



**Universiteit  
Leiden**  
The Netherlands

## **The interaction of water and hydrogen with nickel surfaces**

Shan, J.

### **Citation**

Shan, J. (2009, November 11). *The interaction of water and hydrogen with nickel surfaces*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/14365>

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/1887/14365>

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

## Samenvatting

Aangezien nikkel en platina in dezelfde groep van het periodiek systeem staan zou verwacht kunnen worden dat het Ni(111) en Pt(111) oppervlak een vergelijkbare interactie vertonen met water en waterstof. In dit proefschrift wordt echter aangetoond dat voor Ni(111) deze interacties significant anders zijn dan voor Pt(111). Bovendien laten onze resultaten zien dat het Ni(111) oppervlak uniek is als het gaat om water en waterstof chemie.

De experimenten die beschreven worden in dit proefschrift zijn uitgevoerd onder ultrahoog vacuüm (UHV) condities. We hebben een nikkel éénkristal, Ni(111), gebruikt als substraat bij onze experimenten. De twee belangrijkste technieken die hierbij gebruikt zijn zijn temperatuur geprogrammeerde desorptie (TPD) en hoge resolutie elektron energieverlies spectroscopie (HREELS).

De interactie van H<sub>2</sub>O en D<sub>2</sub>O met een kaal en een waterstofverzadigd Ni(111) oppervlak is bestudeerd in hoofdstuk 3. We laten zien dat waterstof de interactie tussen dit metaaloppervlak en water aanzienlijk beïnvloedt. De H-Ni binding is te sterk om isotoop uitwisseling met het gecoadsorbeerde water toe te laten. We verwachten dat dezelfde H-Ni bindingssterkte de vorming van H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> of een vergelijkbare soort, zoals voorgesteld voor Pt(111), verhindert. Daartegenover suggereert onze data juist dat het verzadigen van het Ni(111) oppervlak met waterstof het oppervlak hydrofoob maakt, waarbij meerlagige eilandjes van watermoleculen gevormd worden bij bedekkingsgraden van minder dan een monolaag.

In hoofdstuk 4 hebben we de bedekkingsgraad ( $\theta$ ) afhankelijkheid van de coadsorptie van D en D<sub>2</sub>O op het Ni(111) oppervlak beschreven. We laten zien dat de effecten van coadsorptie sterk afhangen van de D-bedekkingsgraad. Onze data suggereert dat voor  $0 < \theta_D < 0.3$  ML en lage  $\theta_D$  D en D<sub>2</sub>O in eilandjes segregeren en dat D<sub>2</sub>O een twee fasen systeem in evenwicht vormt: een roostergas en een goed geordende 2D vaste stof. Het watergas “bevroest” als zijn ruimte beperkt wordt door het gepreadsorbeerde D. Als de totale hoeveelheid D en D<sub>2</sub>O groter is dan de hoeveelheid die interactie met het metaal aan kan gaan, loopt het extra D<sub>2</sub>O over op D-eilandjes waarbij meer ongeordende structuren

en/of multilagen gevormd worden. Wanneer  $\theta_D$  tussen de 0.3 en 0.5 ML ligt, vormen  $D_2O$  clusters nucleatie plaatsen tussen D eilandjes voor de groei van ongeordende 3D structuren.

De identificatie en karakterisatie van hydroxyl (OH) op het Ni(111) oppervlak is beschreven in hoofdstuk 5. We vinden duidelijk bewijs voor strek- en buigvibraties en translatiebewegingen in HREEL spectra die significant verschillen van de vibraties en bewegingen die worden waargenomen voor  $H_2O$  en O op Ni(111). Hydroxyl kan op twee verschillende manieren van water gemaakt worden. Het gebrek aan invloed van gecoördineerd  $H_2O$  op de O-H strekvibratie van hydroxyl bij 85 K geeft aan dat OH niet deelneemt aan een netwerk van waterstofbruggen. Opnieuw zien we significant ander gedrag dan op Pt(111) waar OH, dat op een vergelijkbare manier is gevormd, wordt geïncorporeerd in een netwerk van waterstofbruggen tussen OH en  $H_2O$ .

Het tweede gedeelte van dit proefschrift begint in hoofdstuk 6 met onderzoek naar de interactie tussen atomair waterstof en kaal Ni(111). We laten zien dat het doseren van atomair waterstof op Ni(111) bij oppervlakte temperaturen onder de 90 K leidt tot moleculair waterstof dat gebonden is aan een ultradunne nikkelhydride laag. We suggereren dat de adsorptie van moleculair waterstof veroorzaakt wordt door een reversibele verruwing van het oppervlak welke geassocieerd is met de vorming van de  $NiH_x$  laag. De verruwing is echter gering en bestaat waarschijnlijk alleen uit de relaxatie van nikkel atomen haaks op het oppervlak.

In het laatste hoofdstuk van dit proefschrift, hoofdstuk 7, is de interactie van atomair waterstof en deuterium met een met D of H voorbedekt Ni(111) oppervlak bestudeerd. Onze resultaten tonen een groot isotoop effect als de doseerfolgorde van de isotopen wordt omgedraaid. Onze resultaten laten ook zien dat D-atomen oppervlaktegebonden H-atomen naar bindingsplaatsen onder het oppervlak kunnen “hameren”, terwijl H-atomen oppervlaktegebonden D-atomen niet onder het oppervlak “hameren”. CO desorptie spectra en de ruwheid van het oppervlak, bepaald door middel van de intensiteit van een elastisch verstrooide elektronen bundel, suggereren dat  $NiH_x$  plekjes opbollen ten opzichte van het overgebleven vlakke met waterstof of deuterium bedekte Ni(111) oppervlak.