



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Interaction of oxygen and carbon monoxide with Pt(111) at intermediate pressure and temperature : revisiting the fruit fly of surface science

Bashlakov, D.

Citation

Bashlakov, D. (2014, October 14). *Interaction of oxygen and carbon monoxide with Pt(111) at intermediate pressure and temperature : revisiting the fruit fly of surface science*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/29023>

Version: Corrected Publisher's Version

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

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/29023>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/29023> holds various files of this Leiden University dissertation

Author: Bashlakov, Dmytro

Title: Interaction of oxygen and carbon monoxide with Pt(111) at intermediate pressure and temperature : revisiting the fruit fly of surface science

Issue Date: 2014-10-14

Samenvatting

Dit proefschrift beschrijft de resultaten van een door NWO gefinancierd project over de detectie en interpretatie van stroom transients, gemeten met een raster tunnel microscoop (“scanning tunneling microscope” STM), als gevolg van chemische reacties die plaats vinden aan metaal oppervlakken. De oxidatie van koolmonoxide (CO) aan een Pt(111) oppervlak werd daarbij gekozen als model reactie en bestudeerd met een Omicron VT-STM systeem. Alvorens de transients te meten, werd een aantal voorbereidende metingen gedaan. Eén daarvan was de preparatie van de dunne meetnaald (“tip”) waarmee gedurende lange tijd stabiele STM metingen gedaan kunnen worden, zoals beschreven in Hoofdstuk 2. De eerste metingen leiden vervolgens tot een aanpassing van het bijbehorende Ultra-Hoog Vacuum (UHV) apparaat en vervolgstudies aan de CO oxidatie waren nodig om de vereiste controle over de reactie te bewerkstelligen.

De temperatuur heeft een belangrijke invloed op de dissociatieve adsorptie van moleculair zuurstof en derhalve ook op de CO oxidatie. In Hoofdstuk 3 hebben we laten zien dat, als de temperatuur van het oppervlak naar 400-600 K wordt verhoogd, de totale hoeveelheid atomair zuurstof dat aan het Pt(111) oppervlak adsorbeert, twee keer zo hoog kan zijn dan de algemeen aangenomen maximale bedekkingsgraad van 0.25. Hoewel LEED and STM een conventionele $p(2 \times 2)$ structuur van de oppervlakte laag laten zien, geven temperatuur-geprogrammeerde desorptie metingen aan dat er extra zuurstof is opgeslagen onder het platina oppervlak. Reactiviteitsmetingen laten zien dat deze “sub-surface” zuurstoflaag de activiteit van het platina oppervlak voor de CO oxidatie niet verlaagt. Dat betekent dat hoewel er een sub-surface zuurstoflaag aan Pt(111) vormt onder katalytisch relevante condities, deze laag geen grote invloed heeft op de oxidatiecapaciteit van het oppervlak. Dit werpt een nieuw licht op de initiele stadia van de vorming van oppervlakte platina oxides en kan bijdragen aan het overbruggen van het begrip van de katalytische oxidatie van CO aan platina in UHV naar katalyse studies onder hoge druk.

Hoofdstuk 3 laat ook zien dat de verhoging van de temperatuur van het oppervlak leidt tot een extra overgangsfenomeen in het bestudeerde systeem, namelijk de reversibele migratie van geadsorbeerd zuurstof van het oppervlak naar de sub-oppervlakte lagen. Daaruit werd geconcludeerd dat de reactie bij kamertemperatuur vermoedelijk het minste last zou hebben van ongewenste ruis in de STM metingen.

In Hoofdstuk 4 werd de katalytische oxidatie van CO aan het Pt(111) oppervlak onderzocht met behulp van STM en LEED bij kamertemperatuur en een totale druk van 1×10^{-4} mbar. Onder deze omstandigheden gaan O₂ en CO een competitie aan voor adsorptie plaatsen en, afhankelijk van de samenstelling van het mengsel zal het platina oppervlak bedekt zijn door een reactieve geordende adlaag van atomair zuurstof, door een reactief mengsel van beide adsorbaten, of het is geblokkeerd door een compacte laag geadsorbeerd koolstof monoxide. Alle drie toestanden van het oppervlak en de overgangen tussen hen (bij een specifieke concentratie aan CO) konden worden gekarakteriseerd en gevisualiseerd met LEED and STM. In de intermediaire toestand vertoont het platina oppervlak een complexe structuur op atomaire schaal met geordende eilanden van zuurstof afgewisseld met gebieden zonder zichtbare orde. Hoewel de resultaten goed overeenkomen met titratie studies en bijpassende simulaties, is deze “mengtoestand” onder de gemeten omstandigheden niet stabiel genoeg om een continue reactie te onderhouden.

De analyse van de stroomtransients onder reactie omstandigheden zoals die zijn afgeleid uit de voorgaande hoofdstukken, zijn het onderwerp van het laatste hoofdstuk van het proefschrift. Hierbij volgden we het oorspronkelijke voorstel om de ruis in de STM tunneling stroom te meten voor het Pt(111)+O_{2(gas↔adsorbant)}+CO_(gas↔adsorbant) systeem. De verkregen resultaten waren niet eenduidig, aangezien we verwachtten dat de ruis het gevolg zou zijn van veranderingen in de lokale adsorbaat samenstelling en geometrie, aangezien dit een verandering zou moeten geven in de lokale elektronische toestandsdichtheid. In het experiment werd een verhoogde amplitude van de ruis alleen waargenomen in de aanwezigheid van zuurstof. Als we eventuele artefacten in het meetsysteem even buiten beschouwing laten, zou men kunnen concluderen dat de reactie snelheid voor CO oxidatie aan Pt(111), of op zijn minst de STM ruis die daar mee gepaard gaat, voornamelijk afhangt van de oppervlakte mobiliteit van zuurstof.

