



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Water-Related Adsorbates on Stepped Platinum Surfaces

Kolb, Manuel Jerome

Citation

Kolb, M. J. (2016, March 23). *Water-Related Adsorbates on Stepped Platinum Surfaces*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/38619>

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/1887/38619>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/38619> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Kolb, Manuel Jerome

Title: Water-Related Adsorbates on Stepped Platinum Surfaces

Issue Date: 2016-03-23

Chapter 8

Summary

8.1 Summary

This work discusses the adsorption properties of water and the water related adsorbates H, O and OH on the regularly stepped Pt(533) and Pt(553) surfaces. Understanding the influence of defect sites, such as the two types of step edges present on these two surfaces, can help to improve our understanding of the (electro)catalytic properties of platinum surfaces under realistic conditions, where defect sites are abundant.

Most theoretical studies to date have focused on the high-symmetry facets of platinum in order to predict its catalytic properties. While this can certainly help in gaining insight into this subject, real catalytic platinum surfaces will contain defect sites, which are known to exhibit significantly altered catalytic behavior. For this reason, studies were performed that use regularly stepped metal surfaces, on which the step edges are used as model systems for the edges of nano-particles. In this study we present density functional theory calculations on the adsorption properties of the electrocatalytically relevant adsorbates water, OH, O and H in order to gain insight into their adsorption properties on the step edges present on the regularly stepped Pt(533) (4 atom wide (111) terrace and a (100)-type step edge) and Pt(553) (5 atom wide (111) terrace and a (111)-type step edge).

In chapter 2, the discussion starts with an investigation of the adsorption properties of isolated adsorbates on the two model surfaces. We establish a framework for the investigation by choosing the exact parameters of the model surfaces and the computational settings. On this basis we calculate the adsorption properties of the four adsorbate species that are the focus of this thesis. We find that the (100) step edge of the Pt(533) surface binds the adsorbates OH, H and O more strongly than the (111)-edge on Pt(553). For water we find little to no difference

in adsorption energy at the step edge. We use these results for a comparison to previous results of ultra-high-vacuum temperature programmed desorption studies performed in our group, in which we find that, with the exception of the hydrogen desorption on Pt(553), all TPD spectra can be qualitatively explained by our theoretical results. The chapter concludes with an estimation for thermodynamic reaction barrier for the dissociation of water into H and OH and the reaction of water and oxygen to form two OH adsorbates. We find that on the Pt(533) step edge, both reactions are thermodynamically favorable, while on the Pt(553) surface the reaction with oxygen is thermoneutral, and the dissociation reaction is endothermic.

In chapter 3 we propose high-coverage water adsorption structures along the step edge of the Pt(533) surface. We find that if only the step edge is covered with water, the so-called zig-zag configuration is most stable geometry, in accordance to earlier studies. Increasing the coverage to form isolated ring structures leads to a preference of pentagonal and hexagonal ring structures. Increasing the coverage even further to form double-stranded structures, we find 6 almost iso-energetic structures that can cover the step edge. We observe a general trend for a hydrogen-down orientation of the lower-step-edge water molecules, which we rationalize by the Smoluchowski effect. Furthermore, we conclude that the step edge will be a nucleation point for the growth of water structures and will most likely have long-range influences on the adsorption structure for more than 10 Angstrom.

In chapter 4 we present a combined scanning tunneling microscopy and density functional theory study on the adsorption structures on the Pt(553) surface. On this surface we find a very strong preference for tetragonal water structures, both for isolated ring structures, as well as for the double-stranded case. We explain this by a pronounced templating effect of the underlying platinum lattice. The Smoluchowski effect is used to rationalize the orientation of the lower-step-edge water molecules, as was seen on the Pt(533) surface. The results of the theoretical study are confirmed by STM imaging, in which we find double-stranded water structures on the step edges.

Chapter 5 links together with chapter 2 in trying to elucidate the still unexplained hydrogen desorption spectra of the Pt(553) surface by studying the interaction effects present at higher hydrogen coverages. We find that for the Pt(553) surface the interaction effects are limited in range, with a very small attractive interaction for the sites along the step edge and a very weak interaction for the terrace sites. Furthermore, we observe that the adsorption energies fall into two general regimes, one for the step edge adsorption which is more strongly adsorbed and one for all terrace adsorption sites. From these results we conclude the origin of the two peaks in the TPD spectrum for Pt(533) to be the terrace

sites for the low-temperature peak and the step sites for the high-temperature peak. For Pt(553) we find a completely different picture. The adsorption energy for the step edge shows a (for hydrogen) rather large attractive interaction, while the adsorption energy for all sites on the terrace decreases with increasing coverage. For this surface we find four general regimes of adsorption energies, namely the step edge adsorption, which leads to the highest-temperature peak, the two most favorable sites on the terrace, which lead to the second-highest-temperature peak in the spectrum and the two next-most-favorable sites on the terrace which are the origin of the lowest temperature peak. At this coverage we reach the experimentally observed step-to-terrace ratio of 1:2.25, which means that there will be no additional hydrogen atoms adsorbed in the real system. Additionally, the other possible adsorption sites at higher coverages in the DFT calculations also showed a significantly reduced adsorption energy compared to the ones discussed above, which leads us to conclude that these sites will not be occupied.

In summary this thesis has shown that DFT calculations on the GGA level can be used to study water related adsorbates on regularly stepped platinum surfaces. We link our results to experimental observations, which we are able to explain and, in the case of the water structures, even predict. DFT studies can therefore be used to further improve our insight into the solvation of defective platinum surfaces to further our understanding of electrocatalysis.

8.2 Samenvatting

Dit proefschrift gaat over de adsorptie eigenschappen van water en de water gerelateerde adsorbaten H, O en OH aan de regulier gestapte oppervlakken Pt(533) en Pt(553). Begrip van de invloed van defecten, zoals de twee type stapranden aan deze twee oppervlakken, kunnen inzicht geven in de (elektro)katalytische eigenschappen van platina oppervlakken onder realistische condities, waar defecten veel voorkomen.

De meeste theoretische studies leggen de nadruk op hoge symmetrie facetten van platina om katalytische eigenschappen te voorspellen. Al kan dit zeker inzicht geven in dit onderwerp, echte katalytisch actieve platina oppervlakken bevatten defecten, waarvan bekend is dat zij significant andere katalytisch gedrag vertonen. Om deze reden is onderzoek gedaan aan regulier gestapte metaal oppervlakken, waar de stap randen gebruikt worden als model systeem voor de randen van nanodeeltjes. Hier presenteren we dichtheidsfunctionaaltheorie berekeningen aan de adsorptie eigenschappen van elektrokatalytisch relevante adsorbaten water, OH, O en H om begrip te vergaren over de adsorptie eigenschappen aan de aanwezige stapranden in de regulier gestapte Pt(533) (4 atomen breed (111) terras met een (100)-type staprand) en Pt(533) (5 atomen breed (111) terras en een (111)-type staprand).

De discussie wordt begonnen in hoofdstuk 2 met onderzoek naar de adsorptie eigenschappen van gesoleerde adsorbaten aan de twee model oppervlakken. We leggen een fundering voor het onderzoek door de exacte parameters van het model oppervlak en de instellingen van de berekeningen vast te stellen. Op basis hiervan hebben we de adsorptie eigenschappen van de vier adsorbaten waar dit proefschrift op is toegespitst, bestudeerd. We stellen vast dat de (100)-staprand van het Pt(533) oppervlak de adsorbaten OH, H en O sterker bindt dan de (111)-staprand van Pt(553). We vinden weinig tot geen verschil voor de adsorptie energie van water aan stapranden. We vergelijken deze resultaten met eerdere resultaten van ultrahoog vacuum temperatuurgeprogrammeerde desorptie (TPD) metingen in onze groep. Hier vinden we dat, met uitzondering van waterstof desorptie aan Pt(533), alle TPD resultaten kwalitatief verklaard kunnen worden met onze theoretische resultaten. Het hoofdstuk sluit af met een schatting voor de thermodynamische reactie barrières voor de dissociatie van water naar H en OH en de reactie van water en zuurstof om twee OH adsorbaten te vormen. We vinden dat beide reacties thermodynamisch gunstig zijn aan de staprand van Pt(533), maar dat aan Pt(553) de reactie met zuurstof thermoneutraal is, en de dissociatie reactie endotherm is.

In hoofdstuk 3 stellen we water adsorptie structuren voor die langs de staprand van het Pt(533) oppervlak vormen bij hoge bedekkingsgraad. We zien dat wan-

neer alleen de staprand bedekt is met water, de zogenaamde zig-zag configuratie de meest stabiele geometrie is, wat overeenstemt met eerder onderzoek. Wanneer de bedekkingsgraad wordt verhoogd zodat gesoleerde ringstructuren vormen, blijkt dat er een voorkeur is voor pentagonale en hexagonale ringstructuren. Als de bedekkingsgraad ng verder verhoogd wordt zodat dubbelstrengstructuren vormen, zien we 6 nagenoeg iso-energetische structuren die de staprand kunnen bedekken. We vinden een algemene trend voor een orintatie van de water moleculen met de waterstof naar het metaal oppervlak gericht, onderaan de staprand. We rationaliseren deze orintatie van het water middels het Smoluchowski effect. Daarnaast concluderen we dat de staprand een nucleatiepunt is voor de groei van waterstructuren. Dit zal waarschijnlijk een lange afstandsinvloed hebben op adsorptie structuren groter dan 10 ngstrom.

In hoofdstuk 4 presenteren we een gecombineerde rastertunnelmicroscopie en dichtheidsfunctionaaltheorie onderzoek aan water adsorptie structuren aan het Pt(553) oppervlak. Aan dit oppervlak vinden we een sterke voorkeur voor tetragonale structuren aan de staprand, zowel voor gesoleerde ringstructuren als voor de dubbelstrengstructuren. We verklaren dit met een sjabloon effect van het onderliggende platina rooster. Het Smoluchowski effect wordt gebruikt om de orintatie van water aan de lage kant van de staprand te verklaren, zoals ook gezien is bij het Pt(533) oppervlak. De resultaten van dit theoretische onderzoek zijn bevestigd met behulp van STM, waarmee we dubbelstrengs waterstructuren aan de staprand waarnemen.

Hoofdstuk 5 is gekoppeld aan hoofdstuk 2 met het doel de niet verklaarde waterstof desorptie spectra alsnog te verklaren. Dit wordt gedaan door interactie effecten tussen waterstofatomen te bestuderen die aanwezig zijn bij een hogere waterstof bedekkingsgraad. We vinden dat interactie effecten aan het Pt(553) oppervlak plaats vinden op beperkte afstanden, met een erg kleine aantrekkende interactie op plekken langs de staprand en een zeer zwakke interactie voor plekken op het terras. Daarnaast observeren we dat de adsorptie energien in twee algemene gebieden vallen, n voor adsorptie aan de stapranden, welke sterker geadsorbeerd zijn, en n voor alle adsorptie plekken aan het terras. Uit deze resultaten concluderen we dat de oorsprong van de twee pieken in het TPD spectrum voor Pt(533) ligt in terras desorptie bij de lage temperatuurpiek en desorptie van de stapranden bij de hoge temperatuurpiek. Bij Pt(553) zien we iets heel anders. De adsorptie energie voor de staprand geeft aan dat een redelijk grote aantrekkende interactie aanwezig is, terwijl de adsorptie energie van alle plekken aan het terras kleiner wordt met bedekkingsgraad. Voor dit oppervlak vinden we vier algemene gebieden voor de adsorptie energie: namelijk adsorptie aan de staprand welke tot leidt tot de hoogste temperatuurpiek, de twee meest gunstige plekken aan het

terras welke de op n na hoogste temperatuurpiek geeft en tot slot de twee daaropvolgend meest gunstige plekken aan het terras, welke de lage temperatuurpiek tot gevolg hebben. Bij deze bedekkingsgraad bereiken we een experimenteel bepaalde stap-terras verhouding van 1:2.25, wat als gevolg heeft dat er geen additionele waterstof atomen geadsorbeerd zijn in het echte systeem. Daarnaast laten de DFT berekeningen zien dat de andere adsorptie plekken bij hoge bedekkingsgraad een significant kleinere adsorptie energie hebben vergeleken met de adsorptie energien hierboven. Hieruit kunnen wij concluderen dat deze plekken niet bezet worden.

Samenvattend, dit proefschrift toont aan dat DFT berekeningen op het GGA niveau gebruikt kunnen worden om water-gerelateerde adsorbaten aan regulier gestapte oppervlakken te bestuderen. We koppelen onze resultaten aan experimentele waarnemingen, welke we kunnen verklaren en, in het geval van water structuren, zelfs voorspellen. DFT berekeningen kunnen dus gebruikt worden om inzicht te krijgen in de solvatatie van defecten aan platina oppervlakken zodat we meer begrip krijgen over elektrokatalyse.