

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/36998> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Dunnen, Angela den

Title: Surface-structure dependencies in catalytic reactions

Issue Date: 2015-12-09

Samenvatting

Heterogene katalyse is erg belangrijk voor industriële toepassingen en het milieu. Het is bekend dat waardevolle metalen, zoals Pd en Pt, vaak goede katalysator materialen zijn voor verschillende reacties. Echter, deze metalen zijn duur en de katalytische activiteit is nog niet volledig bekend. In de zoektocht naar betere en goedkopere materialen is een betere fundamentele kennis noodzakelijk. Wij gebruiken ultrahog vacuüm technieken en Pd en Pt éénkristallen om het zuurstof dissociatie proces en de interactie van water met een gedeutereerd oppervlak verder te bestuderen.

Het breken van de zuurstof-zuurstof binding van O_2 is een cruciale stap in verschillende oxidatie reacties, zoals de CO oxidatie reactie in de driewegkatalysator. We hebben het zuurstof dissociatie proces op een schoon Pd(100)oppervlak bestudeerd voor verschillende energieën, oppervlakte temperaturen en invalshoeken (hoofdstuk 3). We hebben onze data vergeleken met eerder gemeten data van andere groepen. Het Pd(100) oppervlak vertoont een erg hoge zuurstof reactiviteit. Er zijn twee mechanismen die een rol spelen bij het adsorberen en dissociëren. Bij hoge energie dissociëren de zuurstof moleculen direct op het Pd(100) oppervlak. Bij lage energie, dissocieert zuurstof via een indirect pad. Wij stellen een dynamische precursor voor die die het indirecte proces kan verklaren. Sturing zorgt voor de absolute reactiviteit. De barrière voor dissociatie op dit oppervlak is erg laag. De andere lage-Miller-index oppervlakken laten andere dynamica zien. Op Pd(111) werd een opeenvolgend fysisorptie en moleculaire chemisorptie precursor mechanisme voorgesteld voor lage energie. Bij hoge energieën adsorberen de moleculen direct in de moleculaire chemisorptie put, er werd geen directe dissociatie waargenomen. De moleculaire staat is stabiel op Pd(111), maar niet op het kale Pd(100) oppervlak. De sterk gebonden moleculaire gechemisorbeerde pre-

cursor staat zorgt voor zuurstof dissociatie op Pd(110) bij lage energieën. Bij hoge energie opent een direct dissociatie pad.

In hoofdstuk 4 bestuderen we de zuurstof adsorptie en desorptie processen op Pd(100) verder. The kans voor adsorptie over de tijd en de maximaal te verkrijgen bedekking zijn afhankelijk van de energie en oppervlakte temperatuur. De adsorptie signalen(King en Wells) laten zien dat het dissociatie proces temperatuursonafhankelijk is voor de eerste seconden van het experiment. Na een bepaalde tijd blijft de lijn van 100 K hoger dan die van 400 K voor alle energieën. De extra zuurstof moleculen kunnen adsorberen op de eilanden van zuurstof atomen. Dit wordt bevestigd door de opeenvolgende desorptie (TPD) spectra. Het doseren van zuurstof bij een oppervlakte temperatuur tussen 100 en 150 K resulteert in een extra moleculaire desorptie piek(de δ -piek). Tijdens het verwarmen van het kristal desorbeert een deel van de zuurstof moleculen. Het andere deel dissocieert alsnog en desorbeert recombinatief bij een hogere temperatuur in een scherpe piek (de γ -piek). Dit zorgt voor een relatief hoge oppervlakte bedekking in vergelijking tot de hoge temperatuur experimenten. Bij temperaturen tussen 200 en 600 K en lage energie is de γ -piek afwezig. Deze piek groeit met toenemende energie en toenemende temperatuur. Een combinatie van hoge energie en hoge temperatuur of doseren bij een erg lage oppervlakte temperatuur resulteert in een hogere zuurstof bedekking op het Pd(100) oppervlak.

De zuurstof adsorptie en dissociatie op Pt(553) werd op een zelfde manier als op Pd(100) bestudeerd in hoofdstuk 5. De data werd vergeleken met data uit de literatuur voor Pt(533), Pt(110)(1x2), en Pt(111). Bij lage energie laten alle gestapte oppervlakken een vergelijkbare reactiviteit zien. Deze reactiviteit is hoger dan op het vlakke Pt(111) oppervlak. De exacte rangschikking van de atomen die de stappen vormen maakt hierbij niet uit. Bij hoge energie laten Pt(533) en Pt(553) nog steeds een hogere reactiviteit zien dan Pt(111), maar hierbij hangt de dissociatie dynamica wel af van het stap type. De kans voor adsorptie is hoger voor het oppervlak met de (100) stappen dan het oppervlak met de (110) stappen. Voor Pt(111) werd voorgesteld dat zuurstof dissociatie bij lage energie plaatsvindt via een indirect proces via de fysisorptie toestand naar de moleculaire chemisorptie toestand. Bij hoge energie kunnen de moleculen direct naar de gechemisorbeerde toestand. De processen op Pt(533) worden hetzelfde beschreven als op Pt(111), maar met een extra pad naar dissociatie. Bij lage energie verschaffen de stappen een extra pad voor directe chemisorptie en verhogen ze de conversie van de fysisorptie toe-

stand naar de moleculaire chemisorptie toestand. Bij hoge energie kunnen de zuurstof moleculen direct dissociëren via een geactiveerd pad. Voor Pt(553) stellen wij een parallel adsorptie mechanisme voor, waarbij we verwachten dat het adsorberen van de zuurstof moleculen aan de stapranden bij lage energie een niet-geactiveerd proces is. Bij hoge energie worden de indirecte mechanismen vervangen door geactiveerde adsorptie aan de (111) terrassen. TPD experimenten laten de aanwezigheid van een moleculaire toestand op de (111) terrassen en de (110) stappen zien. Zuurstof desorptie van het oppervlak met het (100) stap type vindt plaats bij een hogere temperatuur dan het oppervlak met het (110) stap type. Het verschil in de processen op Pt(553) en Pt(533) wordt veroorzaakt door een variatie in de effectieve verlaging van de barrière tot dissociatie van de moleculair geadsorbeerde toestanden naar de atomaire toestanden.

De co-adsorptie van water en deuterium op Pt is een relevant proces voor bijvoorbeeld brandstofcellen, waarbij beide soorten moleculen aan het oppervlak aanwezig zijn. In hoofdstuk 6 bestuderen wij door middel van TPD de interactie van water met deuterium bedekte Pt oppervlakken met het (100) stap type en een variatie in de (111) terras breedte. Water TPD spectra van het kale oppervlak laten een desorptie piek van de stappen, de terrassen en de multilaag zien. De (100) stappen binden water sterker dan de (111) terrassen. Deze stabilisatie van water wordt teniet gedaan wanneer deuterium vooraf op de stappen wordt geadsorbeerd. Tegelijk wordt het water op de (111) terrassen tijdelijk gestabiliseerd, zoals op Pt(111). De stabilisatie keert om wanneer het (111) terras ook vooraf bedekt is met deuterium. Pt oppervlakken met (100) stappen en terrassen (tot 8 atomen breed) die compleet bedekt zijn met deuterium worden in het geheel hydrofoob. Water desorptie vindt nu plaats in een enkele desorptiepiek in het gebied waar de water multilaag normaal gesproken desorbeert. De uitwisseling tussen H (van het water) en D (van het deuterium) atomen vermindert. Op deze gestapte oppervlakken met (100) stappen vormt water een ASW cluster rond de stap randen. Het water verspreidt zich niet meer over dit oppervlak, zoals op Pt(111) en Pt(553). Defecten spelen een rol in de delicate balans tussen intermoleculaire krachten en de adsorptie energie die zorgt voor het hydrofobe of hydrofiële gedrag. De invloed van stappen op de adsorptie van water op nano-gestructureerd Pt heeft een erg ver reikend karakter en is niet lineair met de stapdichtheid. De stappen breken de mogelijkheid van water dat gebonden is aan de terrassen om waterstofbruggen te vormen.

De toekomstige plannen worden gepresenteerd in hoofdstuk 7. De combinatie

van een dubbele moleculaire bundel en gebruik van gekromde éénkristallen is de volgende uitdaging om nog meer kennis over de complexe processen die plaatsvinden in de echte heterogene katalyse te vergaren.