



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## Electrocatalysis at Single Nanoparticles

Kleijn, S.E.F.

### Citation

Kleijn, S. E. F. (2013, November 13). *Electrocatalysis at Single Nanoparticles*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/22192>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Leiden University Non-exclusive license](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/22192>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/22192> holds various files of this Leiden University dissertation

**Author:** Kleijn, Steven

**Title:** Electrocatalysis at single nanoparticles

**Issue Date:** 2013-11-13

# Samenvatting

Dit proefschrift gaat over katalyse op de nanoschaal. In aanwezigheid van een katalysator wordt een chemische reactie versneld, zonder dat de katalysator daarbij opgebruikt wordt. Katalysatoren komen in verschillende vormen voor, bijvoorbeeld als enzymen of zuren, maar in dit proefschrift worden alleen katalytische reacties aan metalen behandeld. Het is bekend dat katalysatoren een intermediaire, chemische interactie met de reactanten hebben, waardoor het eindproduct sneller wordt gevormd. Deze interactie is zeer gevoelig voor de vorm van de katalysator op de nanoschaal, dat wil zeggen zowel de rangschikking van de metaal-atomen aan het oppervlak als de lokale structuur van het metaal; deze worden beiden sterk beïnvloed door de grootte van de katalysatordeeltjes. In dit proefschrift wordt onderzoek beschreven, met als doel het toetsen van analytische methodes die de relatie tussen katalytische activiteit en nanodeeltjesgrootte kunnen bepalen.

Metallische katalysatoren vinden brede toepassing in de industrie aangezien zij de snelheid van de chemische reacties in bijvoorbeeld het vormen van benzine uit aardolie, of de productie van plastic, aanzienlijk verhogen. Bovendien is in de uitlaat van elke moderne auto een katalysator gemonteerd, waarin aan metaaldeeltjes de schadelijke rookgassen worden omgevormd. Deze metaaldeeltjes in de uitlaat katalyseren verbrandingsreacties, wanneer ze bijvoorbeeld koolmonoxide omzetten. Een dergelijke verbrandingsreactie kan ook gebruikt worden om een brandstof om te zetten in energie, in zogenaamde *brandstofcellen*, die onlangs hernieuwde aandacht hebben gekregen voor mobiele energietoepassingen, zoals in auto's of laptops. De metalen die in deze toepassing echter de beste prestaties leveren, zijn edelmetalen zoals platina, die zeldzaam en kostbaar zijn. Daarom wordt er onderzoek verricht om de prestaties per gram katalysator zo hoog mogelijk te maken. De eerste stap om het gewicht aan platina dat benodigd is om een auto aan te drijven te verminderen, is het maximaliseren van het metaaloppervlak. Dit gebeurt door het metaal als ultrakleine nanodeeltjes te gebruiken. De eigenschappen van deze nanodeeltjes hebben een sterke invloed op de katalytische activiteit, aangezien de rangschikking van de metaal-atomen aan het oppervlak afhankelijk is van de vorm en de grootte van elk nanodeeltje.

De invloed op de katalytische activiteit van de grootte en de vorm van nanodeeltjes wordt bestudeerd aan de hand van grote groepen deeltjes met verschillende gemiddelde groottes. Het kan echter zo zijn dat er een grootte-afhankelijkheid verborgen blijft in de statistiek van de deeltjesgrootte-verdeling als de katalytische activiteit van een bepaalde deeltjesgrootte of -vorm dominant is. Het is daarom interessant te pogen de

katalytische activiteit van individuele deeltjes te bepalen.

Het meten van de katalytische activiteit van een enkel nanodeeltje is door twee hoofdzaken ingewikkeld: allereerst moet het deeltje (met een diameter van minder dan 100 nanometer, en in de industriële praktijk minder dan 10 nm) op een plaats geïmmobiliseerd worden en ten tweede moet de katalytische activiteit van een enkel deeltje kunnen worden gedetecteerd. Katalytische activiteit kan met zeer hoge nauwkeurigheid worden bepaald voor elektrokatalytische reacties, oftewel katalytische reacties waarin ladingsoverdracht plaatsvindt aan het grensvlak tussen een vaste katalysator en een elektrolyt. Deze ladingsoverdracht wordt gemeten als een elektrische stroom, die direct equivalent is aan de katalytische activiteit. Hedendaagse stroomversterkers kunnen signalen tot femtoampères detecteren, wat neer komt op de detectie van tienduizenden elektronen per seconde.

In de recente wetenschappelijke literatuur zijn verschillende technieken beschreven die gevoelige elektronische meetapparatuur combineren met precisie op de nanometerschaal, waarmee chemische reacties aan enkele katalysatordeeltjes kunnen worden gemeten. In het tweede hoofdstuk van dit proefschrift worden verschillende methodes voor het fabriceren van nanodeeltjes belicht, naast klassieke methodes voor het meten van hun elektrokatalytische activiteit. Bovendien wordt de huidige stand van de techniek van het meten van enkele katalysatordeeltjes behandeld, met aandacht voor verscheidene manieren van het immobiliseren van nanodeeltjes.

Twee van deze methodes zijn gebruikt in het onderzoek dat in het proefschrift wordt beschreven, waarbij de onderscheidende factor bestaat uit de wijze waarop de deeltjes geïsoleerd worden. Één manier om enkele deeltjes te meten is het fabriceren van een ontzettend klein 'landingsplatform' als elektrode die uitsluitend dient om de elektronen te geleiden die van of naar het nanodeeltje stromen als gevolg van een elektrokatalytische reactie, zonder daarbij zelf een signaal te genereren. De andere methode bestaat uit het samenstellen van een meetsysteem dat een vergelijkbare grootte heeft van het nanodeeltje. Bij elektrochemische metingen wordt de grootte van het systeem vaak bepaald door het ladingsgeleidende elektrolyt. Door het elektrolyt tot een klein druppeltje met nanodimensies te verkleinen, kan elektrokatalyse op een extreem klein oppervlak worden gemeten.

Het maken van nanoelektrodes die klein genoeg zijn om een enkel deeltje op te landen wordt uitgelegd in hoofdstuk 3. De fabricage geschiedt volgens eenzelfde procédé dat gebruikt wordt voor het maken van transistoren voor computerchips, namelijk lithografie. Met de extreem kleine stip van een elektronenbundel is het mogelijk om een nanostructuur te etsen, waardoor de productie van elektrodes met een oppervlak

van minder dan een vierkante micrometer mogelijk wordt. De grootte van het oppervlak kan worden geverifieerd met zowel elektronenmicroscopie als elektrochemische redox reacties.

Deze nanoelektrodes zijn gebruikt om een bepaalde manier van nanodeeltjes-immobilisatie te testen, namelijk het detecteren van het landen van individuele nanodeeltjes. Deze detectiemethode berust op de specifieke katalytische activiteit van de nanodeeltjes die veel groter is dan die van de elektrode. Wanneer nanodeeltjes willekeurig door een brandstof-bevattend elektrolyt bewegen, zullen ze die brandstof verbranden op het moment dat ze contact maken met de elektrode, wat een meetbare verhoging van de stroom oplevert. Hoewel het bevestigd kon worden dat deze methode geschikt is om discrete deeltjeslandingen te detecteren, werd door microscopie-analyse aangetoond dat de deeltjes tot ketens aggregeren. Deze aggregatie wordt veroorzaakt door de brandstof die vereist is om de detectie te faciliteren. Daarom is deze methode op dit moment niet geschikt bevonden voor de immobilisatie van individuele deeltjes.

Als alternatief zijn nanodeeltjes geland op een klein elektrode oppervlak binnenin een ultrakleine nanodruppel. Deze druppel van elektrolyt vormt zich aan het einde van een glazen capillairtje, dat uitloopt in een punt met een doorsnede van een micrometer. De capillaire krachten aan het eind van het capillairtje zijn dusdanig groot, dat de vloeistof niet weglekt. In de druppel is een brandstof opgelost, en er zijn metalen nanodeeltjes aan toegevoegd, die willekeurig rond-diffunderen. Wanneer de druppel in contact gebracht wordt met een geleidend elektrodeoppervlak, kan daaraan de landing van een enkel deeltje elektronisch gemeten worden. Hierna wordt de druppel van het oppervlak afgetild en kan middels elektronenmicroscopie het gelande deeltje worden geanalyseerd. Op deze manier was het mogelijk een correlatie te maken tussen de hoeveelheid verbrande brandstof en de grootte van een deeltje, en kon voor het eerst een stroom-spanningsdiagram van een enkel deeltje gemeten worden.

Deze delicate metingen zijn een eerste stap in het analyseren van individuele katalysatordeeltjes en tonen duidelijk aan dat het mogelijk is om hun katalytische activiteit te bepalen. Toekomstige metingen zullen op accurate wijze de relatie tussen deeltjesgrootte en -vorm en elektrokatalytische activiteit aantonen.

