



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Platinum surface instabilities and their impact in electrochemistry

Valls Mascaro, F.

Citation

Valls Mascaro, F. (2024, September 5). *Platinum surface instabilities and their impact in electrochemistry*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4054933>

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/1887/4054933>

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

Samenvatting

De transitie van fossiele brandstoffen naar duurzame energie vereist efficiënte methoden om opgewekte energie op te slaan en de beschikbaarheid van energie te verzekeren gedurende een periode van lage productie. De meest efficiënte manier om dit te doen is door duurzame elektriciteit om te zetten in chemische energie. Dit kan worden bereikt met behulp van elektrochemische apparaten zoals batterijen, elektrolyzers en brandstofcellen. Optimale elektrochemische materialen zijn de sleutel voor het ontwikkelen van deze technologieën, omdat ze de efficiëntie van de omzetting verbeteren met minimale energieverliezen. Echter, de beste katalysatoren van brandstofcellen zijn gebaseerd op platina; een schaars en duur materiaal. Bovendien degraderen platina katalysatoren bij lang gebruik, wat leidt tot vermindering van hun activiteit en de noodzaak tot vervanging van de brandstofcel. Daarom is het cruciaal om niet alleen die katalysator samenstelling en geometrie te identificeren die voldoet aan de katalytische vereisten, maar ook die stabiliteit in acht te nemen voor verlengde levensduur van het apparaat. In dit proefschrift heb ik een Electrochemical Scanning Tunneling Microscope (EC-STM) gebruikt om de (in)stabiliteit van platina elektrode oppervlakken te bestuderen en de structuur-activiteit relatie op atomaire schaal vast te stellen.

In Hoofdstuk 2 heb ik Density Functional Theory (DFT) en EC-STM gebruikt om de bekende kennis op het gebied van nucleatie en groei van adaatoom eilanden op Pt(111) tijdens achtereenvolgende oxidatie-reductie cycli te bestuderen; een proces dat de echte werking van waterstofbrandstofcellen nabootst en dat is gelinkt aan de katalysator degradatie. De resultaten laten oppervlakte oxidatie zien tijdens en de formatie van PtO₂-adatomen. Echter, hun daadwerkelijke concentratie op het oppervlak is vele malen lager dan hun evenwicht concentratie, reden waarom nucleatie tot adaatoom eilanden niet gunstig is. Bovendien laat ik zien dat de mobiliteit van PtO₂-adatomen zeer beperkt is bij hoge elektrode potentialen, niet alleen door hun inherent trage diffusie, maar ook omdat deze adatomen opgesloten zitten tussen oxide rijen die boven het oppervlakte uitsteken.

Gedurende de kathodische scan wordt de reductie van het oppervlakte oxide gevolgd door de reductie van de PtO₂-adatomen naar Pt-adatomen. Deze laatste diffunderen niet alleen sneller, en kunnen elkaar daarbij ontmoeten en ontkiemen tot eilanden, maar ze hebben ook nog een veel lagere evenwichtsconcentratie. Omdat op dit moment de feitelijke Pt-adatomen concentratie veel hoger is dan hun evenwichtsconcentratie, heeft de

vorming van adatoom eilanden de voorkeur. Bovendien laat ik met EC-STM zien, dat deze adatoom eilanden dendritisch zijn, en niet hexagonaal zoals gesuggereerd in een eerdere publicatie. De oorsprong van de dendritische vorm ligt in een groei instabiliteit die veroorzaakt wordt door de Kink-Ehrlich-Schwoebel Barrière, welke de diffusie verhindert van stap-adatomen om de kinks die aanwezig zijn op de eiland randen. Omdat dendritische eilanden minder compact zijn dan hexagonale eilanden, hebben ze een groter aantal terras sites. Dit heeft zowel consequenties voor de katalytische activiteit als voor de degradatie.

In Hoofdstuk 3 bestudeer ik de (in)stabiliteit van met een vlam gegloeide Pt(111)-vicinale oppervlakken, welke veelvuldig worden gebruikt in fundamentele elektrochemie studies voor het onderzoeken van de reactiviteit van platina stap sites. De statistische analyse van de stap hoogte en de terras lengte laat zien dat, terwijl Pt(554) de regelmatige rangschikking van enkele stappen gescheiden door terrassen met nominale lengte vertoont, ongeveer 51% en 14% van de stappen op Pt(553), een oppervlak met hogere stap dichtheid, gebundeld zijn in paren of tripletten. Bovendien laat ik zien dat de stap bundeling instabiliteit zijn oorsprong heeft in de repulsieve interactie tussen dichtgepakte stappen, welke kan worden verlaagd door de vorming van bundelingen en terrassen met grotere afstanden. Dit vindt plaats gedurende het vlam gloeien en koelen van het oppervlak, wanneer het oppervlak heet is en de oppervlakte mobiliteit nog hoog.

Ik eindig dit hoofdstuk door te laten zien hoe Pt(111)-vicinale oppervlakken met gebundelde stappen leiden tot een extra piek in de waterstof desorptie vingerafdruk, en in een afwijkende, niet-lineaire trend van de Potential of Zero Total Charge en de Zuurstof Reductie Reactie (ORR) activiteit met stapdichtheid. Verder beargumenteer ik ook, dat stap bundeling significante effecten heeft op andere structuur-gevoelige elektrochemische reacties die het meest actief zijn op de stap sites, zoals de Waterstof Oxidatie Reactie, de CO oxidatie en de Stikstof Reductie. Deze bevindingen hebben significante implicaties in het huidige begrip van platina elektrochemie aan stap sites.

Met deze nieuwe inzichten omtrent de stap structuur van Pt(111)-vicinale oppervlakken kwantificeer ik in Hoofdstuk 4 de adsorptie van waterstof en zuurstof op de stap sites. Deze resultaten laten zien dat de voltammetrische piek, die geassocieerd wordt met de waterstof desorptie van de stappen, meer behelst dan een elektron per stap eenheidslengte, en dus complexer moet zijn dan de simpele desorptie van een waterstofatoom per stap site. Dit kan wijzen op een uitwisselingsmechanisme tussen waterstof en hydroxide, zoals eerder voorgesteld in de literatuur. Bij hoge potentialen leidt de adsorptie van zuurstof tot de vorming van PtO₂ langs de stappen. Daarnaast identificeer ik de zuurstof adsorptie plekken aan de stapranden en relateer ik deze tot de corresponderende pieken in de Cyclische Voltammogram (CV). Tot slot koppel ik dit hoofdstuk aan het voorgaande hoofdstuk via een kwantitatieve demonstratie, dat stap bundeling resulteert in een vermindering van de waterstof en zuurstof adsorptie.