



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Platinum electrochemistry through a magnifying glass

Jacobse, L.

Citation

Jacobse, L. (2018, November 29). *Platinum electrochemistry through a magnifying glass*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/67104>

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/1887/67104>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/67104> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Jacobse, L.

Title: Platinum electrochemistry through a magnifying glass

Issue Date: 2018-11-29

Samenvatting

Om een chemische reactie plaats te laten vinden, moeten de reagerende moleculen elkaar onder precies de juiste omstandigheden treffen. De kans dat dit spontaan gebeurt is over het algemeen zeer klein en dus is ook de reactiesnelheid erg laag. Een industrieel proces is alleen rendabel als die reactiesnelheid flink opgeschroefd wordt. Een effectieve manier om dit te bereiken, is door gebruik te maken van een katalysator. Een ideale katalysator is namelijk in staat om de reactanten bij elkaar te brengen zodat de reactie gemakkelijk verloopt, zonder daarbij zelf verbruikt te worden. Doordat katalysatoren een grote energiebesparing opleveren, worden ze toegepast in zo goed als alle chemische productieprocessen. Toch is er nog veel ruimte voor verbetering: in de praktijk blijkt dat deze katalytische processen nog steeds grote hoeveelheden energie en ook katalysatormateriaal verbruiken. Daarnaast staat de chemische industrie voor de uitdaging om haar energiebron te veranderen van fossiele brandstof naar duurzame alternatieven zoals zonne-energie. Duurzame energie wordt voornamelijk geproduceerd in de vorm van elektriciteit. Om die reden is het interessant om de directe omzetting van elektrische stroom in chemische verbindingen (en andersom) te bestuderen. Elektrochemie is het vakgebied dat zich met dergelijke omzettingen bezig houdt.

Platina is een veelgebruikte elektro-katalysator, voornamelijk bekend door de toepassing in brandstofcellen in bijvoorbeeld auto's. Helaas is platina erg schaars en kostbaar en dus is het zaak om het zo effectief mogelijk te gebruiken. Het onderzoek in dit proefschrift beschrijft fundamenteel onderzoek naar de reactiviteit en oppervlaktestructuur van platina model-elektroden en de relatie tussen deze twee eigenschappen. Hierbij maken we gebruik van technieken die vallen onder elektrochemische rastersondemicroscopie (electrochemical scanning probe microscopy, EC-SPM). Door een kleine sonde over het te bestuderen oppervlak te bewegen, is het mogelijk om de lokale structuur en/of reactiviteit van de elektrode af te beelden. In het ultieme geval kan dit zelfs met een resolutie waarbij individuele atomen van elkaar te onderscheiden zijn (in één mm kun je ongeveer 3 miljoen platina atomen naast elkaar kwijt).

Hoofdstukken 2 en 3 beschrijven de degradatie van een atomair vlak, hexagonaal georiënteerd Pt(111) oppervlak (een Pt(111) eenkristal) op atomaire schaal. Deze degradatie wordt veroorzaakt doordat het oppervlak afwisselend geoxideerd (hoge potentiaal) en gereduceerd (lage potentiaal) wordt. Dit proces is te vergelijken met wat er in een brandstofcel gebeurt op het moment dat deze aan- of

uitgeschakeld wordt. Voor deze experimenten gebruiken we een elektrochemische rastertunnelmicroscopie (electrochemical scanning tunneling microscope, EC-STM). Een EC-STM gebruikt een scherp elektrisch geleidend naaldje om het oppervlak af te tasten. Als het naaldje en het oppervlak elkaar *nét* niet raken, loopt er een kwantummechanische tunnelstroom tussen deze twee elektroden. Doordat deze stroom sterk afstandsafhankelijk is, is het mogelijk om met zeer hoge resolutie afbeeldingen van oppervlaktestructuren te maken. Meestal worden dit soort metingen onder vacuum en bij lage temperaturen uitgevoerd om de resolutie zoveel mogelijk te optimaliseren. Het bijzondere aan onze metingen is dat ze zijn uitgevoerd onder elektrochemische condities (*in situ*). Zo kunnen we de verruwing van het oppervlak stapsgewijs volgen en direct correleren aan de, tegelijkertijd gemeten, elektrochemische reactiviteit.

Hoofdstuk 2 liet zien dat er tijdens het verruwingsproces vele kleine nano-eilandjes op het oppervlak van de elektrode groeien. Tegelijkertijd was er ook een toename in de hoeveelheid waterstofatomen die elektrochemisch aan het oppervlak gebonden kan worden. De correlatie tussen deze twee signalen hielp om het totale proces te scheiden in twee verschillende regimes. In eerste instantie zagen we vooral nucleatie en, in mindere mate, laterale groei van eilanden (het 'nucleatie en vroege groei' regime). Echter, zodra het hele oppervlak bedekt was met eilanden, stopte de nucleatie en groeiden de bestaande eilanden alleen nog maar in de hoogte (het 'late groei' regime).

Hoewel deze data een goed beeld geven van de degradatie van het Pt(111) oppervlak, is de analyse nog niet gedetailleerd genoeg om de verschillende pieken in het elektrochemische signaal uit te kunnen leggen. Aangezien die pieken veroorzaakt worden door verschillende lokale (atomaire) oppervlaktestructuren, is deze informatie zeer waarschijnlijk toch uit de EC-STM data te halen. In Hoofdstuk 3 keken we dan ook in meer detail naar deze data. Na een uitgebreide analyse bleek het mogelijk de atomaire structuur van de nano-eilandjes te bepalen. Deze structuren bevatten allerlei verschillende atomaire ordeningen (zogenaamde stappen, kinks, en corners) die direct gerelateerd bleken te zijn aan de verschillende bijdragen aan het elektrochemische signaal. Ook vacatures (gaten die gevormd worden als je individuele atomen uit het oppervlak wegneemt) bleken een duidelijk herkenbaar signaal te geven.

Het goed gedefinieerde oppervlak dat gebruikt werd in de EC-STM metingen staat ver weg van een daadwerkelijke toepassing. Daarvoor zijn dit soort elektroden gewoonweg veel te duur. In een echte toepassing kun je dan ook veel meer

variëteit in oppervlaktestructuur verwachten. In Hoofdstuk 4 bestudeerden we een platina elektrode met allerlei verschillende oppervlaktestructuren (een zogenaamde polykristallijne elektrode). Om de lokale elektrochemische reactiviteit van deze elektrode te bepalen gebruiken we raster-electrochemische-celmicroscopie (scanning electrochemical cell microscopy, SECCM). In een SECCM experiment wordt de elektrochemische cel gevormd door een scherpe glascapillair met een kleine druppel elektrolyet aan het uiteinde. Alleen het gedeelte van de platina elektrode dat in contact staat met de druppel elektrolyet, kan leiden tot een elektrochemisch signaal. In onze metingen leverde dat een lokaal elektrochemisch signaal op met een resolutie van ongeveer 1 μm (0.0001 mm).

Tot nu toe was SECCM alleen gebruikt om de reactiviteit van een elektrode af te beelden bij een constante potentiaal. Voor onze experimenten hebben we de werkwijze enigszins aangepast zodat het mogelijk is om op iedere positie op het oppervlak een volledige stroom-spannings curve (een zogenaamd cyclisch voltammogram, CV) te meten. Op deze manier hebben we laten zien dat de oxidatie van hydrazine (een mogelijke brandstof voor brandstofcellen) sterk afhankelijk is van de oppervlaktestructuur van de elektrode. Daarnaast blijkt ook dat de reactiviteit sterk afneemt in de aanwezigheid van zuurstof, en ook deze afname is structuurafhankelijk.

Voor de metingen in Hoofdstukken 2-4 zijn veel complexere experimentele opstellingen nodig dan voor standaard elektrochemische metingen zoals CVs. Daardoor neemt ook de kans op de aanwezigheid van verontreinigingen toe, wat een significant effect kan hebben op de resultaten. Voor de interpretatie van deze resultaten is het dan ook noodzakelijk om er zeker van te zijn dat dit niet het geval is. Bijvoorbeeld, de EC-STM afbeeldingen in Hoofdstuk 2 en 3 zouden veel aan waarde verliezen als we niet tegelijkertijd hadden kunnen aantonen dat het hele systeem schoon genoeg is. Helaas is deze benadering niet standaard; veel studies die specialistische technieken als EC-STM gebruiken, vergelijken hun data met metingen uit apart uitgevoerde experimenten in een andere elektrochemische cel en soms zelfs met een andere elektrode.

Vergelijkbare problemen komen voor bij de toepassing van platina ultramicroelektrodes (UMEs, zoals beschreven in Hoofdstuk 5. UMEs zijn kleine elektrodes (<10 μm) die veel gebruikt worden om katalytische reactiekinetiek te meten, maar ook als tip bij een ander soort elektrochemische microscopie: raster-electrochemischmicroscopie (scanning electrochemical microscopy, SECM, zie ook pagina 7). UMEs bestaan meestal uit een dun draadje, ingesloten in glas

zodat alleen de kopse kant in contact is met het elektrolyet. In kinetische studies, heeft het gebruik van UMEs verschillende voordelen bij het bestuderen van erg reactieve systemen en/of slecht geleidende elektrolyten. Het grote nadeel is dat UMEs niet gerepareerd kunnen worden in een gasvlam, wat de gebruikelijke methode is voor platina elektrodes. Vreemd genoeg gebeurt de karakterisatie van UMEs over het algemeen door de reactiviteit te meten voor reacties die ongevoelig zijn voor oppervlaktestructuur en samenstelling. In Hoofdstuk 5 hebben we laten zien dat het verkrijgen van een schoon, goed gedefinieerd UME signaal verre van zelfsprekend is. Ook tonen we aan dat UMEs relatief inactief zijn voor reacties die sterk afhankelijk zijn van de structuur van het elektrode-oppervlak, terwijl dit niet terug te zien is in de veelgebruikte karakterisatiemetingen.

Het werk in dit proefschrift geeft een gedetailleerd beeld van elektrochemische processen die moeilijk te doorgronden zijn door alleen gebruik te maken van standaard elektrochemische technieken. Onze resultaten zijn niet alleen van groot belang om fundamentele platina elektrochemie goed te begrijpen, maar zijn ook relevant voor het ontwikkelen van nieuwe generaties brandstofcellen en elektrochemische sensors. In het algemeen kan er gesteld worden dat het combineren van afbeeldingstechnieken en elektrochemische metingen leidt tot vele nieuwe inzichten over (de dynamiek van) oppervlaktestructuren onder elektrochemische condities en het effect daarvan op de elektrochemische reactiviteit.