



Universiteit
Leiden
The Netherlands

ReactorSTM : imaging catalysts under realistic conditions

Herbschleb, C.T.

Citation

Herbschleb, C. T. (2011, May 10). *ReactorSTM : imaging catalysts under realistic conditions*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/17620>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Leiden University Non-exclusive license](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/17620>

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

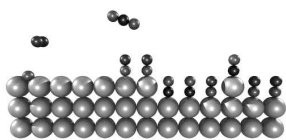
Chapter 6

Summaries and epilogue

6.1 Summary for the layman

The process of catalysis is a very important element in our modern society. From medicine to plastic bags: nowadays, almost everything encounters a catalyst at some point in its production process. A catalyst is a substance accelerating or selective to one specific chemical reaction, without being consumed itself. Most catalytic processes are heterogeneous: the catalyst is in a different phase, usually solid, than the reactants, which mostly are gaseous or liquid. In this case, the surface of the catalyst plays a decisive role in its activity, since the atoms of the bulk cannot be accessed by the reactants. Although the use of catalysts is widely spread, the most fundamental question about catalysts has not yet been answered in full extent: How does it work at the most elementary level, the level of atoms and molecules? If we can answer this question for a specific reaction on a specific catalyst, we will understand why it works better or worse under certain circumstances. Even more important is that this will possibly enable us to improve that catalyst. The research field, targeting the answer to this fundamental question, started blossoming over the last decennia. We are becoming more conscious of our impact on the environment, and one of the means to create a more sustainable and clean environment is the use of better catalysts.

The transport sector is one of the most important areas in which we try to control our impact on the environment. Sixteen percent of the global emission of CO₂ passes through the exhaust of a vehicle [193]. To minimize CO₂ emission, industry has been developing more economical combustion engines, while cars with hybrid engines and electro-motors are also being developed. Next to CO₂, however, the exhaust-gas composition consists of



more hazardous gases, like carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x), sulfur oxides (SO_x), and various unburned carbohydrates. The origin of these side products can be found in crude oil. Crude oil consists of organic remains, which naturally contain nitrogen and sulfur compounds. Next to the concentration of these compounds in the fuel that is combusted in the engine, other circumstances are important – the temperature of an engine is an important parameter in, for example, the amount of CO produced. The concentrations of hazardous gases in the exhaust gas are minimized in two ways. On the one side, the three-way catalyst in the exhaust of a vehicle processes CO, NO_x, and unburnt hydrocarbons to CO₂, N₂, and H₂O. On the other side, organic compounds containing nitrogen and sulphur can be industrially converted to clean hydrocarbons by catalytically activated denitrogenation and desulphurization, before fuel is distributed.

In this thesis I have studied three specific reactions from the petrochemical industry, and the three-way catalyst, at the atomic level: desulphurization of thiophene¹ on gold-supported molybdenum disulfide nano-particles, CO oxidation² and NO reduction³ on platinum. To engage research at the atomic level, we have constructed a special microscope that is able to image the surface of a catalyst, under high pressure and temperature (“real reaction conditions”). By mimicking these conditions in the microscope, we can study the activity of a catalyst in its natural environment, as in the petrochemical industry and the vehicle exhaust. This is not the standard *modus operandi* in this field: many experimental techniques do not allow high pressures, but only operate in vacuum ($p < 10^{-8}$ bar), a discrepancy going by the name “pressure gap”. But at very low pressures, a catalyst behaves quite differently!

The microscope we have built is a so-called scanning tunneling microscope, which is described in chapter 2. The concept of such a machine is to scan a surface (the sample), with an atomically sharp needle (the tip), in such a way that the tip “feels” the atoms on the surface; a macroscopic analogue is the blind man who feels with his cane (the tip) the bumpiness of the pavement (the sample). The microscope has been designed in such a way that we, on the one hand, can expose the sample to a flow of gas at pressures up to 10 bar (in a high-pressure cell, which we have called the “reactor”), and on the other hand, make use of an ultrahigh vacuum system, in order to

¹An aromatic substance, in which one of the carbon atoms is replaced by a sulfur atom; it is frequently present in crude oil.

² $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, one of the reactions taking place in the three-way catalyst.

³ $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$, one of the reactions taking place in the three-way catalyst.



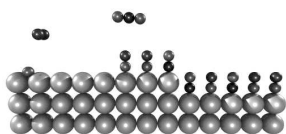
perform standard preparation and analysis techniques on the sample. The sample itself separates the reactor from the rest of the vacuum system, during an experiment, by being pressed onto a rubber seal. By means of a transfer system, we can move the sample from the reactor to any of the pieces of ultrahigh-vacuum instrumentation mounted on the chamber. A dedicated gas manifold allows us to expose the sample to a wide range of mixtures of up to four different gases, at separately controlled flows and pressures. To be able to correlate surface structure with reactivity, simultaneously with the microscope we operate a quadrupole mass spectrometer, which measures the gas composition in the reactor.

In our research on NO reduction, presented in chapter 3, we have shown that the surface reconstruction of Pt(100)⁴ plays a significant role in the reactivity. This is based on our observation of a clear phase transition on the surface, in our STM images, when changing the gas composition, indicating the rearrangement of the platinum atoms in the outermost surface layer. The sites at the surface change from a square symmetry to a hexagonal symmetry, changing the properties of these sites. We believe that the reaction mechanism (Langmuir-Hinshelwood kinetics) on both of these phases is the same, since the surface remains metallic, but with different reaction constants. We have constructed a mathematical model, with which we have been able to fit the experimental data of the mass spectrometer. This model indicates that separating the reactivity data according to the surface phase transition, introducing two sets of fitting parameters, improves the quality of the fit with respect to a description where all data were fit with a single set of parameter values.

The oxidation of CO on Pt(110)⁵, described in chapter 4, is the first system we have resolved atomically, under reaction conditions. Firstly, we were able to resolve the (1x2) missing-row reconstruction, atomically under vacuum. More importantly, we observed various surface structures, on the atomic level, under realistic conditions. Secondly, the formation of an oxide layer was observed, in combination with roughening of the surface, when we increased the oxygen pressure. Replacing the oxygen by CO, the surface switches back to a metallic phase, during which it smoothens. On the ox-

⁴Pt(abc) refers to a certain crystallographic orientation of the surface. The (100) surface undergoes a reconstruction, which means that the surface looks different from the rest of the crystal. The “(100) crystal” has a square lattice, whereas the atoms at the surface rearrange themselves into a hexagonal lattice.

⁵See last footnote. The (110) orientation also exhibits a reconstruction, in which every second row on the surface is absent: the (1x2) missing-row reconstruction.



ide, the surface exhibits a different reaction mechanism (Mars-Van Krevelen kinetics) than on the metal (Langmuir-Hinshelwood kinetics). The activity of the catalyst is higher, when the surface of the catalyst is in the oxide phase. This is a result, which cannot be obtained under vacuum conditions, therefore emphasizing the importance of studying catalysts under realistic conditions.

Chapter 5, finally, describes the desulphurization of thiophene on molybdenum disulfide crystallites, supported on a gold (111)⁶ crystal. At the time of writing of this thesis, we achieved two experimental milestones in this experiment. Firstly, we have been able to create and image MoS₂ crystallites on Au(111), both in the ReactorSTM Mark I⁷ and the Mark II⁸. The imaging quality on the crystallites in the ReactorSTM Mark II still needs improvement, but since we were able to atomically resolve Au(111) with this machine, this should be a feasible goal. Secondly, we have observed reactivity of the crystallites in the ReactorSTM Mark I, by exposing the sample to a 1 bar mixture of thiophene (carried by argon) and hydrogen, which means we can activate the crystallites under realistic conditions. We were also able to image the crystallites under these conditions; however, the imaging quality of the ReactorSTM Mark I is too poor to do a proper morphology analysis on the crystallites, or to distinguish vacancy creation, or thiophene adsorption, on the crystallites. But the fact that we have been able to image the crystallites, under a high thiophene/hydrogen pressure in the Mark I, means we will be able to do the same in the Mark II, in which we should also be able to resolve the crystallites atomically.

6.2 Samenvatting voor de leek

Katalyse is niet meer weg te denken uit onze moderne maatschappij. Van medicijnen tot plastic zakjes: bijna alles heeft tegenwoordig wel ergens tijdens het productieproces met een katalysator te maken gehad. Een katalysator is een stof die selectief is voor één bepaalde chemische reactie of deze versnelt zonder daarbij zelf verbruikt te worden. De meeste katalytische processen zijn heterogeen: de katalysator bevindt zich in een andere fase, meestal vast,

⁶The (111) surface of gold reconstructs into a hexagonally close-packed “herringbone”-reconstruction.

⁷An already existing prototype of the ReactorSTM [53], which formed our basis for defining our requirements, in developing its successor. The Mark I has been briefly described at the end of Chapter 1.

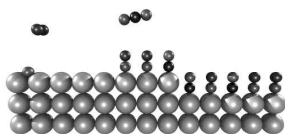
⁸Successor of the Mark I; has been described in full detail in Chapter 2.



dan de reagerende stoffen, die meestal gasvormig of vloeibaar zijn. In dit geval speelt het *oppervlak* van de katalysator een doorslaggevende rol in de werking, aangezien de atomen van de katalysator *onder* het oppervlak niet toegankelijk zijn voor de gasvormige of vloeibare moleculen van de reagerende stoffen. Hoewel het gebruik van katalysatoren wijd verspreid is, is de meest fundamentele vraag over katalysatoren nog niet geheel beantwoord: Hoe werkt een katalysator op het meest elementaire niveau: het niveau van atomen en moleculen? Als we deze vraag voor een bepaalde reactie op een bepaalde katalysator kunnen beantwoorden, zijn we niet alleen in staat te begrijpen waarom de katalysator beter of slechter werkt onder verschillende omstandigheden, maar vooral ook om de katalysator mogelijk te verbeteren. Het wetenschappelijk vakgebied met als doel deze fundamentele vraag te beantwoorden, heeft de laatste decennia een grote vlucht genomen. Eén van de redenen hiervoor is dat we ons er steeds bewuster van worden dat wij als mens een grote invloed hebben op het klimaat van deze planeet; betere katalysatoren stellen ons in staat een duurzamere en schonere samenleving te creëren, hetgeen in de volgende paragraaf geïllustreerd wordt aan de hand van de transportwereld.

De transportwereld is één van de belangrijke gebieden waarin we proberen onze impact op het milieu te verminderen. Zestien procent van de wereldwijde uitstoot van CO₂ gaat via de uitlaat van een voertuig [193]. Om de uitstoot van CO₂ te minimaliseren, worden er steeds zuiniger verbrandingsmotoren gemaakt, waarnaast ook hybride en elektrische auto's ontwikkeld worden. In de uitlaatgassen van benzine- en dieselmotoren zitten naast CO₂ echter ook veel schadelijker stoffen, zoals koolstofmonoxide (CO), stikstofdioxiden (NO_x), zwaveloxiden (SO_x) en verschillende koolwaterstoffen. De oorsprong van deze bijproducten ligt niet alleen in de verbranding zelf – de temperatuur van een verbrandingsmotor draagt sterk bij aan bijvoorbeeld de concentratie CO in de uitlaatgassen, maar ook in de aardolie. Aardolie is namelijk opgebouwd uit organische resten, waar van nature stikstof- en zwavelverbindingen inzitten. Om de concentratie van alle schadelijke stoffen in de uitlaatgassen te minimaliseren, wordt aan twee kanten actie ondernomen. Aan de ene kant zorgt een driewegkatalysator in de uitlaat van de verbrandingsmotor ervoor dat stoffen als CO, NO_x en onverbrande koolwaterstoffen omgezet worden in CO₂, N₂ en H₂O. Aan de andere kant worden organische stikstof- en zwavelverbindingen industrieel omgezet naar schone koolwaterstoffen door katalytische denitrogenering en ontzwaveling.

In dit proefschrift heb ik drie specifieke reacties uit de petrochemische industrie en de driewegkatalysator op atomair niveau bestudeerd: ontzwaveling



van thiofeen⁹ op nanodeeltjes bestaande uit molybdeensulfide, CO oxidatie¹⁰ en NO reductie¹¹ op platina. Om onderzoek hiervan op atomair niveau mogelijk te maken, hebben we een microscoop ontwikkeld die ons in staat stelt om onder hoge druk en hoge temperatuur (“reële reactieomstandigheden”) het oppervlak van de katalysator te zien. Door deze omstandigheden na te bootsen in de microscoop, kunnen we de daadwerkelijke werking van de katalysator zien zoals die in de industrie en de uitlaat van een voertuig plaatsvindt. Dit is niet standaard in dit vakgebied: vele experimentele technieken laten geen reële reactieomstandigheden toe, maar werken slechts bij zeer lage druk ($p < 10^{-8}$ bar), een discrepantie die als het “pressure gap” door het leven gaat – bij zeer lage druk werkt een katalysator namelijk vaak heel anders dan onder realistische omstandigheden.

De microscoop die we gebouwd hebben is een zogenaamde rastertunnelmicroscoop, die beschreven wordt in hoofdstuk 2. Het concept hiervan is om met een atomair scherpe naald (de tip) over een oppervlak (het preparaat) heen te bewegen, zodat de tip de atomen op het oppervlak “voelt”. Denk hierbij aan de manier waarop een blinde met zijn stok (de tip) de hobbels op de stoep (het preparaat) probeert te zien. Het ontwerp van de microscoop is zo, dat we aan de ene kant het preparaat aan een stroom gas van 1 – 10 bar kunnen blootstellen (in een hogedrukcel), en aan de andere kant gebruik maken van ultrahoog vacuüm (10^{-13} bar) om het preparaat zo goed mogelijk te kunnen prepareren. Het preparaat zelf scheidt via een rubberen afdichting de hogedrukcel van de rest van het systeem tijdens een experiment; met een transfersysteem kunnen we het preparaat verplaatsen van de hogedrukcel naar de verscheidene preparatie-apparaten die aan het vacuümsysteem hangen. Een speciaal ontworpen gassysteem stelt ons in staat om tijdens een experiment het preparaat bloot te stellen aan maximaal vier verschillende gassen op een onafhankelijk van elkaar ingestelde flow en druk. Om de structuur van het oppervlak te kunnen correleren met de reactiviteit, maken we gebruik van een massaspectrometer die de samenstelling van de gassen in de hogedrukcel meet. Massaspectrometer en microscoop meten gelijktijdig.

In ons onderzoek over de reductie van NO, gepresenteerd in hoofdstuk 3, hebben we laten zien dat de oppervlaktereconstructie van Pt(100)¹² een

⁹Een aromatische verbinding waarbij één van de koolstofatomen is vervangen door een zwavelatoom die veel voorkomt in ruwe aardolie.

¹⁰ $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, één van de reacties in de driewegkatalysator.

¹¹ $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$, één van de reacties in de driewegkatalysator.

¹²Pt(abc) refereert aan een bepaalde kristaloriëntatie van platina. Het (100) oppervlak heeft een zogenaamde oppervlaktereconstructie, hetgeen betekent dat het oppervlak er



rol speelt in de reactiviteit. Dit baseren we op onze waarneming van een duidelijke faseovergang bij het wisselen van de gassamenstelling, waarbij er alleen sprake is van herstructurering van platina-atomen op het oppervlak. De atomen aan het oppervlak, waaraan de gasmoleculen kunnen binden, schakelen tussen een vierkante en een zeshoekige symmetrie, hetgeen hun eigenschappen verandert. Wij denken dat het reactiemechanisme (Langmuir-Hinshelwood kinetiek) in beide gevallen hetzelfde is, aangezien het oppervlak metallisch blijft, echter wel met verschillende reactieconstanten. Hiervoor hebben we een wiskundig model opgesteld dat we hebben gefit aan de experimentele data van de massaspectrometer. Dit model suggereert dat het splitsen van de kinetiek van de reactie in twee sets fitparameters, één voor de vierkante symmetrie van het oppervlak, en één voor de hexagonale symmetrie, de kwaliteit van de fit verbetert ten opzichte van het gebruik van slechts één set parameters waarbij de veranderende oppervlaktesymmetrie buiten beschouwing wordt gelaten.

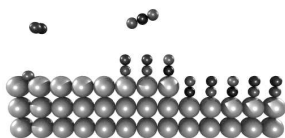
De oxidatie van CO op Pt(110)¹³, zoals beschreven in hoofdstuk 4, is het eerste systeem dat we onder reële reactieomstandigheden atomair hebben opgelost. In eerste instantie hebben wij in vacuüm de zogenaamde missende-rij-reconstructie atomair op kunnen lossen. Belangrijker is, dat we onder realistische omstandigheden verschillende oppervlaktestructuren atomair hebben kunnen waarnemen. We hebben de vorming van een oxide waargenomen, wanneer we de zuurstofdruk boven een bepaald niveau brachten, hetgeen ook verruwing van het oppervlak tot gevolg had. Het oppervlak werd weer metallisch wanneer we het zuurstof vervingen door CO, en dit metallische oppervlak werd gaandeweg vlakker. Op het oxide is een ander reactiemechanisme actief dan op het metaal; de activiteit op het oxide is hoger. Dit effect is niet te zien wanneer de katalysator in vacuüm bestudeerd wordt, hetgeen benadrukt hoe belangrijk het is om katalysatoren te bestuderen onder realistische omstandigheden.

Hoofdstuk 5, ten slotte, beschrijft de ontzwaveling van thiofeen op molybdeendisulfidekristallen die op een goud (111)¹⁴ oppervlak aangebracht zijn.

anders uit ziet dan de rest van het kristal. Het “(100) kristal” van platina heeft een vierkant rooster, echter aan het oppervlak hergroeperen de atomen zich in een hexagonaal rooster.

¹³Zie vorige voetnoot. De (110) oriëntatie heeft ook een reconstructie, waarbij elke tweede rij atomen op het oppervlak ontbreekt: de missende-rij-reconstructie.

¹⁴Het goud (111) oppervlak reconstrueert in een dichtgepakt hexagonaal rooster genaamd “haringgraat reconstructie”, omdat het patroon doet denken aan de graat van een haring.



Op het moment van schrijven hebben we twee belangrijke mijlpalen behaald. In eerste instantie hebben we zowel in de ReactorSTM Mark I¹⁵ als in de ReactorSTM Mark II¹⁶ de MoS₂ kristallen kunnen creëren en zichtbaar kunnen maken. Met betrekking tot de kwaliteit van de STM plaatjes met de Mark II valt nog veel te winnen, maar aangezien we het goud (111) oppervlak atomair hebben kunnen oplossen, is het atomair oplossen van de nanokristallen een haalbaar doel. In tweede instantie hebben we in de Mark I de activiteit van de kristallen kunnen meten door ze bloot te stellen aan 1 bar thiofeen (met argon als draaggas) en waterstof. Onder deze omstandigheden waren we ook in staat om de kristallen te zien met de STM, echter is de kwaliteit van de STM plaatjes van de Mark I te laag om iets zinnigs te kunnen zeggen over de dynamica van de kristalvorm of het binden of verdwijnen van moleculen aan de randen van de kristallen. Echter het feit dat we onder de juiste omstandigheden met de Mark I hebben kunnen meten, heeft de weg geplaveid voor hetzelfde type metingen in de Mark II, waarmee we de kristallen onder realistische omstandigheden atomair zullen kunnen oplossen.

6.3 Epilogue

The process of obtaining a PhD is, in many ways, comparable to making a long journey. You start by taking a step into the unknown, knowing that all encounters, both positive and negative, will make you a richer person. The goal of the journey is the journey itself; there is not really a fixed plan, apart from the day at, and the place from, where your plane leaves to bring you home. On a journey, you meet lots of interesting people, from many cultures, who give you new insights, give directions, or make arrangements for you. Sometimes you experience unexpected delays, which can be annoyingly long, and sometimes you are surprised by the ease at which you do something, which you foresaw to be a hurdle. Not every road is flat and straight, but after every mountain pass and corner, there will be a new view or experience. When you take a wrong turn, you may have to go back, to get back on track, but sometimes a wrong turn can lead to an unexpected surprise. In the end, when you return home, you write a travel report, to help you to remember all the special moments and experiences. In your hands lies my travel report.

This work would never have taken its current shape without the technical,

¹⁵Een reeds bestaand prototype van de ReactorSTM [53], die de basis heeft gevormd voor onze voorwaarden voor de ontwikkeling van zijn opvolger. De Mark I is kort beschreven aan het einde van hoofdstuk 1.

¹⁶Opvolger van de Mark I, uitgebreid beschreven in hoofdstuk 2.



scientific, and social support of many people, who I gratefully acknowledge for their various contributions, and to whom I wish to dedicate this paragraph (all names in alphabetical order). From the ReactorSTM team, with whom I have been working closely: Johan Bakker, Marta Cañas-Ventura, Qian Liu, and Violeta Navarro-Paredes. From the Fine Mechanical Department: Mirthe Bergman, Arjen Geluk, Ewie de Kuyper, Peter van der Tuijn, Gregory Verdoes, and the others who have done an occasional job for the setup. From Leiden Probe Microscopy: Gertjan Van Baarle, and Alexei Ofitserov. From the Electronics Department: Bert Crama, Raymond Koehler, and René Overgauw. The (rest of the) interface physics group: Marcelo Ackermann, Dirk van Baarle, Jan-Willem Beenakker, Anne France Beker, Hans Borsboom, Guocai Dong, Vincent Fokkema, Elodie Fourré, Erwin Heeres, Allard Katan, Willem Onderwaater, Tjerk Oosterkamp, Richard van Rijn, Ellie van Rijsewijk, Sander Roobol, Marcel Rost, Johannes Simon, Merlijn van Spengen, Femke Tabak, Ivar Taminiau, Gerard Verbiest, Jan Verhoeven, Alexander Weisz, Geert Wijts, and Yuri Yanson. From the general staff: Wilfred van der Geest. From the past: Ștefania Bobaru, and Bas Hendriksen. From Albemarle Catalysts BV: Sonja Eijsbouts, Jelle Kampen, and Bart Nelissen. From Haldor Topsøe: Stig Helveg. The people within NIMIC. Ben Nieuwenhuys, with whom we had fruitful discussions about our results on NO reduction reactions. Roger Thiel, who corrected the English of this work. Family and friends, especially Ernst Dave Herbschleb, who helped me out with many of the programs I had to write. And last, but not least, my supervisor: Joost Frenken.

