gemessenen Spektrums wird jedoch die Signatur einer Überlagerung des O(verbrückt) mit ins Pt-Gitter eingelagertem Sauerstoff (repräsentiert durch Pt_4O_2 , vgl. Abb. 4-19) zugeordnet.

Tab. 4-4 EXAFS-Analyse von EuroPt-1 unter unterschiedlichen Gasatmosphären. Verglichen werden die Werte bei 25 °C. Adaptiert nach Referenz [73], Copyright © 2016 Elsevier.

	Streu- pfad	N $\pm 10\%$	R [Å] $\pm 0,02$	σ^2 [Å ²] $\pm 5\%$	E_0 [eV] $\pm 10\%$	N_{Total} $\pm 10\%$	X-Gehalt [%] $\pm 10\%$
ex-situ	Pt-Pt	2,1	2,67	0,011	7,4	5,0	42
	Pt-O	2,9	1,98	0,005			58
H₂	Pt-Pt	8,3	2,76	0,010	8,1	8,3	100
CO (kont.)	Pt-Pt	8,0	2,77	0,012	8,2	8,6	93
	Pt-C	0,6	1,87	0,003			7

Aus der EXAFS-Analyse des ex-situ Spektrums erhält man eine sehr geringe Pt-Koordinationszahl von $N(\text{Pt-Pt}) = 2,1$ und eine Bindungslänge von $R(\text{Pt-Pt}) = 2,67$ Å. Dieser Bindungsabstand ist signifikant kürzer als für reines Pt zu erwarten wäre ($R(\text{Pt-Pt}) = 2,77$ Å). Geringe Abweichungen von diesem Wert ließen sich durch die Verspannung der NP erklären. Für die EXAFS-Analyse dieses Spektrums wird ein Pt-O-Streupfad benötigt. Da es keinen Unterschied macht, ob dieser von einer PtO- oder PtO₂-Struktur abgeleitet wird, ist dies ein eindeutiger Hinweis auf stark amorphes Platinoxid. Zusätzlich wird aber immer ein Pt-Pt-Pfad einer kfz-Pt-Struktur benötigt. Es wird eine Koordinationszahl von $N(\text{Pt-O}) = 2,9$ und daraus resultierend ein Sauerstoffgehalt von 58% der ex-situ Probe ermittelt. Der Pt-O-Bindungsabstand von $R(\text{Pt-O}) = 1,98$ Å liegt zwischen den Werten von PtO₂ (1,97 Å) und PtO (2,02 Å). Dieser Wert ist auch in guter Übereinstimmung mit dem Wert für O(verbrückt) aus der Geometrieoptimierung der FEFF-Rechnungen (1,96 Å) aus Tab. 4-3. Ähnliche EXAFS-Ergebnisse für ex-situ EuroPt-1 wurden von Joyner et al. publiziert [66, 67], sie erhielten $N(\text{Pt-Pt}) = 0,8 \pm 0,2$ und $R(\text{Pt-Pt}) = 1,94 \pm 0,05$ Å. Die hier gezeigten Ergebnisse bestätigen, dass EuroPt-1 hoch oxidiert und amorph ist [61, 66, 67]. Moroz et al. haben mit 2,62 Å und 2,76 Å zwei verschiedene Pt-Bindungsabstände für die Volumen- und Oberflächenspezies von Pt gewählt und damit $N(\text{Pt-Pt}) = 1,5$ und 2,2 sowie $R(\text{Pt-O}) = 2,01$ Å und $N(\text{Pt-O}) = 2,6$ für den Pt-O-

Streupfad erhalten [68]. Somit sind die hier genannten Resultate in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur.

Die temperaturabhängigen EXAFS-Daten unter Wasserstoffatmosphäre sind im Rahmen der Auswertegenauigkeit gleich (nicht gezeigt). Zur Analyse wird nur ein Pt-Pt-Streupfad benötigt. Die Tatsache, dass kein Pt-O-Streupfad gefittet werden kann, bestätigt die vollständige Reduktion der Pt-NP, die schon bei Raumtemperatur abläuft. Die vollständige Reduktion der Pt-NP wird durch einen starken Anstieg der Pt-Koordinationszahl auf $N(\text{Pt-Pt}) = 8,3$ und eine Verlängerung der Platin-Bindungslänge auf $2,76 \text{ \AA}$ bei 25 °C im Vergleich zu den ex-situ Bedingungen bestätigt. Ähnliche Werte für reduziertes EuroPt-1 bzw. Pt/SiO₂ mit Werten von $N(\text{Pt-Pt})$ von 5,5 bis 9,6 wurden in der Literatur berichtet [66, 68, 72]. Moroz et al. haben zudem eine Verringerung des Pt-Pt-Bindungsabstandes um $\sim 0,1 \text{ \AA}$ durch Desorption von Wasserstoff gefunden [68]. Diese kleine Änderung ist allerdings im Bereich des Fehlers und lässt sich daher für die hier gezeigten Experimente nicht auswerten. Gracia et al. haben einen ähnlichen Anstieg der Pt-Koordinationszahl nach der Oxidation von Pt/SiO₂ gemessen [69]. Die Änderung von $R(\text{Pt-Pt})$ ist jedoch kleiner, was wahrscheinlich eher auf einen unterschiedlichen Oxidationsgrad der Probe, als auf eine unterschiedliche Partikelgröße zurückzuführen ist.

Durch die kleinen Differenzen zwischen den $\Delta\mu$ XANES-Signaturen für CO kann mit dieser Technik nicht zwischen den verschiedenen Bindungsgeometrien unterschieden werden. Dies kann nur durch die Kombination mit DRIFTS geleistet werden. Linear gebundenes CO zeigt eine Bande bei ca. 2070 cm^{-1} , verbrücktes bei ca. 1850 cm^{-1} und ca. 1720 cm^{-1} für 3-fach gebundenes CO (siehe auch Abschnitt 2.2.1). Die hier gemessenen CO-Absorptionsbanden zeigen allein linear gebundenes CO, wie im vorherigen Kapitel 4.2.1 ausführlich diskutiert wurde. Somit kann mit Hilfe von DRIFTS die experimentell bestimmte $\Delta\mu$ XANES-Signatur (Abb. 4-20 b) und Abb. 4-21 a)) eindeutig linear gebundenem CO zugeordnet werden. Die Signatur hat einen asymmetrischen Verlauf mit einem negativen Beitrag bei $+0,8 \text{ eV}$ rel. zu E_0 und einem positiven Beitrag mit stärkerer Amplitude bei $+5,6 \text{ eV}$ rel. zu E_0 . Die experimentell bestimmte Signatur hat einen schmalen positiven Bereich als die berechnete. Besonders auffällig ist dies im Bereich $> 10 \text{ eV}$ rel. zu E_0 . Jedoch stimmt sie gut mit der von Caldwell et al. bestimmten CO-Signatur überein [106], zeigt aber keine so ausgeprägt symmetrische Form, wie sie von Small et al. für Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ publiziert wurde [104]. Unter Einbeziehung des stark negativen Beitrages der Sauerstoffspezies, insbesondere des ins Pt-Gitter eingelagerten Sauerstoffs, ist diese Signatur eine Überlagerung von CO(linear) mit dieser Spezies. Die EXAFS-Analyse ergibt $N(\text{Pt-Pt}) = 8,0$ und $R(\text{Pt-Pt}) = 2,77 \text{ \AA}$, zudem kann ein Pt-C-Streupfad gefittet werden, der $N(\text{Pt-C}) = 0,6$ und $R(\text{Pt-C}) = 1,87 \text{ \AA}$ ergibt. Im Rahmen des Fehlers sind die erhaltenen Werte des Pt-Pt-Streupfads unter Wasserstoff- und CO-Atmosphäre gleich.

Die untersuchten Adsorbate (H, CO und O) führen zur Rekonstruktion der Oberfläche von Pt-NP [47, 48, 69], diese wurde bisher aber noch nicht detailliert untersucht. Die EXAFS-Ergebnisse bieten strukturelle Informationen durch die Änderung der Koordinationszahl und der Bindungsabstände. Wir messen einen Anstieg sowohl von $N(\text{Pt-Pt})$ als auch von $R(\text{Pt-Pt})$ in der Reihenfolge $\text{O} < \text{H} \approx \text{CO}$. Die Unterschiede der Koordinationszahl lassen sich auf Änderungen der Partikelgröße oder der Partikelstruktur zurückführen. Reversible Änderungen der Struktur der Pt-NP bzw. Morphologie in Abhängigkeit der Umgebung wurden auch von anderen Gruppen beobachtet [24, 78, 91]. In Übereinstimmung mit den in diesem Kapitel gezeigten Resultaten, hat eine Studie mit Cl(linear) und Cl(3-fach) auf Pt/C in elektrochemischer Umgebung gezeigt, dass $N(\text{Pt-Pt})$ für Cl(linear) ansteigt, wogegen es für Cl(3-fach) abfällt [92]. Für Pt/C in einer elektrochemischen Umgebung wurden kleinere Werte für $N(\text{Pt-Pt})$ unter ex-situ Bedingungen gemessen. Nach Reduktion mit Wasserstoff oder CH_x -Spezies (Ethanol) wurde ein Anstieg von $N(\text{Pt-Pt})$ und ein kleiner Anstieg in $R(\text{Pt-Pt})$ gefunden [161]. Eine direkte Beobachtung der NP-Struktur unter Gasatmosphäre erfordert jedoch bildgebende Techniken wie in-situ HRTEM [23-25]. Mit dieser Technik wurde eine oszillierende Strukturtransformation von Pt-NP während der CO-Oxidation beobachtet (eine Beschreibung ist in Kapitel 2.4 gegeben) [23, 24]. Die dynamische Strukturänderung ändert auch die Art der Bindungsplätze auf der NP-Oberfläche (Flächen, Ecken und Kanten) und führt zu einer periodischen Refacettierung derselben. Unter hohem CO-Partialdruck wurde eine stärker kugelförmige Struktur, mit einem höheren Anteil von niedrig koordinierten Adsorptionsplätzen gefunden. Dies kann der stärkeren Bindungsenergie von CO an Ecken und Kanten zuzuschreiben sein. Unter Sauerstoffatmosphäre nehmen die Partikel eine stärker facettierte Form (mit einem höheren Anteil an Flächen) an, da die Differenz der Bindungsenergie von Sauerstoff zu den verschiedenen Bindungsplätzen deutlich geringer ausfällt. Reversible Strukturänderungen wurden auch während Oxidations-Reduktionszyklen mit in-situ *environmental TEM* (ETEM) für große facettierte Pt Partikel (20 nm) beobachtet [91]. Die Wasserstoffatmosphäre stabilisiert eine kuboktaedrische Struktur mit stärker ausgeprägten (111)-Facetten auf Kosten der (100)-Facetten. Im Vergleich dazu sind unter Sauerstoffatmosphäre die (100)-Facetten bevorzugt und resultieren in einer kubischen Form.

In Übereinstimmung mit den genannten Arbeiten [23-25, 78, 91, 92] werden die Ergebnisse dieser Studie, die adsorbat-induzierten Änderungen von $N(\text{Pt-Pt})$ und $R(\text{Pt-Pt})$, einer Strukturänderung der Pt-NP zugeschrieben. Sauerstoffspezies rufen geringe Werte von $N(\text{Pt-Pt})$ hervor und führen zu einer facettierten Struktur. Unter Wasserstoff steigen die Werte von $N(\text{Pt-Pt})$ und $R(\text{Pt-Pt})$ stark an und transformieren die Partikelform in einen Kuboktaeder. Unter CO wurden ähnliche Werte gemessen. CO führt zu einer stärker kugelförmigen Struktur aufgrund der stärkeren Bindungsenergie zu Ecken und Kanten. Eine graduelle Änderung der relativen Bedeckung von co-adsorbierten Spezies,

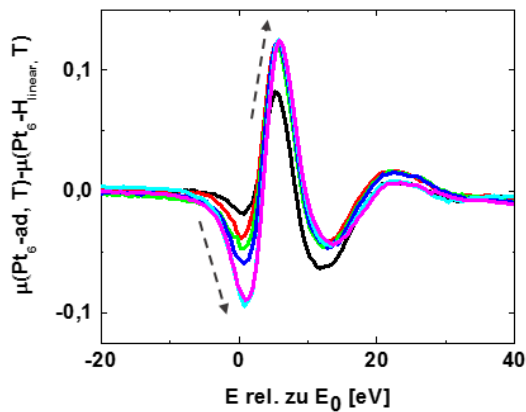
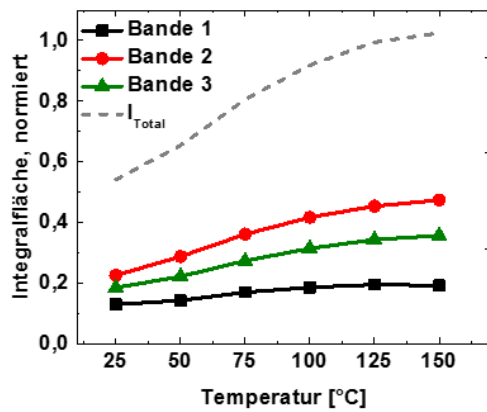
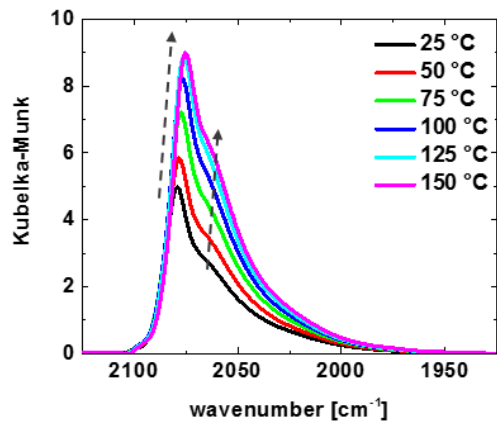
wie im nachfolgenden Abschnitt beschrieben, führt zu einer Mischstruktur zwischen den eben beschriebenen Formen.

Einfluss der CO-Flussbedingungen und Reoxidation der Probe

Bei den temperaturabhängigen Messungen können in Abhängigkeit der gewählten Bedingungen Adsorption sowie Desorption von CO auftreten. Zusätzlich ist am Beginn der Messreihe für den kontinuierlichen Fluss die Oberfläche mit schwach gebundenen Wasserstoffadsorbaten belegt. Diese stehen mit CO aus der Gasphase in Konkurrenz um die Pt-Oberflächenplätze. Gasförmiges CO kann bis zu 400 °C adsorbiert werden, erst ab dieser Temperatur stehen beide Prozesse im thermischen Gleichgewicht [149]. Dagegen kann Desorption schon ab 100 °C stattfinden [51, 74]. Unter kontinuierlichen CO-Flussbedingungen ist jedoch ein Überschuss an CO-Molekülen in der Gasphase vorhanden, sodass desorbierte Moleküle sofort wieder ersetzt werden können. Die temperaturabhängigen DRIFTS und $\Delta\mu$ XANES-Resultate unter kontinuierlichem CO-Fluss sind unabhängig von der CO-Konzentration (2% bzw. 5% CO), da diese schon nah an der Sättigung ist. Deshalb werden im Folgenden nur die Ergebnisse der Messungen unter 2% CO für den kontinuierlichen Fluss diskutiert (Abb. 4-21 a)).

In den DRIFTS-Daten ist eine breite Absorptionsbande von linear gebundenem CO zwischen 2000 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} zu erkennen. Die Bande des Spektrums bei 25 °C hat zwei Maxima bei 2081 cm^{-1} und 2068 cm^{-1} . Die Wellenzahlen der Maxima verringern sich um ca. 5 cm^{-1} mit steigender Temperatur. Die Fit-Prozedur und die Zuordnung der Banden wurden bereits ausführlich im vorherigen Kapitel und in den Referenzen [30, 74] beschrieben. Die Zuordnung der Banden ist auf eine Überlagerung verschiedener Adsorptionsplätze an der NP-Oberfläche mit der Adsorption an NP mehreren Größen zurückzuführen. In Abb. 4-21 a) wird ein konstanter Anstieg der Intensität über den gesamten Temperaturbereich beobachtet. Die CO-Adsorption ist bei 150 °C 1,9-fach so hoch wie bei 25 °C. In Übereinstimmung mit den DRIFTS-Ergebnissen zeigt auch die $\Delta\mu$ XANES-Amplitude der CO-Signatur einen deutlichen Anstieg. Hier ist insbesondere der negative Teil der Signatur ein Maß für die konstante Adsorption von CO mit steigender Temperatur. Sie ist bei 150 °C 1,7-fach höher im Vergleich zum Spektrum bei 25 °C. Die korrespondierenden EXAFS-Ergebnisse sind in Tab. 4-5 und Abb. 4-22 zusammengestellt. Die Koordinationszahl $N(\text{Pt-Pt})$ zeigt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Sie zeigt einen leichten Anstieg bis ca. 100 °C und fällt danach wieder ab. Zusätzlich zum Pt-Pt-Streupfad muss auch ein Pt-C-Streupfad gefittet werden. $N(\text{Pt-C})$ hat den höchsten Wert bei der höchsten Temperatur, was in sehr guter Übereinstimmung mit den DRIFTS und $\Delta\mu$ XANES-Daten steht, die ebenfalls bei 175 °C die höchste Adsorption anzeigen. Die aus der EXAFS-Analyse erhaltene Bindungslänge von Pt-C von 1,85-1,88 Å ist konsistent mit der Literatur [159, 161].

a) 2% CO kontinuierlich



b) 5% CO statisch

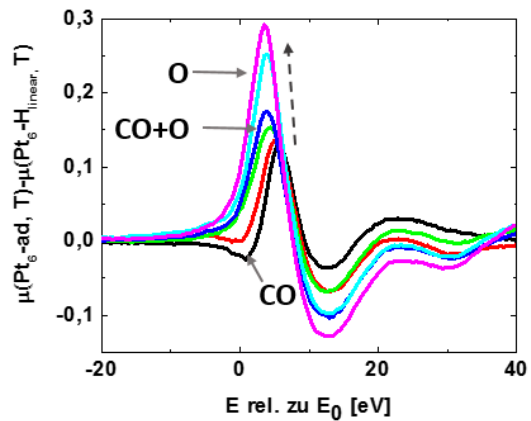
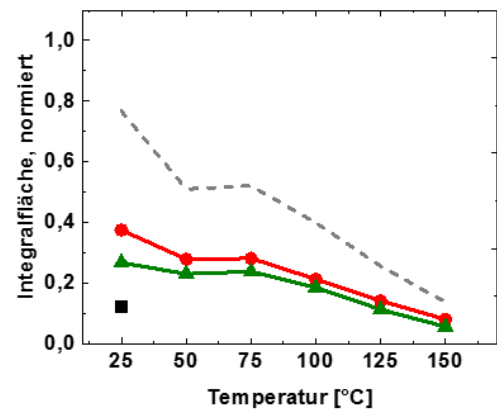
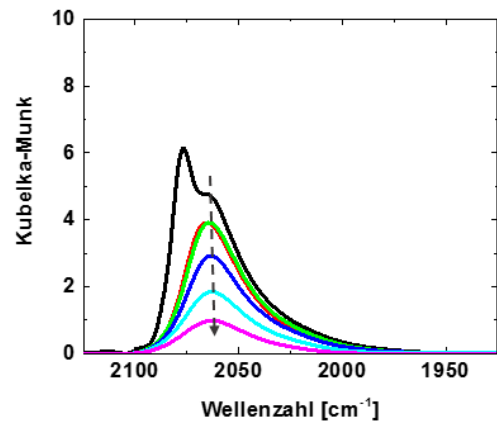


Abb. 4-21 Vergleich der CO-Flussbedingungen mit in-situ DRIFTS und $\Delta\mu$ XANES. Gestrichelte Pfeile indizieren steigende Adsorbatbedeckung mit wachsender Temperatur. a) Spektren gemessen unter 2% kontinuierlichem CO-Fluss, b) unter 5% statischem CO. Die ersten beiden Reihen zeigen die DRIFTS-Ergebnisse bzw. deren Fits, die dritte Reihe die $\Delta\mu$ XANES-Signaturen. Adaptiert nach Referenz [73], Copyright © 2016 Elsevier.

Tab. 4-5 Temperaturabhängige EXAFS-Analyse von EuroPt-1 unter kontinuierlichem CO-Fluss. Adaptiert nach Referenz [73], Copyright © 2016 Elsevier.

	Streu- pfad	N $\pm 10\%$	R [Å] $\pm 0,02$	σ^2 [Å ²] $\pm 5\%$	E_0 [eV] $\pm 10\%$	N_{Total} $\pm 10\%$	X-Gehalt [%] $\pm 10\%$
2% CO							
25 °C	Pt-Pt	8,0	2,77	0,012	8,2	8,6	93
	Pt-C	0,6	1,87	0,003			7
50 °C	Pt-Pt	8,2	2,77	0,012	7,7	8,9	92
	Pt-C	0,7	1,88	0,003			8
75 °C	Pt-Pt	8,6	2,76	0,013	7,6	9,2	93
	Pt-C	0,6	1,87	0,003			7
100 °C	Pt-Pt	8,7	2,76	0,013	8,0	9,4	92
	Pt-C	0,7	1,85	0,003			8
125 °C	Pt-Pt	8,4	2,76	0,013	7,2	9,2	92
	Pt-C	0,8	1,86	0,004			8
150 °C	Pt-Pt	8,5	2,76	0,014	8,3	9,3	92
	Pt-C	0,8	1,85	0,008			8
5% CO							
25 °C	Pt-Pt	7,7	2,77	0,010	8,2	8,5	90
	Pt-C	0,8	1,86	0,003			10
50 °C	Pt-Pt	8,4	2,77	0,012	7,9	9,2	91
	Pt-C	0,8	1,87	0,004			9
75 °C	Pt-Pt	9,3	2,76	0,013	7,3	10,2	92
	Pt-C	0,9	1,85	0,005			8
100 °C	Pt-Pt	8,8	2,76	0,012	7,4	9,6	92
	Pt-C	0,8	1,86	0,004			8
125 °C	Pt-Pt	8,8	2,76	0,013	8,6	9,6	91
	Pt-C	0,8	1,85	0,006			9
150 °C	Pt-Pt	8,3	2,76	0,014	7,7	9,3	90
	Pt-C	1,0	1,85	0,008			10

Um Spektren unter statischen Bedingungen messen zu können, wurde zunächst die Oberfläche mit CO gesättigt und anschließend CO aus der Atmosphäre durch Stickstoffspülung entfernt. Temperaturabhängige Spektren wurden unter stufenweiser Erhöhung in 25 °C Schritten bis 150 °C unter kontinuierlichem Stickstofffluss gemessen. Unter diesen statischen Bedingungen kann nur CO-Desorption stattfinden, wie in den DRIFTS Spektren in Abb. 4-21 b) gezeigt. Bei 25 °C ist eine Bande mit einem Doppelmaximum bei 2076 cm⁻¹ und 2064 cm⁻¹ sichtbar. Diese werden den Banden 1 und 2 zugeordnet. Beide Maxima sind ca. 4 - 5 cm⁻¹ niedriger als unter kontinuierlichem Fluss. Diese Änderung der Lage der Maxima bei den verschiedenen Flussbedingungen kann wahrscheinlich auf die wiederholten Adsorptions- und Desorptionszyklen während der Messzeit zurückgeführt werden, was zu einer Veränderung der Oberflächenstruktur und damit zu einer leicht unterschiedlichen Pt-CO-Bindung führen kann. Ab 50 °C kann Bande 1 nicht mehr als separate Bande detektiert werden. Nur noch die Banden 2 und 3 sind durch vermehrte Desorption von CO-Molekülen mit verminderter Intensität bei

steigender Temperatur zu detektieren. Dies unterstützt die Zuordnung von Bande 1 zu den gering gebundenen Flächen bzw. großen Partikeln [30, 33, 74, 75].

Die gleichzeitig gemessenen $\Delta\mu$ XANES-Signaturen bestätigen ebenfalls einen Wechsel des Adsorbattyps von CO zu O, was eine deutliche Reoxidation der Oberfläche bewirkt. Mit steigender Temperatur wechselt die $\Delta\mu$ XANES-Signatur graduell von einer CO-Signatur bei 25 °C zu einer Sauerstoffsignatur bei 150 °C, was deutlich aus dem Vergleich mit Abb. 4-19 und Abb. 4-20 d) hervorgeht. Bei den Zwischentemperaturen ist eine Superposition dieser beiden Signaturen zu erkennen. Da beide Signaturen einen positiven Anteil zeigen, kann die Distanz zwischen ihren Energien als Maß für den Anteil von CO/O angenommen werden. Für 50 °C erhält man 88% CO, für 75 °C 37% CO, für 100 - 125 °C nur noch 18% CO. Im Prinzip geben somit DRIFTS und $\Delta\mu$ XANES komplementäre Informationen über den Typ des Adsorbats und dessen Bedeckung. DRIFTS ist sehr empfindlich gegenüber Pt-CO und kann zwischen linear gebundenem und verbrücktem CO aufgrund der deutlich unterschiedlichen Wellenzahlenbereiche unterscheiden. Nachteilig ist jedoch, dass die Pt-O-Schwingungen im MIR nicht sichtbar sind. Hier kann wiederum $\Delta\mu$ XANES direkte Informationen über Pt-O-Adsorbate und insbesondere über die co-Adsorption beider Spezies liefern. Diese co-Adsorption wird auch durch die EXAFS-Ergebnisse (Tab. 4-6 und Abb. 4-22) verifiziert. Die Pt-Pt- und Pt-C- Koordinationszahlen und Bindungslängen bei 25 °C sind in sehr guter Übereinstimmung mit den unter kontinuierlichem CO-Fluss bestimmten Werten. Jedoch fällt $N(\text{Pt-Pt})$ mit geringem Temperaturanstieg von 8,1 bei 25 °C auf 7,4 bei 50 °C. Auch $R(\text{Pt-Pt})$ sinkt von 2,76 Å auf 2,72 Å. Gleichzeitig steigt $R(\text{Pt-C})$ von 1,85 Å auf 1,93 Å auf einen Wert, der zwischen den charakteristischen Werten von Pt-C und Pt-O liegt. Interessanterweise können die Spektren bei 50 °C und 75 °C gleichwertig mit Pt-O als auch mit Pt-C als zweitem Streupfad gefittet werden. Dies bestätigt die Vermutung, dass dieser Streupfad eine Kombination der beiden Komponenten ist. Daher wird dies im Folgenden als Pt-C/O bezeichnet. Die EXAFS-Analyse bestätigt somit ebenfalls den Wechsel von CO zu O auch für das Gesamtprobenvolumen: mit steigender Temperatur verringern sich $N(\text{Pt-Pt})$ und $R(\text{Pt-Pt})$, gleichzeitig steigen $N(\text{Pt-C/O})$ und $R(\text{Pt-C/O})$ an.

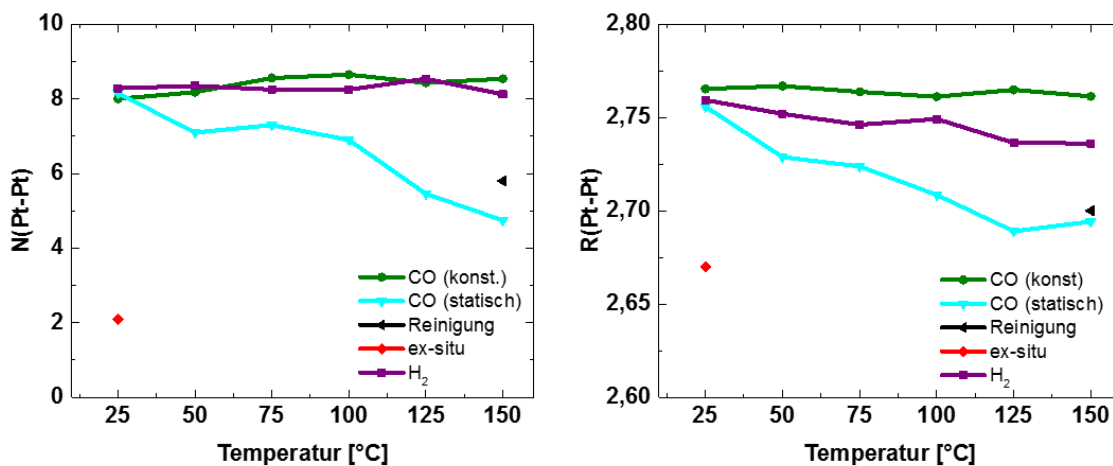


Abb. 4-22 Temperaturabhängige Änderung von $N(\text{Pt-Pt})$ und $R(\text{Pt-Pt})$ unter verschiedenen Gasatmosphären.

Tab. 4-6 Temperaturabhängige EXAFS-Analyse von EuroPt-1 unter statischen Bedingungen und der Reinigung. Spektren bei 50 °C und 75 °C können gleichwertig sowohl mit Pt-C als auch mit Pt-O als zweitem Streupfad gefittet werden. Adaptiert nach Referenz [73], Copyright © 2016 Elsevier.

	Streu- pfad	N $\pm 10\%$	R [Å] $\pm 0,02$	σ^2 [Å ²] $\pm 5\%$	E_0 [eV] $\pm 10\%$	N_{Total} $\pm 10\%$	X-Gehalt [%] $\pm 10\%$
5% CO statisch							
25 °C	Pt-Pt	8,1	2,76	0,011	6,5	8,9	91
	Pt-C	0,8	1,85	0,003			9
50 °C	Pt-Pt	7,1	2,73	0,013	6,6	7,8	91
	Pt-C/O	0,7	1,94	0,005			9
75 °C	Pt-Pt	7,3	2,72	0,015	6,3	8,1	90
	Pt- C/O	0,8	1,93	0,007			10
100 °C	Pt-Pt	6,9	2,70	0,016	6,7	8,5	81
	Pt-O	1,6	1,96	0,010			19
125 °C	Pt-Pt	5,4	2,69	0,014	6,5	7,0	77
	Pt-O	1,6	1,96	0,008			23
150 °C	Pt-Pt	4,7	2,69	0,014	6,5	6,5	72
	Pt-O	1,8	1,96	0,008			28
Reinigung							
150 °C	Pt-Pt	5,8	2,70	0,014	7,5	6,9	85
	Pt-O	1,1	1,98	0,005			15

Desorption von CO und Reoxidation treten auch bei der Reinigungsprozedur auf. Im Unterschied zu den statischen Bedingungen wird hier die Probe direkt auf 150 °C geheizt und unter kontinuierlichem Stickstofffluss auf dieser Temperatur gehalten. Die Reinigung wurde so lange durchgeführt, bis keine weitere Änderung der DRIFTS-Intensität zu beobachten war (Abb. 4-23).

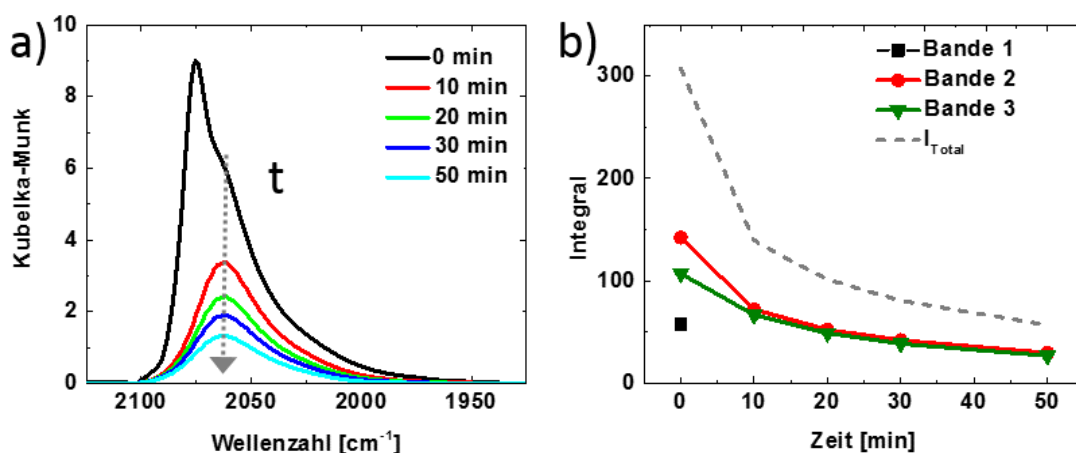


Abb. 4-23 CO-Desorption während des Reinigungsprozesses bei 150 °C. a) CO-Absorptionsbande gemessen mit DRIFTS und b) die korrespondierenden Fit-Ergebnisse. Der Pfeil zeigt eine steigende Desorption mit längerer Reinigungsdauer an. Adaptiert nach Referenz [73], Copyright © 2016 Elsevier.

Da die CO-Desorption sehr schnell ist, zeigen die DRIFTS-Spektren unter den Reinigungsbedingungen einen starken Intensitätsverlust von ca. 50% sowie den Verlust

von Bande 1 schon nach 10 min. Da jedoch die Aufnahme eines XAS-Spektrums 45 min dauert, werden in diesem Spektrum die verschiedenen Adsorbate CO und O gemittelt. $N(\text{Pt-Pt})$ sinkt im Vergleich zum Wert unter Wasserstoff- bzw. CO-Atmosphäre um ca. 30% auf 5,8 (Tab. 4-4), bleibt jedoch deutlich über dem Wert des ex-situ Spektrums. Auch $R(\text{Pt-Pt})$ verringert sich auf 2,70 Å und nähert sich dem Wert des ex-situ Spektrums an. Als zweiter Streupfad konnte ein Pt-O- aber kein Pt-C-Pfad gefittet werden. Der Sauerstoffgehalt steigt während des Reinigens auf 15% an. Dies lässt vermuten, dass entweder nur kleine Partikel komplett oxidiert werden oder dass sich die Reoxidation nur auf wenige Oberflächenschichten begrenzt.

Nun muss die Herkunft des Sauerstoffs diskutiert werden, der für die Reoxidation genutzt wird. Drei Szenarien sind möglich: a) Sauerstoff dringt von außen in die Zelle ein, b) Sauerstoff könnte als Verunreinigung im verwendeten Stickstoff vorliegen oder c) es könnte aus der Probe, spezifisch dem Träger, selbst stammen. Option a) kann komplett ausgeschlossen werden, da die Zelle unter Wasserstoffüberdruck mit einem Wasserstoffsensor getestet wurde. Die gemessenen Werte liegen im gesamten Temperaturbereich unterhalb der Detektorgrenze von 0 ppm. Bezüglich Option b) sind die Sauerstoff- bzw. Wasserrückstände mit ≤ 2 ppm/pro Mol für beide Spezies in den Sicherheitsdatenblättern des Herstellers angegeben [162]. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen müsste eine ca. 250-fach längere Expositionsdauer erfolgen, um den Sauerstoffgehalt von 15% zu erreichen. Option b) kann daher vernachlässigt werden. Folglich bleibt nur noch der Träger als mögliche Sauerstoffquelle übrig. Der SiO_2 -Träger könnte als Sauerstoffspeichermedium nach einem Mars-van Krevelen-Mechanismus fungieren [81, 88] oder Oberflächen OH-Gruppen könnten in die Reoxidation involviert sein. Die DRIFTS-Daten zeigen unter allen Bedingungen eine breite Bande zwischen 3000 - 3800 cm^{-1} (vgl. Abb. 4-7), die Silanol OH-Gruppen zugeschrieben werden kann [67, 138]. Obwohl mit den angewendeten Methoden nicht zwischen diesen beiden möglichen SMSI-Mechanismen unterschieden werden kann, ist es wahrscheinlicher, dass Oberflächen OH-Gruppen anstatt des stärker gebundenen Sauerstoffs aus dem Kristallgitter involviert sind. SMSI bei EuroPt-1 wurde auch von Joyner vermutet, der nach Erwärmen von reduziertem EuroPt-1 im Vakuum eine Verringerung von $R(\text{Pt-Pt})$ von 2,77 Å auf 2,55 Å, charakteristisch für stark oxidiertes Platin, feststellte [66]. SMSI wurde auch für Al_2O_3 - und SnO_2 -geträgerte Pt-NP publiziert [51, 163].

Zusammenfassung Kapitel 4.2.2

Zusammenfassend haben wir in diesem Kapitel erfolgreich die Implementation der neu entwickelten in-situ XAS-DRIFTS-Zelle gezeigt. Mit dieser Messzelle wurde die temperaturabhängige Adsorption an EuroPt-1 unter verschiedenen Gasatmosphären (ex-situ, H_2 und CO) untersucht. Durch die Kombination der komplementären Spektroskopie-Techniken, speziell durch die Anwendung der $\Delta\mu$ XANES- und EXAFS-Analyse, konnten adsorbat-induzierte Strukturänderungen nachgewiesen werden.

Die unbehandelte Probe (ex-situ) ist hochoxidiert. Erstmals wurde hier mittels $\Delta\mu$ XANES und FEFF-Berechnungen eine Überlagerung von mehrfach gebundenem Sauerstoffadsorbat $O(n\text{-fach})$ an der Oberfläche und im Platingitter eingelagertem Sauerstoff gezeigt. Die EXAFS-Analyse ergibt eine sehr geringe Koordinationszahl und Bindungsabstand des Platins mit $N(\text{Pt-Pt}) = 2,1$ und $R(\text{Pt-Pt}) = 2,67 \text{ \AA}$. Eine Wasserstoffatmosphäre führt hingegen schon bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ zur vollständigen Reduktion der NP und einem deutlichen Anstieg auf $N(\text{Pt-Pt}) = 8,3$ und $R(\text{Pt-Pt}) = 2,76 \text{ \AA}$, charakteristisch für metallisches Pt. Durch die sich ergänzenden DRIFTS und $\Delta\mu$ XANES-Resultate kann die unter kontinuierlichem CO-Fluss erhaltene Signatur eindeutig linear gebundenen CO zugeordnet werden. Mehrfach gebundenes CO konnte nicht detektiert werden. Unter statischen Bedingungen desorbiert CO, hier zeigt $\Delta\mu$ XANES einen graduellen Übergang von der CO- zur O-Signatur mit steigender Temperatur und ergänzt die DRIFTS-Ergebnisse, die nur die CO-Desorption wiedergeben. Zusammen mit der EXAFS-Analyse zeigt dies eindeutig die Reoxidation der Probe, die durch Metall-Träger-Wechselwirkungen (SMSI) verursacht wird. Diese reversible Restrukturierung wird durch die Adsorbate induziert. Reduzierende Atmosphären wie Wasserstoff oder CO, deren Adsorbate linear gebunden vorliegen, vergrößern die Pt-Koordinationszahl und ihren Bindungsabstand und führen zu kuboktaedrischen bzw. sphärischen Partikeln. Sauerstoff (mehrfach gebundene Spezies) resultiert in stärker facettierten Pt-Partikeln.

Es bleibt festzuhalten, dass die Zuordnung der Bandenlage von CO an Pt aus Kapitel 4.2.1, in dem eine Überlagerung des Größeneffektes mit der Adsorption an unterschiedlichen Bindungsplätzen festgestellt wurde, bei unterschiedlichen Gasatmosphären zusätzlich noch durch Strukturänderung der Pt-Partikel beeinflusst wird. Dies ist ein wichtiger Schritt zum detaillierten Verständnis der Struktur-Aktivitätsbeziehung in der Katalyse.

4.3 Untersuchung der Adsorbate an Pt/(dotierten) Zinnoxiden

Die katalytische Aktivität von oxidgeträgerten Metall-NP wird durch Metall-Träger-Wechselwirkungen (SMSI) beeinflusst [22, 56, 163], deren spezieller Mechanismus jedoch häufig nicht benannt oder nicht identifiziert werden kann. In diesem Abschnitt soll die Wechselwirkung der Pt-NP geträgert auf dotierten Zinnoxiden (ATO und ITO) im Vergleich zum undotierten SnO_2 und dem Standard Kohlenstoffträger mit spektroskopischen und elektrochemischen Methoden untersucht werden.

In diesem Kapitel werden im ersten Abschnitt 4.3.1 die Resultate der strukturellen Charakterisierung der Proben beschrieben und der Einfluss der Metall-Träger-Wechselwirkung diskutiert. Um die Ergebnisse mit denen für Pt/ SiO_2 (Kapitel 4.2) vergleichen zu können, wird der Einfluss der Temperaturbehandlung und der adsorbat-induzierten Strukturänderungen in Abschnitt 4.3.2 behandelt. Voruntersuchungen der Träger ohne Pt-Dekoration und der Katalysatoren nach der Dekoration mit Pt-NP ergeben eindeutig Verunreinigungen der Proben mit organischen Stoffen, verursacht durch Rückstände der metallorganischen Vorstufe oder durch organische Lösemittel aus der Synthese. Hier wird durch die oxidative Temperaturbehandlung eine Reinigung der Pt-Oberfläche erwartet. Anschließend werden die Proben mittels in-situ XAS-ZV und CO-Stripping in einer elektrochemischen Umgebung untersucht (Abschnitt 4.3.3). Für die elektrochemischen Messungen wurden Versuche mit verschiedenen Pt-Beladungen der Träger von 0 - 40 Gew.% durchgeführt. Hier werden nur die Ergebnisse der 5 und 20 Gew.% Pt-Proben gezeigt. Zum einen weisen sie die höchste ECSA auf. Zum anderen ist die Probe mit 5 Gew.% Pt-Beladung vergleichbar mit EuroPt-1 und die Probe mit 20 Gew.% Pt ist vergleichbar mit kommerziellen Brennstoffkatalysatoren, deren standarmäßige Beladungen zwischen 20 – 60 Gew.% Pt liegen. Allerdings können sich für die höheren Beladungen Pt-Agglomerate bilden. Im weiteren Text werden folgende Probenbezeichnungen als Kürzel verwendet: 20PtC bezeichnet eine 20 Gew.% Pt-Beladung geträgert auf Kohlenstoff, die restlichen Proben werden entsprechend benannt. Die Temperaturbehandlung wird durch (T) gekennzeichnet.

4.3.1 Einfluss des Trägermaterials auf die Struktur der Platinanopartikel

Um die mögliche Veränderung der Partikel durch die Temperaturbehandlung und den Einfluss der Gasphase abschätzen zu können, muss zunächst die Struktur der ex-situ Probe, also der Zustand des unbehandelten Katalysators nach der Synthese, bestimmt werden. Für die Dekoration der Träger mit den Pt-NP wurde, bis auf ITO, die größenkontrollierte Ethylenglykol-Synthese nach Bock et al. gewählt [110]. Demnach erhält man umso kleinere Pt-NP, je höher der pH-Wert vor und nach der Synthese ist. Bei dem gewählten Start-pH-Wert von 11,9 wären also relativ kleine Pt-Partikel von 1 - 2 nm zu erwarten. Es ist aber zu beobachten, dass der pH-Wert nach der Synthese sehr unterschiedlich ausfällt (Tab. 4-7). Für ATO-geträgerte Proben sinkt er kaum, für die C-

und speziell die SnO₂-geträgerte Proben sinkt er stärker. Zusätzlich fällt die ATO-Probe während der Synthese durch ihr unterschiedliches Löslichkeitsverhalten auf. Beim Abschalten des Magnetrührers fallen die Partikel sofort aus. Diese schlechte Dispergierbarkeit zeigt sich nicht nur in organischen Lösemitteln, sondern auch im wässrigen Medium. Da während der Synthese gleiche Bedingungen wie Start-pH-Wert, Temperatur, Reaktionszeit und eingesetzte Mengen an Pt-Vorstufe sowie Träger vorliegen, kann das unterschiedliche Syntheseverhalten nur durch andere Nukleationsbedingungen, bedingt durch die Struktur des Trägers, erklärt werden. Nach der Nukleationstheorie [109] muss eine unterschiedliche Menge an Nukleationskeimen z. B. durch die Struktur oder durch eine unterschiedliche Anzahl von Defekten in der Kristallstruktur vorliegen.

Tab. 4-7 pH-Wert-Änderung bei der Dekoration der Träger mit Pt-NP. Beispielhaft sind durchschnittliche Werte für eine 20 Gew.% Pt-Beladung gezeigt.

Träger	pH vor der Synthese	pH nach der Synthese
C	11,9	10,2
SnO₂	11,8	8,1
ATO	11,9	11,3

Eine EXAFS-Analyse der entsprechenden Pellets oder MEAs zeigt, dass die Pt-NP stark oxidiert sind (Tab. 4-8). Neben einem Pt-Pt-Streupfad ist auch immer ein Pt-O-Pfad zu fitten. Damit ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von ca. 8 - 18%. Die NP bestehen also aus einem Pt-Kern mit unterschiedlich stark oxidierten Oberflächen.

Tab. 4-8 EXAFS-Analyse der ex-situ Proben (MEAs). Zur besseren Vergleichbarkeit der Proben wurde $\sigma^2 = 0,006 \text{ \AA}^2$ für Pt-Pt und $\sigma^2 = 0,005 \text{ \AA}^2$ für Pt-O festgesetzt. 20PtC (kom.) ist ein kommerzieller 20 Gew.% Pt/C-Katalysator (HiSpec 3000), der als Referenz besonders für die elektrochemischen Experimente genutzt wurde. Die EXAFS-Ergebnisse der Pellets stimmen mit denen der MEAs überein. 20PtC (kom.) und selbst synthetisiertes 20PtC ergeben dieselben Ergebnisse.

Probe	Streupfad	N $\pm 10\%$	$R [\text{\AA}]$ $\pm 0,02$	$E_0 [\text{eV}]$ $\pm 10\%$	N_{Total} $\pm 10\%$	X-Gehalt [%] $\pm 10\%$
20PtC (kom.)	Pt-Pt	6,6	2,76	0,28	7,6	89
	Pt-O	0,8	2,01			11
20PtSnO₂	Pt-Pt	6,4	2,77	-1,35	6,9	92
	Pt-O	0,5	2,02			8
20PtATO	Pt-Pt	5,1	2,77	-2,82	5,5	92
	Pt-O	0,4	2,01			8
20PtITO	Pt-Pt	5,3	2,75	-1,27	6,5	82
	Pt-O	1,2	2,00			18

Die aus dieser Synthese resultierenden Pt-Partikelgrößen und die Verteilung der NP auf dem Träger wurden zunächst mittels TEM-Aufnahmen ausgewertet (Tab. 4-9 und Abb. 4-24). 20PtC zeigt kleine und fein verteilte Pt-NP auf den kugelförmigen Rußpartikeln.

Die TEM-Analyse zeigt eine leicht asymmetrische Verteilung zwischen 1 - 5 nm, deren Mittelwert bei 2,7 nm liegt. Die Pt-Partikel in 20PtSnO₂ sind mit 4,2 nm größer und die Verteilung der Partikel zwischen 1,5 - 7 nm hat eine stärker symmetrische Form. Es zeigt sich jedoch, dass sich Pt-Agglomerate bilden. Bilder von 20PtATO sind aufgrund des schlechten Kontrastes zwischen Pt und dem Trägermaterial nicht auszuwerten. Es liegt aber die Vermutung nahe, dass sich ebenfalls Pt-Agglomerate gebildet haben können. 20PtITO zeigt ähnlich wie 20PtC wieder kleine, fein verteilte Pt-Partikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 3,0 nm auf rhomboedrischen Trägerpartikeln. Die Verteilung liegt zwischen 1 - 7 nm und zeigt eine flach auslaufende Flanke bei größeren Partikeln. Diese Beobachtungen decken sich mit Messungen von André Wolz [164].

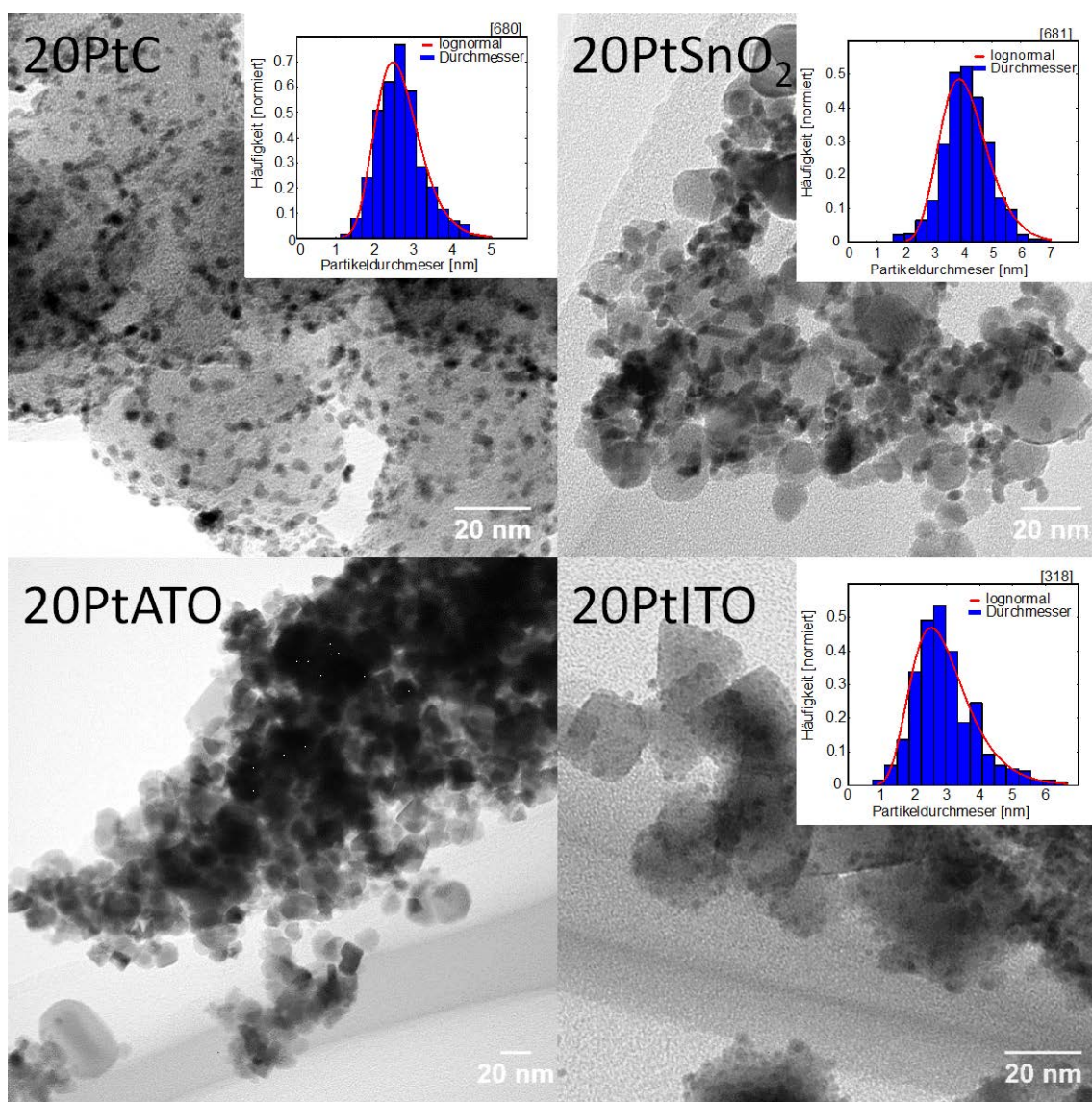


Abb. 4-24 TEM-Bilder der Träger mit 20 Gew.% Pt. Die Partikelgrößenverteilung wurde mit einer Log-Normalverteilung angepasst. Für 20PtATO war aufgrund des geringen Kontrastes keine Auswertung möglich.

Tab. 4-9 Kristallitgrößen und Gitterparameter der ex-situ Proben aus XRD und TEM.

Probe	TEM, Pt-Partikelgröße [nm]	XRD, Pt-Kristallitgröße [nm]	Gitterkonstante Pt [Å]	Gitterkonstante Träger [Å]
20PtC	2,7	1,9	$a = 3,919$	---
20PtSnO₂	4,2	4,0	$a = 3,952$	$a = 4,735$ $c = 3,184$
20PtATO	---	6,5	$a = 3,956$	$a = 4,739$ $c = 3,188$
20PtITO	3,0	3,2	$a = 3,942$	$a = 10,124$

Um die erhaltenen Partikelgrößen zu verifizieren, wurde die Kristallitgröße mittels Rietveldverfeinerung aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmt. Repräsentative Diffraktogramme für jeden Trägertyp sind in Abb. 4-25 gezeigt. Die Kristallitgrößen bestätigen die TEM-Ergebnisse (Tab. 4-9). Es fällt auf, dass 20PtATO mit 6,5 nm deutlich größere Pt-Partikel ausbildet, was auf die schon vermuteten Agglomerate zurückzuführen wäre. Bisher wurden für 20PtATO kleinere Pt-Partikelgrößen von ca. 4 nm berichtet [164]. Die Reihenfolge der Partikelgrößen $20\text{PtC} < 20\text{PtITO} < 20\text{PtSnO}_2 < 20\text{PtATO}$ kann mit dem SnO₂-Gehalt des Trägers korreliert werden. C und ITO (mit 10% SnO₂) führen zur Ausbildung kleiner Pt-Partikel, SnO₂ und ATO (90% SnO₂) zu größeren Partikeln. Nicht nur die Kristallitgröße, sondern auch die Pt-Gitterkonstante zeigt eine deutliche Vergrößerung bei den oxidgeträgerten Proben von 3,919 Å für 20PtC auf bis zu 3,956 Å für 20PtATO (Tab. 4-9). Es zeigt sich dieselbe aufsteigende Reihenfolge der Pt-Gitterkonstanten wie für die Partikelgröße.

Als Ursache für den Einfluss des Trägers auf die Partikelgröße und vor allem die Aufweitung der Pt-Gitterkonstante kommen zwei Möglichkeiten in Frage:

- 1) Zum einen können Sn-Atome an der Grenzfläche zwischen dem Träger und den Pt-NP in das Platingitter diffundieren. Dies würde, bedingt durch den größeren Atomradius des Sn- im Vergleich zum Pt-Atom (145 bzw. 135 pm, vgl. Tab. 3-1), zu einer Aufweitung des Pt-Gitters führen. Dabei kann es zur Bildung einer Pt-Sn-Legierung kommen. Für Pt-Sn-NP wurde in experimentellen Studien ein linearer Zusammenhang der Vergrößerung der Pt-Gitterkonstanten mit wachsendem Sn-Gehalt gezeigt [83, 84]. Der steigende SnO₂-Gehalt der Träger könnte so mit der gefundenen Ordnung der Pt-Gitterkonstante korreliert werden.

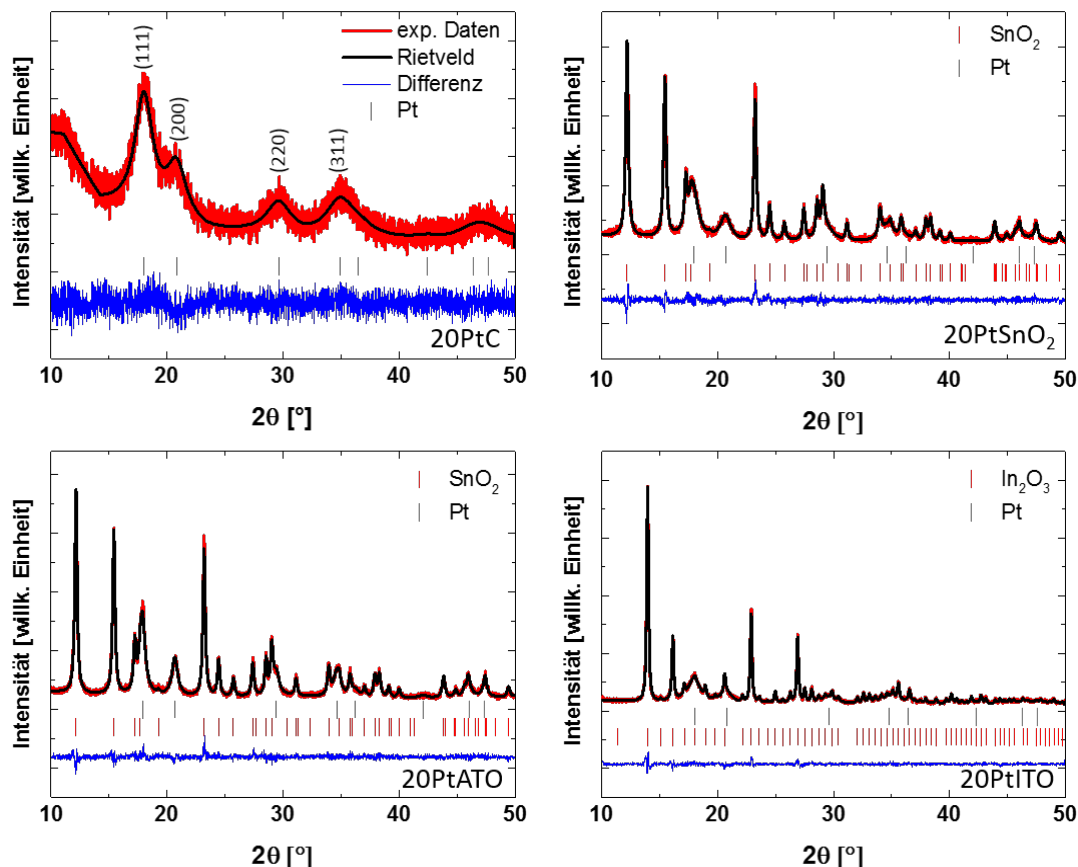


Abb. 4-25 Diffraktogramme und Rietveldverfeinerung der 20 Gew.% Pt-Proben. Die verwendeten Phasen für die Rietveldverfeinerung sowie die stärksten Pt-Reflexe sind gekennzeichnet.

Die Bestimmung des Sn-Anteils im Pt-Gitter kann für Mischkristalle nach der Vegard'schen Regel (Gl. 3-2) erfolgen. Laut Phasendiagramm [115] ist die erste Pt-Sn-Phase mit gleichem Strukturtyp wie Pt die PtSn₂-Phase mit einer Gitterkonstanten von 6,439 Å [165]. Demnach würde sich für die oxidischen Träger ein Sn-Anteil von 1 - 2% ergeben (Abb. 4-26). Für Pt₃Sn als nächste stabile Phase im Phasendiagramm mit einer Gitterkonstante von 4,00 Å [165] würden sich rein rechnerisch, da sie nicht denselben Strukturtyp besitzt, schon Sn-Gehalte von 6-11% ergeben. Allerdings gilt das Phasendiagramm nur für ideale Kristalle und Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht. Da Verspannungen und Dehnungen im NP zu einer Änderung der Gitterkonstante führen können, kann die rechnerisch zu verwendende Gitterkonstante von diesen Literaturwerten abweichen. Es sollte also besser mit Werten verglichen werden, die für Pt-Sn-NP erhalten wurden. Dies kann anhand von experimentellen Ergebnissen für Pt-Sn/C-Elektrokatalysatoren durchgeführt werden, bei denen ein linearer Zusammenhang der Pt-Gitterkonstante mit wachsendem Sn-Anteil der Pt-Sn-Zusammensetzung erhalten wurde. Gemäß der Auswertung nach Abb. 3-4 erhalten wir für die ex-situ Proben mit den Werten von Colmati et al. [83] einen Sn-Anteil von 15 bis 20%. Mit den von Zhou et al. [84] bestimmten Gitterkonstanten würden die Proben einen noch höheren Sn-Anteil von 20 - 35% enthalten. Die Unterschiede zwischen den

Veröffentlichungen aus der Gruppe von Colmati et al. und Zhou et al. werden durch andere Syntheserouten erklärt.

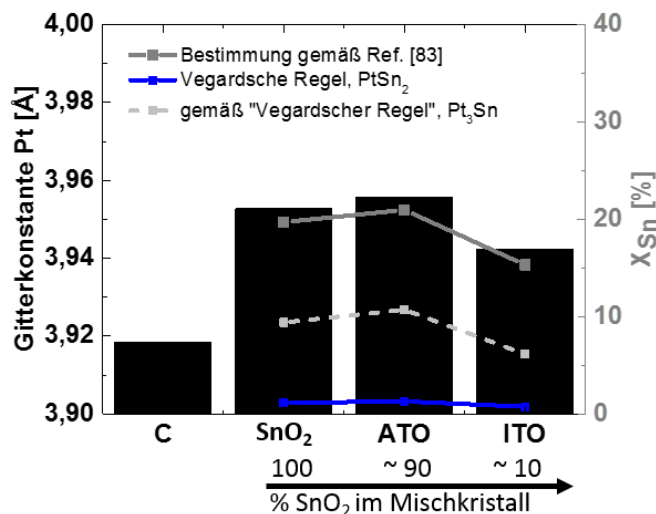


Abb. 4-26 Diffusion von Sn ins Pt-Gitter. Gezeigt sind die Gitterkonstante von Pt und der aus Abb. 3-4 bestimmte Sn-Anteil im Träger für Proben unter Luft und bei Raumtemperatur. Die Gasatmosphäre und Temperaturbehandlung haben keinen Einfluss auf die Pt-Gitterkonstante bzw. die Partikelgröße.

Ein solch hoher Sn-Anteil müsste jedoch eine eigenständige Pt-Sn-Phase hervorrufen. Eine Phasenanalyse der Diffraktogramme (Abb. 4-25) ergibt keine Hinweise auf eine zusätzliche Pt-Sn-Phase. Alle Reflexe konnten vollständig mit den darin angegebenen Phasen gefittet werden. Es wurden keine Zusatzreflexe einer Pt₃Sn- oder PtSn₂-Phase detektiert (siehe auch Referenz [113]). Allerdings müsste eine solche kristalline Phase auch zu einem signifikanten Anteil vorliegen, damit Reflexe im Diffraktogramm überhaupt sichtbar wären. Bei der EXAFS-Analyse konnte ebenfalls kein Pt-Sn-Streupfad gefittet werden.

Um eine mögliche Einlagerung des Zinns ins Platingitter bzw. eine Anreicherung von Zinn an der Platinoberfläche zu überprüfen wurde eine XPS-Analyse des Pt- und des Sn-Signals der Proben durchgeführt. XPS ist sensitiv auf die chemische Umgebung eines Elements und kann durch die Verschiebung des Messsignals auch sehr geringe Anteile eines anderen Elementes nachweisen. Die XPS-Ergebnisse sind in Abb. 4-27 und Tab. 4-10 zusammengefasst. Zunächst soll nur das Pt-Signal diskutiert werden. Hier ist ein für Pt charakteristisches Pt 4f_{5/2} und Pt 4f_{7/2} Dublett zu erkennen. Zusätzlich ist jeweils noch eine Schulter bei höheren Bindungsenergien (BE) zu sehen. Eine ähnliche Form des Pt-Signals wurde schon in der Literatur festgestellt, deren Ursache wurde jedoch nicht weiter diskutiert [166]. Das Pt-Signal konnte am besten mit drei sich überlagernden Dubletts für Pt⁰, Pt²⁺ und Pt⁴⁺ gefittet werden, wie es schon in den Referenzen [8, 167] beschrieben wurde. Diese unterschiedlichen Oxidationsstufen können z. B. durch Lagerung der Proben an Luft auftreten oder auch eine Folge der SMSI sein. Die Bindungsenergie (BE) für das metallische Pt liegt mit 71,6 - 71,9 eV etwas höher als der Literaturwert von 71,0 eV [168], was ebenfalls auf Pt in höheren Oxidationsstufen

hinweist. Es fällt auf, dass die Intensitätsverhältnisse und die BE von Pt 4f_{5/2} und Pt 4f_{7/2} bei 20PtC und 20PtITO sowie bei 20PtATO und 20PtSnO₂ untereinander jeweils sehr ähnlich sind. Dies ist mit der aus XRD/TEM-Analyse bekannten Partikelgröße zu korrelieren. 20PtC und 20PtITO haben eine geringere Partikelgröße als 20PtATO und 20PtSnO₂. Die Partikelgröße ist auch mit dem PtO_x-Anteil im XPS gekoppelt, hier repräsentiert durch die Integralflächen von Pt²⁺ und Pt⁴⁺. Kleinere Partikel haben ein größeres Oberflächen-Volumen-Verhältnis und sind meist stärker oxidiert. Unter Einbeziehung der EXAFS-Analyse, die eine Oberflächenoxidation der Partikel nahelegt, ist somit der höhere Oxidationsgrad von 64 - 72% für die kleineren C- und ITO-geträgerten Partikel im Vergleich zu 39 - 51% Sauerstoffanteil für die ATO- und SnO₂-geträgerten Proben plausibel. Generell ergibt die XPS-Analyse einen höheren Oxidationsgrad als die EXAFS-Messungen. Dies ist aber durch die erhöhte Oberflächensensitivität von XPS zu erklären und bestätigt gleichzeitig, dass es sich um einen metallischen Pt-Kern mit einer PtO_x-Oberfläche handelt. Statt mit der Größe der Partikel könnte der eben beschriebene Effekt auch mit dem SnO₂-Gehalt des Trägers verknüpft werden. Die BE des Pt-Signals bei 20PtSnO₂ und 20PtATO ist um 0,2-0,3 eV kleiner als die der 20PtC- und 20PtITO-Probe. Da für PtSn/SiO₂ eine Verschiebung von - 0,6 bis -1,0 eV für 4f_{7/2} bekannt ist [169], kann dies auch ein Hinweis auf eine Diffusion des Zinns ins Platin sein. Hingegen wird das Sn-Signal eindeutig nur durch SnO₂ hervorgerufen und entspricht exakt dem Literaturwert von 486,4 eV für Sn 3d_{5/2} mit einer Dublettaufspaltung von 8,5 eV [168].

2) Alternativ ist eine Anpassung der Gitterkonstanten zwischen Pt und dem Oxidträger während der Dekoration mit den Pt-NP möglich. Hier würde eine Aufweitung des Pt-Gitters erfolgen, welches sich an die Gitterkonstante des Trägers anpasst. Dies ist auch unter dem Konzept der pseudomorphen Schichten bekannt [82]. Die verursachte Spannung und Dehnung des Pt-NP und die Zunahme der Gitterkonstanten wären also durch die Wechselwirkungen der Kristallstrukturen zwischen Metallpartikel und Träger zu erklären [22].

Der Einfluss der Partikelgröße und des SnO₂-Anteils im Träger ist demnach nicht zu trennen. Ein großer Sn-Anteil, wie er durch die XRD-Gitterkonstante bei einer Auswertung nach Referenz [83] zu vermuten wäre, kann nicht bestätigt werden. Eine Anpassung der Gitterkonstanten der Pt-NP an die des oxidischen Trägers und die damit verbundene Aufweitung des Pt-Gitters ist wahrscheinlich. Eine Einlagerung von Sn ins Pt-Gitter an der Grenzfläche in geringem Maße kann nicht ausgeschlossen werden.

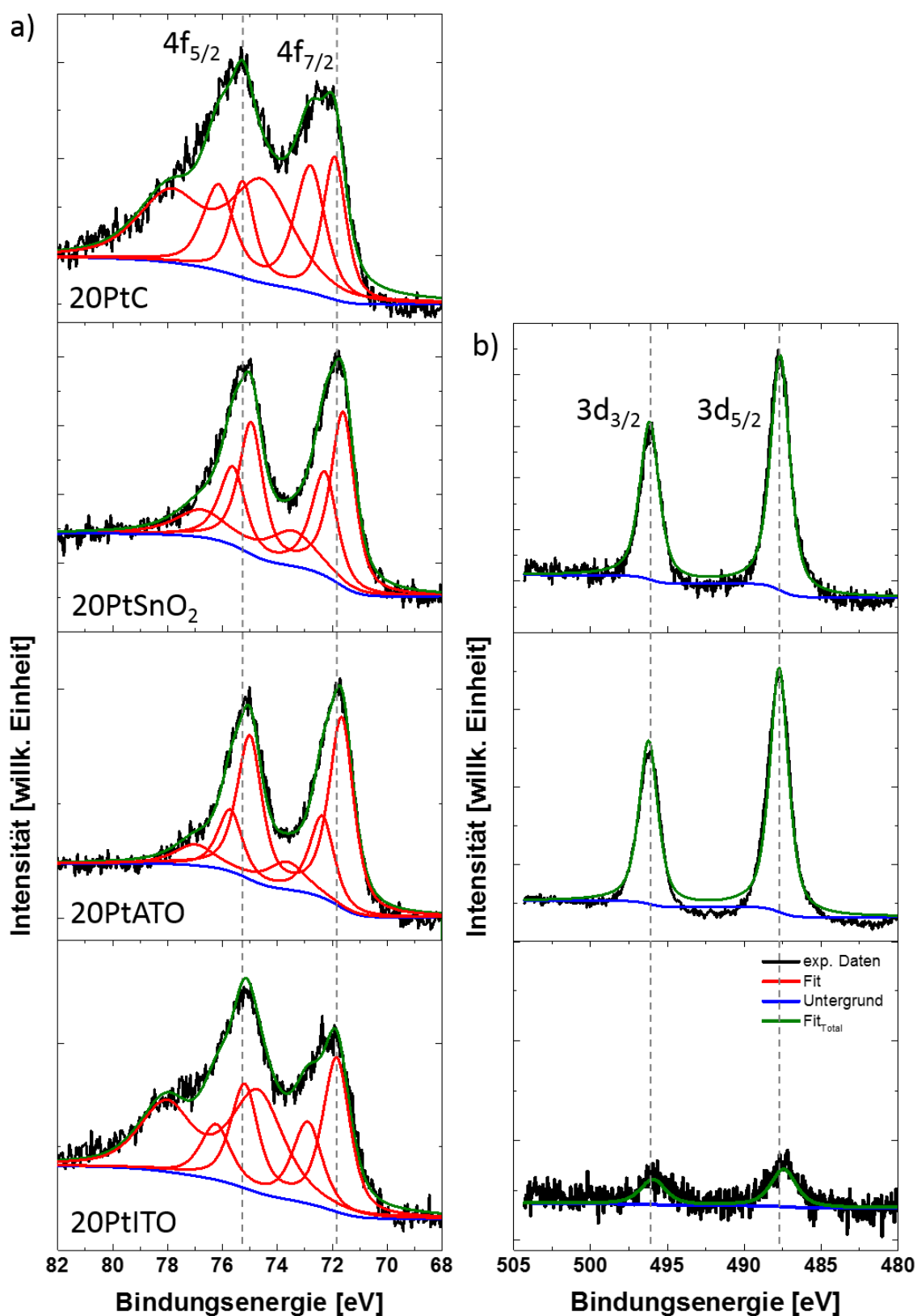


Abb. 4-27 XPS-Messungen der 20 Gew.% Pt-Proben. Gezeigt sind die a) Pt- und b) Sn-Signale.

Tab. 4-10 XPS-Auswertung. Der Abstand der Peakmaxima Pt 4f_{7/2} und Pt 4f_{5/2} wurde auf 3,35 eV und der Abstand der Peakmaxima Sn 3d_{5/2} und Sn 3d_{3/2} auf 8,5 eV festgesetzt.

		Pt 4f _{7/2} [eV]	FWHM [eV]	Fläche [%]		Sn 3d _{5/2} [eV]	FWHM [eV]
20PtC	Pt ⁰	71,9	1,0	26			
	Pt ²⁺	72,6	1,3	28			
	Pt ⁴⁺	74,6	2,5	44			
20PtSnO₂	Pt ⁰	71,6	1,0	49	Sn ⁴⁺	487,7	1,5
	Pt ²⁺	72,3	1,1	31			
	Pt ⁴⁺	73,5	2,1	20			
20PtATO	Pt ⁰	71,6	1,0	61	Sn ⁴⁺	487,7	1,5
	Pt ²⁺	72,6	1,0	25			
	Pt ⁴⁺	73,6	1,6	14			
20PtITO	Pt ⁰	71,8	1,1	35	Sn ⁴⁺	487,4	1,5
	Pt ²⁺	72,9	1,2	21			
	Pt ⁴⁺	74,7	2,2	44			

Wie schon einleitend erwähnt, ist die Leitfähigkeit des Trägers eine wichtige Eigenschaft in der Elektrokatalyse. Für die hier untersuchten Proben wurden bisher noch keine Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Der Hersteller Sigma Aldrich macht dazu ebenfalls keine Angaben. Außerdem gilt es zu klären, inwieweit die Pt-NP bei den oxidgeträgerten Proben zur Leitfähigkeit beitragen oder ob diese allein durch den Träger vorgegeben ist. Die Leitfähigkeit wurde an einer selbstgebauten Messapparatur für Pulverproben der AG Krähnert (TU Berlin) durchgeführt. Die Messungen sind aufgrund der gegebenen Messgenauigkeit nur qualitativ auszuwerten. Der Vergleich mit Literaturwerten wird zusätzlich dadurch erschwert, dass häufig eigene Messapparaturen verwendet werden [18].

Wie in Kapitel 2.1 erwähnt, ist folgende Reihe für die Leitfähigkeiten der Trägermaterialien bekannt: SnO₂ << ATO < ITO < C. Für die undekorierten Träger kann diese Abfolge bestätigt werden (Tab. 4-11), wobei ITO und ATO keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Die gemessenen Werte von 2 Ω⁻¹·cm⁻¹ für C zeigen mit dem Literaturwert von 4 Ω⁻¹·cm⁻¹ für Vulkan XC72 [18] eine sehr gute Übereinstimmung. Bei den Oxiden liegen die experimentell bestimmten Leitfähigkeiten jedoch deutlich unter den Literaturwerten. Nach der Dekoration mit Pt-Partikeln ist nur bei 20PtSnO₂ ein deutlicher Anstieg der Leitfähigkeit zu messen. Es lässt sich also folgern, dass die Leitfähigkeit der anderen Proben in erster Linie durch den Träger zustande kommt. Eine erwartete Erhöhung der Leitfähigkeit durch das metallische Pt wird zusätzlich durch die Oberflächenoxidation der Partikel erschwert.

Tab. 4-11 Leitfähigkeit der undekorierten Träger sowie der Pt-beladenen Proben. (T) Temperaturbehandlung der Pt-beladenen Proben für 1 h @ 200 °C.

Träger	Elektrische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]		
	Undekorierter Träger	20 Pt/Träger	20 Pt/Träger (T)
C	2	1	2
SnO₂	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
ATO	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
ITO	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$

Die strukturelle Charakterisierung der Proben unter ex-situ Bedingungen ergibt einen metallischen Pt-Kern mit oxidiert Oberfläche. Bei den oxidgeträgerten Proben führt die SMSI zur Ausbildung größerer Partikel und zur Aufweitung des Pt-Gitters im Vergleich zu Pt/C. Eine Diffusion von Sn ins Pt-Gitter konnte nicht nachgewiesen werden. Diese Resultate bilden die Ausgangslage für den nächsten Abschnitt, in dem die Struktur in Abhängigkeit einer Temperaturbehandlung bzw. von reduzierenden Atmosphären (H₂ und CO) beschrieben wird, um daraus die Auswirkung der SMSI auf die Struktur-Aktivitäts-Beziehung abzuleiten.

4.3.2 Temperatur- und Gasatmosphären-induzierte Strukturänderung

Die Temperaturbehandlung soll zum einen die erhöhten Temperaturen während des Brennstoffzellenbetriebs simulieren, zum anderen die Entfernung von organischen Syntheseresten von der Katalysatoroberfläche bewirken. Dabei ist zu klären, ob sich diese Behandlung auf die Struktur und die Eigenschaften des Katalysators auswirkt.

Die oxidative Temperaturbehandlung unter Luft zeigt den erwarteten Reinigungseffekt und führt zu einem leichten Partikelwachstum. Die mit XRD bestimmten Kristallitgrößen zeigen für alle temperaturbehandelten Proben eine Zunahme von ca. 0,3 nm (Abb. 4-28). Gleichzeitig bestätigt jedoch die EXAFS-Analyse eine zunehmende Oxidation der Pt-NP (Tab. 4-12).

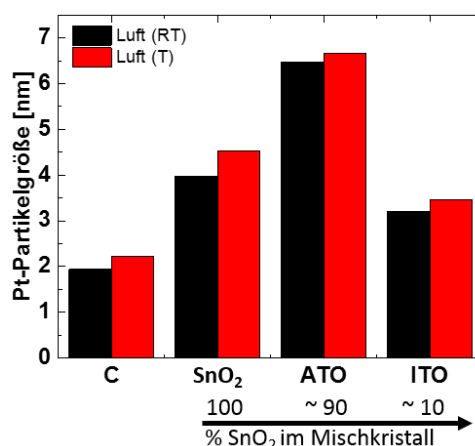


Abb. 4-28 Temperatureinfluss auf die Pt-Partikelgröße für 20 Gew.% Pt.

Neben der Temperaturbehandlung können auch unterschiedliche Gasatmosphären eine Strukturänderung der Partikel hervorrufen, wie es schon in Abschnitt 2.4 und 4.2.2 diskutiert wurde. Hier soll der Einfluss des Wechsels von Luft auf Wasserstoff bzw. CO getestet werden. Die Proben wurden bei Raumtemperatur unter trockener Wasserstoffatmosphäre reduziert (Tab. 4-13), für die XRD-Messungen erfolgte die Begasung jeweils für 1 h bei 200 °C (Tab. 4-14). Unter Wasserstoff und CO als reduzierende Atmosphären wäre ein deutlicher Anstieg von $N(\text{Pt-Pt})$ und $R(\text{Pt-Pt})$ in der EXAFS-Analyse zu erwarten, ggf. sogar eine messbare Vergrößerung der Partikel im XRD durch Umwandlung amorpher PtO_x -Oberflächenschichten in metallisches Platin.

Tab. 4-12 EXAFS-Analyse der temperaturbehandelten Proben. Zur besseren Vergleichbarkeit der Werte wurde $\sigma^2 = 0,006 \text{ \AA}^2$ für Pt-Pt und $\sigma^2 = 0,005 \text{ \AA}^2$ für Pt-O festgesetzt.

Probe	Streu- pfad	N $\pm 10\%$	$R [\text{\AA}]$ $\pm 0,02$	$E_0 [\text{eV}]$ $\pm 10\%$	N_{Total} $\pm 10\%$	X-Gehalt [%] $\pm 10\%$
20PtC (kom.) (T)	Pt-Pt	5,6	2,76	0,28	6,9	81
	Pt-O	1,3	2,00			19
20PtSnO₂ (T)	Pt-Pt	7,3	2,76	-1,1	8,2	88
	Pt-O	0,9	1,97			11
20PtATO (T)	Pt-Pt	5,7	2,76	-0,9	6,6	86
	Pt-O	0,9	1,99			14
20PtITO (T)	Pt-Pt	5,8	2,76	-0,8	7,0	83
	Pt-O	1,2	1,99			17

Die Kristallitgröße sowie die Pt-Gitterkonstanten zeigen im Rahmen des Fehlers (siehe 3.2) unabhängig vom Trägermaterial keinen Einfluss der Gasatmosphären. Bei der EXAFS-Analyse lässt sich für die mit Wasserstoff behandelten Proben im Gegensatz zu den ex-situ Bedingungen kein Pt-O-Streupfad mehr fitten. Die Pt-Partikel sind also vollständig reduziert. Die Pt-Koordinationszahl steigt unter Wasserstoff von 5,1 - 6,6 (ex-situ) auf 6,4 - 9,2 an. Dabei zeigen 20PtC und 20PtITO, also Proben mit einer kleineren Partikelgröße bzw. geringerem SnO_2 -Anteil im Träger, eine größere Änderung der Koordinationszahl $N(\text{Pt-Pt})$ mit einem Zuwachs von 28% bzw. 34%. 20PtATO und 20PtSnO₂ weisen eine um ca. 10% geringere Erhöhung auf. Da nur die Oberfläche oxidiert war ist dies mit dem höheren Oberflächen-Volumenverhältnis der Partikel zu erklären. Diese Werte sind vergleichbar mit den EXAFS-Resultaten für Pt/SiO₂ aus dem vorherigen Kapitel. Hingegen ist im Rahmen des Fehlers keine Änderung des Bindungsabstandes $R(\text{Pt-Pt})$ festzustellen, was auf den stark unterschiedlichen Oxidationsgrad der Proben im Vergleich zu EuroPt-1 zurückzuführen ist. Melke et al. [78] haben bei in-situ XAS-Studien an Pt/C in elektrochemischer Umgebung ähnlich kleine Änderungen von $\Delta R(\text{Pt-Pt}) = 0,1 \text{ \AA}$ nach Reduktion mit Wasserstoff festgestellt.

Tab. 4-13 EXAFS-Analyse der Proben unter Wasserstoffatmosphäre. Zur besseren Vergleichbarkeit der Werte wurde $\sigma^2 = 0,006 \text{ \AA}^2$ für Pt-Pt festgesetzt.

Probe	Streupfad	$N \pm 10\%$	$R [\text{\AA}] \pm 0,02$	$E_0 [\text{eV}] \pm 10\%$
20PtC (kom.)	Pt-Pt	9,2	2,76	-1,1
20PtSnO₂	Pt-Pt	8,4	2,76	-3,4
20PtATO	Pt-Pt	6,4	2,76	-4,5
20PtITO	Pt-Pt	8,1	2,75	-3,0

Tab. 4-14 Kristallitgrößen unter verschiedenen Gasatmosphären bei 200 °C.

Probe	Pt-Kristallitgröße d [nm], Luft (T)	Pt-Kristallitgröße d [nm], 5% CO (T)	Pt-Kristallitgröße d [nm], 5% H ₂ (T)
20PtC	2,2	2,7	2,1
20PtSnO₂	4,5	3,4	4,7
20PtATO	6,7	6,8	6,4
20PtITO	3,5	2,6	2,8

Eine Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Pt-Partikel kann eine Änderung der Facettierung hervorrufen. Die Wasserstoff- und CO-Atmosphäre haben einen geringen Einfluss auf die Facettierung der Pt-Partikel. Mit Ausnahme der SnO₂-geträgerten Proben steigt das Intensitätsverhältnis f (bestimmt aus den XRD, siehe Abschnitt 3.2, Gl. 3-3) im Vergleich mit den an Luft behandelten Proben an. Ein eindeutiger Trend bzgl. des Trägers oder der Gasatmosphäre lässt sich nicht ableiten. Wiederholungsmessungen nach ca. 1 Monat zeigen, dass die Adsorbate an Luft nicht langzeitstabil sind. Dies zeigt umso stärker, dass es zur genauen Bestimmung der Struktur-Aktivitäts-Beziehung sehr wichtig ist, die Struktur unter in-situ bzw. in-operando Bedingungen zu messen.

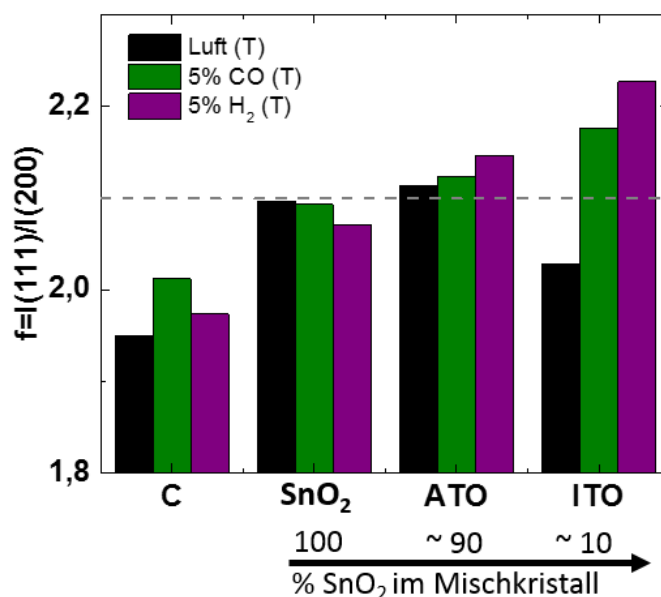


Abb. 4-29 Einfluss der Gasatmosphäre auf die Facettierung.

Um die SMSI zu untersuchen, wurden die CO-Adsorption bzw. temperaturabhängige Desorption analog zu Kapitel 4.2.1 an den verschiedenen geträgerten Proben erstmalig mittels in-situ DRIFTS getestet. Durch die Empfindlichkeit der Methode kann aus einer Verschiebung der CO-Absorptionsbande auf die SMSI rückgeschlossen werden. Die DRIFTS-Messungen der Pt/Oxide waren mit einigen messtechnischen Herausforderungen verknüpft, um überhaupt ein DRIFTS-Spektrum zu erhalten bzw. die CO-Adsorption sichtbar zu machen. Es wurden drei Hauptfaktoren identifiziert: a) die Partikelgröße des Trägers, b) dessen Reflexionsvermögen und c) die Partikelgröße der Pt-NP.

Von den verwendeten Trägern hat Kohlenstoff schon durch die dunkle Farbe ein sehr schlechtes Reflexionsvermögen. Da Ruß röntgenamorph ist, konnte für diesen Träger die Größe aus den TEM-Bildern auf ca. 20 nm geschätzt werden. Für die anderen Träger wurden mittels Rietveldverfeinerung folgende Kristallitgrößen aus den Röntgendiffraktogrammen ermittelt: $\text{SnO}_2 \sim 18 \pm 4$ nm, ITO $\sim 26 \pm 5$ nm, ATO $\sim 15 \pm 2$ nm. Die Synthesebedingungen haben dabei keinen Einfluss auf die Trägergröße bzw. dessen Gitterkonstante. Die DRIFTS-Messung der undekorierten Träger zeigt nur für SnO_2 ein typisches IR-Spektrum, das auch Banden oberflächengebundener OH-Gruppen enthält. Allerdings zeigt das gesamte Spektrum eine niedrige Signalintensität. Bei den anderen Trägern sind keine Banden sichtbar, obwohl die Signalintensität gering aber ausreichend war, um Banden detektieren zu können. Hier reduziert wahrscheinlich die große Partikelgröße des Trägers den diffus reflektierten Anteil des Lichtes so stark, dass reflektierte Strahlung aus den unteren Schichten nicht mehr an die Oberfläche gelangen kann. Dies wird dann zusätzlich durch das geringe Reflexionsvermögen des Trägers überlagert. Die Reflektivität kann durch Mischung mit KBr erhöht werden, jedoch war auch für diesen Ansatz keine Änderung sichtbar. Bei den mit Pt-dekorierten Trägern wurden aus diesem Grund neben den 20 Gew.% Pt-Proben auch Proben mit einer Beladung von 5 Gew.% Pt synthetisiert, was in kleineren Pt-Partikeln resultiert. Gerade bei den geringer beladenen Proben besteht die Gefahr durch eine zu hohe Verdünnung die Zahl der Pt-Partikel, die der Messung zugänglich sind, zu stark zu verringern. Für jede Probe musste daher einzeln das Mischungsverhältnis zwischen Probe und KBr optimiert werden. Ein ähnlicher Ansatz mit einem Mischungsverhältnis von 1:99 wurde schon für 20 Gew.% Pt/C publiziert [48]. Die hier optimierten Verhältnisse liegen zwischen 3:1 für 5PtSnO₂ bis 1:30 für 20PtC. Für die genauen Werte sei auf Referenz [119] verwiesen.

Für die Pt-Proben konnten erstmalig für alle Träger mit beiden Beladungen CO-Absorptionsspektren gemessen werden, diese sind in Abb. 4-30 dargestellt. Aufgrund der geringeren Signalintensität wurde hier auf eine umfangreiche Datenanalyse, wie sie für die CO-Adsorption an EuroPt-1 durchgeführt wurde, verzichtet. Für 20PtC wird eine breite Absorptionsbande von linear gebundenem CO gefunden, für die Oxide ist dies deutlich in ein Doppelmaximum aufgespalten. Die Lage des ersten Maximums bei höheren Wellenzahlen zeigt dabei folgende Reihenfolge (Tab. 4-15): 20PtITO $\approx$ 20PtATO > 20PtSnO₂ > 20PtC. Diese Ordnung kann weder mit der Partikelgröße der Pt-NP noch

mit der Leitfähigkeit des Trägers direkt verknüpft werden. Es bleibt allerdings festzustellen, dass alle Oxidträger eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zeigen und damit zu einer schwächeren Pt-CO-Bindung führen. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf einen elektronischen Effekt. Um dies quantitativ bewerten zu können, wären jedoch umfangreiche theoretische Berechnungen der Bindungsenergien nötig. Entsprechende Kooperationen mit theoretischen Arbeitsgruppen wurden bereits angestoßen, liegen aber außerhalb der vorliegenden Arbeit.

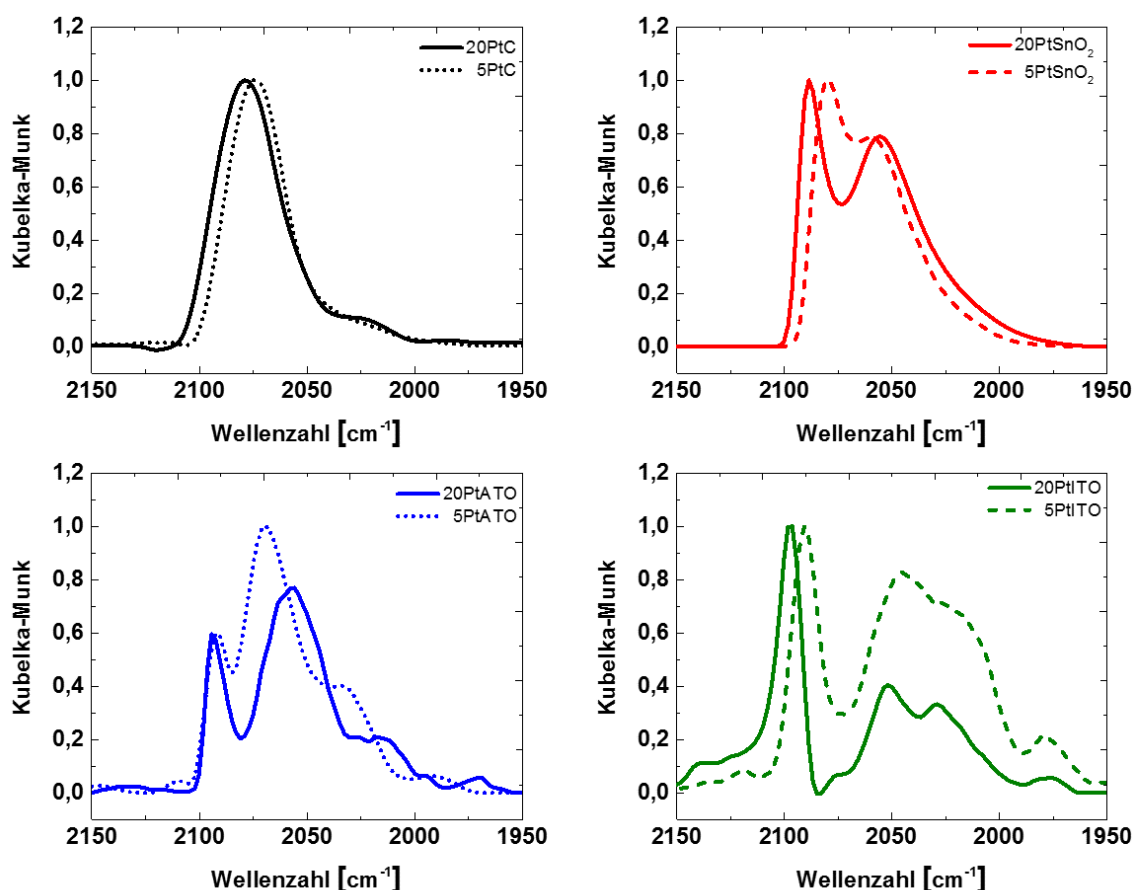


Abb. 4-30 Einfluss von Beladung und Träger auf die DRIFTS CO-Absorptionsspektren. Die Daten wurden jeweils auf die höchste Absorptionsbande normiert.

Vergleicht man die Beladung bzw. die Pt-Partikelgröße, so ist für jeden Träger ein deutlicher Größeneffekt in den CO-Absorptionsspektren zu erkennen. Bei einer geringeren Beladung treten kleinere Pt-Partikel auf, die Maxima der CO-Absorptionsbande sind um 5 - 10 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen und damit zu höheren Pt-CO-Bindungsenergien verschoben, wie schon in Abschnitt 4.2.1 mit DFT und DRIFTS an EuroPt-1 gezeigt wurde. Derselbe Einfluss ist auch bei den CO-Stripping-Experimenten sichtbar, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden. Dort ist das aufzubringende Oxidationspotential ebenfalls mit der Stärke der Pt-CO-Bindung verknüpft. Die entsprechenden Potentiale des CO-Oxidationsmaximums $V_{\max}$ sind deshalb als Vorgriff auf Abschnitt 4.3.3 schon in Tab. 4-15 beinhaltet. Eine schwächere Pt-CO-Bindung zeigt sich sowohl in einer höheren Wellenzahl als auch in einem geringeren CO-Oxidationspotential.

Tab. 4-15 Einfluss von Beladung und Träger auf die DRIFTS CO-Absorptionsspektren und das CO-Oxidationspotential. Verglichen werden die Banden bei der höchsten Wellenzahl aus den DRIFTS-Experimenten Abb. 4-30 und die CO-Oxidationspotentiale aus Abb. 4-34.

Träger	20 Gew.% Pt		5 Gew.% Pt	
	DRIFTS [cm^{-1}]	V_{max} [V]	DRIFTS [cm^{-1}]	V_{max} [V]
C	2078	0,76	2073	0,82
SnO₂	2088	0,60	2079	0,66
ATO	2094	0,67	2091	0,73
ITO	2097	0,65	2089	0,74

Temperaturabhängige Desorptionsexperimente waren jedoch nur für die C- und SnO₂-geträgerten Proben möglich, da für die anderen Proben die Unterschiede in der Signalintensität zu gering waren. Sie sind für 20 Gew% Pt auf C bzw. SnO₂ in Abb. 4-31 gezeigt. Insgesamt wird das gleiche Desorptionsverhalten bestätigt, das auch schon bei EuroPt-1 beobachtet wurde. Für 20PtC zeigen die Spektren bei 25 °C und 50 °C eine breite Bande, die ab 75 °C in ein Doppelmaximum aufgespalten wird. Die Banden verschieben sich mit zunehmender Desorption von CO-Molekülen zu kleineren Wellenzahlen und verlieren an Intensität. Die Signalintensität der PtITO-Proben war zu gering, um eine qualitative Aussage über das Desorptionsverhalten treffen zu können. PtATO zeigte im Vergleich zu PtITO eine noch höhere CO-Toleranz, was durch die schwächere Pt-CO-Bindung erklärt werden kann. In der heterogenen Katalyse ist Pt/ATO durch die schnelle Umsetzung als guter CO-Oxidationskatalysator bekannt.

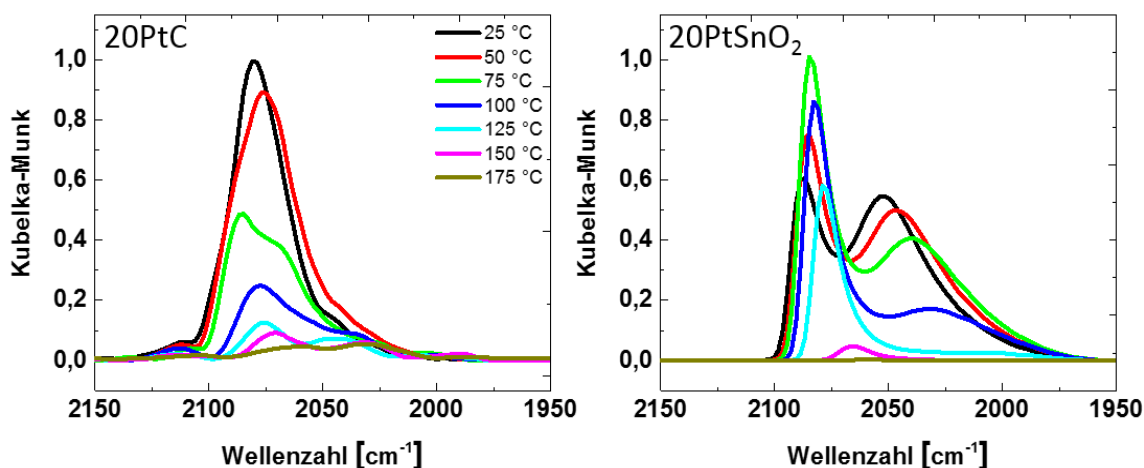


Abb. 4-31 Temperaturabhängige CO-Desorption von 20PtC und 20PtSnO₂. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten normiert.

Tab. 4-16 Temperaturabhängige CO-Desorption von 5PtC und 5PtSnO₂.

Temperatur [°C]	Wellenzahl [cm^{-1}]	
	5PtC	5PtSnO ₂
25	2073	2079
75	2069	2075
100	2066	2068
150	---	----

Aus den in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnissen lässt sich ein leichtes Partikelwachstum durch die oxidative Temperaturbehandlung feststellen. Reduzierende Gasatmosphären führen ebenfalls zu einer geringen Strukturänderung, die sich in einer Erhöhung der Pt-Koordinationszahl auswirkt. Eine Änderung der Facettierung ist im XRD nicht sichtbar. Mittels DRIFTS CO-Absorptionsspektren kann eine Schwächung der Pt-CO-Bindung durch die Oxidträger im Vergleich zu Pt/C nachgewiesen werden, was auf einen elektronischen Effekt der SMSI hinweist. Wie sich die Metall-Träger-Wechselwirkungen auf das Adsorptionsverhalten der Proben in einer elektrochemischen Umgebung auswirken, wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

4.3.3 Untersuchungen der Katalysatoren in elektrochemischer Umgebung

In diesem Abschnitt werden die CO-Stripping-Experimente und die gekoppelten in-situ XAS-ZV-Experimente vorgestellt. Ziel ist der Vergleich der adsorbat- und temperatur-induzierten Strukturänderung zwischen Gasatmosphäre und elektrochemischer Umgebung. Für die undekorierten Träger konnte eine direkte CO-Adsorption/Oxidation mittels DRIFTS und CO-Stripping ausgeschlossen werden.

In Abb. 4-32 sind die CO-Stripping-Experimente an den 20 Gew.% Pt-Proben für die verschiedenen Träger jeweils mit und ohne Temperaturbehandlung (T) gezeigt. Es fällt zunächst auf, dass für das unbehandelte 20PtC ein CO-Oxidationspeak mit einem Maximum bei 0,77 V und einer Stromdichte von $4,6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auftritt, bei dem zusätzlich eine kleine Schulter bei niedrigeren Potentialen ab 0,62 V zu erkennen ist. Für die unbehandelten oxidgeträgerten Proben ist der CO-Oxidationspeak deutlich breiter und zeigt eine ausgeprägte Schulter. Der CO-Oxidationspeak erscheint bei deutlich niedrigeren Potentialen und hat sehr viel geringere Stromdichten (siehe Tab. 4-17 und Abb. 4-33). Insbesondere bei 20PtSnO₂ ist, bedingt durch die geringe Leitfähigkeit, die typische Grundform des ZV für den undekorierten Träger gut zu erkennen, die sich vom bekannten Pt-Deckschichtdiagramm unterscheidet. Die Verschiebung des Oxidationsmaximums weist eindeutig auf eine Schwächung der Pt-CO-Bindung hin. Die Unterschiede zwischen den ruß- und den oxidgeträgerten Pt-NP können dabei mit der mit der Leitfähigkeit der Träger und der Verschiebung der CO-Absorptionsbande aus den DRIFTS-Daten korreliert werden (vgl. Tab. 4-11 und Tab. 4-15). Dabei ist natürlich die Leitfähigkeit bei den CO-Stripping-Experimenten ein zusätzlicher überlagernder Faktor, der für die DRIFTS-Experimente nicht relevant ist. Um quantitative Aussagen zwischen den verschiedenen (dotierten) Zinnoxiden treffen zu können, muss die Zahl der Messungen, bei der gegebenen Messgenauigkeit, erhöht werden.

Bisher wurde bei den Oxiden die Verschiebung des Oxidationspeaks zu geringeren Potentialen durch das Auftreten von OH-Gruppen am Pt bei geringeren Potentialen begründet [22, 56]. Dessen Verbreiterung wurde durch das Auftreten von OH-Gruppen am Oxidträger erklärt. Demnach wäre die SMSI durch einen bifunktionellen sowie einen elektronischen Mechanismus begründet. Die vorgestellten DRIFTS-Experimente (aus der

Gasphase) bestätigen dies. Sie zeigen zwar für SnO_2 an der Oberfläche gebundene OH-Gruppen, ihr Auftreten bei früheren Potentialen lässt sich aber mit den im folgenden Abschnitt vorgestellten $\Delta\mu$ XANES-Ergebnissen nicht belegen. Dagegen ordnen Urchaga et al. durch CO-Stripping-Experimente an formselektierten Pt/C diesem Vorpeak Oberflächen-defekte der Pt-NP zu [58].

Die Temperaturbehandlung der 20 Gew.% Proben zeigt eine Verschiebung der Maxima der CO-Oxidationspeaks und der Anfangspotentiale zu höheren Potentialen für alle Proben. Zudem werden deutlich schmalere Peaks mit höheren Stromdichten detektiert. Für 20PtC(T) und 20PtITO(T) erhöht sich zusätzlich die ECSA. Wie schon durch die XRD-Ergebnisse gezeigt, ist hier ein leichter Reinigungseffekt durch die Temperaturbehandlung zu erkennen. Dieser bewirkt eine geringe Strukturänderung bzw. ein Partikelwachstum, das zur Verringerung der Oberflächendefekte führt. Somit kann die Zuordnung von Urchaga et al. [58] unterstützt werden.

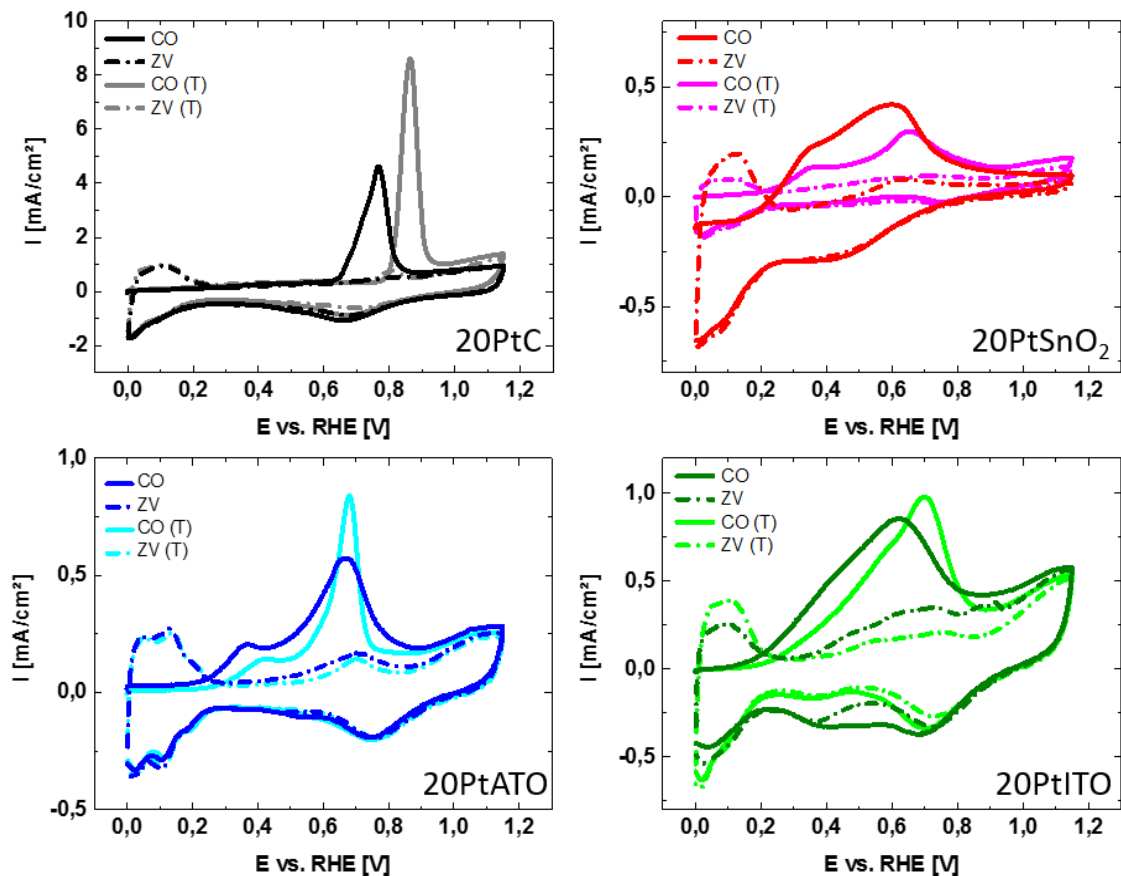


Abb. 4-32 CO-Stripping-Experimente an den Pt-beladenen Proben. Dargestellt sind jeweils der erste Zyklus nach der CO-Adsorption (CO) und der erste Zyklus (ZV), nach dem das adsorbierte CO vollständig oxidiert ist. Gezeigt sind jeweils die unbehandelten und die temperaturbehandelten Proben (T). Zur besseren Darstellung wurden unterschiedliche Skalierungen der Stromachsen verwendet.

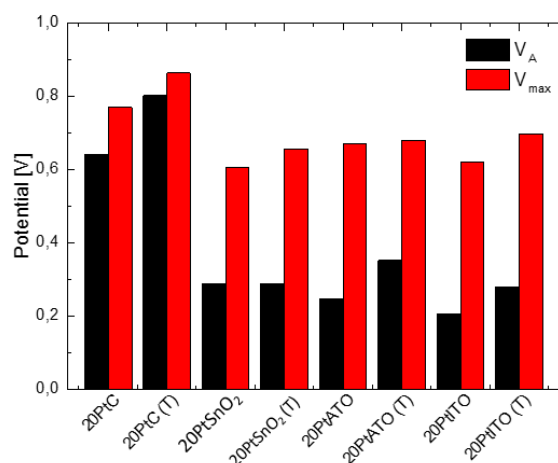


Abb. 4-33 Anfangspotentiale und Potentiale der Peakmaxima der CO-Stripping-Experimente. V_A ist das Anfangspotential, bei dem sich der CO- vom ZV-Zyklus zu unterscheiden beginnt, V_{max} ist das Potential, bei dem die höchste Stromdichte während der Reaktion erreicht wird (siehe Abb. 4-32).

Tab. 4-17 ECSA und maximale Stromwerte der CO-Stripping-Experimente. Die ECSA-Werte wurden aus dem CO-Oxidationspeak erhalten.

Probe	ECSA [m^2g^{-1}] $\pm 10\%$	I_{max} [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$] $\pm 5\%$
20PtC	95	4,6
20PtC (T)	113	8,6
20PtSnO ₂	35	0,4
20PtSnO ₂ (T)	26	0,3
20PtATO	30	0,6
20PtATO (T)	26	0,8
20PtITO	49	0,9
20PtITO (T)	56	1,0

Vergleicht man den Einfluss der Beladung und damit der Partikelgröße, so stellt man fest, dass für geringere Partikelgrößen (5 Gew.% Pt) die ECSA durch das höhere Oberflächen-Volumen-Verhältnis um ca. 20 - 30 % größer wird. Die Größenordnung und deren Reihenfolge ($\text{Pt}/\text{SnO}_2 < \text{Pt}/\text{ATO} < \text{Pt}/\text{ITO} \ll \text{Pt}/\text{C}$) decken sich mit den Literaturwerten [19, 20, 164]. Die Maxima der CO-Oxidationspeaks und der Anfangspotentiale sind eindeutig zu höheren Potentialen verschoben (Abb. 4-32). Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit vorgestellten DFT-Resultaten. Kleinere Partikel binden CO stärker, somit wird auch ein höheres CO-Oxidationspotential benötigt, was den bekannten Größeneffekt bestätigt [32].

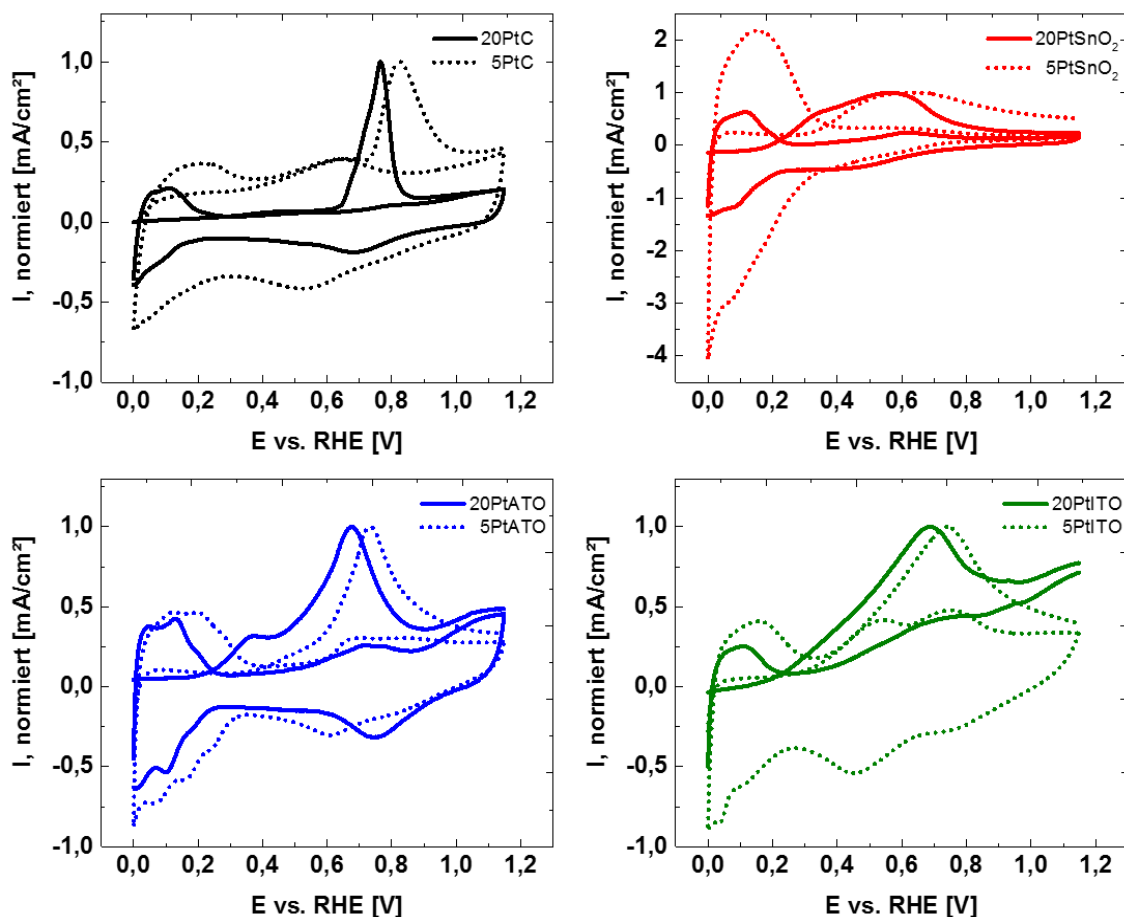


Abb. 4-34 Einfluss der Beladung auf die elektrochemische CO-Oxidation. Die Stromdichten sind jeweils auf den Maximalstrom des CO-Oxidationspeaks normiert. Die Potentiale der Oxidationsmaxima sind in Tab. 4-15 zusammengefasst.

Um eine mögliche Strukturänderung in der elektrochemischen Umgebung untersuchen zu können, wurden die Katalysatoren auf eine Membran aufgebracht und in einer in-situ XAS-ZV-Apparatur eingebaut, die bereits in Abschnitt 3.5.2 beschrieben wurde. Die Experimente wurden in einer feuchten Umgebung für verschiedene Potentiale durchgeführt und anschließend unter kontinuierlichem CO-Fluss wiederholt. Mittels $\Delta\mu$ XANES und dem Vergleich mit den berechneten FEFF-Signaturen (Abb. 4-19, linke Spalte) wurden die auftretenden Adsorbate für die angegebenen Potentiale identifiziert. Die erhaltenen Signaturen sind in Abb. 4-35 für die vier geträgerten Proben dargestellt. Eine detaillierte Auswertung der Peakverschiebung zur Analyse der SMSI und der Signalintensität der CO-Signatur sind in Abb. 4-36 zu finden (siehe auch Abschnitt 3.4 und Abb. 3-9). Die Resultate der EXAFS-Analyse sind in den Tabellen 4-18 bis 4-21 angegeben. Es fällt auf, dass der Platin-Bindungsabstand $R(\text{Pt-Pt})$ nahezu konstant bei $2,76 \pm 0,1 \text{ \AA}$ bleibt, wogegen sich die Koordinationszahl $N(\text{Pt-Pt})$ deutlich ändert. Dies steht im Widerspruch zu den Gasphasenexperimenten von EuroPt-1, entspricht aber den Ergebnissen von Melke et al. für Pt/C in elektrochemischer Umgebung [78].

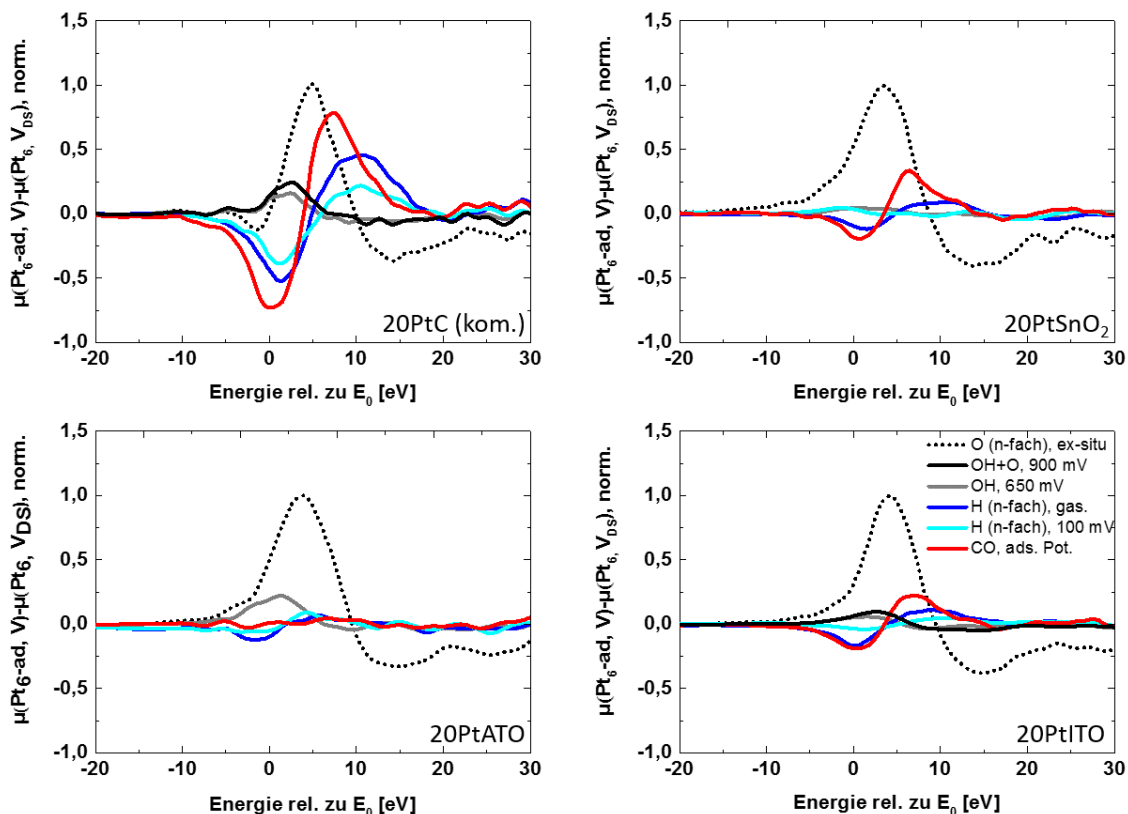


Abb. 4-35 $\Delta\mu$ XANES-Signaturen für die Pt-Proben. Zum besseren Vergleich wurden die Intensitäten normiert sowie die Signatur unter ex-situ Bedingungen und während der Reduktion mit gasförmigem Wasserstoff hinzugefügt.

Für 20PtC wird die Signatur des ex-situ Spektrums O(n-fach) zugeordnet, da auch die EXAFS-Analyse des Katalysators (Tab. 4-8) einen Sauerstoffanteil von 11% ergibt. Durch den Pt-Bindungsabstand von 2,76 Å ist eine Einlagerung von Sauerstoff ins Platingitter, wie im Fall von EuroPt-1, nicht gegeben. Nach der Reduktion mit Wasserstoff ist eine stark ausgeprägte Wasserstoffs signatur zu erkennen. Platin wurde vollständig reduziert (Tab. 4-13). Sobald die Gaszufuhr auf befeuchteten Stickstoff umgeschaltet wird und ein Potential von 100 mV anliegt, sinkt die Amplitude der Wasserstoffs signatur und die Koordinationszahl $N(\text{Pt-Pt})$ von 9,2 auf 8,9. Der im Wasser enthaltene Sauerstoff reicht also aus, um die Koordinationszahl des Platins zu verringern. Allerdings sind erst ab 650 mV ein Sauerstoffpfad bzw. eine Sauerstoffs signatur in der $\Delta\mu$ XANES-Analyse zu detektieren. Sie ist aufgrund der Signalf orm und –verschiebung auf OH-Gruppen zurückzuführen. Mit wachsendem Potential steigt auch die Oxidation der Platin oberfläche an. Das Maximum der Signatur verschiebt sich geringfügig zu höheren Potentialen. Hier kommt es mit steigendem Potential zu einer Mischsignatur aus OH und O(n-fach). Unter CO-Atmosphäre ist ein Pt-C-Pfad mit einer Bindungslänge von $R(\text{Pt-C}) = 1,80 \text{ Å}$ zu fitten. Bei dem hier vorherrschenden kontinuierlichen CO-Fluss bleiben die EXAFS-Parameter und auch die $\Delta\mu$ XANES-Signatur bis 800 mV unverändert. Erst ab 900 mV verringert sich die Koordinationszahl $N(\text{Pt-C})$ um 0,3 und es ist ein leichter Rückgang der Amplitude des negativen Signaturteils zu erkennen, was vereinfacht in Abb. 4-36 b) gezeigt ist. Zusammen mit dem Anstieg des Bindungsabstandes $R(\text{Pt-C})$ auf

1,84 Å weist diese Änderung auf CO-Oxidation hin. In den elektrochemischen Messungen werden durch diese Reaktion Oszillationen des gemessenen Stromes hervorgerufen, die über eine wechselnde Oberflächenbelegung von CO und O, verbunden mit einer dynamischen Strukturänderung, erklärt werden können (siehe Kapitel 2.4 und 4.2.2 und Referenzen [24, 86-88]).

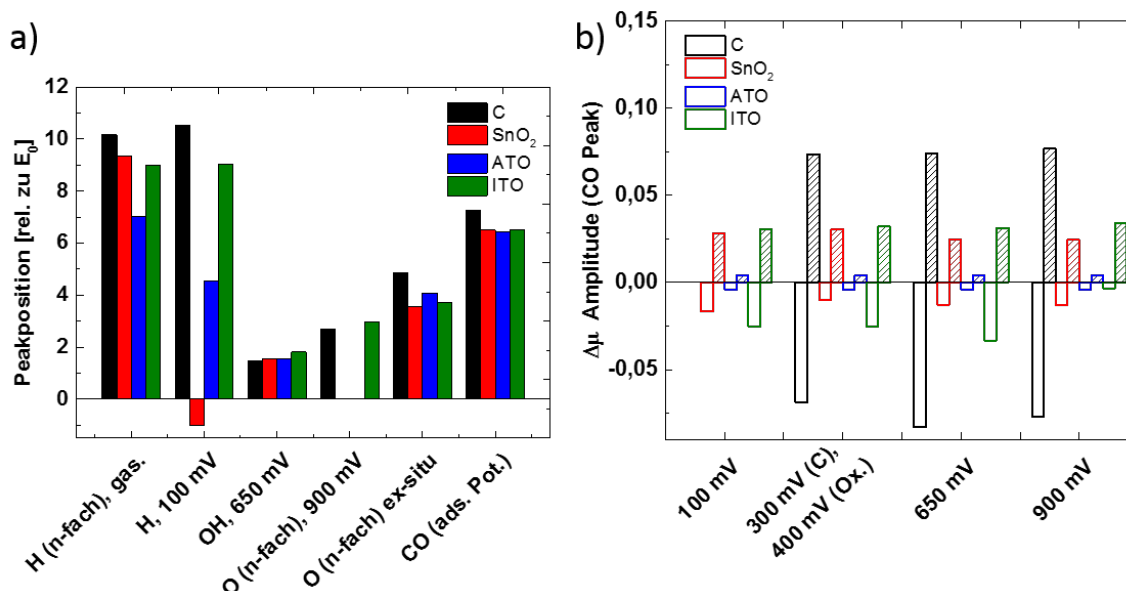


Abb. 4-36 Detaillauswertung der $\Delta\mu$ XANES-Signaturen. a) zeigt die Peakverschiebung der Signaturen relativ zur Lage der Absorptionskante E_0 aus den in-situ XAS-ZV-Experimenten. Eine Verringerung im Vergleich zu Pt/C indiziert eine Schwächung der Adsorbat-Pt-Bindung. b) zeigt die Intensitäten der CO-Signatur der verschiedenen Träger. Der negative Anteil der Signatur (nicht schraffierter Balken) dient als Maß für die CO-Adsorption. 20PtATO zeigt kaum CO-Adsorption.

Im Vergleich zu 20PtC sind die entsprechenden Signaturen für die oxidgeträgerten Proben zu etwas niedrigeren Energien relativ zur Pt- L_3 -Kante verschoben (Abb. 4-36 a)). Da gerade die XANES-Region sehr empfindlich gegenüber Änderungen der elektronischen Struktur reagiert, bestätigt dies die SMSI, bei der die Oxidträger die Pt-CO-Bindung schwächen, und legt analog zu den DRIFTS-Messungen einen elektronischen Effekt nahe. Es fällt auf, dass die Signaturintensitäten unter in-situ Bedingungen für die oxidgeträgerten Proben sehr viel kleiner sind (Abb. 4-35 und Abb. 4-36 b)). Ein früheres Auftreten von OH-Gruppen bei Potentialen zwischen 300-650 mV, wie es häufig für die Oxide berichtet wird, kann nicht bestätigt werden. Bei 900 mV sind weder bei der ATO- noch bei der SnO_2 -Probe Signaturen zu identifizieren. Auch die CO-Adsorption fällt bei allen Potentialen geringer aus als bei 20PtC. Die Pt/Oxide zeigen folglich eine höhere CO-Toleranz. Besonders bei 20PtATO ist fast keine CO-Adsorption zu messen. Vorexperimente an der MEA haben, unabhängig von den gewählten Bedingungen, ebenfalls keine CO-Adsorption an Pt/ATO gezeigt. Dies bestätigt die schon mit DRIFTS gemessene erhöhte CO-Toleranz, verursacht durch die Wechselwirkung mit dem ATO-Träger. Bei Umstellung der Gaszufuhr von befeuchtetem Stickstoff auf ein befeuchtetes CO/ N_2 -Gemisch ist eine deutliche Verkleinerung des Bindungsabstandes $R(\text{Pt-C/O})$ sichtbar, als eindeutiger Beweis, dass nun CO statt O adsorbiert wird. Hier

bestätigt 20PtATO erneut die erhöhte CO-Toleranz. Bei 100 mV unter CO-Fluss fällt $R(\text{Pt-C/O})$ zwar noch auf 1,89 Å, steigt aber schon bei 400 mV auf 2,19 Å an, was charakteristisch für eine Pt-O-Bindung ist. Die Veränderung der Platinkoordinationszahl $N(\text{Pt-Pt})$ sowie $N(\text{Pt-C/O})$ innerhalb einer Messreihe ist sehr gering.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der schon für die Gasatmosphäre gefundene Reinigungseffekt der Temperaturbehandlung sowie der adsorbat-induzierten Strukturänderung auch in elektrochemischer Umgebung bestätigt werden kann. Eine Schwächung der Pt-CO-Bindung durch SMSI der Oxidträger ist hier durch eine deutliche Verschiebung der CO-Oxidationspeaks und der $\Delta\mu$ XANES-Signaturen sichtbar. Da auch am Träger gebundene OH-Gruppen nachgewiesen wurden liegt eine Überlagerung von bifunktionellem und elektronischem Effekt vor.

Tab. 4-18 EXAFS-Analyse der in-situ XAS-ZV-Experimente an 20PtC. Die Debye-Waller-Faktoren wurden auf $\sigma^2(\text{Pt-Pt}) = 0,006 \text{ Å}^2$ und $\sigma^2(\text{Pt-C/O}) = 0,005 \text{ Å}^2$ festgesetzt.

Bedingungen	Streupfad	N $\pm 10\%$	$R [\text{Å}]$ $\pm 0,02$	$E_0 [\text{eV}]$ $\pm 10\%$	N_{Total} $\pm 10\%$	X-Gehalt [%] $\pm 10\%$
20PtC						
100 mV	Pt-Pt	8,9	2,76	-1,2	8,9	100
	Pt-O	---	---			
300 mV	Pt-Pt	8,0	2,75	-1,1	8,0	100
	Pt-O	---	---			
400 mV	Pt-Pt	8,3	2,75	-0,9	8,3	100
	Pt-O	---	---			
650 mV	Pt-Pt	8,0	2,75	-0,5	8,3	97
	Pt-O	0,3	2,10			3
900 mV	Pt-Pt	7,9	2,75	-0,9	8,2	96
	Pt-O	0,3	2,06			4
CO, 300 mV	Pt-Pt	8,3	2,76	-1,2	9,3	89
	Pt-C	1,0	1,80			11
CO, 650 mV	Pt-Pt	8,5	2,76	-1,3	9,3	91
	Pt-C	0,8	1,81			9
CO, 800 mV	Pt-Pt	8,4	2,76	-1,3	9,3	90
	Pt-C	0,9	1,80			10
CO, 900 mV	Pt-Pt	8,2	2,76	-1,4	8,8	93
	Pt-C	0,6	1,84			7

Tab. 4-19 EXAFS-Analyse der in-situ XAS-ZV-Experimente an 20PtSnO₂. Die Debye-Waller-Faktoren wurden auf $\sigma^2(\text{Pt-Pt}) = 0,006 \text{ \AA}^2$ und $\sigma^2(\text{Pt-C/O}) = 0,005 \text{ \AA}^2$ festgesetzt.

Bedingungen	Streupfad	N $\pm 10\%$	$R [\text{\AA}]$ $\pm 0,02$	$E_0 [\text{eV}]$ $\pm 10\%$	N_{Total} $\pm 10\%$	X-Gehalt [%] $\pm 10\%$
20PtSnO₂						
100 mV	Pt-Pt	8,2	2,76	-2,7	8,2	100
	Pt-O	---	---			
300 mV	Pt-Pt	7,9	2,76	-2,9	7,9	100
	Pt-O	---	---			
400 mV	Pt-Pt	7,9	2,76	-3,0	8,0	98
	Pt-O	0,1	1,90			2
650 mV	Pt-Pt	8,4	2,76	-3,2	8,7	97
	Pt-O	0,3	2,30			3
900 mV	Pt-Pt	7,9	2,76	-2,5	8,1	97
	Pt-O	0,2	2,18			3
CO, 100 mV	Pt-Pt	7,6	2,77	-3,0	7,7	98
	Pt-C	0,1	1,86			8
CO 400 mV	Pt-Pt	7,7	2,77	-3,1	8,2	95
	Pt-C	0,5	1,86			5
CO, 650 mV	Pt-Pt	7,8	2,77	-2,6	8,2	95
	Pt-C	0,4	1,83			5
CO, 900 mV	Pt-Pt	7,8	2,77	-2,8	8,3	94
	Pt-C	0,5	1,84			6

Tab. 4-20 EXAFS-Analyse der in-situ XAS-ZV-Experimente an 20PtATO. Die Debye-Waller-Faktoren wurden auf $\sigma^2(\text{Pt-Pt}) = 0,006 \text{ \AA}^2$ und $\sigma^2(\text{Pt-C/O}) = 0,005 \text{ \AA}^2$ festgesetzt.

Bedingungen	Streupfad	N $\pm 10\%$	$R [\text{\AA}]$ $\pm 0,02$	$E_0 [\text{eV}]$ $\pm 10\%$	N_{Total} $\pm 10\%$	X-Gehalt [%] $\pm 10\%$
20PtATO						
100 mV	Pt-Pt	6,3	2,77	-4,9	6,3	100
	Pt-O	---	---			
300 mV	Pt-Pt	6,1	2,77	-4,7	6,1	100
	Pt-O	---	---			
400 mV	Pt-Pt	6,3	2,77	-4,8	6,6	95
	Pt-O	0,3	2,1			5
500 mV	Pt-Pt	6,0	2,77	-3,5	6,4	94
	Pt-O	0,4	2,15			6
650 mV	Pt-Pt	6,3	2,77	-4,6	6,6	96
	Pt-O	0,3	2,14			4
900 mV	Pt-Pt	6,2	2,77	-4,6	6,3	99
	Pt-O	0,1	1,95			1
CO, 100 mV	Pt-Pt	6,1	2,77	-5,3	6,7	91
	Pt-C/O	0,6	1,89			9
CO 400 mV	Pt-Pt	6,2	2,77	-3,8	6,8	91
	Pt-O	0,6	2,19			9
CO, 650 mV	Pt-Pt	6,3	2,77	-4,5	6,5	96
	Pt-O	0,2	2,17			4
CO, 900 mV	Pt-Pt	6,3	2,77	-4,8	6,8	93
	Pt-O	0,5	2,20			7

Tab. 4-21 EXAFS-Analyse der in-situ XAS-ZV-Experimente an 20Pt/ITO. Die Debye-Waller-Faktoren wurden auf $\sigma^2(\text{Pt-Pt}) = 0,006 \text{ \AA}^2$ und $\sigma^2(\text{Pt-C/O}) = 0,005 \text{ \AA}^2$ festgesetzt.

Bedingungen 20Pt/ITO	Streupfad	N $\pm 10\%$	$R [\text{\AA}]$ $\pm 0,02$	$E_0 [\text{eV}]$ $\pm 10\%$	N_{Total} $\pm 10\%$	X-Gehalt [%] $\pm 10\%$
100 mV	Pt-Pt	8,0	2,75	-2,9	8,0	100
	Pt-O	---	---			
300 mV	Pt-Pt	7,9	2,75	-2,6	7,9	100
	Pt-O	---	---			
400 mV	Pt-Pt	8,0	2,75	-2,3	8,2	98
	Pt-O	0,2	2,15			2
500 mV	Pt-Pt	8,0	2,75	-2,6	8,3	96
	Pt-O	0,3	2,02			4
650 mV	Pt-Pt	7,7	2,75	-2,2	7,9	97
	Pt-O	0,2	2,02			3
900 mV	Pt-Pt	7,4	2,75	-1,9	7,6	97
	Pt-O	0,2	2,02			3
CO, 100 mV	Pt-Pt	7,7	2,76	8,4	-2,7	93
	Pt-C	0,7	1,78			7
CO 400 mV	Pt-Pt	7,8	2,76	8,0	-2,4	97
	Pt-C	0,2	1,90			3
CO, 650 mV	Pt-Pt	8,2	2,76	8,9	-2,6	92
	Pt-C	0,7	1,88			8
CO, 900 mV	Pt-Pt	7,8	2,76	8,2	-2,7	96
	Pt-C	0,4	1,86			5

Zusammenfassung Kapitel 4.3

Es konnte gezeigt werden, dass die Pt-Partikel unter ex-situ Bedingungen aus einem Platin-Kern mit einer oxidierten Oberfläche bestehen. Die elektrische Leitfähigkeit der Proben wird, mit Ausnahme von SnO_2 , allein durch den Träger bestimmt. Dabei führen die Oxidträger zur Ausbildung größerer Pt-Partikel als Kohlenstoff und zur Aufweitung der Platin-Gitterkonstante. Für beide Größen ist folgende Reihenfolge zu erkennen: $\text{Pt/C} < \text{Pt/ITO} < \text{Pt/SnO}_2 < \text{Pt/ATO}$. Dies wird durch die Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI) erklärt, die an den SnO_2 -Gehalt des Trägermaterials gekoppelt sein könnte. Die Vergrößerung der Pt-Gitterkonstanten wird durch eine Anpassung der NP an die Gitterkonstante des Trägers hervorgerufen. Eine ebenfalls mögliche Aufweitung des Pt-Gitters durch Diffusion von Zinn ist unwahrscheinlich.

Ein Nachweis der Metall-Träger-Wechselwirkung wird auch durch die erstmalig durchgeführten in-situ DRIFTS-Messungen an den oxidgeträgerten Proben geleistet. Die CO-Absorptionsbande ist bei den oxidgeträgerten Proben zu geringeren Wellenzahlen verschoben, was auf eine Schwächung der Pt-CO-Bindung hindeutet und auf einen elektronischen Effekt hinweist. Andere Adsorbate sind aufgrund des schlechten Reflexionsvermögens der Proben mit DRIFTS nicht sichtbar. Hier ergänzen die $\Delta\mu$ XANES-Messungen die DRIFTS-Ergebnisse für die in der Elektrokatalyse relevante elektro-

chemische Umgebung. Mit dieser Methode können neben CO auch andere potentialabhängige Adsorbate wie H, O(n-fach) und OH nachgewiesen werden. Für die oxidgeträgerten Proben ist eine Verschiebung der $\Delta\mu$ XANES-Signaturen zu geringeren Energien relativ zur Absorptionskante zu beobachten, was ebenfalls auf eine Schwächung der entsprechenden Pt-Adsorbat-Bindung durch einen elektronischen Effekt hinweist. Einzige Ausnahme ist OH, für das keine Veränderung zu detektieren ist. Ein Auftreten dieses Adsorbats bei geringeren Potentialen als bei Pt/C kann nicht bestätigt werden. Dennoch ist deren Vorhandensein und auch die ausgeprägte Schulter bei den oxidgeträgerten Proben in den CO-Stripping-Experimenten ein eindeutiger Hinweis, dass ein bifunktioneller Effekt an der Reaktion beteiligt ist. Somit ist durch die Kombination von in-situ DRIFTS, XAS und den elektrochemischen Untersuchungen von einer Überlagerung eines elektronischen mit einem bifunktionellen Effekt auszugehen, bei dem an der Oberfläche des Trägers adsorbierte OH-Gruppen an der CO-Oxidation beteiligt sind. Durch die Schwächung der CO-Bindung zu den aktiven Pt-Zentren zeigen diese Katalysatoren, besonders Pt/ATO, eine höhere CO-Toleranz im Vergleich zu Pt/C.

Eine Temperaturbehandlung bis 200 °C unter Luft bewirkt eine Reinigung der Platinoberfläche von organischen Rückständen und ein leichtes Partikelwachstum. Sie hat jedoch auch eine stärkere Oxidation der Partikel zur Folge. Wasserstoff- und CO-Atmosphäre reduzieren die Pt-Partikel. Die EXAFS-Analyse zeigt eine deutliche Vergrößerung der Pt-Koordinationszahl $N(\text{Pt-Pt})$. Der Einfluss der adsorbat-induzierten Strukturänderung ist in elektrochemischer Umgebung jedoch deutlich geringer als in der Gasphase, sichtbar durch eine relativ kleine Änderung von $R(\text{Pt-Pt})$ im Vergleich zu EuroPt-1.

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Arbeit wurden oxidgeträgerte Pt-Katalysatoren mittels in-situ DRIFTS, XAS und elektrochemischen Methoden untersucht, um Rückschlüsse auf die Adsorbat-Metall- und die Metall-Träger-Wechselwirkungen (SMSI) ziehen zu können. Dabei sollte der Einfluss dieser Wechselwirkungen auf die Struktur und damit auch die katalytische Aktivität untersucht werden. Dafür wurden Pt-NP, geträgert auf SnO₂, ITO, ATO, C und SiO₂, strukturell charakterisiert und der Einfluss einer Temperaturbehandlung, oxidativer bzw. reduktiver Vorbehandlung und verschiedener Gasatmosphären hinsichtlich ihrer Struktur und ihres Adsorptionsverhaltens analysiert.

Zunächst wurde die temperaturabhängige CO-Adsorption und -Desorption an Pt-NP auf SiO₂ (EuroPt-1) mittels in-situ DRIFTS und DFT untersucht. Dabei wurden Experimente unter unterschiedlichen CO-Flussbedingungen sowohl für eine oxidative als auch eine reduktive Vorbehandlung durchgeführt. Um den Einfluss dieser Parameter zu verfolgen, wurden die experimentell bestimmten CO-Absorptionsbanden mit drei Gauß-förmigen Banden gefittet und mittels DFT-Ergebnissen analysiert. Die DFT-Rechnungen beinhalten mehrere Partikelgrößen, um die Partikelgrößenverteilung zu simulieren, die für diesen Katalysator bekannt ist. Es konnte nur linear gebundenes CO nachgewiesen werden. Dabei zeigt sich, dass die CO-Adsorption eindeutig durch eine Überlagerung der Adsorption an verschiedenen Partikelgrößen sowie an unterschiedlichen Bindungsplätzen der NP zustande kommt. CO-Adsorption an großen Partikeln mit einem hohen Anteil an (111)-Flächen führt zu einer schmalen Bande bei höheren Wellenzahlen. Kleinere Partikel haben einen größeren Anteil an Ecken und Kanten, die eine höhere Pt-CO-Bindungsenergie besitzen. Sie weisen eine breitere Absorptionsbande bei etwas niedrigeren Wellenzahlen auf. Ferner konnte die temperaturabhängige Desorption aufzeigen, dass die Moleküle schon bei Temperaturen ab 100 °C vollständig von den Flächen desorbieren. Eine Desorption von CO von den stärker gebundenen Ecken und Kanten erfolgt erst bei $T > 100$ °C. Die oxidative Vorbehandlung beeinflusst die Lage der CO-Absorptionsbande durch Konkurrenz der ursprünglichen Sauerstoffadsorbate an der Pt-Oberfläche mit CO im Vergleich zur reduzierten Probe, bei der nur schwach gebundener Wasserstoff vorliegt. Eine genaue Zuordnung der Absorptionsbande ist besonders relevant, wenn diese zur Strukturbestimmung des Katalysators verwendet wird. Hier kann nachgewiesen werden, dass die CO-Adsorption an EuroPt-1 nicht durch die Struktur eines größenselektiven Pt₅₅-Kuboktaeders erklärt werden kann. Es muss stattdessen die Größenverteilung des Katalysators beachtet werden. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Zuordnung von experimentell bestimmten Absorptionsbanden durch Literaturwerte bzw. theoretische Rechnungen muss auf einen genauen Vergleich der Messparameter geachtet werden muss, da diese die Form und Position der Absorptionsbanden im DRIFTS-Spektrum beeinflussen können.

Zusätzlich zur Überlagerung des Größeneffektes und der Adsorption an unterschiedlichen Bindungsplätzen konnte mittels der neu entwickelten in-situ XAS-DRIFTS-Zelle noch eine adsorbat-induzierte Strukturänderung nachgewiesen werden. Das in dieser Arbeit entwickelte neue Zelldesign bietet durch den Probenhalter mit variabler Schlitzbreite die Möglichkeit, eine Vielzahl von Proben mit sehr unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten zu messen. Durch Verwendung eines zweiteiligen Proben-halters können Proben- und Untergrundspektrum unter identischen Bedingungen gemessen werden. Nach Abzug der temperaturabhängigen Untergrundspektren wird eine hohe Datenqualität der XAS- und DRIFTS-Spektren erreicht. Die Kombination von in-situ DRIFTS und XAS, speziell die Anwendung der $\Delta\mu$ XANES- und EXAFS-Analyse, ermöglicht eine simultane Bestimmung der Adsorbate sowie der Struktur der Katalysatoren, aus der die Adsorbat-Metall- sowie die Metall-Träger-Wechselwirkungen abgeleitet werden können.

Unter ex-situ Bedingungen zeigt EuroPt-1, bedingt durch den hohen Oxidationsgrad der Partikel von 58%, eine sehr geringe Koordinationszahl und einen kurzen Bindungsabstand zwischen den Pt-Atomen. Erstmals wurde neben oberflächen-gebundenen Sauerstoffadsorbaten auch eine Sauerstoffeinlagerung ins Platingitter mit $\Delta\mu$ XANES und den berechneten FEFF-Signaturen nachgewiesen. Reduktion mit Wasserstoff oder CO führt zu einem starken Anstieg sowohl der Koordinationszahl als auch des Bindungsabstandes von Pt, was mit einer Strukturänderung der Partikel einhergeht. Durch die neuartige Kombination von $\Delta\mu$ XANES und in-situ DRIFTS können jeweils komplementäre Informationen über die Adsorbate erhalten werden. Die experimentell mit $\Delta\mu$ XANES bestimmte CO-Signatur kann durch die DRIFTS-Ergebnisse eindeutig linear gebundenem CO zugewiesen werden. Dies war bisher durch die geringen Unterschiede in den theoretischen FEFF-Signaturen nicht möglich. Umgekehrt beweist die $\Delta\mu$ XANES-Mischsignatur aus CO und O bei der CO-Desorption einen graduellen Übergang zwischen den beiden Spezies. Hier ist mit DRIFTS nur ein Rückgang der CO-Bedeckung sichtbar. Die Reoxidation der Pt-Partikel während der Desorption zeigt die Metall-Träger-Wechselwirkung, die in diesem Fall durch an der SiO₂-Oberfläche gebundene OH-Gruppen hervorgerufen wird.

In dieser Arbeit wurde für Pt-NP geträgert auf (dotierten) Zinnoxiden mittels DRIFTS und elektrochemischer CO-Oxidation eine Schwächung der Pt-CO-Bindung festgestellt. Bei den oxidgeträgerten Proben werden im Vergleich zu Pt/C größere Pt-Partikel ausgebildet. Es kommt außerdem zu einer deutlichen Aufweitung der Platin-Gitterkonstante. Dies wird durch eine Anpassung des Pt-Gitters an das Gitter des Trägers erklärt, die während der Dekoration der Träger mit Pt-NP erfolgt. Ein Hinweis auf eine Pt-Sn-Legierungsbildung konnte nicht gefunden werden. Eine Temperaturbehandlung sowie reduzierende Gasatmosphären bewirken eine Reinigung der Partikeloberfläche sowie eine Strukturänderung. Im Vergleich zu EuroPt-1 ist die Strukturänderung aber deutlich geringer. Hier erhöht sich nur die Pt-Koordinationszahl, der Pt-Bindungsabstand

bleibt nahezu gleich. Die Unterschiede sind auf den Oxidationszustand der Proben zurückzuführen. Die Verschiebung der DRIFTS-Absorptionsbande bzw. der $\Delta\mu$ XANES-Signaturen und die Form des CO-Stripping-Peaks weisen auf eine Metall-Träger-Wechselwirkung hin. Sie wird in diesem Fall als eine Überlagerung von bifunktionellem und elektronischem Effekt interpretiert und führt für diese Proben zu einer höheren CO-Toleranz bzw. schnelleren CO-Oxidation im Vergleich zu Pt/C, die sich besonders deutlich bei Pt/ATO zeigt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse liefern einen Beitrag zur Bestimmung der Struktur-Aktivitätsbeziehung von oxidgeträgerten Pt-NP. Sie zeigen, dass eine Bestimmung der Katalysatorstruktur unter in-situ Bedingungen von großer Bedeutung ist. Hier bieten insbesondere die simultanen in-situ DRIFTS- und XAS-Messungen komplementäre Informationen über die Struktur der NP und die Adsorbate. Die Analyse der Metall-Träger-Wechselwirkung zeigt, dass dotierte Zinnoxide eine interessante alternative Trägerklasse zum bisher kommerziell verwendeten Kohlenstoff darstellen. Durch den Einsatz der dotierten Zinnoxide kann die Stabilität der Katalysatoren erhöht werden.

Hier besteht allerdings noch weiterer Forschungsbedarf für den Einsatz der Proben als Elektrokatalysatoren. Als nächster Schritt wäre eine Untersuchung von bzgl. Porosität und Morphologie optimierten Katalysatoren sinnvoll. Durch eine Änderung dieser Eigenschaften kann z. B. die Kontaktfläche zwischen Metall und Träger verändert werden, was wiederum Einfluss auf die Metall-Träger-Wechselwirkung hätte. Zudem ist der Effekt anderer leitfähiger Oxidträger, wie z. B. TiO_2 , nicht hinreichend bekannt. Er könnte allerdings mit den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden untersucht und mit den hier gezeigten Ergebnissen verglichen werden.

Die neu entwickelte in-situ XAS-DRIFTS-Zelle bietet in diesem Zusammenhang interessante Einsatzmöglichkeiten. Um ein noch breiteres Spektrum an Katalysatoren mit unterschiedlichen Röntgenabsorptionseigenschaften messen zu können, soll zukünftig eine für Röntgenfluoreszenz geeignete Haube entwickelt werden. Um mit dieser neuen Zelle kinetische Untersuchungen an chemischen Reaktionen durchführen zu können, ist eine Kopplung mit einem Massenspektrometer sinnvoll. Zur Analyse der Reaktionsprodukte könnte die Zelle auch mit dem neu in unserer Gruppe vorhandenen Gaschromatographen verbunden werden. Bisher diente die Temperaturerhöhung dazu das elektrochemische Potential in der Brennstoffzelle zu simulieren, da DRIFTS nur für Gasphasenreaktionen anzuwenden ist. Infrarotspektroskopie unter dem direkten Einfluss eines elektrochemischen Potentials ist hingegen nur unter der Verwendung von ATR (*engl.* attenuated total reflection) für einen dünnen Flüssigkeitsfilm möglich.

Die genaue Klärung der Mechanismen der Metall-Träger-Wechselwirkungen bedarf weiterer theoretischer Berechnungen sowie einer direkten experimentellen Verifizierung der adsorbat-induzierten Strukturänderungen durch in-situ HRTEM. Diese könnten explizit Auskunft über die elektronische Struktur und die Verschiebung des Pt-

d-Bandes durch die unterschiedlichen Oxidträger geben. Eine entsprechende Kooperation mit Theoriegruppen in unserem Institut wurde bereits gestartet. Erste Voruntersuchungen an ausgewählten Modellsystemen bestätigen die vermutete Anpassung des Pt-Gitters an die des Zinnoxids. Aufgrund der großen Anzahl von Elektronen, die schon in sehr kleinen Modellsystemen vorliegen, sind diese Rechnungen aber sehr zeitintensiv und haben einen hohen Rechenaufwand.

Abschließend ist festzustellen, dass die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse an den oxidgeträgerten Pt-NP wichtige Grundlagen für weitere Forschungsansätze an den alternativen Trägermaterialien bilden. Die Kenntnisse über die Metall-Träger-Wechselwirkung können dazu beitragen, stabilere Katalysatoren zu entwickeln, mit denen das Ziel der verlängerten Lebensdauer und damit der Kostenreduktion von Brennstoffzellenkatalysatoren erreicht werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Das Pariser Klimaabkommen auf der Zielgerade: UN-Klimakonferenz (COP21/CMP11) in Paris vom 30. November bis 11. Dezember 2015, *Publikationen des Bundesministerium für Umwelt, Bau und Reaktorsicherheit*, (2015).
- [2] Regierungsprogramm Elektromobilität, *Publikationen des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie, des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und des Bundesministeriums für Bildung und Forschung*, (2011).
- [3] Toyota Deutschland GmbH, <https://www.toyota.de/automobile/der-toyota-mirai.json>, Zugriffsdatum 18.04.2016.
- [4] Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, *U.S. Department of Energy*, (2012, Update November 2014).
- [5] M. Ouattara-Brigaudet, S. Berthon-Fabry, C. Beauger, M. Chatenet, N. Job, M. Sennour, P. Achard, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 37 (2012) 9742-9757.
- [6] C. Galeano, J.C. Meier, V. Peinecke, H. Bongard, I. Katsounaros, A.A. Topalov, A. Lu, K.J.J. Mayrhofer, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 20457-20465.
- [7] F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth, W. Ensinger, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 6286- 6291.
- [8] J. Melke, B. Peter, A. Haberer, J. Ziegler, C. Fasel, A. Nefedov, H. Sezen, C. Woll, H. Ehrenberg, C. Roth, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 82-90.
- [9] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 6 (2007) 183-191.
- [10] A. Wolz, S. Zils, M. Michel, C. Roth, *J. Power Sources*, 195 (2010) 8162-8167.
- [11] S. Zils, M. Timpel, T. Arlt, A. Wolz, I. Manke, C. Roth, *Fuel Cells*, 10 (2010) 966-972.
- [12] A. Fetyan, I. Derr, M.K. Kayarkatte, J. Langner, D. Bernsmeier, R. Kraehnert, C. Roth, *ChemElectroChem*, 2 (2015) 2055-2060.
- [13] S. Cherevko, G.P. Keeley, S. Geiger, A.R. Zeradjanin, N. Hodnik, N. Kulyk, K.J.J. Mayrhofer, *ChemElectroChem*, 2 (2015) 1471-1478.
- [14] Y. Yu, H. Li, H. Wang, X.-Z. Yuan, G. Wang, M. Pan, *J. Power Sources*, 205 (2012) 10-23.
- [15] E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 746-763.
- [16] E. Fabbri, A. Rabis, R. Kotz, T.J. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 13672-13681.
- [17] S. Cavaliere, I. Jiménez-Morales, G. Ercolano, I. Savych, D. Jones, J. Rozière, *ChemElectroChem*, 2 (2015) 1966-1973.
- [18] G. Ozouf, C. Beauger, *J. Mater. Sci.*, 51(2016) 5305-5320.
- [19] A. Wolz, S. Zils, D. Ruch, N. Kotov, C. Roth, M. Michel, *Adv. Energy Mater.*, 2 (2012) 569-574.
- [20] G. Ozouf, G. Cognard, F. Maillard, L. Guetaz, M. Heitzmann, C. Beauger, *ECS Trans.*, 69 (2015) 1207-1220.
- [21] J. Suffner, S. Kaserer, H. Hahn, C. Roth, F. Ettingshausen, *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 648-654.
- [22] H. Mistry, A.S. Varela, S. Kühl, P. Strasser, B. Roldan Cuenya, *Nat. Rev. Mater.*, 1, (2016), 16009, DOI: 10.1038/natrevmats.2016.9.
- [23] S. Helveg, *J. Catal.*, 328 (2015) 102-110.

- [24] S.B. Vendelbo, C.F. Elkjaer, H. Falsig, I. Puspitasari, P. Dona, L. Mele, B. Morana, B.J. Nelissen, R. van Rijn, J.F. Creemer, P.J. Kooyman, S. Helveg, *Nat. Mater.*, 13 (2014) 884-890.
- [25] P.L. Hansen, J.B. Wagner, S. Helveg, J.R. Rostrup-Nielsen, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Science*, 295 (2002) 2053-2055.
- [26] F. Klasovsky, P. Claus, Chapter 8 - Metal Nanoclusters in Catalysis: Effects of Nanoparticle Size, Shape, and Structure, in: B.C.S. Toshima (Ed.) *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*, Elsevier, Amsterdam, 2008, 167-181.
- [27] G. Prieto, F. Schuth, *J. Catal.*, 328 (2015) 59-71.
- [28] M.J. Kappers, J.H. Vandermaas, *Catal. Lett.*, 10 (1991) 365-373.
- [29] R.K. Brandt, M.R. Hughes, L.P. Bourget, K. Truszkowska, R.G. Greenler, *Surf. Sci.*, 286 (1993) 15-25.
- [30] A. Garnier, S. Sall, F. Garin, M.J. Chetcuti, C. Petit, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 373 (2013) 127-134.
- [31] K.A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf, *Colloid. Surf. A*, 134 (1998) 193-206.
- [32] S. Park, Y. Xie, M.J. Weaver, *Langmuir*, 18 (2002) 5792-5798.
- [33] F. Maillard, E.R. Savinova, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 17893-17904.
- [34] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Summchen, C. Roy, *Carbon*, 39 (2001) 1147-1158.
- [35] J.C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, A.A. Topalov, A. Kostka, F. Schüth, K.J.J. Mayrhofer, *ACS Catal.*, 2 (2012) 832-843.
- [36] C. Kilic, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2002).
- [37] I.-S. Park, E. Lee, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) B251-B255.
- [38] M.S. Saha, R. Li, M. Cai, X. Sun, *Electrochem. Solid St.*, 10 (2007) B130-B133.
- [39] J.H. Seol, A.L. Moore, S.K. Saha, F. Zhou, L. Shi, Q.L. Ye, R. Scheffler, N. Mingo, T. Yamada, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007).
- [40] K. Lee, I. Park, Y. Cho, D. Jung, N. Jung, H. Park, Y. Sung, *J. Catal.*, 258 (2008) 143-152.
- [41] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 2772-2777.
- [42] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84 ed., CRC Press, New York, 2003.
- [43] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Wilner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 1. Ausgabe, Spektrum Akademischer Verlag, Elsevier, München, 2004.
- [44] B. Hammer, O.H. Nielsen, J.K. Nørskov, *Catal. Lett.*, 46 (1997) 31-35.
- [45] R.P. Eischens, W.A. Pliskin, S.A. Francis, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1786-1787.
- [46] P.J. Feibelman, B. Hammer, J.K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe, J. Dumesic, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 4018-4025.
- [47] P.B. Wells, *Appl. Catal.*, 18 (1985) 259-272.
- [48] S.K. Cheah, V.P. Bernardet, A.A. Franco, O. Lemaire, P. Gelin, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 22756-22767.
- [49] C. De La Cruz, N. Sheppard, *Spectrochimic. Acta A-Mol. Spectrosc.*, 50 (1994) 271-285.
- [50] F.M. Leibsle, R.S. Sorbello, R.G. Greenler, *Surf. Sci.*, 179 (1987) 101-118.
- [51] R. Barth, R. Pitchai, R.L. Anderson, X.E. Verykios, *J. Catal.*, 116 (1989) 61-70.
- [52] R. Barth, A. Ramachandran, *J. Catal.*, 125 (1990) 467-471.

- [53] F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, *Farad. Discuss.*, 125 (2004) 357.
- [54] A.D. Allian, K. Takanabe, K.L. Fajdala, X. Hao, T.J. Truex, J. Cai, C. Buda, M. Neurock, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 4498-4517.
- [55] T. Binninger, E. Fabbri, R. Kotz, T.J. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) H121-H128.
- [56] M. Arenz, V. Stamenkovic, B. Blizanac, K. Mayrhofer, N. Markovic, P. Ross, *J. Catal.*, 232 (2005) 402-410.
- [57] R.W. Lindström, K. Kortsdottir, M. Wesselmark, A. Oyarce, C. Lagergren, G.r. Lindbergh, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) B1795-B1801.
- [58] P. Urchaga, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz, *Langmuir*, 28 (2012) 3658-3663.
- [59] P.B. Wells, *Platinum Metals Rev.*, 29 (1985) 168-174.
- [60] G.C. Bond, P.B. Wells, *Appl. Catal.*, 18 (1985) 221-224.
- [61] G.C. Bond, P.B. Wells, *Appl. Catal.*, 18 (1985) 225-230.
- [62] J.W. Geus, P.B. Wells, *Appl. Catal.*, 18 (1985) 231-242.
- [63] A. Frennet, P.B. Wells, *Appl. Catal.*, 18 (1985) 243-257.
- [64] G.C. Bond, F. Garin, G. Maire, *Appl. Catal.*, 41 (1988) 313-335.
- [65] G.C. Bond, Z. Paal, *Appl. Catal. A-Gen.*, 86 (1992) 1-35.
- [66] R.W. Joyner, P. Meehan, *Vacuum*, 33 (1983) 691-696.
- [67] R.W. Joyner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 76 (1980) 357-361.
- [68] E.M. Moroz, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubei, *J. Struct. Chem.*, 50 (2009) 1082-1087.
- [69] F.J. Gracia, L. Bollmann, E.E. Wolf, J.T. Miller, A.J. Kropf, *J. Catal.*, 220 (2003) 382-391.
- [70] V. Gnutzmann, W. Vogel, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 4991-4997.
- [71] Z. Paál, A. Wootsch, R. Schlögl, U. Wild, *Appl. Catal. A-Gen.*, 282 (2005) 135-145.
- [72] S.D. Jackson, M.B.T. Keegan, G.D. McLellan, P.A. Meheux, G. Webb, R.B. Moyes, P.B. Wells, R. Whyman, J. Willis, in: G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange, B. Delmon (Eds.), *Preparation of Catalysts V*, Elsevier, Amsterdam, 1991, 135-144.
- [73] C. Brieger, J. Melke, N. van der Bosch, U. Reinholz, H. Riesemeier, A. Guilherme Buzanich, M.K. Kayarkatte, I. Derr, A. Schökel, C. Roth, *J. Catal.*, 339, (2016), 57-67, DOI:10.1016/j.jcat.2016.03.034.
- [74] C. Brieger, J. Melke, P. Kaghazchi, C. Roth, *ECS Trans.*, 69 (2015) 249-253.
- [75] C. Brieger, S. Panahian Jand, J. Melke, C. Roth, P. Kaghazchi, *Manuskript im Review*, (2016).
- [76] D. Radivojević, M. Ruitenbeek, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.*, 257 (2008) 255-261.
- [77] D.S. Gatewood, D.E. Ramaker, K. Sasaki, K.E. Swider-Lyons, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) B834.
- [78] J. Melke, A. Schoekel, D. Dixon, C. Cremers, D.E. Ramaker, C. Roth, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 5914-5925.
- [79] C. Roth, N. Benker, M. Mazurek, F. Scheiba, H. Fuess, *Appl. Catal. A-Gen.*, 319 (2007) 81-90.
- [80] N. Yamaguchi, N. Kamiuchi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, *Catal. Today*, 164 (2011) 169-175.
- [81] C. Doornkamp, V. Ponc, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 162 (2000) 19-32.
- [82] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009.

- [83] F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 5496-5503.
- [84] W.J. Zhou, Z.H. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, G.Q. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, *Appl. Catal. B-Environ.*, 46 (2003) 273-285.
- [85] W. Yohannes, S.V. Belenov, V.E. Guterman, L.M. Skibina, V.A. Volotchaev, N.V. Lyanguzov, *J. Appl. Electrochem.*, 45 (2015) 623-633.
- [86] S. Kaserer, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, (2014)
- [87] J. Siegmeier, N. Baba, K. Krischer, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 13481-13489.
- [88] J. Singh, M. Nachtegaal, E.M.C. Alayon, J. Stötzl, J.A. van Bokhoven, *ChemCatChem*, 2 (2010) 653-657.
- [89] S. Takeda, H. Yoshida, *Microscopy*, 62 (2013) 193-203.
- [90] H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J.R. Jinschek, K. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta, S. Takeda, *Science*, 335 (2012) 317-319.
- [91] M. Cabie, S. Giorgio, C.R. Henry, M.R. Axet, K. Philippot, B. Chaudret, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 2160-2163.
- [92] T.M. Arruda, B. Shyam, J.M. Ziegelbauer, S. Mukerjee, D.E. Ramaker, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 18087-18097.
- [93] J.M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 4th edition ed., John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 2003.
- [94] F. Zaera, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 7624-7663.
- [95] A. Drochner, M.O. Symalla, H. Vogel, *Bunsenmagazin*, 10 (2008) 10-24.
- [96] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.*, 38 (1948) 448-457.
- [97] G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie - Grundlagen, Methodik, Anwendungen*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1969.
- [98] G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, *Angew. Chem.-Ger. Edit.*, 75 (1963) 653-661.
- [99] G. Bunker, *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*, Cambridge University Press, New York, 2010.
- [100] B.L. Mojet, J.T. Miller, D.E. Ramaker, D.C. Koningsberger, *J. Catal.*, 186 (1999) 373-386.
- [101] S. Kaserer, K.M. Caldwell, D.E. Ramaker, C. Roth, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 6210-6217.
- [102] A. Teliska, W.E. O'Grady, D.E. Ramaker, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 8076-8084.
- [103] J. Melke, A. Schoekel, D. Gerteisen, D. Dixon, F. Ettingshausen, C. Cremers, C. Roth, D.E. Ramaker, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 2838-2849.
- [104] M.W. Small, S.I. Sanchez, N.S. Marinkovic, A.I. Frenkel, R.G. Nuzzo, *ACS Nano*, 6 (2012) 5583-5595.
- [105] D.E. Ramaker, A. Korovina, V. Croze, J. Melke, C. Roth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 13645-13653.
- [106] K.M. Caldwell, S. Kaserer, C. Roth, D.E. Ramaker, *ChemElectroChem*, 2 (2015) 1502-1509.
- [107] M.W. Tew, J.T. Miller, J.A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 15140-15147.
- [108] K. Asakura, T. Kubota, W.J. Chun, Y. Iwasawa, K. Ohtani, T. Fujikawa, *J. Synchrotron Radiat.*, 6 (1999) 439-441.
- [109] V.K. Lamer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4847-4854.
- [110] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton, B.R. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 8028-8037.
- [111] H.-S. Oh, J.-G. Oh, H. Kim, *J. Power Sources*, 183 (2008) 600-603.

- [112] T.-H. Tsai, Y.-F. Wu, *Microelectron. Eng.*, 83 (2006) 536-541.
- [113] Nils van der Bosch, Bachelorarbeit, Freie Universität Berlin, Institut für Physik, (2016).
- [114] E.R. Leite, I.T. Weber, E. Longo, J.A. Varela, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 965-968.
- [115] P. Anres, M. Gaune-Escard, J.P. Bros, E. Hayer, *J. Alloy. Compd.*, 280 (1998) 158-167.
- [116] A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauss, H. Vogel, *Chem. Ing. Technol.*, 71 (1999) 861-864.
- [117] A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauss, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.*, 23 (2000) 319-322.
- [118] M. Fehlings, A. Drochner, K. Krauß, H. Vogel, R. Süttinger, H. Hibst, Deutsches Patent- und Markenamt, Offenlegungsschrift DE 199 10291 A1 (2000).
- [119] T. Tichter, Forschungspraktikum, Freie Universität Berlin, Institut für Chemie und Biochemie, (2016).
- [120] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, 4. Auflage ed., Wiley VCH, Weinheim, 2003.
- [121] OPUS/IR Referenzhandbuch, Bruker Optik GmbH, (2011).
- [122] H. Riesemeier, K. Ecker, W. Görner, B.R. Müller, M. Radtke, M. Krumrey, *X-Ray Spectrom.*, 34 (2005) 160-163.
- [123] M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, 8 (2001) 322-324.
- [124] F.J. Scott, S. Mukerjee, D.E. Ramaker, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A396-A406.
- [125] A.L. Ankudinov, C.E. Bouldin, J.J. Rehr, J. Sims, H. Hung, *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 104107-1(11).
- [126] K.J. Vetter, J.W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.*, 34 (1972) 141-158.
- [127] E. Janin, H. von Schenck, M. Göthelid, U.O. Karlsson, M. Svensson, *Phy. Rev. B*, 61 (2000) 13144-13149.
- [128] B. Gruber, Forschungspraktikum, Freie Universität Berlin, Institut für Chemie und Biochemie, (2014).
- [129] J. Schweer, Bachelorarbeit, Freie Universität Berlin, Institut für Chemie und Biochemie, (2014).
- [130] M. Cavers, J.M. Davidson, I.R. Harkness, G.S. McDougall, L.V.C. Rees, Novel frequency response techniques for the study of kinetics in heterogeneous catalysis, in: G.F. Froment, K.C. Waugh (Eds.) *Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes*, 1999, 65-72.
- [131] F.C. Meunier, A. Goguet, S. Shekhtman, D. Rooney, H. Daly, *Appl. Catal. A-Gen.*, 340 (2008) 196-202.
- [132] The praying mantis user manual, Harrick Scientific Products Inc., (2013).
- [133] M.A. Newton, B. Jyoti, A.J. Dent, S.G. Fiddy, J. Evans, *Chem. Commun.*, (2004) 2382-2383.
- [134] M.A. Newton, *Top. Catal.*, 52 (2009) 1410-1424.
- [135] Kapton HN technical data sheet, DuPont, www.dupont.com, Zugriffsdatum 18.4.2016
- [136] Material-Datenblatt TECASINT 4111, Ensinger Sintimid, <http://www.ensinger-online.com/modules/public/datapdf/index.php?s1=TECASINT&s2=0&s3=SN2&s4=0&s5=0&L=1>, Zugriffsdatum 18.4.2016
- [137] Physikalische Eigenschaften Sigradur G, HTW GmbH, <http://www.htw-germany.com/technology.php5?lang=de&nav0=2&nav1=16>, Zugriffsdatum 18.4.2016

- [138] R. Palanivelu, P. Manivasakan, N.R. Dhineshababu, V. Rajendran, *Synt. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 46 (2016) 445-452.
- [139] H.J. Freund, M. Bäumer, J. Libuda, T. Risse, G. Rupprechter, S. Shaikhutdinov, *J. Catal.*, 216 (2003) 223-235.
- [140] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauff, U. Stimming, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 (2005) 385-393.
- [141] S. Park, S.A. Wasileski, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 9719-9725.
- [142] S. Park, S.A. Wasileski, M.J. Weaver, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3611-3620.
- [143] M. Gajdos, A. Eichler, J. Hafner, G. Meyer, K.H. Rieder, *Phys. Rev. B*, 71 (2005).
- [144] H. Orita, Y. Inada, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 22469-22475.
- [145] I. Dabo, A. Wieckowski, N. Marzari, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 11045-11052.
- [146] L. Schimka, J. Harl, A. Stroppa, A. Grüneis, M. Marsman, F. Mittendorfer, G. Kresse, *Nat. Mater.*, 9 (2010) 741-744.
- [147] L. Li, A.H. Larsen, N.A. Romero, V.A. Morozov, C. Glinsvad, F. Abild-Pedersen, J. Greeley, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 (2013) 222-226.
- [148] D. Loffreda, D. Simon, P. Sautet, *Surf. Sci.*, 425 (1999) 68-80
- [149] S.G. Podkolzin, J.Y. Shen, J.J. de Pablo, J.A. Dumesic, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 4169-4180.
- [150] S.C. Chang, L.-W.H. Leung, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 5341-5345.
- [151] T. Zhu, E.J.M. Hensen, R.A. van Santen, N. Tian, S.-G. Sun, P. Kaghazchi, T. Jacob, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 2268-2272.
- [152] R.M. Anderson, L. Zhang, D. Wu, S.R. Brankovic, G. Henkelman, R.M. Crooks, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) H3061-H3065.
- [153] Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.*, 429 (2006) 209-213.
- [154] A. Szizybalski, F. Girgsdies, A. Rabis, Y. Wang, M. Niederberger, T. Ressler, *J. Catal.*, 233 (2005) 297-307.
- [155] M.S. Chen, D.W. Goodman, *Catal. Tod.*, 111 (2006) 22-33.
- [156] J. Anton, J. Nebel, H. Song, C. Froese, P. Weide, H. Ruland, M. Muhler, S. Kaluza, *J. Catal.*, 335 (2016) 175-186.
- [157] M. Teliska, W.E. O'Grady, D.E. Ramaker, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 2333-2344.
- [158] M. Teliska, V.S. Murthi, S. Mukerjee, D.E. Ramaker, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A2159.
- [159] F.J. Scott, C. Roth, D.E. Ramaker, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 11403-11413.
- [160] O.V. Safonova, M. Tromp, J.A. van Bokhoven, F.M.F. de Groot, J. Evans, P. Glatzel, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 16162-16164.
- [161] J. Melke, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Der Andere Verlag, Uelvelsbüll, (2010).
- [162] Sicherheitsdatenblatt ALPHAGAZ™ 1 STICKSTOFF, <http://www.airliquide.de/loesungen/produkte/gase/gasekatalog/markengase/alphagaz1stickstoff.html#.VxT4x3o6154>, Zugriffsdatum 18.04.2016.
- [163] P.A. Sermon, V.A. Self, E.P.S. Barrett, *J. Mol. Catal.*, 65 (1991) 377-384.
- [164] A. Wolz, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, (2014).
- [165] Crystallographic open data base, <http://www.crystallography.net>, Zugriffsdatum 18.4.2016
- [166] S. Fujihara, Y. Ogino, H. Imai, S.H. Kim, *Nanotechnol.*, 16 (2005) 1396-1399.
- [167] J. Ma, A. Habrioux, Y. Luo, G. Ramos-Sanchez, L. Calvillo, G. Granozzi, P.B. Balbuena, N. Alonso-Vante, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 11891-11904.

- [168] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1992.
- [169] J.M. Ramallo-López, G.F. Santori, L. Giovanetti, M.L. Casella, O.A. Ferretti, F.G. Requejo, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 11441-11451.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich auf dem Weg zur Promotion unterstützt haben.

An erster Stelle möchte ich Christina Roth nennen, die mich als lokale Kraft in die neu an der FU aufzubauende AG aufgenommen hat. Durch ihre gut vernetzten Kontakte hat sie mir auch in der Anfangszeit Möglichkeiten zur Durchführung von Experimenten eröffnet. Neben der wissenschaftlichen Arbeit habe ich auch sehr viele Erfahrungen in Sachen Baukoordination, Sicherheitsmanagement und Verwaltungsarbeit sammeln können.

Herrn Prof. Holger Dau gilt der Dank für die schnelle und unkomplizierte Übernahme des Zweitgutachtens.

Ohne die Unterstützung der gesamten Arbeitsgruppe an der FU, TUD und am KIT wäre diese Arbeit nicht zu Stande gekommen. Besonders die Durchführung der Messzeiten am Synchrotron wären ohne den Einsatz der gesamten Arbeitsgruppe nicht möglich gewesen. Auch die gemeinsamen Mensaessen und Kaffeepausen waren von vielen lebhaften und zum Teil kontroversen Diskussionen geprägt. Insbesondere ohne Nils wäre die gesamte DRIFTS-Apparatur nicht so vollautomatisch zu steuern, wie sie es heute ist. Hier möchte ich auch meine Studenten Jakob, Dmitri, Birte, Omar, Tim und Nils erwähnen, die zum Gelingen dieser Arbeit aktiv beigetragen haben.

Payam und Sara haben die DFT-Rechnungen zu den Pt-CO-Bindungen durchgeführt. Durch die langwährende Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen haben wir alle viele Erkenntnisse über das jeweils andere Denkmuster gewinnen können.

Weiterhin haben die Mitarbeiter der Chemie-Werkstatt bei der Ausarbeitung des Designs und der Fertigung der in-situ XAS-DRIFTS-Zelle immer wieder mit Rat und Tat zur Seite gestanden und auch Kleinigkeiten so lange geändert, bis endlich alles gepasst hat. Uwe Reinholz, Heinrich Riesemeier, Ana Guilherme Buzanich und Stefan Mangold haben an der BAMline am BESSY-II und an der XAS Beamline am ANKA dafür gesorgt, dass die neue Zelle entwickelt und getestet werden konnte. Das HZB und ANKA haben dafür dankenswerter Weise Messzeit zur Verfügung gestellt. Bei Julia Melke, Alexander Schökel, Anais Garnier, Tobias Reier und Alexander Hartmann möchte ich mich für die vielen Diskussionen rund um DRIFTS, XAS und die Mithilfe bei der Analytik bedanken. Tina Petzold und Alfons Drochner haben die DRIFTS-Zelle zur Verfügung gestellt und somit den Startschuss für diese Arbeit gegeben.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie: Martin, Maggi, Klaus-Peter, Andreas, Petra und Dieter, die mich auf dem ganzen Weg von der Entscheidung fürs Chemiestudium bis hierher begleitet und in allen Lebenslagen unterstützt haben. Ohne euch wäre sicherlich vieles bis hierher nicht so möglich gewesen.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht
enthalten.

Publikationsliste

C. Brieger, S. Panahian Jand, J. Melke, C. Roth, P. Kaghazchi, "Size-Dependent Site Effect of CO Adsorption on Pt Nanoparticles", Manuskript in Vorbereitung.

J. Melke, D. Dixon, L. Riekehr, J. Langner, C. Brieger, H. Sezen, A. Nefedov, C. Wöll, H. Ehrenberg, C. Roth, "Enhancing the Stability and Activity of the Oxygen Reduction Reaction of Pt/C by Electrode by Teratdecyltrimethylammonium bromide", Manuskript in Vorbereitung.

C. Brieger, J. Melke, N. van der Bosch, U. Reinholz, H. Riesemeier, A. Guilherme Buzanich, M. Krishna, I. Derr, A. Schökel, C. Roth, „A combined in-situ XAS-DRIFTS study unraveling adsorbate induced changes on the Pt nanoparticle structure", *J. Catal.*, 339,(2016), 57-67, doi: 10.1016/j.jcat.2016.03.034.

C. Brieger, J. Melke, P. Kaghazchi, C. Roth, "CO Adsorption on Platinum Nanoparticles - the Importance of Size Distribution Studied with In-Situ DRIFTS and DFT Calculations", *ECS Trans.*, 69 (17) (2015) 249-253, doi:10.1149/06917.0249ecst.

C. Roth, S. Kaserer, C. Brieger, K. M. Caldwell, J. Melke, D. E. Ramaker, "The Power of In-Situ Studies: How X-ray Absorption Spectroscopy can help to develop PEMFC Catalysts with Increased Activity and Stability", *ECS Trans.*, 69 (17) (2015) 147-156, doi:10.1149/06917.0147ecst.

D. Mollenhauer, C. Brieger, E. Voloshina, B. Paulus, „Performance of dispersion corrected DFT for the weak interaction between aromatic molecules and extended carbon-based systems", *J. Phys. Chem. C*, 119 (4) (2015) 1898-1904, doi: 10.1021/jp5113312.

N. Heine, T. I. Yacovitch, F. Schubert, C. Brieger, D. M. Neumark, K. R. Asmis, "Infrared Photodissociation Spectroscopy of Microhydrated Nitrate–Nitric Acid Clusters $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n$ ", *J. Phys. Chem. A*, 118 (35) (2014) 7613-22, doi: 10.1021/jp412222q.

S. Merz, C. Brieger, N. Vanhaecke, G. Meijer, M. Schnell, "Manipulating the motion of polar molecules with microwave radiation", *J. Mol. Phys.*, 111 (12-13), (2013) 1855-1864, doi: 10.1080/00268976.2013.810791.

T. I. Yacovitch, N. Heine, C. Brieger, T. Wende, C. Hock, D. M. Neumark, K. R. Asmis, "Vibrational Spectroscopy of Bisulfate/Sulfuric Acid/Water Clusters: Structure, Stability and IRMPD Intensities", *J. Phys. Chem. A*, 117(2013) 7081–7090, doi: 10.1021/jp400154v.

T. I. Yacovitch, N. Heine, C. Brieger, T. Wende, C. Hock, D. M. Neumark, K. R. Asmis, "Communication: Vibrational spectroscopy of atmospherically relevant acid cluster anions: Bisulfate versus nitrate core structures", *J. Chem. Phys.*, 136 (24), (2012) 241102, doi: 10.1063/1.4732148.