

In-situ-Abbildung elektrochemisch erzeugten Spillover-Sauerstoffs auf Pt/YSZ-Katalysatoren**

*Bjoern Luerßen, Eva Mutoro, Holger Fischer,
Sebastian Günther, Ronald Imbuhl und Jürgen Janek**

Nach den bahnbrechenden Arbeiten von Vayenas und Mitarbeitern konnte das Konzept der elektrochemischen Promotion heterogen katalysierter Reaktionen in den vergangenen zwei Jahrzehnten in zahlreichen Beispielen demonstriert werden.^[1–3] Die katalytische Wirksamkeit elektrisch polarisierter poröser Metalle auf Festelektrolytsubstraten wurde bereits in über 100 Reaktionen untersucht, und es wurden bis zu 200fache Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeiten beschrieben. Aus mechanistischer Sicht wird dieser elektrochemische Promotionseffekt einer mobilen atomaren „Spillover“-Spezies zugeschrieben, die durch (partielle) Entladung eines mobilen Ions aus dem Festelektrolyten an der Dreiphasengrenze (triple phase boundary, tpb) Festelektrolyt/Metall/Gas entsteht, über die freie Metalloberfläche diffundiert und deren katalytische Eigenschaften nachhaltig verändert.^[3–6] Die Bedeutung der elektrochemisch erzeugten Spillover-Spezies und ihre chemische Zusammensetzung konnten erst in den letzten Jahren mithilfe von oberflächenanalytischen Methoden an zwei Systemen nachgewiesen werden: dem Sauerstoffionen-leitenden System Pt/YSZ (YSZ = Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid, $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$)^[4,6–9] und dem Natriumionen-leitenden System Pt/ β'' - Al_2O_3 .^[10,11] Wir berichten hier über die erste Abbildung des Spillover-Vorgangs und dessen Beschreibung als Diffusionsprozess. Wir beobachten die Ausbreitung des Sauerstoffs während des elektrochemischen Pumpens auf einem deckenden und gasdichten Platinfilm auf einem YSZ-Kristall.

[*] Dr. B. Luerßen, Dipl.-Chem. E. Mutoro, Dipl.-Chem. H. Fischer,
Prof. Dr. J. Janek

Physikalisch-Chemisches Institut
Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)
Fax: (+49) 641-99-34509
E-mail: juergen.janek@phys.chemie.uni-giessen.de

Dr. S. Günther
Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 11, 81377 München (Deutschland)

Prof. Dr. R. Imbuhl
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Universität Hannover
Callinstraße 3–3A, 30167 Hannover (Deutschland)

[**] Wir bedanken uns bei L. Gregoratti, A. Barinov und M. Kiskinova für die Hilfe bei den Messungen am Sincrotrone Trieste, bei Dr. C. Korte für die Unterstützung bei der Entwicklung der PLD-Methode für die Abscheidung dichter Platinschichten und bei L. Majdandzic für die Präparation von Proben. Die Untersuchungen wurden ermöglicht durch die finanzielle Unterstützung der DFG, des FCI (Fonds der Chemischen Industrie) und des Landes Hessen.

Die Experimente liefern detaillierte Informationen über den Mechanismus der elektrochemischen Promotion von Oberflächenreaktionen.

Der typische Aufbau eines elektrochemischen Promotions-experiments ist in Abbildung 1a dargestellt. Dort ist auch

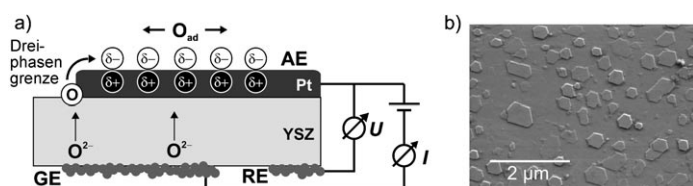


Abbildung 1. a) Bildung einer äußeren elektrischen Doppelschicht während der elektrochemischen Polarisierung der Zelle Pt|YSZ|Pt. Es wurde ein Dreielektrodenaufbau verwendet: AE = Arbeitselektrode, GE = Gegenelektrode, RE = Referenzelektrode. b) HREM-Bild eines Pt(111)-Films, der durch Laserpulsabscheidung auf einen YSZ(111)-Einkristall aufgebracht wurde, nach dem Tempern.

die Entstehung des Spillover-Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze (tpb) skizzenhaft verdeutlicht. Sauerstoffionen werden bei anodischer (positiver) Polarisierung des Metallkatalysators (Arbeitselektrode) durch den Festelektrolyten YSZ transportiert. An der tpb läuft die folgende Reaktion ab [Gl. (1)]:



Der an der Dreiphasengrenze erzeugte atomare Sauerstoff O_{tpb} breitet sich von dort über die Elektrodenoberfläche aus und bildet eine Schicht chemisorbierter Sauerstoffs O_{ad} . In einem UHV-Experiment an einem gleichartigen YSZ/Pt-Modellkatalysator konnte bereits gezeigt werden, dass sich der elektrochemische Spillover-Sauerstoff identisch verhält wie aus der Gasphase adsorbierter Sauerstoff.^[8,12] Anstelle der erwarteten diffusiven Ausbreitung von der Dreiphasengrenze aus wurde allerdings ein scheinbar gleichmäßiger Anstieg der Sauerstoffbedeckung über die gesamte Metalloberfläche beobachtet. Diese homogene Erhöhung der Sauerstoffbedeckung konnte auf die hohe Dichte von Poren (Korngrenzen) im Metallfilm zurückgeführt werden, die als schnelle Diffusionspfade für den Transport von Sauerstoff von der inneren Grenzfläche Pt/YSZ zur äußeren Metalloberfläche dienen.

Um einfache und wohldefinierte Metallelektroden zu erhalten, wurden porenfreie Platinfilm von 200 bis 250 nm Dicke durch Laserpulsabscheidung (pulsed laser deposition, PLD) auf (111)-Oberflächen von YSZ-Einkristallen aufgebracht. Das

nachfolgende Tempern führte zu dichten Platinfilm mit einer (111)-Orientierung der Oberfläche; ein Hochauflösungselektronenmikroskopie (HREM)-Bild ist in Abbildung 1b dargestellt. Der Spillover-Prozess wurde mit zwei räumlich auflösenden Methoden in situ abgebildet: zum einen mit der Photoelektronen-Emissionsmikroskopie (PEEM), bei der durch die Bestrahlung der Oberfläche mit einer D_2 -Entladungslampe UV-Photoelektronen (5.5 eV–6.2 eV) entstehen. Diese erzeugen nach dem Durchlaufen einer Elektronenoptik auf einem Phosphorschirm ein Bild der lokalen Austrittsarbeit (work function, WF) mit einer räumlichen Auflösung von ca. 1 µm und einer zeitlichen Auflösung von 20 ms. Zum anderen konnten Informationen über die chemischen Eigenschaften der beobachteten Oberflächenspezies mit einem Röntgen-Photoelektronenmikroskop (SPEM, scanning photoelectron microscopy) am Synchrotron-Speicherring ELETTRA (Triest, Italien) gewonnen werden. Hierbei wurde intensive Synchrotronstrahlung im Röntgenbereich (ca. 600 eV) mithilfe einer Zonenplatte auf die Probenoberfläche fokussiert. Während dieser Strahl (Durchmesser ca. 0.15 µm) die Probe abstrahlte, wurde der Energieanalysator auf ein diskretes Energiefenster gesetzt, sodass ein orts aufgelöstes Bild der Elementverteilung erhalten wurde.^[13] Der experimentelle Aufbau (Abbildung 1a) befindet sich in einer UHV-Kammer mit einem Basisdruck $p = 10^{-9}$ mbar. Die elektrische Pumpspannung wurde mit einem Potentiostat (IMP 83, Fa. Jaissle) eingestellt; durch die Zelle fließt ein Strom von einigen µA. Bedingt durch die Sauerstoffdesorption steigt der Druck in der Kammer während des elektrochemischen Pumpens reproduzierbar von 10^{-9} auf ca. 10^{-7} mbar an.

Abbildung 2 zeigt eine Serie von PEEM-Bildern, die während der anodischen Polarisierung der Arbeitselektrode ($U_{\text{AR}} = 0.20$ V) aufgenommen wurde. Die Adsorption von Sauerstoff auf Platin verändert den Oberflächendipol und

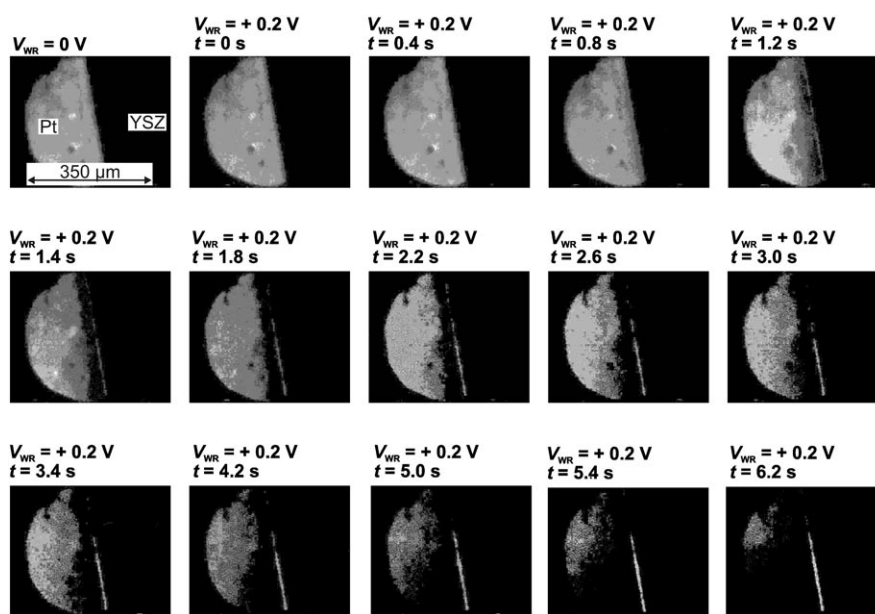


Abbildung 2. Serie von PEEM-Aufnahmen während anodischer Polarisation einer dichten Pt-Elektrode auf YSZ ($U_{\text{AR}} = +0.2$ V, $T = 670$ K, Basisdruck $p = 1 \times 10^{-9}$ mbar).

erhöht lokal die Austrittsarbeit, sodass Bereiche hoher Sauerstoffkonzentration im PEEM-Bild dunkel erscheinen.^[7]

Kurz nach dem Anlegen der Pumpspannung bildet sich an der Dreiphasengrenze ein dunkler Bereich, der sich dann auf die Pt-Elektrode ausbreitet bis die gesamte Metallelektrode gleichmäßig dunkel ist. Die Geschwindigkeit der Schwärzungsfront bleibt während des Prozesses annähernd konstant (ca. $25 \mu\text{m s}^{-1}$). SPEM-Messungen bestätigen, dass es sich bei der Spillover-Spezies um chemisorbierten Sauerstoff mit einer O 1s-Bindungsenergie von 530.6 eV handelt.^[8,12] Nach dem Abschalten der Spannung desorbiert der chemisorbierte Sauerstoff langsam in die Gasphase. Dieses Diffusionsexperiment kann mehrmals wiederholt werden. Allerdings treten mit der Zeit durch die Polarisierung an der deckenden Pt-Schicht Veränderungen durch Blasenbildung auf, was die Gasdichtigkeit der Elektrodenfläche belegt.

Um zu prüfen, ob es sich bei der elektrochemisch erzeugten Spillover-Spezies tatsächlich um reaktiven Sauerstoff handelt, nutzten wir im entscheidenden Experiment eine Oberflächenreaktion. Nach der Adsorption von Ethen auf der Pt-Elektrode wurde durch thermische Zersetzung eine dünne Kohlenstoffschicht gebildet. Kleine Löcher in der Pt-Elektrode mit einem Durchmesser von etwa $2 \mu\text{m}$ (Abbildung 3 a) dienen als runde Dreiphasengrenzen, von denen aus sich die Sauerstoffatome während des Pumpens kreisförmig über die Elektrode ausbreiten können. Diese Löcher ent-

sprechen demnach lokalen Quellen atomaren Sauerstoffs. Die elektrochemisch auf die Oberfläche gepumpten Spillover-Sauerstoffatome reagieren mit dem Kohlenstoff-Film zu CO und CO₂, die desorbieren und eine Kohlenstoff-freie Metalloberfläche zurücklassen. Da Korngrenzen im Platin auch als schnelle Transportpfade für Sauerstoff betrachtet werden können, sind derartige Fronten nur an Platinfilmen mit hinreichender Korngröße zu beobachten.

Wie in einer Serie von SPEM-Bildern der C 1s- und Pt 4f-Intensitäten erkennbar ist (Abbildung 3 b), wächst das Loch im Kohlenstoff-Film, während der reagierende Spillover-Sauerstoff den Kohlenstoff verbraucht. Die Geschwindigkeit des Kohlenstoffabbaus wird dabei durch die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Spillover-Sauerstoffs bestimmt, wenn die Desorption des Spillover-Sauerstoffs und eine mögliche kinetische Kontrolle durch die eigentliche Oxidation von Kohlenstoff an der Front vernachlässigt werden. Die Reaktionsfront stoppt sofort, wenn die Pumpspannung abgeschaltet wird, d. h., wenn kein weiterer Sauerstoff elektrochemisch erzeugt wird. Da Sauerstoff, der vor der Reaktion desorbiert, in diesem UHV-Experiment in der Gasphase abgepumpt wird, ist die wandernde Kohlenstoff-Front ein direkter Nachweis für die Mobilität und die Reaktivität des elektrochemisch erzeugten Sauerstoff-Spillovers.

Das Anlegen einer Pumpspannung erhöht das Potential der ionischen Sauerstoffspezies an der Dreiphasengrenze. Wenn sich diese Spezies im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht mit der chemisorbierten atomaren Sauerstoffspezies auf der Metalloberfläche befindet, erhöht sich somit gleichzeitig ihr chemisches Potential. Ein anodisches Potential von 0.2 V entspricht bei $T = 670 \text{ K}$ gemäß der Nernstschen Gleichung einem Anstieg der Sauerstoffaktivität $a(\text{O}_2)$ um den Faktor 10^6 . Je nach Referenzaktivität können auf diese Weise sehr hohe Aktivitäten an der Dreiphasengrenze erzielt werden, die die thermodynamische Grundlage für den elektrochemisch erzeugten Sauerstoff-Spillover und den NEMCA-Effekt^[14] darstellen. In unserem Fall resultiert bei einer Referenz von $p_{\text{ref}}(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ thermodynamisch eine Oberflächenaktivität von $a(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-3}$.

Um den Diffusionskoeffizienten der Spillover-Spezies zu ermitteln, haben wir das Diffusionsprofil (Abbildung 2) quantitativ analysiert. Hierzu wurde der Grauwert $G(x, t)$ am Ort x eines PEEM-Bilds zur Zeit t mit der lokalen Spillover-Konzentration (-Bedeckung) $\theta(x, t)$ verknüpft. Zwei Annahmen sind hierfür notwendig: $G(x, t)$ sei proportional zum Photostrom I , und die Austrittsarbeit Φ der Pt-Elektrode korreliere linear mit der Oberflächenbedeckung von Sauerstoff $\theta(x, t)$. Der Zusammenhang zwischen I und Φ ist durch die Fowler-Gleichung ($I \propto \Phi^2$) gegeben. Zusätzlich setzen wir voraus, dass die maximale Sauerstoffbedeckung einem Bedeckungsgrad von $\theta = 0.25 \text{ ML}$ entspricht (Annahme: 1 ML adsorbierter Sauerstoff auf Pt(111) entspricht $1.5 \times 10^{15} \text{ Atomen cm}^{-2}$). Die für einen bestimmten Abstand x zur Dreiphasengrenze erhaltenen $\theta(t)$ -Kurven wurden mithilfe des zweiten Fickschen Diffusionsgesetzes analysiert,^[15] wobei ein konstanter Zufluss von Sauerstoff an der Dreiphasengrenze angenommen wurde. Obwohl diese Näherung weder die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D vom Bedeckungsgrad θ noch die Abnahme von θ durch die Desorption

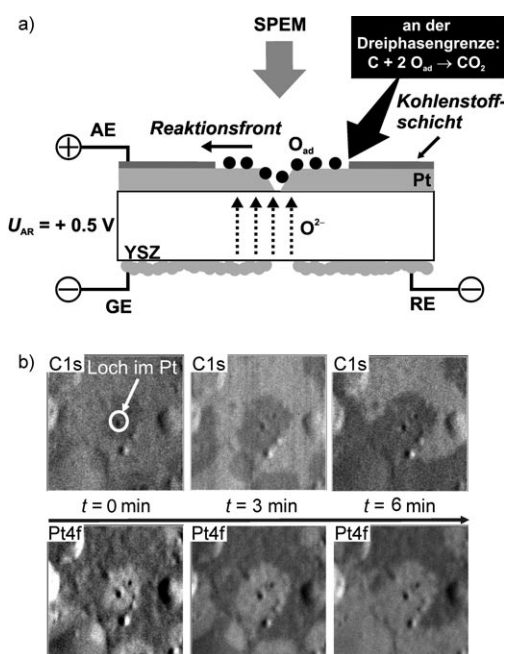


Abbildung 3. a) Elektrochemisch kontrollierte Oberflächenreaktion: Vor Beginn wurde die Arbeitselektrode mit Kohlenstoff beschichtet, indem Ethen ($p(\text{C}_2\text{H}_4) = 5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$) zunächst eingelassen und anschließend bei $T = 673 \text{ K}$ thermisch zersetzt wurde. Während der anodischen Polarisation ($U_{\text{AR}} = +0.5 \text{ V}$) dringt Sauerstoff aus kleinen Löchern in der Elektrode und reagiert mit der Kohlenstoffschicht, sodass eine sich ausbreitende Reaktionsfront zu beobachten ist. b) Sequenz von SPEM-Bildern, die in zeitlicher Abfolge während anodischer Polarisation ($U_{\text{AR}} = +0.5 \text{ V}$) aufgenommen wurden. Die obere Reihe zeigt drei Bilder der lokalen C 1s-Intensität, die untere Reihe zeigt die zugehörigen Pt 4f-Intensitäten.

von Sauerstoff berücksichtigt, stimmen die aus der Diffusionsgleichung berechneten Werte dennoch sehr gut mit den experimentellen Daten überein (Abbildung 4).

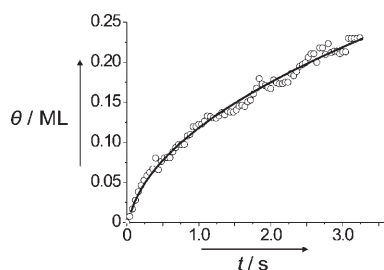


Abbildung 4. $\theta(t)$ -Diagramm für einen Punkt auf der Elektrodenoberfläche in 50 μm Entfernung von der Dreiphasengrenze. ○ Messpunkte, — Rechnung.

Die Anpassung der Diffusionsgleichung an die Messdaten ergibt einen Diffusionskoeffizient $D_{\text{O}} = (9.2 \pm 1.8) \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 670 \text{ K}$, der deutlich größer ist als bisher berichtete Werte für den Diffusionskoeffizienten chemisorbierten Sauerstoffs auf Pt(111).^[16] Ein Grund hierfür mag darin liegen, dass die verwendeten Pt-Filme möglicherweise winzige Defekte aufweisen, deren Dichte in der Nähe der Dreiphasengrenze zunimmt. Weitere systematische Messungen von Diffusionsprofilen auf mikroskopisch gut charakterisierten Elektroden sollen diese Frage klären.

Mithilfe der beschriebenen Experimente war es uns möglich, sowohl durch Austrittsarbemikroskopie (PEEM) als auch durch $\mu\text{-XPS}$ (SPEM) den Spillover-Prozess, d. h. die diffusive Ausbreitung elektrochemisch gepumpter Sauerstoffatome, in situ abzubilden. Mobile Sauerstoffionen des Festelektrolytsubstrats werden an der Dreiphasengrenze entladen und breiten sich über die Metallelektrodenoberfläche aus. Bei der beobachteten Spillover-Spezies handelt es sich um chemisorbierten Sauerstoff, der sich mit einem ungewöhnlich großen Diffusionskoeffizienten auf der Pt-Oberfläche bewegt. Dieser Spillover-Sauerstoff reagierte auch mit einer Oberflächenschicht aus Kohlenstoff zu CO/CO_2 . In erster Linie belegen diese Experimente klar das Konzept elektrochemisch gepumpter Oberflächenspezies. Wir erwarten, dass weitere systematische und quantitative PEEM- und SPEM-Experimente an chemisch und geometrisch wohldefinierten Elektroden helfen werden, den Mechanismus der elektrochemischen Promotion detaillierter zu verstehen. Die elektrochemische Reinigung einer Platinoberfläche von einer Kohlenstoffschicht durch Spillover-Sauerstoff belegt anschaulich das Potenzial elektrochemisch kontrollierter Oberflächenreaktionen.

Eingegangen am 19. Oktober 2005
Online veröffentlicht am 20. Januar 2006

Stichwörter: Elektrochemie · Elektrodenkinetik · Heterogene Katalyse · Oberflächenchemie · Zirkoniumoxid

- [1] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. Ladas, *Nature* **1990**, 343, 625–627.
- [2] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, T. S. Stein, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions*, Plenum, New York, **2002**.
- [3] *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces* (Hrsg.: A. Wieckowski, E. R. Savinova, C. G. Vayenas), Dekker, New York, **2003**.
- [4] S. Ladas, S. Kennou, S. Bebelis, C. G. Vayenas, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8845–8848.
- [5] I. Metcalfe, *J. Catal.* **2001**, 199, 247; I. Metcalfe, *J. Catal.* **2001**, 199, 259–272.
- [6] I. Riess, C. G. Vayenas, *Solid State Ionics* **2003**, 159, 313–329.
- [7] J. Poppe, A. Schaak, J. Janek, R. Imbihl, *Ber. Bunsen-Ges.* **1998**, 102, 1019–1022; Erratum: J. Poppe, A. Schaak, J. Janek, R. Imbihl, *Ber. Bunsen-Ges.* **1998**, 102, 1718.
- [8] B. Luerßen, S. Günther, H. Marbach, M. Kiskinova, J. Janek, R. Imbihl, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 331–335.
- [9] C. G. Vayenas, D. Archonta, D. Tsiplakides, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 554–555, 301–306.
- [10] M. Makri, C. G. Vayenas, S. Bebelis, K. H. Besocke, C. Cavalcá, *Surf. Sci.* **1996**, 369, 351–359.
- [11] R. M. Lambert, A. Palermo, J. W. Federico, M. S. Tikhov, *Solid State Ionics* **2000**, 136–137, 677–685.
- [12] B. Luerßen, H. Fischer, S. Günther, J. Janek in *Solid State Ionics: Science and Technology of Ions in Motion* (Hrsg.: B. V. R. Chowdari, H.-I. Yoo, G. M. Choi, I.-H. Lee), *Proc. of Asian Conf. Solid State Ionics* **2004**, 9, 139–149.
- [13] M. Kiskinova, E. Di Fabrizio, M. Gentili, M. Marsi, *Surf. Rev. Lett.* **2000**, 7, 265–286.
- [14] J. Janek, M. Rohnke, B. Luerßen, R. Imbihl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 1935–1941.
- [15] R. B. Banks, *Growth and Diffusion Phenomena*, Springer, Berlin, **1994**, S. 341–343.
- [16] J. V. Barth, *Surf. Sci. Rep.* **2000**, 40–75.