



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Oxidation catalysis on Pt and Au : complexity of simple chemistry

Spronsen, M.A. van

Citation

Spronsen, M. A. van. (2016, June 29). *Oxidation catalysis on Pt and Au : complexity of simple chemistry*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/41415>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/41415>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/41415> holds various files of this Leiden University dissertation

Author: Spronsen, Matthijs A. van

Title: Oxidation catalysis on Pt and Au : complexity of simple chemistry

Issue Date: 2016-06-29

Samenvatting

Achtergrond

In bijna alle gevallen moeten moleculen een energetische barrière overwinnen voordat ze kunnen reageren en een product kunnen vormen, bijvoorbeeld wanneer het giftige CO met O₂ het (relatief) onschadelijke CO₂ vormt. Deze energiebarrière ontstaat omdat de moleculen tijdens de reactie ongunstige overgangstoestanden moeten innemen, zoals gebeurt bij de splitsing van O₂ in losse O atomen die daarna pas met CO kunnen reageren tot CO₂. Een katalysator stabiliseert deze ongunstige overgangstoestanden en verlaagt daardoor de reactiebarrière. Hiermee wordt de reactiviteit enorm veel groter. Om dit proces goed te kunnen begrijpen is het van belang dat we weten wat de actieve fase is van de katalysator. In het geval van heterogene katalyse, waarbij katalysator en reactanten zich in verschillende aggregatietoestanden bevinden, bestaat de katalysator meestal uit een vaste stof en de reactanten uit gasmoleculen. Alle actie vindt dan plaats op het grensvlak tussen vaste stof en gas.

De thermodynamica is de tak van wetenschap die onder andere voorschrijft welke structuur een katalysator aanneemt en hoe het grensvlak eruitziet. Deze theorie voerspelt dat de structuur met de laagst mogelijke vrije energie altijd wordt opgezocht. Hoe hoger de druk van de gasfase is, hoe 'oncomfortabeler' de moleculen zich hierin voelen. Een aantal van die deeltjes zal adsorberen op het oppervlak van de katalysator. Als de concentratie hiervan voldoende hoog wordt, dan is het mogelijk dat er een nieuwe structuur ontstaat die een lagere vrije energie heeft. Een voorbeeld hiervan is de oxidatie van metalen. De structuur van het oxide staat toe dat er meer zuurstofatomen opgeslagen kunnen worden dan op het oppervlak van het pure metaal.

Nu is het mogelijk de thermodynamica dusdanig te beïnvloeden dat onder vacuüm dezelfde structuren zouden moeten ontstaan als onder hoge druk. Dit kan tamelijk eenvoudig worden gedaan door de temperatuur van het systeem flink te verlagen. Het afkoelen zorgt er namelijk voor dat de bijdrage van de entropie aan de vrije energie verlaagd wordt. Ook dit zorgt ervoor dat gasmoleculen opgedrongen worden aan het oppervlak. Op deze manier is het mogelijk zinnige experimenten uit te voeren met meettechnieken die vacuüm vereisen.

Het afkoelen van het systeem kent echter een groot nadeel. Om sommige structuren te vormen is het nodig dat metaal-atomen van de katalysator significant van positie veranderen. Dit is typisch het geval bij structuren die zich pas onder hoge druk willen vormen, zoals metaaloxides. De energiebarrière is daarbij erg hoog en om dit voor elkaar te krijgen is er veel mobiliteit nodig. Deze mobiliteit is niet aanwezig bij sterk gekoelde systemen en de meest stabiele structuur zal niet gevormd worden binnen realistische tijdschalen. Dus ook al schrijft de thermodynamica een bepaalde structuur voor, dan is dat nog geen garantie dat dit de structuur is die bij lage temperatuur onder vacuümcondities wordt waargenomen. Experimenten onder hoge druk én hoge temperatuur zijn daarom absoluut noodzakelijk. De ReactorSTM is speciaal voor dergelijke condities ontwikkeld.

Modelkatalysatoren

Katalysatoren die gebruikt worden binnen industriële toepassingen zijn uiterst complexe systemen. Ze bestaan vaak uit metalen deeltjes van enkele tot honderden nanometers groot. Omdat alleen het oppervlak van deze deeltjes actief is, is het van belang dat ze klein blijven en niet samenklonteren tot grotere agglomeraten. Om dit te voorkomen worden de nanodeeltjes geplaatst op een drager gemaakt van oxide, zoals SiO_2 of Al_2O_3 . De structuur van deze oxidedragers is op zijn beurt weer ingewikkeld en bestaat uit een samengeperst poeder waarin allerlei poriën en kanalen zitten om het oppervlak te vergroten, opdat de drager meer nanodeeltjes kan herbergen. De complexiteit maakt het nagenoeg onmogelijk de katalysator volledig te karakteriseren en een experiment op te zetten waarbij het effect van één eigenschap onderzocht wordt. Toch blijft het doel van ons onderzoek om belangrijke aspecten zoals reactiviteit en selectiviteit te begrijpen en te koppelen aan bepaalde structuren van de katalysator. Op deze manier wordt het mogelijk nieuwe en verbeterde katalysatoren te ontwerpen. Dus om de katalysator te doorgronden, wordt deze eerst vereenvoudigd tot het simpelste modelsysteem dat nog steeds als katalysator functioneert. Een eerste stap kan zijn nanodeeltjes van één enkel formaat te deponeren op een volledig vlak gepolijst oxide. Dit is een grote stap terug in complexiteit maar laat nog veel overeenkomsten bestaan met industriële katalysatoren. We kunnen echter nog een stap verder gaan en negeren dat het metaal uit kleine deeltjes bestaat. In dat geval nemen we een vlak oppervlak van een perfect kristallijn metaal, zoals platina. De afmetingen van zo'n kristal zijn tussen de millimeter en centimeter. Om deze modelkatalysator reproduceerbaar en perfect schoon te krijgen is het nodig het oppervlak voor elk experiment met een aantal vacuümtechnieken grondig te reinigen. Als eerste worden met argonionen de bovenste lagen van het kristal inclusief verontreinigingen weggebombardeerd, waarna de kristalliniteit van het oppervlak wordt hersteld door het hierdoor beschadigde oppervlak naar hoge temperaturen te verhitten. Deze procedure wordt meerdere malen herhaald om een schoon en vlak oppervlak te krijgen.

De ReactorSTM

De meetopstelling die ik voor mijn onderzoek heb gebruikt, is een speciale variant van een rastertunnelmicroscop (Scanning Tunneling Microscope, STM). Deze microscoop geeft de structuur van een oppervlak op atomaire schaal weer. Een STM kijkt af van een standaardmicroscop waarbij licht gebruikt wordt en tast een oppervlak als het ware af. In een STM gaat een scherpe naald, de zogenaamde tip, vlak boven het oppervlak heen en weer. Wanneer er tussen tip en oppervlak een spanning gezet wordt, dan kunnen elektronen tussen tip en oppervlak overspringen. Hiervoor moet de tip zich dicht bij het oppervlak bevinden, maar zonder het te raken. De grootte van de gemeten stroom is sterk afhankelijk van de afstand tussen tip en oppervlak. Bij de scanbeweging van de tip over het oppervlak varieert deze stroom overeenkomend met de structuur van het oppervlak.

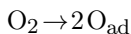
STM is één van de weinige meetapparaten die vrijwel evengoed onder ultrahoogvacuüm (UHV) werken als onder hoge druk. Een verhoogde gasdruk kan atomen op het oppervlak mobieler maken en wellicht zal het gas ook met de tip reageren.

Hoewel een STM bij hoge druk en hoge temperatuur daardoor soms moeilijk werkt, blijft het meestal mogelijk atomaire resolutie te halen. De gebruikte STM is een speciale uitvoering waarbij een kleine hogedrukreactor is geïntegreerd in het hart van de microscoop. Deze ‘ReactorSTM’ is geplaatst in een UHV-systeem, waarin allerlei apparatuur geplaatst is voor standaard vacuümtechnieken, zoals voor het schoonmaken van het preparaat, het opdampen van deeltjes, en voor de karakterisering van het oppervlak met elektronendiffractie en -spectroscopie.

Met een speciale gaskast kan er een mengsel gemaakt worden met instelbare verhoudingen en een druk van ongeveer 1 mbar tot aan 6 bar. Nadat dit gasmengsel de modelkatalysator gepasseerd is, stroomt het naar een aparte UHV-kamer waar een deel van de gasstroom naar binnen lekt. In deze kamer wordt met behulp van een quadropool-massaspectrometer de gassamenstelling bepaald. Op deze manier kan een verandering in reactiviteit direct worden gecorreleerd aan een structuurverandering, die we kunnen waarnemen in de STM.

Ultradunne oxidelaag op Pt(111)

Platina is één van de meest gebruikte metalen in katalysatoren voor oxidatiereacties. Deze katalysatoren worden dus aan hoge O_2 -drukken blootgesteld. Traditioneel werd gedacht dat edelmetalen zoals platina geen oxide vormen en metallisch blijven onder deze omstandigheden. Recent werk, onder andere uit onze onderzoeksgroep, laat echter zien dat platina en het net wat minder edele palladium toch structuren vormen die sterk lijken op oxides. Deze ontdekking motiveerde mij de oxidatie van platina nader te bestuderen met de ReactorSTM. Als modelkatalysator is gekozen voor Pt(111). Dit is het platina-oppervlak waarbij de platina-atomen zo dicht mogelijk op elkaar zitten. Daarom is dit het meest stabiele oppervlak en hebben de grootste facetten van nanodeeltjes een (111) oriëntatie. Pt(111) is dus een uiterst representatieve modelkatalysator. Onder vacuümcondities is het niet mogelijk Pt(111) te oxideren met O_2 . Hoewel de thermodynamica voorspelt dat het mogelijk moet zijn om al bij lage O_2 -druk platina om te zetten in α -PtO₂, gebeurt dit niet. De eerste stap in het oxidatieproces is de dissociatieve adsorptie van O_2 tot atomair zuurstof:



De snelheid waarmee deze reactie verloopt, neemt af naar nul naarmate het oppervlak meer zuurstofatomen bevat; de adsorptie komt tot stilstand lang voordat een oxide kan ontstaan. Een ‘woud’ aan verschillende oxides, waaronder α -PtO₂, kan wel gevormd worden indien sterker oxiderende gassen worden gebruikt, als NO₂, O₃ en bundels van atomair zuurstof. Deze waarnemingen beantwoorden helaas niet de vraag wat de relevante fase is onder chemische reactiecondities. Om deze vraag te beantwoorden blijft het nodig metingen onder reactiecondities uit te voeren.

Ik heb het volgende experiment uitgevoerd: een Pt(111)-kristal werd schoongemaakt volgens de gebruikelijke methodes en geplaatst in de reactor. Het reactorvolume werd gevuld met argon tot 1,2 bar en het kristal werd verhit tot 527 K. Terwijl ik het oppervlak voortdurend afbeeldde met de ReactorSTM, veranderde ik de

gassamenstelling naar een 5:1 mengsel van O_2 en Ar. Er ontstond een structuur van driehoekjes met zijden van ongeveer 2,3 nm. De details laten zien dat de zijden bestaan uit rijen van 7 tot 8 platina-atomen. De afstanden tussen deze platina-atomen zijn enigszins groter dan die in het onderliggende Pt(111)-rooster, terwijl de structuur in de richting loodrecht op de rijen wel precies op het rooster past. Het is vooral de aansluiting met het onderliggende substraat waarin deze structuur fundamenteel afwijkt van α -PtO₂. Het model dat ik uit mijn STM-waarnemingen aflees, bestaat uit een spakenwiel-superstructuur opgebouwd uit driehoeken. Elke zijde van zo'n driehoek kan beschouwd worden als ééndimensionale oxidierij. Onder realistische, katalytische condities vormt Pt(111) dus een oppervlakte-oxide in plaats van het bulkoxide, α -PtO₂. De heersende discussie of α -PtO₂ wel of niet reactief is, blijkt dus niet relevant te zijn. De vraag die we wel moeten stellen is hoe reactief dit oppervlakte-oxide is. De eerste indruk is dat dit oxidelaagje enorm reactief is, want zodra de reactor werd leeggepompt, verdween de structuur. Dit betekent dat O_2 desorbeert of reageert met restgassen.

Oppervlakte-oxides en reconstructies op Pt(110)

Een gelijksoortige studie (deels door mijn voorganger, Dr. Kees T. Herbschleb en deels door mijzelf) is uitgevoerd op een andere oppervlakte-oriëntatie van platina, het (110)-oppervlak. Dit hebben wij blootgesteld aan zowel oxiderende condities, een zuurstofrijk-mengsel met wat CO, als aan reducerende condities, zowel H_2 , CO, als NO. Dit oppervlak heeft een lagere dichtheid aan Pt-atomen dan het (111)-oppervlak en is daardoor instabieler. Dit heeft tot gevolg dat het oppervlak reconstrueert wanneer het vrij is van adsorbaten. De reconstructie heeft een missende-rijstructuur, waarbij elke tweede rij mist. Door invloed van de gascondities veranderde dit oppervlak op verschillende manieren: of door een oxide te vormen of door van reconstructie te veranderen.

Het zuurstofrijke mengsel met CO zorgde voor een oppervlakte-oxide, maar verschillend van het oxidelaagje wat zich vormt op Pt(111). Dit oxidelaagje op Pt(110) is reactiever in de oxidatie van CO dan het metalen oppervlak. Dit spreekt de heersende opvatting binnen heterogene katalyse tegen die stelt dat oxidatie van een katalysator de activiteit niet ten goede komt.

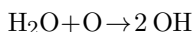
Na blootstelling aan CO of NO verdween de missende-rij-reconstructie en er ontstond een structuur die men zou verwachten wanneer een bulk Pt kristal wordt doorklieft. Dit is in overeenstemming met de uitkomsten van eerder onderzoek onder vacuüm condities. In dit geval zien wij geen nieuwe structuren. Wanneer het oppervlak werd onderworpen aan een hoge H_2 -druk, gebeurde het tegenovergestelde. De reconstructie werd nog sterker: in plaats van elke tweede rij ontbraken nu drie van de vier rijen. Dit leidde tot een oppervlak met een soort zaagtandprofiel. De conclusie van dit werk is dat bij reactievere oppervlakken de veranderingen in de gasatmosfeer grote verschillen in de structuur tot gevolg kunnen hebben.

Het effect van H₂O op CO oxidatie op Au

Het grootste deel van mijn promotiewerk heb ik uitgevoerd met een STM onder reactiecondities. Vaak zijn deze experimenten niet eenvoudig te analyseren. Daarom maken we dankbaar gebruik van het voorwerk dat is gedaan onder vacuümcondities. Deze combinatie stelt ons in staat de modelkatalysator onder reactiecondities te begrijpen. Het laatste deel van mijn proefschrift beschrijft een reeks experimenten onder vacuümcondities. Hiermee kon gedetailleerde informatie verkregen worden, wat niet mogelijk is onder hogedruk- en hogetemperatuurcondities.

Het toevoegen van wat H₂O aan een mengsel van CO en O₂ vergroot de reactiviteit van een Au-katalysator. Het is echter nog steeds de vraag hoe dit precies werkt. Mijn experimenten richtten zich op het vergaren van fundamentele kennis over de interactie tussen H₂O en Au en over de Au-atomen in stapranden in het bijzonder. Deze Au atomen bleken niet reactief genoeg om H₂O te dissociëren. Wél zorgden ze ervoor dat H₂O veel sterker aan het oppervlak gebonden was; het oppervlak werd hydrofiel in tegenstelling tot Au(111). Ook suggereerde mijn resultaten dat H₂O ééndimensionale rijen vormde, die parallel liepen aan de stappen.

Wanneer het H₂O moedwillig werd gefragmenteerd door bestraling met elektronen, vormde zich een mengsel van H₂O en O-atomen. Dit mengsel bevatte onnoemenswaardig weinig OH-moleculen, wat verklaard kon worden door aan te nemen dat de reactie



endotherm is. Het mengsel van H₂O en O-atomen was al op zeer lage temperaturen reactief. Onze experimenten laten echter nog niet zien hoe H₂O de reactiviteit van Au-katalysatoren verhoogt. Het is mogelijk dat de oxidedrager bij het effect van H₂O een sleutelrol speelt. Dat zou verklaren dat dit effect juist niet bij onze modelkatalysator kon optreden.

Deels gebaseerd op mijn inzending voor de Nevacprijs (NEVAC blad, juli 2015)