



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Fundamental research on the voltammetry of polycrystalline gold

Yang, S.

Citation

Yang, S. (2024, April 9). *Fundamental research on the voltammetry of polycrystalline gold*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3731809>

Version: 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/1887/3731809>

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

Samenvatting

Sinds het gebruik van voltammetrische technieken is uitgebreid van het oorspronkelijke gebruik van kwikelektroden naar een breed scala aan elektrodematerialen, is moderne voltammetrie geëvolueerd tot een onmisbare techniek. Het biedt waardevolle inzichten in de elektrochemische eigenschappen en gedrag van materialen, en heeft daarom een grote impact gehad op verschillende vakgebieden zoals materiaalkunde, energieopslag, corrosiestudies en sensorontwikkeling. In een voltammogram is de juiste interpretatie van de stroomrespons buitengewoon cruciaal wanneer er een potentiaal wordt aangelegd door de potentiostaat, maar dit is niet altijd eenvoudig te ontrafelen. Historisch gezien was goud het middelpunt in sommige van de eerste publicaties in de elektrochemische oppervlaktewetenschap, met name in de studies van Frumkin, Butler, Browden en Rideal, die gelijktijdig plaatsvonden met het initiële onderzoek naar kwik. De kennis die is opgedaan door de interpretatie van het elektrochemische gedrag van goud heeft een diepgaande invloed gehad op veel moderne wetenschappelijke gebieden.

In dit proefschrift onderzochten we de relatie tussen het type oxide en de activiteit van de zuurstofevolutiereactie (OER) door in-situ Raman- en voltammetriemetingen te combineren (**Hoofdstuk 2**). We onderzochten het gedrag van de oxide-reductiepieken met behulp van roterende ring-disk-elektrode (RRDE) en elektrochemische kwartskristalmicrobalans (EQCM), waarbij belangrijke details van de structurele reconstructie van goudoxides werden onthuld (**Hoofdstuk 3**). Daarnaast evalueerden we de verdeling van oppervlakteladingen in aanwezigheid van chemische adsorptiegebeurtenissen en zelfs tijdens het zuurstofreductiereactie (ORR) katalytische proces met behulp van EQCM (**Hoofdstuk 4**). In dit hoofdstuk is het primaire doel om de bevindingen die in dit proefschrift worden beschreven samen te vatten en enkele inzichten uit onze bevindingen te delen.

De dubbele reductiepieken die worden waargenomen bij goudoxides duiden op de reductie van verschillende soorten oxiden, in plaats van reductie van de zogenaamde binnenste en buitenste oxidelagen.

Experimenteel onderzoek van oxidevorming in de elektrochemie gaat terug tot de jaren 1930. De introductie van de "charge-curve" methode, werd oorspronkelijk toegepast door Bowden en Rideal voor het meten van de dubbellaagcapaciteit van Hg. Significante vooruitgang werd geboekt door Will en Knorr in de jaren 1960, die onze kennis van elektrochemische oppervlakteprocessen bij edelmetalen verbeterden door gebruik te maken van potentiostaten. Deze methode, een uitbreiding van de potential-sweep benadering (d.w.z. voltammetrie) werd al gebruikt in polarografie bij DME, en bood een nieuwe mogelijkheid om interfaciale processen bij edelmetalen te verkennen. Deze nieuwe instrumentatie maakte het mogelijk elektrochemische experimenten te doen, waarbij de potentiaal gecontroleerd kon worden, iets wat cruciaal is voor het bestuderen van de vorming van anodische oxidefilms op metalen.

Bij het onderzoek naar de vorming en de reductie van oxidelagen hebben elektrochemici verbanden gelegd tussen verschillende reductiepieken en afzonderlijke oxidelagen. Deze denkwijze vindt zijn oorsprong in Shibata's bevindingen over de reductie van dikke Pt-oxidefilms, waar hij onderscheid maakte tussen de quasi-2D oxidefilm (α -toestand) en de dikke oxide (β -toestand) gedurende een potentiaalverlaging. Shibata stelde voor dat het dikke (β) oxide zich zou bevinden tussen het bulkmetaal en een laag nieuw afgezette metaalatomen aan de buitenkant van het resterende β -oxide.

Burke en Roche introduceerden een alternatief model dat bekend staat als het hydrous oxide-model. Volgens dit Burke-model bestaat een dikke metaaloxide uit een binnenste monolaag (compact en anhydrous) en een buitenste oxide laag (verspreid en hydrous). In het hydrous oxide-model wordt de binnenste oxide laag eerst gereduceerd, gevolgd door de buitenste oxide lagen. Hoewel deze artikelen geen direct experimenteel bewijs bevatten dat reductie van de verschillende oxide lagen koppelt aan de reductiepieken, legden ze de basis voor verder onderzoek. Dit omvatte een breder scala aan materialen waarbij verschillende oxide lagen onderzocht werden door de reductiepieken te volgen. Als direct gevolg daarvan zijn voltammetrische gegevens ten onrechte beschouwd als een handig middel om onderscheid te kunnen maken tussen de binnenste anhydrous oxide laag en de buitenste hydrous oxide laag.

In **hoofdstuk 2** richtte onze studie zich op de analyse van de reductiepieken van goudoxide over het gehele pH-bereik, waarbij een aanzienlijk gebrek in het bestaande hydrous oxide-model aan het licht kwam. Ten eerste bleek dat de O₂-reductiepiek vaak verkeerd toegekend is aan een oxide-reductiepiek in de gebruikelijke literatuur, wat leidt tot serieuze misinterpretaties bij de analyse van de structuur van oxide lagen. Hoewel het duidelijk is dat goudoxides binnenste en buitenste componenten hebben, is de cruciale vraag die tot nu toe niet is beantwoord of de elektrochemische reductie van deze binnenste en buitenste componenten verantwoordelijk is voor de waarneming van meerdere goudoxide-reductiepieken in het voltammogram.

Daarom voerden we een diepgaander onderzoek uit naar de reductiechemie van goudoxide, waarbij we gebruik maakten van een combinatie van cyclische voltammetrie en oppervlakte-versterkte Raman-spectroscopie. Uiteindelijk bevestigden we de aanwezigheid van twee verschillende soorten oxiden (α -oxide en β -oxide). Deze classificatie van oxiden werd vastgesteld door systematische het reductiegedrag van het goudoxide in kaart te brengen in combinatie met in situ oppervlakte-versterkte Raman-spectroscopie (SERS). Daarnaast onderzochten we de relatie tussen de OER-activiteit en het type aanwezige oxide, en ontdekten dat beide oxiden cruciaal zijn voor de OER, maar dat OER katalyze op beide oppervlakken plaats vindt via verschillende reactiepaden. Hierdoor heeft deze ontdekking aanzienlijk bijgedragen aan ons begrip van hoe de OER-activiteit op goud aanzienlijk varieert afhankelijk van de pH-waarde.

De anomalieën in potentiaalverschuivingen die worden waargenomen bij de reductiepieken van goudoxide worden niet veroorzaakt door mysterieuze ion-effecten uit het elektrolyt; in plaats daarvan weerspiegelen deze nauwkeurig de manier waarop goudoxides zelfreconstructieprocessen ondergaan.

Op dit moment is ons begrip van de metaaloxide-structuur op atomaire schaal grotendeels gebaseerd op ex situ spectroscopische technieken in vacuüm en berekeningen op goed gedefinieerde en sterk symmetrische metaaloppervlakken. Tijdens katalyse leiden corrosie en reconstructie van het metaaloxideoppervlak echter tot de vorming van amorf

structuren. Deze amorfe structuren verschillen aanzienlijk van de oorspronkelijke goed gedefinieerde kristallijne materialen die in vacuüm en door berekeningen zijn bestudeerd. Op dit moment weet de wetenschap maar heel weinig over de atomaire structuur van echte metaaloxidekatalysatoren, vooral aan het grensvlak tussen de vloeistof and de vaste stof waar elektrokatalyse plaatsvindt. Daarom wordt de verandering van de structuur van amorfe oxiden tijdens een katalytisch proces beschouwd als een van de meest uitdagende wetenschappelijke vraagstukken.

In **Hoofdstuk 2** hebben we het traditionele hydrous model gecorrigeerd, dat ten onrechte verschillende reductiepieken van goudoxide beschouwde als het reductieproces van afzonderlijke oxide lagen. De verstoring van dat model heeft ons aangespoord om de werkelijke onderliggende redenen achter potentiaalverschuivingen van goudoxide reductie pieken, die niet de regels van de wet van Nernst volgen in detail te bestuderen. Dit is cruciaal omdat veel interpretaties van dergelijke potentiaalverschuivingen van oxide reductiepieken zijn gebaseerd op misinterpretaties met betrekking tot het hydrous model. Om deze redenen presenteren we onze bevindingen in **Hoofdstuk 3**.

In **Hoofdstuk 3** hebben we de intrigerende chemie achter dit "niet-Nernstiaanse gedrag" verkend, dat wordt gekenmerkt door abnormale potentieverschuivingen in de oxide-reductiepieken van CV's. Onze verkenning werd vergemakkelijkt door gebruik te maken van geavanceerde in situ-technieken, waaronder de roterende ring-disk-elektrode (RRDE) en de elektrochemische kwartskristalmicrobalans (EQCM). Met behulp van deze instrumenten konden we diep ingaan op de complexiteiten van de amorfe oxide-structuur onder realistische katalytische condities. Zo konden we bijvoorbeeld het moment van detectie van Au^{3+} in het oxide-reductieproces aanwijzen door de reductiestroom van Au^{3+} op de ring te observeren tijdens een RRDE-experiment. Door het moment van massaverlies op EQCM te onderzoeken, kregen we inzicht in de rol van deze Au^{3+} -ionen bij het stabiliseren van het grensvlak tussen oxiden en oplossingen. Uiteindelijk bleken de gegevens van verschillende technieken met elkaar verbonden te zijn, waarbij het kon worden geconcludeerd dat Au^{3+} -kationen een cruciale rol spelen in de chemie van goudoxide. Ze vormen bindingen met nucleofielen

aanwezig binnen de amorfe goudoxide-laag en de elektrolytoplossing, en bepalen zo de interacties aan de vaste-vloeistofgrensvlak.

In deze studie leggen we een belangrijke schakel tussen niet-Nernstiaanse piekverschuivingen, en de interacties die Au^{3+} aangaat op het grensvlak tussen goudoxide en de vloeistoffase, maakt het mogelijk conclusies te trekken over de dynamische evolutie van oxidestructuren door het volgen van deze niet-Nernstiaanse gedragingen van goudoxide-reductie. Dit toont aan dat het mogelijk is om structurele veranderingen veroorzaakt door metaal kationen binnen amorfe metaaloxiden te traceren door het onderzoeken van niet-Nernstiaanse gedragingen van oxiden. Het laat zien dat in metaaloxiden de manier waarop metalen binnen oxiden binden (ionische binding, covalente binding of waterstofbinding) cruciaal is voor het begrijpen van de dynamische gedrag van amorfe oxidelagen.

Het is mogelijk om de verdeling van de oppervlaktelading tijdens chemische adsorptie/desorptie en katalytische processen te verkennen door gebruik te maken van EQCM.

Geïnspireerd door het werk in de twee voorafgaande hoofdstukken (die gericht waren op het potentiaalbereik waarin oxiden aanwezig zijn op het goudoppervlak), ligt de focus van **Hoofdstuk 4** op de relatief negatieve potentialen waar geen oxiden aanwezig zijn, specifiek het elektrochemische dubbellaag-gebied. Hier werd een nieuw onderzoek vanaf de basis opgebouwd om het elektrochemisch gedrag in het dubbellagegebied op goud te begrijpen. Zo kwam **Hoofdstuk 4** tot stand.

Onze oorspronkelijke kennis van de structuur van de elektrische dubbellaag komt voort uit oppervlaktespanningsmetingen aan kwik, waar de potentiaal van nul lading (PZC) wordt aangewezen als die potentiaal dat overeenkomt met de maximale oppervlaktespanning op een elektrocapillaire curve. Variaties in de elektrode ladingsdichtheid zullen een herverdeling van ionen veroorzaken, resulterend in niet-Faradische stromen die kunnen worden waargenomen met behulp van voltammetrie. Omdat er een correlatie is tussen de ladingsdichtheid en niet-Faradaïsche stroom, zijn we in staat om de ladingsdichtheid op de elektrode te onderzoeken via de stroomrespons zonder daarbij oppervlaktespanningsmetingen hoeven uit te voeren.

Deze correlatie is cruciaal voor vaste elektroden, aangezien oppervlaktespanningsmetingen onmogelijk zijn op vaste materialen. Daarom hebben elektrochemische capaciteitsmetingen, berekend uit de stroomresponsen in een voltammogram, een cruciale rol gespeeld bij het begrijpen van de elektrochemische grensvlakstructuur op het elektrodeoppervlak, met name voor vaste elektroden.

De aanwezigheid van Faradaïsche stromen als gevolg van de chemische adsorptie/desorptie van ionen vormt echter een uitdaging voor de nauwkeurigheid van capaciteitsmetingen, aangezien dergelijke chemische processen vaak voorkomen bij vaste elektroden. Hoewel talrijke gemodificeerde Gouy-Chapman-Stern (GCS) modellen adsorptie en desorptie processen meenemen in het bespreken van de dubbellaagstructuur, moet worden benadrukt dat we nog steeds geen precies begrip hebben van hoe de ladingsdichtheid op het elektrodeoppervlak precies wordt opgebouwd in aanwezigheid van chemische adsorptie/desorptie. Het gebruik van de EQCM kan nieuwe inzichten bieden in ons begrip van elektrochemische grensvlakken. Het potentiële gebruik van QCM als massasensor werd voor het eerst gedemonstreerd door Sauerbrey in 1959. Nomura en Okuhara breidden de toepasbaarheid van QCM uit naar op vloeistof gebaseerde systemen in hun publicatie uit 1982, wat het begin markeerde van de ontwikkeling van EQCM voor het vakgebied van grensvlak elektrochemie. Aanvankelijk werden QCM's voornamelijk gebruikt om dunne filmafzetting te monitoren en zo de filmdikte te reguleren. De initiële toepassing van EQCM-metingen is geworteld op basis van de correlatie tussen de Faradaïsche lading en de massaverandering gedurende elektrochemische depositie reacties. Echter, voortschrijdend onderzoek heeft onthuld dat EQCM ook de elektrostatische aantrekking van zowel ionen als kationen kan detecteren. Deze inspanningen hebben ons onderzoek naar de verdeling van de ladingsdichtheid op het goudoppervlak geïnspireerd.

In **Hoofdstuk 4** introduceren we het gebruik van EQCM als een innovatieve benadering om de ladingsdichtheid te onderscheiden en kwantificeren. De EQCM maakt gebruik van de oscillatiefrequentie van een kwartskristal als een gevoelige indicator voor massa-veranderingen op een goud elektrode. gebruik te maken van de frequentieresponsveranderingen van het kwartskristal op de elektrostatische aantrekking van

vrije ladingen, kan deze methode een middel bieden om de gebieden met een positieve en een negatieve overschot lading te identificeren. Door een vergelijking van de frequentierespons, die is bepaald door de EQCM, en de capaciteit, die is vastgelegd door cyclische voltammetrie, kunnen we de ladingsdichtheid van het elektrodeoppervlak en de Faradaïsche lading in het hele pH-bereik schatten. Bovendien, door de correlatie tussen de overschot vrije lading en de frequentierespons te onderzoeken, hebben we oppervlakteladingdistributiediagrammen geconstrueerd voor zowel Ar- als O₂-verzadigde oplossingen. Deze diagrammen beogen visueel weer te geven hoe de oppervlakteladingsdichtheid kan fluctueren bij specifieke pH-niveaus en aangelegde potentiaal voor en tijdens katalyse.

De experimentele resultaten zijn fascinerend omdat we door deze studie niet alleen inzicht hebben gekregen in de verdeling van de verschillende oppervlakteladingen (oppervlakteladingsdichtheid en de lading geconsumeerd in absorptie/desorptieprocessen) in aanwezigheid van chemische adsorptie zonder interferentie van Faradaïsche stromen, maar ook hebben ontdekt dat deze methode om de distributie van oppervlakteladingsdichtheid te testen mogelijk blijft, zelfs tijdens het zuurstofreductieproces.

De ontdekkingen beschreven in dit proefschrift benadrukken de noodzaak voor verder diepgaand onderzoek. Ten eerste werd het Burke-model met betrekking tot verschillende oxide-lagen voorgesteld op basis van de oxidatiereductiegedragingen van verschillende nobele metalen. **Hoofdstuk 2** onthult onnauwkeurigheden bij het toepassen van het Burke-model op goud, wat een onderzoek naar de toepasbaarheid er van op andere metalen noodzakelijk maakt. Ten tweede opent de beperkte invloed van elektrolytische ionen op de reductiegedragingen van goudoxiden mogelijkheden om de relatie tussen niet-Nernstiaanse gedragingen en veranderingen in de oxide-structuur te verkennen (**Hoofdstuk 3**). Ten derde geeft ons werk significante verschillen aan in het elektrodeoppervlak die plaatsvinden gedurende zowel de zuurstofevolutie als de reductie reacties op goud. Daarom is het begrijpen van de veranderingen in de elektrodestructuur cruciaal voor het kunnen verklaren van de relatieve hoge overpotentiaal die nodig is voor het uitvoeren van deze reacties (**Hoofdstuk 2-4**). Tot slot toont **Hoofdstuk 4** aan dat EQCM kan worden gebruikt om de elektrodeoppervlakteladingsdichtheid op goud te onderzoeken tijdens ORR. Dit opent de

intrigerende mogelijkheid om de elektrodeoppervlakteladingsdichtheid op verschillende materialen en gedurende verschillende elektrochemische reactieprocessen te onderzoeken. Daarnaast hebben deze drie eerder genoemde hoofdstukken ons geïnspireerd om meer complexe vragen te heroverwegen over hoe we de verbinding begrijpen tussen de aangebrachte potentiaal en de stroom in voltammetrie. Bijvoorbeeld, hoe interpreteren we veranderingen in de vorm van redox-pieken over verschillende tijdschalen, zoals meettijd? Hoe identificeren we nauwkeurig de ruimtelijke positie van de actieve deeltjes in verschillende homogene en heterogene processen gedurende voltammetrie? En waarom nemen we soms een discrepantie waar tussen oxidatie- en reductieladingen in voltammetrie?