



Doctoral Thesis

Design and Characterization of Strained Epitaxial Thin Film Model Catalysts: A Combined Physical and Electrochemical Study

Author(s):

Temmel, Sandra Elisabeth

Publication Date:

2016

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010714901> →

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° 23680

***Design and Characterization of Strained Epitaxial Thin Film Model
Catalysts: A Combined Physical and Electrochemical Study***

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

SANDRA ELISABETH TEMMEL

Dipl.-Ing., Friedrich-Alexander University

born on June 26th, 1984

citizen of Austria

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Thomas J. Schmidt, examiner

Prof. Dr. Thomas Lippert, co-examiner

Dr. Emiliana Fabbri, co-examiner

2016

Summary

In the last decade, concerns about harmful emissions generated from combustion-engine driven vehicles have drawn an increasing attention. Their exhaust gases have been identified as the most serious player for causing air pollution in big cities. In general, combustion-engine driven vehicles account for more than 15% of energy-related CO₂ emissions in the world and have been regarded as one of the biggest greenhouse gas emitter. Most emphasis has, therefore, been put on novel technologies with the capability to reduce emissions.

In this context, polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) represent an attractive solution to this problem. Using hydrogen as fuel, they represent environmentally friendly power sources due to their high mass energy density and zero CO₂ emissions during operation. Currently, platinum (Pt) supported on high-surface area carbon is the electrocatalyst of choice for the anode and the cathode in state-of-the-art PEFCs. Their broad application is mainly hindered by the large overpotential (0.3 V-0.4 V) arising from the sluggish kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode. This potential loss is due to the strongly adsorbed oxygenated species (e.g. OH_{ad}) on the Pt surface in the potential region around 0.75 V to 1 V inhibiting the oxygen reduction and thus decreasing the efficiency of the fuel cell.

In view of this, considerable attention has been focused on enhancing the electrocatalytic properties of Pt. Varying the inter-atomic distances of Pt atoms represents a promising strategy to reduce the adsorption strength of OH_{ad} to the Pt surface and improve oxygen reduction kinetics. In this context, a novel approach for producing model Pt electrocatalysts with different inter-atomic spacing is presented.

The first issue addressed in this thesis is the design and evaluation of a flow cell setup based on a wall-jet geometry. In contrast to the commonly applied rotating disc electrode setup, the two main advantages of this novel flow cell lie in the possible use of squared model electrodes and the use of non-conductive substrates. In particular the new setup enables the possibility to perform electrochemical investigations under controlled mass-transport on the squared Pt films deposited on non-conductive strontium titanate (SrTiO_3). The general functionality of the cell was assessed through cyclic voltammograms on polycrystalline Pt samples. The well-centered double layer and typical polycrystalline Pt features indicate that measurements can be performed with low Ohmic resistance, good nitrogen saturation in the electrolyte and avoiding any contaminations of the catalyst surface. The ORR served as the model reaction to test the performance of the flow cell in hydrodynamic experiments using several Pt-based samples, including those deposited on non-conductive substrates. The high reproducibility of the measured mass-transport limited current for these samples confirms the good functionality and flexibility of the cell.

The second question addressed by this thesis deals with the preparation of the thin film model catalyst systems. Pulsed laser deposition was used to produce thin, epitaxial and differently strained Pt catalysts on single crystalline SrTiO_3 substrates with (100) and (111) orientation. The influence of varying deposition parameters (e.g. temperature, fluence or background atmosphere) on the physical properties of the Pt films was investigated. X-ray diffraction measurements confirmed the high crystalline quality and epitaxial orientation of the films in relation to the substrate. Preliminary electrochemical studies indicated that strain indeed affects the electrochemical surface properties. For instance, a narrowing of the under potential deposited hydrogen region was observed in cyclic voltammogram measurements. Additionally, CO oxidation experiments showed that the CO oxidation peak onset shifted towards more positive potentials on a strained surface as compared to Pt(111) single crystal, suggesting a weaker OH_{ad} affinity on the former. These findings were very promising with respect to further systematic ORR studies, since the large overpotential in ORR originates from a too strong binding of oxygenated species on Pt.

The last matter concerns proof-of-concept electrochemical studies on Pt(111) thin films of varying strain state using the newly developed flow cell. The extent of strain could be carefully controlled through the selection of the final Pt film thickness. *In situ* reflection high energy electron diffraction measurements revealed a thickness-dependent morphology which was additionally confirmed by scanning electron microscopy images. CO oxidation experiments were carried out to determine the electrochemical active surface area of the model catalysts. Furthermore, a clear correlation between ORR activity and strained surface state could be established. It was shown that the strained Pt films exhibited a more than 8-fold superior ORR activity as compared to the fully relaxed bulk structure.

The findings in this thesis clearly highlight the importance of proper model systems with defined physical properties to establish design principles for better performing catalysts and hereby help to establish low cost fuel cells.

Zusammenfassung

Die schädlichen Emissionen von Verbrennungsmotoren haben während des letzten Jahrzehnts verstärkt an Aufmerksamkeit gewonnen. Dabei wurden die ausgestoßenen Abgase als einer der wichtigsten Auslöser für die Luftverschmutzung in großen Städten identifiziert. Allgemein verursachen Fahrzeuge, die mit Verbrennungsmotoren betrieben werden, mehr als 15% der weltweit Energie betreffenden CO₂ Emission und werden deshalb als einer der größten Treibhausgasproduzenten betrachtet. Daher ist es von großer Bedeutung neue Technologien zu entwickeln, welche die Fähigkeit besitzen, den CO₂ Ausstoß zu reduzieren.

In diesem Zusammenhang gelten Polymerelektrolytbrennstoffzellen als eine attraktive Lösung zu diesem Problem. Wenn Wasserstoff als Kraftstoff benutzt wird, verkörpern sie, aufgrund ihrer hohen massenspezifischer Energiedichte und ihrer fehlenden CO₂ Emissionen während des Betriebes, umweltfreundliche Stromquellen. In hochmodernen Polymerelektrolytbrennstoffzellen wird im Moment Platin (Pt), welches auf hoch oberflächigem Kohlenstoff fein verteilt ist, als Elektrokatalysator auf Anode und Kathode benutzt. Deren kommerzieller Einsatz wird unter anderem dadurch verhindert, dass an der Kathode ein hohes Überpotential (0.3-0.4 V) durch die zu langsame Kinetik der Sauerstoffreaktion entsteht. Dieser Potentialverlust resultiert aus dem auf der Pt Oberfläche stark adsorbierenden sauerstoffhaltigen Verbindungen im Potentialbereich zwischen 0.75 und 1 V, die die Sauerstoffreduktion behindern und somit die Effizienz der Brennstoffzelle senken.

Aus diesem Grund wurde der Fokus dieser Arbeit auf die Verbesserung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Platin gelegt. Eine erfolgversprechende Strategie beinhaltet die Veränderung der Zwischenabstände der Atome um die Adsorptionsstärke von OH auf der Pt Oberfläche zu verringern und dadurch die Kinetik der Sauerstoffreduktion zu erhöhen. In diesem Zusammenhang wird in der vorliegenden Arbeit eine neue Herangehensweise vorgestellt, die die Herstellung und Charakterisierung eines Pt Modellelektrokatalysators mit unterschiedlichen Zwischenabständen der Atome ermöglicht.

Die erste Fragestellung, auf die in dieser Arbeit eingegangen wird, ist die Entwicklung und Evaluierung einer auf einem „Wall-jet“ Geometrie basierenden Flusszelle. Im Gegensatz zu der üblicherweise verwendeten „rotierenden Scheibenelektrode“, besitzt die neu entwickelte Zelle zwei erhebliche Vorteile – die Benutzung von quadratischen Modellkatalysatoren sowie nichtleitender Substrate. Insbesondere ermöglicht diese neuentwickelte Flusszelle elektrochemische Messungen unter kontrolliertem Massentransport auf den Pt Filmen, die auf den quadratischen nichtleitenden Strontiumtitanat (SrTiO_3) Substraten abgeschieden wurden. Die allgemeine Funktionalität der Zelle wurde durch Cyclovoltammetrie auf polykristallinen Platinproben evaluiert. Die gut zentrierte Doppelschicht und die charakteristischen polykristallinen Merkmale zeigen, dass Messungen mit geringem Ohm'schen Widerstand und guter Stickstoffsättigung im Elektrolyt durchgeführt werden können, ohne Kontamination der Katalysatoroberfläche. Die Sauerstoffreduktion diente als Modellreaktion, um die Performance der Flusszelle für hydrodynamische Messungen auf verschiedenen Pt basierenden Proben zu testen, darunter auch diejenigen Proben, die auf nichtleitenden Substraten hergestellt waren. Die hohe Reproduzierbarkeit des durch den Massentransport limitierten gemessenen Stroms beweist eindeutig deren Funktionalität sowie die hohe Flexibilität der Zelle.

Die zweite Problematik die in dieser Arbeit adressiert wird beinhaltet die Herstellung der Dünnschichtmodellkatalysatoren. Laserdepositionsverfahren wurde angewandt um unterschiedlich gespannte Pt Katalysatoren auf SrTiO_3 Einkristallen mit (100) und (111) Orientierung herzustellen. Der Einfluss von variierenden Abscheideparametern (z.B. der Temperatur, Fluenz oder Hintergrundatmosphäre) auf die physikalischen Eigenschaften der Pt Filme wurde untersucht. Röntgendiffraktionsmessungen bestätigten die gute

kristalline Qualität sowie die epitaktische Orientierung der Filme zu den Substraten. Vorbereitende elektrochemische Untersuchungen deuteten darauf hin, dass „strain“ (gespannte Oberfläche) in der Tat die elektrochemischen Oberflächeneigenschaften beeinflusst. In Cyclovoltammetrie wurde zum Beispiel eine Verengung der Region beobachtet, in der die unterpotentielle Wasserstoffdeposition stattfindend. CO Oxidationsexperimente haben zusätzlich gezeigt, dass der Beginn des CO Oxidationspeaks auf gespannten Oberflächen im Vergleich zu Pt(111) Einkristallen zu höheren Potentialen verschoben wurde. Diese Beobachtung legt eine geringere OH Affinität der gespannten Oberflächen nahe. Wenn man in Betracht zieht, dass das hohe Überpotential in der Sauerstoffreduktion durch die zu starke Bindung von Sauerstoffverbindungen an die Pt Oberfläche entsteht, sind diese Ergebnisse für zukünftige Studien sehr vielversprechend.

Das letzte in dieser Arbeit behandelte Thema betrifft elektrochemische Machbarkeitsstudien auf unterschiedlich gespannten (111) Pt Dünnschichten in der neuentwickelten Flusszelle. Das Ausmaß der Oberflächenspannung wurde sorgfältig durch die jeweilige Enddicke der Pt Filme kontrolliert. *In situ* Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion offenbarte eine dickenabhängige Morphologie, welche zusätzlich durch Rasterelektronenmikroskopiebilder bestätigt wurde. CO Oxidation Experimente wurden durchgeführt, um den elektrochemisch aktiven Oberflächen der Modellkatalysatoren zu bestimmen. Darüber hinaus konnte eine eindeutige Korrelation zwischen der ORR Aktivität und der „gestrainten“ (gespannten) Oberfläche hergestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die gespannten Pt Filme eine mehr als 8-fach höhere ORR Aktivität im Vergleich zu vollständig relaxierten Bulkstrukturen aufweisen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit betonen die Wichtigkeit von geeigneten Modellsystemen mit gut definierten physikalischen Eigenschaften, um mit Hilfe dieser Gestaltungsleitsätze für effektivere Katalysatoren zu entwickeln.