



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Surface-structure dependence of water-related adsorbates on platinum

Badan, C.

Citation

Badan, C. (2016, November 22). *Surface-structure dependence of water-related adsorbates on platinum*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/44295>

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/1887/44295>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/44295> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Badan, C.

Title: Surface-structure dependence of water-related adsorbates on platinum

Issue Date: 2016-11-22

Chapter 8

Summary

8.1 Summary

Interactions of molecules with solid catalytic surfaces are of great importance to our daily lives. Nowadays, most large scale chemical productions in industry involve heterogeneous catalysis in different forms. In particular, the energy sector is highly dependent on heterogeneous catalysis as a future solution to end our dependency on natural sources lies in generating hydrogen by splitting water. Several transition metals, such as Pt, are known to be good catalyst materials for water splitting reactions. They play a key role in understanding the fundamental aspects of the elementary interactions occurring on the surfaces of catalysts. These surfaces, however, are generally very complex and contain a wide distribution of structurally and chemically different sites with different activities. One of the key issues in optimizing the activity of the catalysts is to distinguish and specify the active sites on the surface. In this thesis we use highly corrugated Pt surfaces and UHV techniques (TPD, LEED, and STM) to explore the effects of surface defects on adsorption and desorption of water and related adsorbates.

Prototypical surface science and gas-metal studies for heterogeneous catalysts involve small molecules (e.g. H_2 , O_2 , and H_2O) as they represent dissociative (H_2 and O_2) and non-dissociative (H_2O) adsorption. The (211) surface, with the smallest unit cell containing the (100) step type, is often taken as the reference for (100) step edge effects in theoretical studies. In chapter 4, we have investigated to what extent Pt(211) is representative for Pt[n(111)x(100)] surfaces in adsorption/desorption behavior of water, hydrogen, and oxygen through temperature programmed desorption. We have compared our results with other Pt surfaces with the same step type but wider terraces and found significant differences. For water adsorption to Pt(211), water molecules tends to gather around the steps due

to the short distance between step edges. It forms crystalline ice at temperatures where on Pt(533) amorphous solid water (ASW) forms. For hydrogen, recombinative desorption from the (100) step edge seems not influenced by the width of the neighboring terraces. However, our results showed that wider terraces cause a large variation in the binding energy and give rise to a broader desorption feature. We have also shown that O₂ dissociation is significantly affected by terrace width. By comparison to Pt(533), we observed enhanced dissociation on Pt(211) resulting in up to 50 % larger maximum O coverage. Our results stressed that great caution is necessary when extrapolating results from theoretical studies on the smallest unit cell to larger structures.

For water adsorption on Pt surfaces, the general consensus is that H₂O water adsorbs molecularly at all coverages and exposures below 120 K leads to the formation of metastable ASW. The amorphous phase crystallizes into crystalline ice when heated. For studies of ASW, CI, and the kinetics of the phase transition, the atomically flat Pt(111) plane has often been used. In chapter 5, we have studied the role of the surface corrugation on crystallization using three-atom wide (111) terraces truncated by (100) and (110) steps. These surfaces have step densities similar to actual nanoparticles. Our results showed that the step type significantly influences the wetting behavior of H₂O_{ad} resulting in different desorption kinetics for ASW and CI. Also, crystallinity of the CI-like layers is maintained over a thickness that is dictated by step type.

The hydrogen evolution reaction is one of the key reactions in electrochemistry. This reaction requires a deep understanding of the interactions between water, adsorbed hydrogen and the electrode surface, with platinum being one of the most studied metals. In chapter 6, we have investigated the influences of pre- and post-covered deuterium on water desorption from Pt(211). For post-deuterated surface, D_{ad} lowers the binding energy of water at $\theta_{H_2O} < 1.0$ ML. Similar to other Pt[n(111)x(100)] surfaces with n=4, 6, and 8, Pt(211) also exhibits hydrophobic behavior when D is preadsorbed. Both co-adsorption experiments yield the maximum isotopic ratio at sub-monolayer water coverages. The desorption kinetics and the water structure does not seem to be affected by subsequent exposure to D₂. However, for the pre-deuterated surface our kinetic analysis suggests a new CI phase. This new phase has identical desorption kinetics with the CI grown on Pt(111). Finally, we introduced a new method to quantify the (110) step defects on (100) stepped surfaces. This method can be especially useful when inspecting the surface quality of the real crystals used in ultra-high vacuum studies.

One of the vital issues in heterogeneous catalysis is how the role of metaloxide interfaces influences the catalytic activity. A smart construction of nanocatalysts can advance the catalytic activity of transition metals. In chapter 7, we reported

a combined TPD and STM study of oxygen adsorption and dissociation to investigate the extent to which step geometry influences oxygen dissociation on Pt surfaces. Our quantitative TPD results show that (110) stepped surfaces build up a considerably larger surface oxygen concentration in comparison to (100) stepped surfaces and Pt(111) for adsorption at 100 K. STM images for different coverages and surface temperatures confirm the terrace-width indiscriminate lowering of the dissociation barrier by the (110) step type.

8.2 Samenvatting

De interactie van moleculen met katalytisch actieve oppervlakken zijn erg belangrijk in het dagelijks leven. Grootschalige productie van chemicaliën gebeurt tegenwoordig bijna altijd met behulp van heterogene katalyse. Dit geldt in het bijzonder voor de energiesector, welke sterk afhangt van heterogene katalyse. In heterogene katalyse vinden wij namelijk de toekomstige oplossing voor onze afhankelijkheid van fossiele brandstoffen; de productie van elementair waterstof en zuurstof uit water. Verschillende overgangsmetalen, zoals bijvoorbeeld Pt, staan bekend als goede katalytisch actieve materialen voor de dissociatie van water en deze materialen spelen daarom een belangrijke rol in het fundamentele begrip van elementaire reacties aan katalytisch actieve oppervlakken. Deze oppervlakken zijn echter erg complex en bevatten een grote distributie aan structurele en chemisch verschillende sites welke allen een verschillende activiteit kunnen hebben. Eén van de uitdagingen bij het optimaliseren van de activiteit van katalysatoren is het onderscheiden en identificeren van actieve sites. In dit proefschrift gebruiken we sterk gecorrugeerde Pt oppervlakken en ultrahoog vacuüm (UHV) technieken (TPD, LEED, en STM) om de invloed van oppervlakte defecten op adsorptie en desorptie van water en water-gerelateerde adsorbaten te bestuderen.

Prototypische gas-metaal en oppervlakte-onderzoek van heterogene katalysatoren worden doorgaans uitgevoerd met kleine moleculen (e.g. H_2 , O_2 , en H_2O) omdat ze dissociatieve (H_2 en O_2) en niet-dissociatieve (H_2O) adsorptie representeren. Het (211) oppervlak, de kleinste eenheidscel met het (100) staptype, wordt vaak gebruikt in theoretisch onderzoek als referentie voor het effect van (100) stapranden. In hoofdstuk 4 hebben we met behulp van temperatuur geprogrammeerde desorptie (TPD) onderzocht in hoeverre Pt(211) representatief is voor Pt[n(111)x(100)] oppervlakken in het adsorptie/desorptie gedrag van water, waterstof, en zuurstof. Daarnaast hebben we onze resultaten vergeleken met andere Pt oppervlakken met hetzelfde staptype maar bredere terrassen, en significante verschillen gevonden. Bij water adsorptie aan Pt(211) neigt water ertoe rond de stapranden te groeperen als gevolg van de korte afstand tussen de stapranden. Het vormt daarbij de kristallijn ijs structuur, in tegenstelling tot Pt(533) waar het amorf vast water (ASW) vormt. Bij waterstof lijkt het alsof de recombinatieve desorptie niet beïnvloed wordt door de breedte van de naburige terrassen. Onze resultaten tonen echter wel aan dat bredere terrassen een grote variatie in de bindingsenergie veroorzaken, wat resulteert in een bredere desorptie piek. Ook hebben we laten zien dat O_2 dissociatie sterk beïnvloed wordt door de breedte van het terras. Wanneer we Pt(211) vergelijken met Pt(533) zien we dat dissociatie bevordert wordt met als gevolg een 50 % hogere O bedekkingsgraad. Onze resultaten tonen daarmee aan dat men voorzichtig moet zijn bij de extrapolatie

van resultaten van theoretisch onderzoek aan kleine eenheidscellen naar grotere structuren.

De waterstof-evolutie-reactie is één van de meest belangrijke reacties binnen de elektrochemie. Deze reactie vereist begrip van de interacties tussen water, geadsorbeerd waterstof, en het oppervlak van de elektrode, waarvan platina het meest bestudeerde metaal van is. In hoofdstuk 6 hebben we bestudeerd hoe deuterium adsorptie voor of na water adsorptie de opvolgende water desorptie beïnvloed. Dit is bestudeerd door middel van desorptie experimenten aan Pt(211). Bij het naderhand gedeutereerde oppervlak verlaagt D_{ad} de bindingsenergie van water bij $\theta_{H_2O} < 1,0$ monolagen. Vergelijkbaar met andere Pt[n(111)x(100)] oppervlakken, waar $n = 4, 6, \text{ en } 8$, vertoont Pt(211) ook hydrofoob gedrag wanneer D vooraf geadsorbeerd wordt. Beide co-adsorptie experimenten resulteren in een maximale isotoop verhouding bij een submonolaag bedekkingsgraad van water. Bij het vooraf gedeutereerde oppervlak suggereert onze kinetische analyse echter een nieuwe kristallijn ijs fase. Deze nieuwe fase heeft identieke desorptie kinetiek als kristallijn ijs dat op Pt(111) is gegroeid. Ten slotte introduceerden we een nieuwe methode om de (110) stapranden te kwantificeren aan (100) gestapte oppervlakken. Deze methode is in het bijzonder nuttig om de kwaliteit van het oppervlak vast te stellen bij onderzoek aan echte kristallen onder UHV.

Eén van de belangrijkste problemen binnen de heterogene katalyse is de invloed van metaaloxiden op de katalytische activiteit. Een intelligente constructie van nano-katalysatoren kan zorgen voor vooruitgang in de katalytische activiteit van overgangsmetalen. In hoofdstuk 7 rapporteren we een gecombineerde TPD en raster tunnel microscopie (STM) studie van zuurstof adsorptie en dissociatie. We hebben bestudeerd in hoeverre de geometrie van stapranden zuurstof dissociatie aan Pt oppervlakken beïnvloedt. Onze kwantitatieve TPD resultaten tonen aan dat oppervlakken met (110) stapranden significant hogere zuurstof concentraties opbouwen in verhouding tot (100) stapranden wanneer zuurstof bij 100 K geadsorbeerd wordt. STM plaatjes met verschillende bedekkingsgraad en oppervlakte temperatuur bevestigen de terrasbreedte onafhankelijkheid van de dissociatiebarrière bij (110) type stapranden.

