



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Water on well-defined platinum surfaces : an ultra high vacuum and electrochemical study

Niet, M.J.T.C. van der

Citation

Niet, M. J. T. C. van der. (2010, October 14). *Water on well-defined platinum surfaces : an ultra high vacuum and electrochemical study*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/16035>

Version: Corrected Publisher's Version

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

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/16035>

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

Water op goed gedefinieerde platina oppervlakken: een ultrahoog vacuüm en elektrochemische studie

De wereld heeft behoefte aan duurzamere energiebronnen en -omzetting. Methanol, ethanol en waterstof brandstofcellen zijn veelbelovende kandidaten als efficiënte energie-omzetters die werken op hernieuwbare energiebronnen. In deze brandstofcellen wordt platina vaak gebruikt als katalysatormateriaal voor zowel de anode als de kathode. Daarom zijn de reactiviteit en dissociatie van water aan het platina-waterig elektrolyt grensvlak, en in het bijzonder het effect van de platina oppervlaktestructuur, van groot belang voor de elektrokatalyse. In alcohol brandstofcellen moet water dissociëren voordat haar zuurstof atoom kan reageren met koolstof, waarbij CO_2 gevormd wordt. Het is de vraag of het dissocieert in OH fragmenten of zuurstof atomen, voordat het reageert. Om een antwoord op deze vraag te geven is in dit proefschrift de platina brandstofcelektrode gemodelleerd onder zowel elektrochemische als ultrahoog vacuüm (UHV) omstandigheden. Er wordt aangenomen dat stappen en defecten het actiefst zijn voor reacties waarbij bindingen gemaakt of verbroken moeten worden. Daarom hebben we de invloed van de aanwezigheid van stappen bestudeerd. Als model katalysator zijn éénkristal oppervlakken met (100) of (110) stappen gebruikt. Alle UHV experimenten zijn beschreven in hoofdstukken 3–9. De gebruikte technieken zijn temperatuur geprogrammeerde desorptie (TPD), reflectieve absorptie infrarood spectroscopie en lage energie elektrondiffractie.

In hoofdstuk 3 hebben we gekeken naar de interactie van H (D), O en H_2O met platina oppervlakken. We laten zien dat desorptie sterk beïnvloed wordt door de aanwezigheid van stappen en de geometrie van de aanwezige stappen. In het algemeen wordt aangenomen dat moleculen en atomen sterker binden aan stappen dan aan terrassen. Onze D_2 desorptie data van Pt(553) geeft een tegenvoorbeeld van deze algemene veronderstelling, aangezien D atomen op dit oppervlak sterker lijken te binden aan de terrassen dan aan de stappen. Ook laten we zien dat als een adsorbant sterker bindt aan stappen dan terrassen, het van tevoren niet duidelijk is aan welk type staprand het sterker zal binden. Recombinatief desorberende O atomen binden sterker aan (100) stappen dan aan (110) stappen, terwijl H_2O moleculen sterker binden aan het laatstgenoemde staptype. Bovendien varieert het aantal geadsorbeerde atomen of moleculen dat beïnvloed wordt door de aanwezigheid van stappen voor de verschillende adsorbanten. Dit blijkt uit de verschillende stap : terras verhoudingen van $\sim 1 : 1.3$ voor O_2 (O), $\sim 1 : 3$ voor D_2 (D) en $\sim 1 : 1$ voor H_2O . Dit geeft aan dat, in tegenstelling tot deuterium, meer zuurstof atomen en water moleculen beïnvloed worden door de aanwezigheid van stappen dan op basis van geometrische argumenten verwacht zou worden.

Op Pt(111) worden onder UHV omstandigheden OH groepen gevormd als het oppervlak eerst wordt bedekt met O atomen en daar bovenop met water, waarna het water dissocieert. De gevormde OH-groepen worden ingebouwd in een OH/H₂O netwerk van waterstofbruggen aan het oppervlak. Een vergelijkbare strategie zou kunnen leiden tot de vorming van OH groepen op de stappen van een gestapt platina oppervlak. Deze hypothese is getest in de hoofdstukken 4–6 voor zowel (100) als (110) stappen. We laten zien dat op gestapte platina oppervlakken geadsorbeerd OH niet zo gemakkelijk gevormd wordt als verwacht zou worden op basis van de adsorptie-energie van OH, welke de volgende OH affiniteit serie suggereert: Pt(533) > Pt(553) > Pt(111). Sterker nog, we vinden dat de hoeveelheid gevormd OH_{ad} de omgekeerde trend laat zien. We wijten dit aan het feit dat OH_{ad} op Pt(111) ingebouwd kan worden in een drie dimensionaal netwerk van waterstof bruggen tussen OH en H₂O. Daarom wordt OH_{terras} vorming geprefereerd boven OH_{stap} vorming, waardoor O atomen die niet gereageerd hebben achterblijven op de stappen. Voor de elektrochemische situatie zou dit kunnen betekenen dat het aannemelijker is dat O op de stappen gevormd wordt dan OH. Dit zou atomair zuurstof een waarschijnlijker kandidaat maken voor de stap-gebonden zuurstof donor dan OH.

Vanuit elektrochemisch oogpunt is ook waterstof een interessante co-adsorbant. Zowel in de waterstof brandstofcel als in de veelgebruikte reversibele waterstof elektrode zijn waterstof en water tegelijkertijd op de katalysator aanwezig. De co-adsorptie van H₂O en D is besproken in hoofdstukken 7–9. Hoewel de Pt(533) en Pt(553) oppervlakken een vergelijkbare geometrie hebben, is de hydrofobiciteit van de gedeutereerde oppervlakken verbazingwekkend anders: het D/Pt(533) oppervlak is hydrofoob waarbij water opeenhoopt op de stappen, terwijl het hele oppervlak bedekt wordt met water in het geval van D/Pt(553). Dit is in sterke tegenstelling met wat is waargenomen op Pt(111), waar de aanwezigheid van D_{ad} geadsorbeerd H₂O stabiliseert. Het destabiliserende effect van D_{ad} neemt toe met de deuterium bedekkingsgraad: H₂O is minder sterk gebonden aan beide oppervlakken in de aanwezigheid van D_{ad}. Het gevolg is dat de reactiviteit van de twee oppervlakken voor de uitwisseling van waterstof tussen D_{ad} en H₂O volledig anders is: deze is veel hoger voor het D/Pt(553) oppervlak, waar meer water in direct contact is met het oppervlak. Bovendien zien we dat de aanwezigheid van onbedekt platina, dat wil zeggen metaal dat niet bedekt is met D_{ad}, bevorderlijk is voor de uitwisselingsreactie.

In hoofdstukken 10 en 11 hebben we het platina–water grensvlak bestudeerd onder elektrochemische omstandigheden. In hoofdstuk 10 hebben we met behulp van impedantie spectroscopie laten zien dat de kinetiek van onderpotentiaal gedeponereerd waterstof aanzienlijk anders is in zuur als in basisch milieu, hoewel de voltammetrie vergelijkbaar is. Het ad- en desorptie proces is langzaam in basisch milieu, terwijl het heel erg snel is in zuur milieu.

In hoofdstuk 11 hebben we gewezen op drie tegenstrijdigheden in de huidige interpretatie van de blanco cyclische voltammetrie van gestapte platina oppervlakken. Ten eerste, voor H adsorptie zijn afzonderlijke terras en stap bijdragen geïdentificeerd, terwijl voor OH adsorptie alleen een terras bijdrage is geïdentificeerd. Ten tweede, de verschillende vorm (breed tegenover scherp) van de H_{terras} en H_{stap} pieken impliceert andere laterale interacties tussen waterstof atomen op terrassen en stappen, namelijk repulsieve tegenover attractieve interacties. Ten derde, de H_{stap} piek heeft een niet triviale pH afhankelijkheid van 50 mV_{NHE} per pH eenheid. Deze tegenstrijdigheden kunnen worden verklaard door een model dat aanneemt dat niet alleen de ad- en desorptie van H ten grondslag ligt aan de H_{stap} piek, maar dat H vervangen wordt door O en/of OH. De O : OH verhouding varieert met stapgeometrie, stapdichtheid en medium. In basisch milieu is relatief meer OH geadsorbeerd dan in zuur milieu, waar meer O is geadsorbeerd.

