



Doctoral Thesis

## Degradation mechanisms of electrocatalysts used in polymer electrolyte fuel cells

**Author(s):**

Peitz Savouchkina, Anastasia

**Publication Date:**

2012

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007135345> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH N°20133

# **Degradation Mechanisms of Electrocatalysts Used in Polymer Electrolyte Fuel Cells**

A dissertation submitted to

**ETH Zurich**

for the degree of

**Doctor of Sciences**

presented by

**Anastasia Peitz née Savouchkina**

M. Sc., Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

born August 11<sup>th</sup> 1983

citizen of Germany

accepted on recommendation of

Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner

Prof. Dr. Thomas J. Schmidt, co-examiner

Dr. Günther G. Scherer, co-examiner

Dr. Annette Foelske-Schmitz, co-examiner

2011

## Summary

The purpose of this work was to improve the scientific understanding of the degradation processes occurring at the support-catalyst-electrolyte interface of an electro-catalyst as observed and controversially discussed for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) electro-catalysts. Scanning probe microscopy (SPM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were applied to trace electrochemically induced changes in surface structure and chemical composition. This research goal demanded preparation of so-called model electrodes, ideally comprising a smooth substrate surface with monodisperse Pt particles, i.e. of defined size and arrangement. Untreated glassy carbon (GCU), heat-treated glassy carbon (GCHT) and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) were the substrates of choice as it was found that they were sufficiently smooth and allowed mimicking certain properties of carbon black (CB) which is widely used as support in PEFC electro-catalysts. The non-graphitic, non-graphitised structure of GC, for instance, is comparable to the amorphous “core” of CB while the highly ordered graphitic HOPG has similarities to the graphitic “shell” of primary CB particles. Two methods were chosen for the preparation of model electrodes, the electrochemical Pt deposition and the lithography.

Differences between GC and HOPG as substrates were manifested already in course of electrochemical Pt deposition. Heat-treatment of GC (GCHT) introduced further variation of carbon properties which was shown to exclusively refer to the formation of a porous layer, as discussed in literature, because no changes of the chemical composition and only little of roughness were detected by means of XPS and atomic force microscopy, respectively. Pt particle size and Pt particle size distribution as well as the surface coverage were found to relate to the surface properties of GC modified by heat-treatment. A decrease in particle diameter and an increased Pt coverage was observed after thermal pre-treatment of GC for various deposition pulse lengths.

The lithographic preparation was done in collaboration with the laboratory for micro- and nanotechnology (LMN) and first performed by extreme ultraviolet interference lithography (EUV-IL) on GC substrates. This approach was unique as to our best knowledge no EUV-IL lithography has so far been applied to GC. The first experiments revealed that GC was

indeed suitable for the lithographic preparation. However, certain drawbacks of the EUV-IL process became evident in course of further work, leading to the replacement of EUV-IL by electron beam lithography (EBL). EBL enabled preparation of regular arrays of Pt nanodots with diameter of 30 nm and height of 5 nm on the electrode area of one square centimetre. The pitch, which is the distance between the centres of two dots, could be varied between 70, 100 and 200 nm. This type of preparation of model electrodes was possible due to adjustment and optimisation of different parameters relevant to the EBL process. Although, to our knowledge, HOPG has never been used as a substrate for any lithographic technique, this work shows that Pt dot patterns could be generated on HOPG in combination with Pt deposition via sputtering. Thus-prepared model electrodes turned out to be stable over a long time in air and suitable for *in situ* STM measurements in sulphuric acid electrolyte.

In order to gain an overview over the stability of GC, GCHT und Pt/GC or Pt/GCHT model electrodes at high anodic potentials, electrodes prepared via electrodeposition were employed for electrochemical oxidation experiments and, subsequently, analysed by means of XPS and SEM. The oxidation experiments were conducted in argon saturated 0.5 M sulphuric acid by either holding the sample at potentials, ranging from 1.2 to 1.9 V vs. SHE or cycling the samples between 0.6 V vs. SHE (the potential of Pt oxide reduction) and varied anodic vertex potential between 1.2 and 1.9 V vs. SHE at room temperature and at 60°C. The XPS study revealed that significant formation of carbon oxides on GCU and GCHT20 occurred at  $E \geq 1.7$  V vs. SHE and progressed with increasing anodic potentials. The presence of Pt seemed to enhance the carbon oxidation on GCU. The SEM study revealed that the mean diameter of the particles as well as the Pt coverage did not change indicating that the electrochemically deposited Pt was stable on both substrates.

XPS and SEM measurements of lithographically prepared Pt/GCU model electrodes largely confirmed the results obtained for electrochemically prepared Pt/GCU model electrodes. For these samples, tapping mode atomic force microscopy (TM AFM) was additionally used to enable tracing possible height deviation of the well-defined dots. This investigation indicated that the dots' height increases after both potential hold and potential cycling at 60°C which was ascribed to enhanced carbon corrosion around the dots (in case

of potential hold) and to enhanced C corrosion and/or dissolution and redeposition of Pt on top of the dots (in case of cycling).

*In situ* visualisation of Pt- and C-degradation was finally realised by measuring EBL Pt/HOPG model electrodes with EC-STM. Stepwise oxidation and corrosion of HOPG, starting at edges and steps, graduate disappearance of Pt dots and their replacement by holes, as well as growing diameter of the holes were traced in 0.5 M sulphuric acid upon application of potentials between 0.6 and 1.9 V vs. SHE. The appearance and propagation of holes was first attributed solely to potential-induced and Pt-enhanced carbon corrosion, further investigations, however, indicated that carbon corrosion in the electrolyte started at pre-formed defects, induced by the sputtering step. Potentials of > 1.6 V vs. SHE were sufficient to induce complete disappearance of the Pt pattern on HOPG. Detachment/peeling of carbon material could also be observed *in situ* on HOPG allowing statements about (Pt-induced) carbon corrosion as the onset of carbon corrosion was shifted by 100-200 mV to lower potentials in presence of platinum; i.e. to 1.5 - 1.6 V vs. SHE.

In general, this work shows that the surface properties of the carbon substrate as well as the choice of preparation strongly influence the degradation mechanisms. Non-graphitic, non-graphitised GC seems to stabilise both electrodeposited and sputtered Pt particles. XPS measurements of these samples imply that there are hints at Pt-induced carbon oxidation in the potential range of 1.3 to 1.7 V vs. SHE and increased amount of oxygen-containing carbon species at potentials above 1.7 V vs. SHE.

The Pt particles, sputtered upon the graphitic surface of HOPG, were stable in sulphuric acid up to a potential of 1.4 V vs. SHE. Further potential increase led to disappearance of the dots and to appearance of holes. At 1.9 V vs. SHE the original dot pattern was completely replaced by a corresponding hole pattern. An explanation might be Pt-catalysed carbon corrosion at the Pt/C/electrolyte boundary, which takes place between 1.4 and 1.7 V vs. SHE. The defects which stabilise Pt dots are the first to corrode, thus disrupting the anchoring of Pt dots. The corresponding processes were not elucidated in detail; the findings however, are in agreement with the published studies which imply that potentials of 1.5 V vs. SHE, which are possible during start-stop processes in an operating PEFC, can induce degradation of Pt and/or its support, depending on the properties of the carbon support.

## Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, mehr grundlegende Erkenntnisse über elektrochemisch induzierte Degradationsprozesse zu gewinnen, die an den Grenzflächen Träger-Katalysator-Elektrolyt eines Elektro-Katalysators stattfinden, und die für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC) beobachtet und kontrovers diskutiert werden. Rastersondenmikroskopie (SPM) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurden angewandt, um die elektrochemisch induzierten Veränderungen der Oberflächenstruktur und der chemischen Zusammensetzung zu verfolgen. Dieses Ziel verlangte den Einsatz und die Präparation eines vereinfachten Systems, den sogenannten Modellelektroden. Als Kohlenstoffsubstrate wurde Glasskohlenstoff (GC) und hochorientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG) ausgewählt, da die beiden Substrate eine glatte Oberfläche aufweisen und im Aufbau und Struktur bestimmte Parallelen zu Carbon Black (CB) Pulvern zeigen, die als Trägersubstrat in den Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Der nicht-graphitische, nicht-graphitisierte Glasskohlenstoff, zum Beispiel, ähnelt dem "Kern" von CB Primärteilchen, während das hochorientierte graphitische HOPG gewisse Parallelen zu der „Schale“ dieser Teilchen aufweist. Die Modellelektroden wurden auf zweierlei Art hergestellt, durch die elektrochemische Abscheidung von Pt oder durch Lithographie mit anschließendem Sputtern.

Unterschiede zwischen GC und HOPG zeigten sich bereits bei der elektrochemischen Pt Abscheidung. Das Tempern von GC (GCHT) führte zu weiteren Änderungen der Kohleeigenschaften, die, nachweislich und wie in der Literatur diskutiert, nur von der Bildung einer porösen Schicht herrührten, da keine Änderungen der chemischen Oberflächenzusammensetzung und nur geringe Änderungen der Oberflächenrauigkeit mit XPS und Rasterkraftmikroskopie (AFM) gemessen wurden. Es konnte festgestellt werden, dass die Größe und die Größenverteilung von Pt-Teilchen sowie die Menge des abgeschiedenen Platins den Oberflächeneigenschaften von GC entsprachen, die durch das Tempern verändert wurden. Ein kleinerer Durchmesser sowie erhöhte Pt Mengen wurde für GCHT gefunden.

Die lithographische Elektrodenherstellung wurde zusammen mit dem Labor für Mikro- und Nanotechnologie (LMN) zuerst mit Hilfe der Extrem-Ultraviolet Interferenz-Lithographie (EUV-IL) auf Glasskohlenstoff durchgeführt. Diese Herstellungsmethode war einmalig, da zu unserem Wissensstand bisher keine EUV-IL auf GC angewandt wurde. Die ersten Versuche zeigten, dass man GC tatsächlich mit lithographischen Methoden strukturieren kann. Allerdings zeigten sich im Laufe der Arbeit einige Nachteile des EUV-IL Prozesses, die zu einem Wechsel zur Elektronenstrahlolithographie (EBL) führten. Mit EBL war es möglich, Pt Nanodots mit einem Durchmesser von 30 nm, einer Höhe von 5 nm und einem Abstand (Pitch) von 70, 100 oder 200 nm gleichmässig auf einer Fläche von einem Quadratzentimeter herzustellen. Diese Herstellungsmethode von Modellelektroden wurde durch die Anpassung und die Optimierung von verschiedenen Parametern, die für die EBL Strukturierung von Bedeutung sind, ermöglicht. Zudem zeigt diese Arbeit, dass Pt-Teilchen-Muster auf HOPG mit EBL präpariert werden können. Nach unserem Kenntnisstand wurde die Verwendung von HOPG als Substrat für Lithographie ebenfalls noch nicht in der Literatur beschrieben. Das Punktmuster von Pt auf HOPG war geeignet für Rastertunnelmikroskop (STM) Aufnahmen und blieb über einen längeren Zeitraum während der Rastertunnelmikroskopaufnahmen an Luft oder im Schwefelsäureelektrolyten unverändert.

Um die Stabilität von GC, GCHT, Pt/GC und Pt/GCHT bei hohen Potentialen zu untersuchen, wurden die elektrochemisch hergestellten Modellelektroden elektrochemisch oxidiert und deren Eigenschaften mit XPS und SEM untersucht. Die elektrochemischen Oxidationsversuche wurden in einer mit Ar gespülten 0.5 M Schwefelsäure durchgeführt. Entweder wurden die Proben durch das Halten der Proben 30 Minuten lang bei einem Potential zwischen 1.2 und 1.9 V vs. SHE oder durch das Zykeln zwischen der Pt-oxid-Bildung (1.2-1.9 V vs. SHE) und Pt-oxid-Reduktion bei 0.6 V vs. SHE oxidiert. Beide Versuchsprotokolle wurden bei Raumtemperatur und bei 60°C durchgeführt. Der Vergleich der chemischen Eigenschaften der Modellelektroden vor und nach der Oxidation, der mit XPS gemacht wurde, zeigte, dass bei Potentialen  $> 1.7$  V vs. SHE auf unbehandeltem GC (GCU) und getemperten GC (GCHT) oxidierte Kohlenstoffspezies auftreten, deren Menge sich mit der Erhöhung der Potentiale vergrössert. Die Anwesenheit von Pt schien die Kohleoxidation weiter zu begünstigen. Detaillierte Auswertung von Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (SEM) zeigte, dass der Durchschnittsdurchmesser der Pt-Teilchen nach der Oxidation weder zu- noch

abgenommen hat, und dass sich die Menge von Pt auf der Oberfläche nur innerhalb der Fehlergrenze verändert hat, was ein Hinweis auf die Stabilität von Pt auf GCU und GCHT Substraten lieferte.

Die Halte- und Zykelexperimente haben auf lithographisch hergestellten Pt/GCU Proben zu vergleichbaren Ergebnissen geführt. Für diese Proben wurde zusätzlich die Rasterkraftmikroskopie im Tapping Mode (TM AFM) eingesetzt, um mögliche Änderungen der Höhe der gut definierten Pt Teilchen verfolgen zu können. Diese Messungen zeigten, dass die Höhe der Pt Teilchen nach der Oxidation bei 60°C zunahm, was durch die Kohlekorrosion um die Teilchen (im Falle der Halteversuche) bzw. auch durch die Auflösung und Wiederabscheidung von Pt (im Falle der Zykelversuche) erklärt werden konnte.

Abschliessend ist es gelungen, *in situ* Prozesse der Pt- und Kohlekorrosion auf Pt/HOPG Modelelektroden mit Hilfe der Elektrochemie-STM aufzunehmen. Die schrittweise Oxidation und Korrosion von HOPG, die auf den Stufen und Kanten begann, das allmähliche Verschwinden der Pt Teilchen und das Auftauchen von Löchern, sowie der wachsende Durchmesser der Löcher wurden in der 0.5 M Schwefelsäure beim Anlegen von Potential zwischen 0.6 und 1.9 V vs. SHE beobachtet. Das Auftauchen und die Vermehrung der Löcher wurde zuerst nur der potentialinduzierten und Pt-verstärkten Kohlekorrosion zugeschrieben. Weitere Untersuchungen zeigten allerdings, dass die Kohlekorrosion im Elektrolyten an Defekten anfang, die durch das Pt-Sputtern im Präparationsprozess bereits vorhanden waren. Bei Potentialen oberhalb von 1.6 V vs. SHE war das Pt-Teilchen-Muster komplett verschwunden. Das teilweise Ablösen und Abblättern von HOPG-Basalfächen ohne Pt wurde ebenfalls *in situ* verfolgt. Diese Untersuchung führte zu den Annahmen, dass die Anwesenheit von Pt die Korrosionspotentiale von Kohle um 100-200 mV erniedrigte, d.h. von 1.7-1.8 V vs. SHE auf 1.5-1.6 V.

Zusammenfassend zeigt die Arbeit, dass die Oberflächeneigenschaften des Kohlesubstrats sowie die Präparationsmethode sehr stark die Degradationsmechanismen der Modelelektroden beeinflussen. Nicht-graphitischer, nicht-graphitisierter GC stabilisiert scheinbar die elektrochemisch abgeschiedenen sowie gesputterten Pt-Teilchen. XPS Messungen dieser Proben zeigen, dass es Hinweise auf Pt-induzierte Kohleoxidation im



Potentialbereiche zwischen 1.3 und 1.7 V vs. SHE gibt, sowie erhöhte Mengen der sauerstoffhaltigen Kohlenstoffspezies oberhalb von 1.7 V vs. SHE.

Die gesputterten Pt Teilchen auf HOPG waren stabil in Schwefelsäure bis 1.4 V vs. SHE. Die Potentialerhöhung führte zum Verschwinden der Teilchen und dem Auftreten von Löchern. Bei dem Potential von 1.9 V vs. SHE wurden das Pt-Teilchen-Muster vollständig durch ein Lochmuster ersetzt. Diese Beobachtungen könnte man durch die Pt-katalysierte Kohlekorrosion an der Pt-C-Elektrolyt-Grenzfläche erklären, die bei Potentialen von 1.4-1.7 V vs. SHE bevorzugt an den durch das Sputtern induzierten Defekten stattfindet. Die Defekte, die die Pt-Teilchen auf dem HOPG stabilisieren, korrodieren zuerst, wodurch die Verankerung der Pt-Teilchen aufgelöst wird. Die zugehörigen Prozesse konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht im Detail untersucht werden, allerdings stimmen die Beobachtungen mit den Literaturbefunden überein, dass die Degradation von Pt und/oder Kohlenstoffträger stark von den Kohleeigenschaften abhängt. Auch die in der Literatur diskutierte Pt/C Korrosion bei 1.5 V vs. SHE, einem Potential, das auch beim Start/Stop einer PEFC auftreten könnte, wurde beobachtet.