

IN SITU X-RAY SCATTERING STUDIES OF THE ELECTROOXIDATION OF PLATINUM SINGLE CRYSTAL ELECTRODES

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

TIMO FUCHS

Kiel, 2024

Autor:	Timo Fuchs
Institution:	Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Erster Gutacher:	Prof. Dr. Olaf M. Magnussen
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Kai Roßnagel
Dritter Gutachter:	Prof. Edwin Lundgren
Tag der mündlichen Prüfung:	28.08.2024
Zugelassen zur Veröffentlichung:	28.08.2024
URN:	urn:nbn:de:gbv:8:3-2024-00918-1
Lizenz:	Keine Lizenz, es gelten die Bestimmungen des deutschen Urheberrechts (UrhG).

Copyright notice:

This dissertation is subject to the German Act on Copyright and Related Rights (UrhG).

This cumulative dissertation contains articles, which were previously published in scientific journals and are subject to specific copyright:

- **Page 55:** Fuchs, T., Drnec, J., Calle-Vallejo, F. et al. Structure dependency of the atomic-scale mechanisms of platinum electro-oxidation and dissolution. *Nature Catalysis* 3(9): 754–761
<https://doi.org/10.1038/s41929-020-0497-y>
published 2020, Copyright © The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Limited 2020
Reproduced with permission from Springer Nature.
- **Page 82:** Fuchs, T., Briega-Martos, V., Drnec, J. et al. Anodic and Cathodic Platinum Dissolution Processes Involve Different Oxide Species. *Angewandte Chemie International Edition* 2023, 62, e202304293
<https://doi.org/10.1002/anie.202304293>
published 2023, Copyright © 2023 The Author(s), *Angewandte Chemie International Edition* published by Wiley-VCH GmbH,
This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License.
- **Page 114:** Fuchs, T., Briega-Martos, V., Fehrs, J. O. et al. Driving Force of the Initial Step in Electrochemical Pt(111) Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2023 14 (14), 3589–3593
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.3c00520>
This is the unedited Author's version of a Published Work that was accepted for publication in *The Journal of Physical Chemistry Letters*, copyright © 2023 American Chemical Society after peer review. To access the final edited work see <http://pubs.acs.org/articlesonrequest/AOR-CG3G7KJQPE4IZWIFYVUH>
Reprinted with permission from Fuchs, T., Briega-Martos, V., Fehrs, J. O. et al. Driving Force of the Initial Step in Electrochemical Pt(111) Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2023 14 (14), 3589–3593.
Copyright © 2023 American Chemical Society.

This work uses commercial and open fonts, which are subject to specific copyright:

- dkr Gunta 3, Copyright © 2018/2019 by Jessica Bayerlein. Hochschule Niederrhein License.
- Pensum Pro Variable, TypeMates (J.Runge, N.Thomsen-Habermann, L.Fischbach GbR). Commercial License
- Pensum Sans Variable, TypeMates (J.Runge, N.Thomsen-Habermann, L.Fischbach GbR). Commercial License
- Jost, Copyright 2020 The Jost Project Authors, SIL Open Font License, Version 1.1
- Arial, © 2017 The Monotype Corporation. Commercial License
- Utopia and Erewhon Math, Copyright 1989, 1991 Adobe Systems Incorporated. License to TeX Users Group for the Utopia Typeface, Erewhon text fonts: Copyright © 2014–2024, Michael Sharpe, Erewhon-Math: Copyright © 2019–2024 Michel Bovani, Daniel Flipo, SIL Open Font License, Version 1.1

Für meine Familie, die in allen Zeiten zusammenhält.

*Wer nichts wird, wird Handelsfachwirt
Wer gar nichts wird, wird Betriebswirt
und wer nichts als leere Luft schafft, macht Wissenschaft*

ABSTRACT

Pt electrooxidation and reduction is linked to the degradation of Pt-based electrocatalysts for electrochemical energy conversion. During oxidation, Pt atoms are extracted from the surface and positioned into different sites of an growing ultra-thin surface oxide. Restructuring of the surface of the catalyst occurs when the Pt atoms in the oxide are not inserted back into their former lattice site. In addition, Pt dissolution occurs transiently during formation and reduction of the Pt surface oxide. Restructuring and dissolution limit the life-time of Pt-based electrocatalysts.

In this thesis, the atomic-scale mechanisms of Pt electrooxidation, dissolution and restructuring are studied with surface X-ray scattering techniques. High energy surface X-ray diffraction (HESXRD) was employed for the first time to study the atomic-scale structure of single crystal surfaces in electrochemical environment. Instrumentation and analysis software for HESXRD were developed in this work.

A comparative study of the initial electrooxidation of Pt(111) and Pt(100) using HESXRD revealed different surface stability of both electrodes. This difference was explained on the basis of the differing location of the extracted Pt atoms in the oxides. A specific stripe oxide is formed on Pt(100), which produces unstable atoms at the stripe ends. These are prone to dissolution and cause restructuring of the surface after reduction.

A study of the oxide structure on Pt(100) after oxidation at higher potentials revealed the formation of a second amorphous Pt (hydr-)oxide, which is located further apart from the surface than the stripe oxide. Dissolution during oxide formation was attributed to the nucleation & growth of the stripe oxide, while dissolution during oxide reduction is linked to the amorphous Pt (hydr-)oxide. In addition, it was found that restructuring is linked to the coverage of amorphous Pt (hydr-)oxide.

Fast simultaneous measurements of the electrochemical charge transfer and the coverage of extracted Pt atoms on Pt(111) revealed that Pt extraction is a fast, potential-driven process, whereas formation of adsorbed oxygen-containing species occurs on a much slower time scale and is evidently uncoupled from the extraction process.

The formation of nanostructures upon repeated electrooxidation and reduction on Pt(hkl) was studied with grazing incidence small angle X-ray scattering. These revealed ripple formation oriented along $[0\ 0\ 1]$ on Pt(110). A similar structural evolution of the lateral and vertical nanostructure size on Pt(111), Pt(100) and Pt(110). Rapid nanostructure steepening was followed by a growth mode where the ratio of vertical and horizontal feature size remains constant. This is known as slope selection. Slope selection was attributed to a dynamic equilibrium of up- and downhill currents of Pt (hydr-)oxide atoms, which are detached from a step edge oxide.

Die Elektrooxidation und -reduktion von Platin ist eng mit der Degradation von Elektrokatalysatoren auf Platinbasis korreliert, die für die elektrochemische Energieumwandlung genutzt werden. Während der Oxidation werden Pt Atome aus der Oberfläche herausgelöst und an unterschiedlichen Positionen in eines wachsenden, ultradünnen Oberflächenoxids eingebaut. Eine Restrukturierung der Oberfläche findet statt, wenn die Platinatome während der Reduktion nicht wieder an ihrem ursprünglichen Gitterplatz in die Oberfläche zurück gelangen. Des Weiteren kann Pt sowohl während der Oxidation also auch bei der Reduktion des gebildeten Oberflächenoxids im Elektrolyten aufgelöst werden. Dadurch wird die Lebensdauer von platinbasierten Elektrokatalysatoren begrenzt.

In dieser Arbeit werden die Mechanismen der Elektrooxidation, Auflösung und Restrukturierung von Pt Elektroden auf atomarer Skala mit unterschiedlichen Methoden der Oberflächenröntgenstreuung untersucht. Die Hochenergie Oberflächenröntgenbeugung (HESXRD) wurde dabei zum ersten Mal eingesetzt um die atomare Struktur einer Einkristalloberfläche in elektrochemischer Umgebung zu untersuchen. Instrumentierung und Analysesoftware für HESXRD wurden dabei in dieser Arbeit entwickelt.

Eine Studie, bei der die anfängliche Elektrooxidation von Pt(111) und Pt(100) mittels HESXRD verglichen wurde, ergab eine unterschiedliche strukturelle Stabilität der beiden Elektroden. Dies ließ sich anhand der unterschiedlichen Position der extrahierten Platinatome in den Oberflächenoxiden beider Elektroden erklären. Auf Pt(100) wächst ein spezielles Streifenoxid, an dem sich instabile Atome an den Streifenenden bilden. Diese gehen leichter in Lösung und verursachen zusätzlich auch die Umstrukturierung der Oberfläche nach der Reduktion des Oxids. Während einer Untersuchung der Oxidstruktur auf Pt(100) nach der Oxidation bei höheren Potentialen wurde ein zweites, amorphes Pt (Hydr-)oxid entdeckt. Die Position der Platinatome in diesem Oxid sind weiter von der Oberfläche entfernt als die Platinatome im Streifenoxid. Auflösung während der Oxidation hängt mit Wachstum des Streifenoxids zusammen. Platinauflösung während der Reduktion ist korreliert mit der Bedeckung des amorphen Pt (Hydr-)oxid. Schnelle Messungen des elektrochemischen Ladungstransfers und der Bedeckung der extrahierten Platinatome auf Pt(111) ergaben, dass die Extraktion ein schneller, potenzialgetriebener Prozess ist, und Adsorption von Sauerstoff auf einer viel langsameren Zeitskala erfolgt und vom Extraktionsprozess entkoppelt ist. Das Wachstum von Nanostrukturen nach wiederholter Elektrooxidation und -reduktion auf Pt(hkl) wurde mittels Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall untersucht. Dabei zeigte sich dass sich wellenförmige Nanostrukturen auf Pt(110) bilden, eine entlang der $[0\ 0\ 1]$ Richtung orientiert sind. Analyse der strukturellen Entwicklung der lateralen und vertikalen Nanostrukturgröße auf Pt(111), Pt(100) und Pt(110) ergab eine ähnliches Wachstumsverhalten auf allen drei Oberflächen. Anfänglich wachsen die Nanostrukturen im Wesentlichen vertikal. Danach wachsen die Nanostrukturen in einem Modus, bei dem das Verhältnis aus vertikaler und horizontaler Strukturgröße konstant bleibt. Dieser Wachstumsmodus wurde anschließend durch ein dynamisches Gleichgewicht von Aufwärts- und Abwärtsbewegung von Pt (Hydr-)oxidatomen erklärt, die sich durch die Ablösung von einem Stufenkantenoxid während der Oxidation bilden.

CONTENTS

1	Introduction	1
I Theoretical background		
2	Surface Electrochemistry with Pt single crystal electrodes	6
2.1	Thermodynamics of Pt electrodes in acidic electrolyte	6
2.2	Single crystal electrochemistry and cyclic voltammetry	9
2.3	Understanding the voltammetry of Pt(111) and Pt(100) single crystals	11
3	Kinetic surface roughening and evolution of 3D nanostructures	15
3.1	Transport processes at surfaces during mound growth	15
3.2	Phenomenological continuum modelling of mound formation and coarsening	16
4	Surface X-ray scattering	19
4.1	Coordinates in real and reciprocal space	19
4.2	X-ray propagation in stratified media	20
4.3	The scattering cross-section in distorted-wave Born approximation	23
4.4	Surface X-ray diffraction and crystal truncation rods	26
4.5	Grazing incidence small angle X-ray scattering from assemblies of particles	30
II Experimental		
5	High energy surface X-ray scattering	36
5.1	Application of high energy X-rays for the study of surfaces	37
5.2	Automatic area detector protection	39
5.3	Analysis of HESXRD data	43
6	Electrochemical setup for Pt single crystal studies	50
6.1	Hanging meniscus electrochemical cell	50
6.2	Preparation of Pt single crystal surfaces	51
III Results		
7	High Energy Surface X-ray diffraction studies of Pt oxidation and dissolution	55
7.1	Publication TF1: Structure dependency of the atomic-scale mechanisms of Platinum electro-oxidation and dissolution	55
7.2	TF1: Supplementary Information	70
7.3	Publication TF2: Anodic and Cathodic Platinum Dissolution Processes Involve Different Oxide Species	82
7.4	Publication TF2: Supporting Information	92
8	Fundamental understanding of the first step in metal electro-oxidation	114
8.1	Publication TF3: Driving Force of the Initial Step in Electrochemical Pt(111) Oxidation	114
8.2	Publication TF3: Supporting Information	122
9	Studies of nanostructure formation upon oxidation and reduction	133

9.1	Manuscript TF4: Unified mechanism for the structural evolution of Pt(hkl) during electrooxi- dation/reduction cycles	133
9.2	Manuscript TF4: Supporting Information	155
 IV Conclusions		
10	Conclusions	168
	References	171
	Acronyms	185
	Sworn Declaration	186
	Acknowledgments	190
A	Appendices	192
A.1	The distorted-wave Born approximation	192