



Universiteit
Leiden
The Netherlands

The role of water in hydrogen electrocatalysis

Ledezma Yanez, I.D.

Citation

Ledezma Yanez, I. D. (2016, June 9). *The role of water in hydrogen electrocatalysis*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/40161>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/40161>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/40161> holds various files of this Leiden University dissertation

Author: Ledezma Yanez, Isis

Title: The role of water in hydrogen electrocatalysis

Issue Date: 2016-06-09

6. Samenvatting

Dit proefschrift bespreekt de rol van het oplosmiddel voor de waterstof oxidatie en waterstof evolutie reactie (HER) op platina en goud. Deze nieuwe benadering draagt bij aan het inzicht van de moleculaire processen die van invloed zijn op de kinetiek van de waterstof evolutie reactie. De waterstof evolutie reactie zelf is een elektrochemische model reactie, maar ook een veelbelovende potentiële bron van energie in dit tijdperk van duurzame productie en opslag van energie.

Aangezien de traditionele aanpak is gericht op de aard van de katalysator en de katalytische activiteit, was een onderzoek naar de rol van het elektrolyt en van het oplosmiddel in de elektrokatalyse van waterstof hard nodig. Het experimentele werk in dit proefschrift werd uitgevoerd met behulp van lineaire sweep voltammetrie en cyclische voltammetrie, *in situ* Fourier-transformatie infrarood spectroscopie en Surface Enhanced Raman spectroscopie, Elektrochemische Impedantiespectroscopie en de Laser-Induced Temperature Jump methode. Deze technieken waren de sleutel om de moleculaire aard van de interacties tussen het proton, elektrolyt ionen, elektrode en oplosmiddelmoleculen die plaatsvinden in het elektrode-elektrolyt grensvlak te verklaren.

In hoofdstuk 2 bestudeerden we de waterstof oxidatie en de evolutie reacties op een polykristallijne platina-elektrode in acetonitril. We begonnen de studie door systemen te vergelijken in de aanwezigheid van twee verschillende kationen; namelijk een metaal hydrofiel kation en een lipofiel, organisch kation. Met deze vergelijking probeerden we de gevoeligheid van de reactie voor de aard van het kation vast te stellen, maar uiteindelijk vonden we geen directe correlatie. De kinetiek bleek echter gevoelig te zijn voor de aanwezigheid van water in de organische elektrolyten, omdat de interactie van het kation met de sporen water in de oplossing verschillend bleek te zijn voor ieder systeem. We gebruikten *in situ* FTIR om deze wisselwerkingen te monitoren en we constateerde dat protonen en kleine kationen bij voorkeur worden gesolvateerd door water. Anderzijds, de SERS metingen toonden aan dat platina oxiden niet betrokken zijn bij de katalyse van waterstof evolutie en oxidatie in acetonitril. Bovendien bevestigden deze

experimenten dat onder waterstof oxidatie omstandigheden water bij voorkeur de protonen solvateert waarna ze samen migreren van het elektrode-oppervlak naar de bulk. Deze bevindingen hebben invloed op de waterstof evolutie en waterstof oxidatie reactie, omdat we erachter kwamen dat deze reacties worden gemedieerd door water. Daarom is het moeilijk om een referentie-elektrode voor organische oplossingen vast te stellen, vanwege de gevoeligheid van deze reactie voor sporen van water in deze type oplossing. Onze conclusies kunnen worden uitgebreid naar verscheidene niet-protische elektrolyten die worden gebruikt als testsystemen voor moleculaire katalysatoren. Daarnaast belemmert de gevoeligheid sporen van in deze systemen de mogelijkheid tot het vaststellen van consistente vergelijkingen tussen systemen met een ander oplosmiddel. Dit leidt tot een onnauwkeurige vergelijking van de katalytische activiteit van de verschillende (moleculaire) katalysatoren.

Voor de volledigheid presenteren wij in hoofdstuk 3 een onderzoek naar de invloed van water op de waterstof evolutie reactie op een polykristallijne goud elektrode in acetonitril. In dit hoofdstuk gebruikten wij *in situ* FTIR als spectroelektrochemische techniek waardoor wij de migratie van ionen en water in uit en naar het grensvlak konden volgen. Onze studie laat zien dat het water zich ophoopt op het grensvlak wanneer protonen die preferentiële solvatatie laten zien aanwezig zijn. Dit is in overeenstemming met de waarnemingen in hoofdstuk 2. Deze bevindingen onderschrijven de relevantie van de elektrolyt omstandigheden in de waterstof elektrokatalyse in niet-protische oplosmiddelen en het belang van water in waterstof oxidatie en evolutie reacties. Een Tafel plot analyse van polykristallijn goud en platina in acetonitril elektrolyten toont aan dat de waterstof evolutie dezelfde snelheidsbepalende stap heeft voor beide metalen; d.w.z. de eerste elektronenoverdracht samen met de adsorptie van waterstof atomen op het elektrodeoppervlak. Dit mechanisme lijkt op de gerapporteerde waarnemingen voor waterstof evolutie in alkalische oplossingen, wat de hypothese versterkt dat het oplosmiddel een significante invloed heeft op de elektrokatalyse van waterstof.

In hoofdstuk 4 presenteren we een grondige spectroelektrochemische studie van de kinetiek van waterstof evolutie en H-UPD in waterige elektrolyten. Het onderzoek omvat een breed pH gebied met een vorming éénkristalijn Pt(111) als gebruikte elektrode. We begonnen met het meten van de ladingsoverdracht weerstand in de H-UPD regio. Uit onze experimenten bleek dat niet alleen de waterstof evolutie in alkalische oplossingen langzamer verloopt, maar ook dat de H-UPD formatie langzamer is. Tafel hellingen in het brede pH gebied (van pH 1 tot pH 13) lieten zien hoe het mechanisme voor de waterstof evolutie verandert, wat impliceert dat het oplosmiddel een belangrijke bijdrage levert als er naar hoge pH-waarden gegaan wordt. Daarna hebben we het Pt (111) oppervlak bedekt met een submonolaag nikkel hydroxide op het oppervlak om de verbetering van de waterstof kinetiek in de aanwezigheid van deze elektropositieve metalen als promotor inzichtelijk te maken. Opnieuw werden impedantie spectroscopie en Tafel plot analyses gebruikt. Onze waarnemingen suggereren dat de aanwezigheid van $\text{Ni}(\text{OH})_2$ de waterstof adsorptie reactie barrières verlaagt, omdat het bleek dat niet alleen de HER kinetiek verandert, maar ook de ladingsoverdracht kinetiek van de UPD regio sneller is in aanwezigheid van de promotor. Uit deze observaties stellen wij een nieuw kinetisch model voor dat gebaseerd is op de energetische barrière die door de reorganisatie van het grensvlak water wordt gecreëerd. Aangezien de snelheid van waterstofadsorptie een pH afhankelijke barrière heeft, betekent dit dat de waterstructuur aan het Pt (111) –elektrolyt grensvlak pH afhankelijk is. Daarom zou de kinetiek van ladingsoverdracht sneller zijn als water gemakkelijk wordt gereorganiseerd (lage pH-waarden) en langzamer als het waternetwerk minder mobiel is (hoge pH-waarden). Dit wordt ook bepaald door de potentiaal van maximale entropie, die nauw verwant is met de *potential of zero free charge* (pzfc). Dit laatste wordt bepaald door de ladingsscheiding tussen de metaal elektrode en de elektrolyt oplossing, die op zijn beurt afhankelijk is van de positie van de pzfc. De temperatuur sprong techniek experimenten toonden aan hoe een submonolaag nikkel hydroxide de pzfc dicht bij het evenwicht potentiaal van de waterstof evolutie kan brengen, Dit heeft invloed op de energetische barrière die samengaat

met de beweging van lading door de dubbellaag. Deze studie verduidelijkt dus de moleculaire processen en de langzame reactiesnelheden voor de waterstof evolutie reactie in alkalische oplossingen.

Dit proefschrift laat het belang zien van het oplosmiddel in waterstof elektrokatalyse, met een specifieke focus op water. Hierbij hebben we haar rol als oplosmiddel en als protondonor laten zien en verduidelijken we uiteindelijk het lang lopende probleem van de pH-afhankelijkheid van waterstof evolutie aan platina. Dit proefschrift maakt de weg vrij voor toekomstige verkenningen van oplosmiddel-electrode grensvlakken en voor het op maat maken van elektrokatalytische reacties.

