



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Operando Spectro-electrochemical investigations of Pt and Pt-alloys as fuel cell catalysts

Nagra, H.J.

Citation

Nagra, H. J. (2025, September 25). *Operando Spectro-electrochemical investigations of Pt and Pt-alloys as fuel cell catalysts*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4262106>

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/1887/4262106>

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

Nederlandse Samenvatting :

***Operando* spectro-elektrochemische studie van platina en platina-nikkel katalysatoren**

Platina en platina legeringen gelden als de huidige state-of-the-art katalysatoren in brandstofcellen. Echter, hoewel deze materialen commercieel gebruik van brandstofcellen mogelijk hebben gemaakt zijn ze nog altijd de limiterende factor in de efficiëntie en levensduur van de brandstofcel. Inzicht in de moleculaire mechanismes die tot deze limitaties leiden zijn essentieel om optimale katalytische activiteit op de lange termijn garanderen. In lijn hiermee is de zuurstofreductiereactie op de brandstofcelkathode, waar de voornaamste degradatie en efficiëntieverliezen plaatsvinden, de afgelopen decennia het middelpunt geweest van intensief onderzoek. De ontwikkelingen in de afgelopen 20 jaar laten zien dat ondanks het aanzienlijke aantal H₂-brandstofcelvoertuigen op de weg er nog veel ruimte is voor verbetering in het katalysatorontwerp.

In dit proefschrift is de atomaire structuur van het elektrode-elektrolyt grensvlak van platina katalysatoren onderzocht onder de operationele condities van brandstofcellen, om een beter begrip te ontwikkelen van de structuur-activiteit-degradatie relaties van platina katalysatoren. Om dit mogelijk te maken hebben we modulaire röntgen-fotoelectronenspectroscopie opstelling opgebouwd, zoals besproken in hoofdstuk 2. Hiermee kunnen operando studies aan nano-gestructureerde elektrokatalysatoren in elk waterig elektrolyt worden uitgevoerd, inclusief die met opgeloste gassen. In de context van brandstofcellen maakt dit operando-studies waarbij de elektrode-elektrolyt-grensvlakstructuur wordt bestudeert onder brandstofcelkathode condities, ofwel in met zuurstof verzadigde elektrolyten. Hierdoor kan het gedrag van de elektrode, adsorbaten, en ionen uit het elektrolyt tijdens elektrokatalyse worden bestudeerd.

In Hoofdstuk 3 ontwikkelen we een dieper inzicht in de degradatie van Pt-nanodeeltjes tijdens het opstarten van brandstofcellen, waarbij snelle degradatie van de platina katalysator optreedt tijdens tijdelijke oxidatie en reductie van het elektrodeoppervlak. In onze studies naar het Pt-oxidatiegedrag onder gesimuleerde opstartomstandigheden laten we zien dat er vanaf het begin van de oxidatie een mengsel van de Pt^{δ+}, Pt²⁺ en Pt⁴⁺ oxidatietoestanden op de katalysator aanwezig is. Deze structuur wordt binnen enkele seconden gevormd, dat wil zeggen binnen de tijdschaal van de potentiaalpiek die optreedt tijdens het opstarten van de brandstofcel. We laten ook zien dat de oxiden die worden gevormd tijdens de opstartfase van de brandstofcel niet onmiddellijk wordt gereduceert in de daarop volgende fase (gebruik van de brandstofcel), wat waarschijnlijk een negatieve invloed heeft op de katalytische activiteit.

In Hoofdstuk 4 verleggen we de focus naar Pt₃Ni-katalysatoren, die in moderne brandstofcellen worden gebruikt vanwege hun hogere activiteit en stabiliteit vergeleken met puur Pt. In de

literatuur is aangetoond dat Pt-Ni-legeringen onder elektrochemische omstandigheden een Pt-“huid” vormen van enkele atoomlagen dik. In Hoofdstuk 4 hebben we de dynamiek van het Ni onder deze Pt-huid bestudeerd als functie van de aangelegde potentiaal, en het effect dat deze dynamiek heeft op de katalytische eigenschappen van de legering. We laten zien dat de Ni zeer mobiel is binnen de kern van de nanodeeltjes: bij hoge potentiaal komt Ni dicht naar het oppervlak en bij lage potentiaal beweegt Ni verder van het oppervlak af. Dit beïnvloedt elektronenoverdracht van de Ni atomen naar de katalytische tussenproducten op het katalysatoroppervlak, wat leidt tot potentiaalafhankelijke katalytische eigenschappen.

De conclusies uit dit proefschrift werpen licht op de dynamisch veranderende structuur van de elektrokatalysator onder de operationele omstandigheden van brandstofcellen. We hebben aangetoond dat de oppervlaktechemie van Pt en Pt-legeringen rijk is, met een verscheidenheid aan

betrokken oxidatietoestanden en subtiele structurele herschikkingen. Deze structurele veranderingen hebben diepgaande gevolgen voor de activiteit en de stabiliteit op lange termijn van de katalysator. Ons werk vormt daarmee een opstapje naar het begrijpen van de atomaire mechanismen die activiteit en stabiliteit in Pt- en Pt-legeringskatalysatoren bepalen, waardoor de weg wordt vrijgemaakt voor een beter katalysatorontwerp en efficiënte brandstofcellen.