Universiteit Leiden
The Netherlands

Fuel cell electrocatalsis : oxygen reduction on Pt-based nanoparticle catalysts

Vliet, D.F. van der

Citation
Vliet, D. F. van der. (2010, September 21). *Fuel cell electrocatalsis : oxygen reduction on Pt-based nanoparticle catalysts*. Faculty of Science, Leiden University. Retrieved from https://hdl.handle.net/1887/15968

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/1887/15968

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

Nedelandse Samenvatting

Het werk dat heeft geleid tot dit proefschrift is begonnen in Argonne National Laboratory, bij Chicago in Illinois, USA. In het laatste jaar van het traject is dit proefschrift tot stand gekomen aan de Universiteit Leiden.

Relevante processen zoals de zuurstofreductie en koolmonoxide elektro-oxidatie zijn bestudeerd en beschreven in dit proefschrift. Het doel van het onderzoek was de oorsprong van de katalytische activiteit van platina legeringen voor deze reacties te vinden en in het specifiek om deze kennis toe te passen in de ontwikkeling van nieuwe, aktieve katalysatoren voor de zuurstofreduktie. Om dit doel effectief te kunnen bereiken was het nodig om de betrouwbaarheid van de vergelijking tussen modelreacties met de roterende schijf elektrode (RDE) en *in situ* metingen met de brandstofcel (MEA) te verbeteren. Verbetering van de RDE methode kan zorgen voor snellere vergelijkende metingen tussen katalysatoren, hierbij effectief de ontwikkelingstijd voor nieuwe katalysatoren verminderend. Het resultaat is uiterst nuttig voor de ontwikkeling van brandstofcellen en het reduceren van ons aller afhankelijkheid van fossiele brandstoffen, terwijl ook de hoeveelheid schadelijke uitlaatgassen wordt ingeperkt.

Meerdere technieken zijn toegepast om aan deze doelen te kunnen voldoen. Allereerst zijn standaard elektrochemische methoden zoals cyclische voltammetrie (CV) en impedantie spectroscopie toegepast om adsorptie en reactie aan het oppervlak van de electrode, evenals de elektrolytweerstand te kunnen volgen. De zojuist genoemde RDE metingen maken het mogelijk om de invloed van diffusie op de metingen te verminderen, zodat de kinetische aktiviteit voor de zuurstofreductie kan worden bepaald voor de verschillende katalysatoren. Verder zijn er meerdere niet-elektrochemische technieken toegepast om de structuur van de katalysatoren te toetsen. Onder deze technieken bevinden zich *ex situ* elektronen microscopie, zoals scanning tunneling microscopie (STM), scanning elektronen microscopie (SEM) en transmissie elektronen microscopie (TEM). Vervolgens is hier elementen detectie aan toegevoegd door middel van high-angle annular dark field-scanning tunneling electron microscopy (HAADF-STEM) en energy dispersive X-ray scattering (EDX). Boviendien was ook Röntgendiffracte (XRD) toegepast om de nanodeeltjesgrootte, compositie en kristallijniteit te detecteren.

Tot besluit zijn er door meewerkende groepen theoretische berekeningen ingebracht om geobserveerde trends en experimentele uitkomsten te kunnen verklaren. Density functional theory (DFT) berekeningen zijn uitgevoerd door J. Greely in het centrum

voor nanomaterialen in ANL en Monte Carlo simulaties zijn gedaan door G. Wang in Purdue University.

Het proefschrift opent in hoofdstuk 2 met een uitgebreid onderzoek van een intrinsiek probleem bij het werken met een elektrisch geleidend elektrolyt: de elektrolytweerstand. Deze weerstand zorgt ervoor dat bij significante stromen de potentiaal van de elektrode verschilt van de potentiaal die door de potentiostaat wordt opgelegd; bijvoorbeeld wanneer de stroom hoog is door de opheffing van diffusie in een RDE meting. Verder wordt er in het hoofdstuk ingegaan op de invloed van adsorptieprocessen aan de elektrode gedurende de zuurstofreduktie, wederom een verschil in de meting ter vergelijking met het steady-state opereren van een MEA. Aangezien het compenseren voor weerstand en stroom ten gevolge van adsorptieprocessen relatief eenvoudig is, zal de RDE methode na toepassing van de juiste compensatie accurater zijn wanneer de verkregen data in de volgende hoofdstukken wordt vergeleken met MEA metingen in de literatuur.

De zuurstofreduktie aan platina bevattende nanodeeltjes is beschreven in de hoofdstukken 3 tot en met 7. Pt_3Co nanodeeltjes zijn gesynthetiseerd en gekarakteriseerd (hoofdstukken 3 en 4), uitgebreid rekening houdende met de pre-experimentele behandeling van de deeltjes en het effect hiervan op de deeltjesgrootte en activiteit voor de zuurstofreductie. Een "vulkaanvormige" afhankelijkheid is gevonden van massa activiteit ten opzichte van de deeltjesgrootte, dankzij de tegenovergestelde trends dat de kinetische activiteit stijgt met grotere deeltjes, maar de grootte van het oppervlak per massaeenheid tegelijkertijd daalt. De optimale deeltjesgrootte voor de vervaardigde Pt_3Co deeltjes is bepaald op ongeveer 4.5 nm.
Nieuwe kern-omhulsel ("core-shell") deeltjes op een koolstof ondergrond zijn beschreven in hoofdstuk 5. Deze deeltjes hebben een kern van goud, terwijl het omhulsel bestaat uit een legering van Pt_3Fe. Niet alleen zijn deze deeltjes actiever voor de zuurstofreductie dan monometallisch platina, tevens zijn zij stabieler doordat zij minder snel agglomereren.
Nanogestructureerde dunne-film (NSTF) katalysatoren van 3M die niet op koolstof zijn gedragen worden beschreven in hoofdstukken 6 en 7. In hoofdstuk 6 wordt de bepaling van de optimale hoeveelheid van deze katalysator per eenheid oppervlakte van de schijfelektrode behandeld en de activiteit van de niet-behandelde NSTF katalysatoren zoals gekregen van 3M bepaald. Naar aanleiding van de resultaten hierin is gekozen om de meest actieve NSTF, PtNi, te behandelen en hier nanotubes

van te maken, welke beschreven worden in hoofdstuk 7. Deze nanotube katalysator heeft de hoogste kinetische activiteit van alle nanodeeltjes katalysatoren, en hoewel ze groter zijn en dus minder oppervlak per massaeenheid hebben, hebben ze zelfs een hogere massa-activiteit dan kleinere, koolstof-gedragen platina nanodeeltjes. Hieraan toegevoegd is de verbetering in stabiliteit door het ontbreken van de koolstof-drager (geen drager-corrosie of verlies van deeltjes) en grotere deeltjesgrootte (minder invlied van agglomeratie).
Uit hoofdstukken 3 tot 7 is duidelijk dat de verbetering van de activiteit voor de zuurstofreductie gepaard gaat met een kleinere affiniteit voor oppervlakte-oxidatie. Dit leidt tot de veronderstelling dat de hoge activiteit van de katalysatoren die in hoofdstukken 3 to 7 beschreven zijn, voortkomt uit de kracht die deze katalysatoren hebben om het oppervlakte verschoond te houden van sterk geadsorbeerde zuurstofhoudende deeltjes.

Het laatste hoofdstuk van dit proefschrift biedt een inzicht in het elektrochemisch gedrag van Pt(100) in alkalisch elektrolyt. De pre-experimentele behandeling van het krystal is van essentie voor de oppervlaktestructuur en katalytische aktiviteit die dit oppervlak toont, precies zoals de pre-experimentele behandeling van de nanodeeltjeskatalysatoren in hoofdstukken 4 en 7 ook hun structuur en katalytische activiteit beinvloed. In tegenstelling tot zuur elektrolyt is in alkalisch medium de staat van het oppervlak duidelijker zichtbaar in de voltammetry door de bijdrage van adroptieprocessen in de stroom. Bovendien is duidelijk dat het kation in het elektrolyt significant van invloed is op de adsorptieprocessen op Pt (100) en de katalytische activiteit voor de oxidatieve stripping van koolmonoxide van dit oppervlak.