



Universiteit
Leiden

The Netherlands

A comparative study of platinum nanodeposits on HOPG (0001), MnO(100) and MnO_x/MnO(100) surfaces by STM and AFM after heat treatment in UHV, O₂, CO and H₂

Tsybukh, R.

Citation

Tsybukh, R. (2010, September 22). *A comparative study of platinum nanodeposits on HOPG (0001), MnO(100) and MnO_x/MnO(100) surfaces by STM and AFM after heat treatment in UHV, O₂, CO and H₂*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/15973>

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/1887/15973>

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

Summary

Model catalysts imply catalytic systems of simpler structure and composition than “real-world” catalysts and, in general, this leads to a reduction of the number of parameters to be taken into consideration. Therefore, this methodology has already been used for several decades as a convenient tool contributing to understand the action of real complex catalysts. Albeit this approach is not free from drawbacks related to the so-called “materials and pressure gaps”, it provides valuable data about various phenomena occurring in important catalytic systems.

The first step that must be taken to be able to realize model catalyst studies is the preparation of well-defined model surfaces and the determination of their composition. In subsequent stages of the research these surfaces can serve as supports of the desired catalytic phase(s). In most model catalyst studies, different single-crystal metal surfaces were exploited. Single-crystal oxide surfaces are much more complex than metal surfaces and the preparation of these surfaces with well-defined morphologies and composition is quite a daunting task.

This thesis aimed at preparing and characterizing two different model catalysts after their exposure at different temperatures to hydrogen, oxygen and carbon monoxide. The experiments were performed in an ultra-high vacuum set-up using a range of techniques including scanning tunneling and atomic force microscopy.

The first part of this thesis deals with platinum deposited onto a HOPG(0001) surface. The effect of annealing in UHV and in the presence of low pressures of pure gases, namely, oxygen, carbon monoxide and hydrogen on the growth behavior and morphology of the metal deposits is described.

The second part of the thesis is devoted to the preparation of model manganese oxide surfaces starting with the MnO(100) surface, which was used as a support for platinum deposits.

The morphology of the platinum deposits on the HOPG(0001) surface was analyzed by STM. By the analysis of the STM images, it was found that a sub-monolayer of the deposited metal on this surface forms randomly distributed two-/three-dimensional particles. A small part of the particles decorated the step edges of the substrate. Deposition of several monolayers of platinum led to the formation of a sponge-like film, which after annealing in UHV appeared to become more structured. At some locations of the film a hexagonal pattern was registered. Annealing in UHV and in the presence of low pressures of CO, oxygen and hydrogen resulted in the formation of Pt particles with a very narrow distribution of the apparent height. The particles became larger with increasing annealing time and this process appeared to be faster in the presence of those gases. The most pronounced effect was observed after annealing in the presence of carbon

monoxide. After annealing in an atmosphere of a low pressure of CO, a very strong decoration of step edges with spherical particles was registered. Many of such particles were found to assemble into aggregates consisting of a number of the particles. Prolonged annealing in hydrogen under identical conditions resulted in a similar apparent average height of platinum particles as was observed after annealing in oxygen and carbon monoxide. However, the histograms of the apparent height of the particles exhibited two peaks. In addition to the larger particles, smaller particles with an apparent height of 0.2-0.3 nm have been detected.

Analysis of the morphology and height distribution of Pt nanoparticles on the HOPG(0001) surface after annealing in UHV and in the presence of low pressures of CO, O₂ and H₂ indicates that Pt particles grow due to coalescence.

Since at present no “recipes” exist for obtaining well-defined manganese oxide surfaces suitable for metal deposition, a great deal of work has been spent on finding the preparation procedures that can result in such surfaces.

The preparation of manganese oxide surfaces was based on annealing of MnO(100) single-crystals at different temperatures in UHV and in the presence of argon, oxygen and hydrogen. It was found that this surface exhibits a quite dynamic behavior resulting in the formation of several interesting surface structures. The influence of the annealing conditions on the behavior of these surface morphologies was studied. Some general assumptions concerning the origin of the formation and the chemical composition of the observed surface structures were made.

The first surface structure, termed the rippled-structure, consisted of a distinct and regular pattern of elongated structures exhibiting at some surface locations a regular periodicity. The structure appeared on the surface of an as-received MnO(100) single-crystal after annealing in UHV. A similar surface morphology was revealed after rapid annealing of an as-received MnO(100) single-crystal in a rapid thermal annealing furnace at much higher temperature under an atmospheric pressure of argon. It is suggested that this structure may represent a stoichiometric/non-stoichiometric probably metastable manganese oxide phase, which is different from the bulk of the crystal.

Rapid annealing of MnO(100) for a short time at 1100 °C in the presence of an atmospheric pressure of argon, led to the development of a grain-like structure on the surface, which was topped with very broad smooth regions. Several subsequent anneal cycles of the sample for extended periods of time under the same conditions caused the grain-like structure to widen while preserving the smoothness of the top sides.

Annealing of an as-received MnO(100) sample under a low pressure of oxygen results in the formation on the trapezoid-like pillars with flat atop surface. The pillars were about 200-250 nm in width and 20-25 nm in height. The exposure of this structure to UHV conditions at room temperature for 4 days led to

the appearance of roughness on the initially almost flat atop surface of the pillars. Taking into account the Mn-O bulk phase diagram and literature data, assumptions have been made that the trapezoid-like pillars may belong to the Mn_3O_4 phase. Alternatively it was hypothesized that this structure may belong to the precipitates of the MnO phase.

MnO(100) annealed at an atmospheric pressure of oxygen at higher temperature showed a network of irregularly shaped large grains with a height of about 15 nm. According to the Mn-O bulk phase diagram, this surface structure may belong to the Mn_3O_4 and/or $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ phase. Finally, the first results of platinum deposition on the an as-received MnO(100) surface and on this surface altered by annealing in the presence of oxygen and hydrogen are presented. AFM and XPS measurements indicated that platinum deposited in an amount of several monolayers on the fresh MnO(100) surface apparently forms a closed metal film which consists of a smooth metal layer or a layer of tightly packed nanoparticles. AFM images taken after annealing the sample in UHV indicate platinum on the surface. Platinum intermixing with the manganese oxide phase(s) in the near surface region can also not be excluded.

The deposition of about 10 ML of platinum on the MnO(100) surface altered by annealing under UHV, hydrogen and oxygen and exhibiting trapezoid-like pillars, topped with rectangular terrace-like structures caused the appearance of a slight corrugation on the surface of these structures. Successive prolonged annealing of this system in UHV caused the rectangular terrace-like structures to become rough and covered with particle-like features which occupied their entire surface as found by AFM and STM measurements. Further annealing of the sample in UHV at higher temperature resulted in more pronounced particle-like structures on the terraces. However, yet another annealing under identical conditions led to the disintegration of the terrace-like structures and STM imaging was not possible anymore.

This thesis concludes with a discussion on the perspectives of further research of the studied model catalytic systems. In view of this, some suggestions concerning the determination of manganese oxide phases which can form on the MnO(100) surface by other physico-chemical methods are presented. The results of the present work can serve for the investigation of other manganese oxide single-crystal surfaces as well as the noble metal-manganese oxide containing catalytic systems.

Samenvatting

De grote vereenvoudigingen in samenstelling en structuur evenals de vermindering van het aantal parameters die in overweging moeten worden genomen, hebben modelkatalysatormethodologie gemaakt tot een geschikt hulpmiddel om de werking van echte complexe katalytische systemen te bestuderen. Niettegenstaande het feit dat deze benadering niet vrij is van nadelen gerelateerd aan de zogenaamde „materiaal- en drukkloof“ verstrekte het een grote hoeveelheid waardevolle informatie over verschillende fenomenen die in een range van belangrijke katalytische systemen voorkomen.

Het basisidee van modelkatalyse is om de katalytische eigenschappen van katalysatoren met een goed gedefinieerde oppervlaktestructuur en samenstelling te bestuderen. Tot nu toe werden voor dit doel bijna uitsluitend verschillende metaal éénkristaloppervlakken gebruikt. Naast metaaloppervlakken, kan de studie van andere éénkristaloppervlakken, in het bijzonder van oxide-oppervlakken ongetwijfeld extra inzicht geven in details van processen, die op oppervlakken van de in de industrie gebruikte katalysatoren kunnen voorkomen. Eénkristaloxye-oppervlakken zijn complexer dan metaaloppervlakken en het prepareren van schone, geordende oxyde-oppervlakken is over het algemeen niet eenvoudig.

Het doel van dit proefschrift was de bereiding van deze oppervlakken en de karakterisering van de oppervlaktemorfologie en de samenstelling van modelkatalysatoren na hun blootstelling bij verschillende temperaturen aan lage drukken van de gassen waterstof, zuurstof en koolmonoxide met behulp van de technieken uit de oppervlaktewetenschap. Voor deze studie werden twee modelkatalysatorsystemen gekozen. De experimenten werden uitgevoerd in een UHV opstelling met gebruik van een reeks van technieken waarvan rastertunnelmicroscopie en atoomkrachtmicroscopie de sleuteltechnieken waren.

Het eerste deel van de dissertatie behandelt de depositie van platina op het HOPG(0001) oppervlak. Bestudeerd werd het effect van thermische behandeling in UHV en in de aanwezigheid van lage drukken van de gassen van waterstof, zuurstof en koolmonoxide op het gedrag en de morfologie van de metaaldepositie.

Het tweede deel van dit proefschrift is gewijd aan het verkrijgen van de modeloppervlakken van mangaanoxiden uitgaande van het MnO(100) oppervlak. Deze modeloppervlakken kunnen weer als een substraat voor platinadepositie dienen.

Het gedeponeerde platina en het HOPG(0001) oppervlak werd bestudeerd met behulp van een STM. Na analyse van de STM beelden blijkt dat een submonolaag gedeponeerd metaal op dit oppervlak random twee/drie-dimensionale deeltjes vormt. Een klein deel van deze deeltjes decoreert de

stapranden aanwezig op het substraat. Depositie van enkele monolagen van platina leidt tot de vorming van een sponsachtige film, die na verhitting meer gestructureerd lijkt te geworden. Op sommige locaties werd een hexagonaal patroon geregistreerd. Verhitting in UHV en in aanwezigheid van de genoemde gassen resulteerde in de vorming van een zeer smalle hoogteverdeling van de platinadeeltjes. De gemiddelde deeltjeshoogte verschuift naar grotere waarden bij langere verhitting en dit proces was sneller in aanwezigheid van de gassen. Het meest uitgesproken effect werd waargenomen na verhitting in aanwezigheid van koolmonoxide. Na verhitting in aanwezigheid van dit gas werd een zeer sterke decoratie met sferische deeltjes van stapranden geregistreerd. Veel van deze deeltjes assembleren tot aggregaten die uit verscheidene afzonderlijke deeltjes bestaan. Langdurige verhitting in waterstof onder identieke condities resulteerde in een zelfde gemiddelde hoogte van de platina deeltjes zoals gevonden na verhitting in zuurstof en koolmonoxide. De hoogte-histogrammen van de platina deeltjes lieten hier twee pieken zien. Bovendien zijn bij de grotere deeltjes fijn verdeelde Pt deeltjes met een duidelijke hoogte van 0.2-0.3 nm zichtbaar.

De analyse van de morfologie en hoogtedistributie van de Pt nanodeeltjes op het HOPG(0001) oppervlak na thermische behandeling in UHV en in aanwezigheid van alle gassen wijzen erop dat de platinadeeltjes groeien door coalescentie.

Omdat er geen „recepten“ bestaan voor het verkrijgen van een goed gedefinieerd oppervlakken van mangaanoxyde geschikt voor de depositie van een metaal, is er veel onderzoek gedaan naar procedures om dergelijke oppervlakken te verkrijgen.

De bereiding van de oppervlakken van het mangaanoxyde is gebaseerd op verhitting van het verse MnO(100) kristal bij verschillende temperaturen in UHV en in aanwezigheid van argon, zuurstof of waterstof. We vonden dat dit oppervlak een sterk dynamisch gedrag vertoonde in de vorming van enkele typische oppervlaktestructuren.

De invloed van verhittingcondities op het gedrag van de geregistreerde oppervlaktemorfologien werd bestudeerd. Er zijn suggesties gedaan ten aanzien van de oorsprong van de vorming en de samenstelling van deze structuren.

De eerste oppervlaktestructuur, genoemd de golfachtige structuur, bestaat uit een regelmatig patroon van verlengde structuren met op sommige plaatsen op het oppervlak een regelmatige periodiciteit. De structuur verscheen op het verse MnO(100) oppervlak na verhitting in UHV. Een soortgelijke structuur werd gevonden na snelle verwarming in argon van een vers MnO(100) kristal in een snelle thermische verhittingsoven bij veel hogere temperatuur. We stellen voor dat deze structuur een stoichiometrische of niet-stoichiometrische fase van het waarschijnlijk metastabiele mangaanoxyde is, die verschillend is van die van het inwendige van het kristal.

Snelle verhitting van een ander MnO(100) monster in argon gedurende een

korte tijd op 1100 °C leidt tot de ontwikkeling van een korrelachtige structuur op de oppervlak met zeer brede gebieden. Bij verdere verhitting van het monster gedurende een langere tijd onder dezelfde omstandigheden worden de korrelachtige structuren breder.

Een thermische behandeling van het verse MnO(100) kristal onder een lage druk van zuurstof bewerkstelligt op het oppervlak de vorming van gladde trapezoid vormige eilanden. De eilanden zijn ongeveer 200-250 nm breed en 20-25 nm hoog. Na lange tijd in UHV en bij kamertemperatuur werd ruwheid gevonden op de aanvankelijk gladde oppervlakken van deze eilanden.

Rekening houdend met het mangaan-zuurstof fasediagram en volgens literatuurgegevens veronderstellen we dat de trapezoïde eilanden tot de Mn₃O₄ fase kunnen behoren. Verwarming van het MnO(100) kristal in zuurstof bij hogere temperatuur resulteert in een netwerk van onregelmatig gevormde grote korrels met een hoogte van ongeveer 15 nm. Volgens het mangaan-zuurstof fasediagram kan deze oppervlaktestructuur of tot de Mn₃O₄ en/of γ -Mn₂O₃ fase(n).

Tot slot worden de eerste resultaten gepresenteerd van het onderzoek naar de depositie van platina op het verse MnO(100) oppervlak en het effect van verhitting in aanwezigheid van zuurstof en waterstof. De uitgevoerde AFM en XPS metingen wijzen erop dat platina, dat in een hoeveelheid van enkele monolagen op het verse MnO(100) oppervlakte was gedeutoneerd, blijkbaar een gesloten metaalfilm die uit een vlotte metaallaag of een laag strak ingepakte nanoparticles vormt. De AFM beelden na verhitting van het monster in UHV wijzen erop dat het platina clusters op het oppervlak zou kunnen vormen of zich mengt met de fase van het mangaanoxide van de bovenste lagen van het MnO.

Depositie van ongeveer 10 ML platina op het MnO(100) oppervlak, gevolgd door een reeks van verhittingscycli onder UHV, zuurstof en waterstof, leidt tot het vormen van trapezoïde eilanden met rechthoekige terrassen er bovenop, die door behandeling ruwer worden. Het opeenvolgende verhitting van de monster in UHV bij hogere temperatuur veroorzaakte de deeltelijk structuren op de terrassen werd meer uitgesproken. Nochtans, het verdere verhitting in identieke voorwaarden tot de desintegratie van de terraslijk eigenschappen en tot de daling van stabiliteit van de AFM metingen en onmogelijkheid om STM metingen uit te voeren.

Dit werk besluit met het bespreken van de perspectieven van verder onderzoek van de bestudeerde model katalytische systemen. Sommige suggesties betreffende de bepaling van de fasen van het mangaanoxide door andere fysisch-chemische methodes worden voorgelegd. De resultaten van het huidige werk kunnen dienen voor het onderzoek van andere oppervlakten van het mangaanoxides evenals diepere studie van complexe mangaanoxide katalytische systemen.

Короткий зміст

Модельні каталізатори мають значно простішу структуру, ніж реальні каталізатори, що дає змогу зменшити кількість параметрів, які зазвичай потрібно враховувати. Тому модельні каталітичні системи вже впродовж декількох десятиліть виявляються зручним об'єктом для вивчення дії складних каталітичних систем. Незважаючи на те, що цей підхід має ряд недоліків пов'язаних з так званими “прогалинами матеріалів та тиску”, він забезпечує отримання цінних даних щодо фізико-хімічних процесів, які відбуваються у важливих каталітичних системах.

Першочерговим кроком на шляху до проведення досліджень модельних гетерогенних каталізаторів є приготування модельних поверхонь, які мають потрібну структуру та хімічний склад. В подальшому ці поверхні можуть слугувати як підкладки для цільових каталітичних фаз. Донедавна в дослідженнях модельних каталізаторів переважно використовувалися різні поверхні монокристалів металів. Структура поверхні монокристалів оксидів є значно складнішою, ніж структура поверхні металів і приготування цих поверхонь з бажаною морфологією та хімічним складом є важкою задачею.

Метою даної роботи було приготування і дослідження двох модельних каталізаторів після їх експозиції при різних температурах у середовищі монооксиду вуглецю, водню та кисню. Експерименти проводилися у надвисоковакуумній установці з застосуванням ряду фізико-хімічних методів, включаючи сканувальну тунельну та атомно-силову мікроскопію (СТМ та АСМ).

Перша частина роботи присвячена дослідженню вакуумно напорошеної платини на поверхні високо орієнтованого піролітичного графіту - НОРГ(0001). Досліджено ефект нагрівання зразків у надвисокому вакуумі (НВВ) і при низькому тиску в середовищі чистих газів: монооксиду вуглецю, кисню та водню на перебіг росту та морфологію напорошеного металу.

Друга частина роботи присвячена приготуванню модельних поверхонь оксиду(ів) марганцю. В якості досліджуваних зразків використовувалися монокристали оксиду марганцю - $\text{MnO}(100)$, які в подальшому слугували як підкладки для вакуумно напорошеної платини.

Морфологія напорошеної на поверхню НОРГ(0001) платини досліджувалася за допомогою СТМ. Аналіз отриманих СТМ-зображень субмоношару напорошеного металу виявив, що платина утворює на цій поверхні хаотично розподілені дво-/тривимірні частинки. При напорошенні декількох моношарів платини утворюється губкоподібна плівка, яка після відпаду у НВВ стає більш структурованою. В деяких місцях плівки було виявлено гексагональні структури. Нагрівання зразків у НВВ і в середовищі

низького тиску CO, O₂ та H₂ привело до утворення частинок платини з дуже вузьким розподілом їх видимої висоти. Із збільшенням часу нагрівання спостерігалось збільшення частинок, і цей процес видавався швидшим за наявності цих газів. Найбільш значний ефект виявився після нагрівання зразків у присутності CO. Після нагрівання в атмосфері низького тиску цього газу спостерігалось дуже сильно виражене декорування країв сходинок підкладки сферичними частинками. Значна їх частина утворювала агрегати, які складалися з декількох окремих частинок. Тривале нагрівання у середовищі H₂ в ідентичних умовах привело до утворення частинок з подібною видимою середньою висотою до тієї, яка спостерігалась після нагрівання у середовищі CO та O₂. Однак на гістограмах розподілу видимої висоти частинок спостерігалися два піки. Поряд з більшими частинками було виявлено менші частинки з видимою висотою 0.2-0.3 нм.

Аналіз морфології і розподілу видимої висоти платинових частинок на поверхні НОРG(0001) після нагрівання у НВВ і в середовищі низького тиску CO, O₂ та H₂ вказує на те, що ріст частинок платини відбувається шляхом коалесценції.

Так як на даний час не існує “рецептів”, за допомогою яких можна отримувати поверхні оксидів марганцю придатних для напорошення металу, значна частина роботи була присвячена пошуку процедур для отримання таких поверхонь.

Приготування поверхонь оксидів марганцю базувалося на нагріванні монокристалу MnO(100) при різних температурах у НВВ, а також у середовищі аргону, кисню та водню. Встановлено, що ця поверхня досить динамічно реагує на нагрівання, що проявляється в утворенні декількох цікавих поверхневих структур. Вивчено вплив умов нагрівання на перебіг формування цих поверхневих структур, а також зроблені деякі припущення щодо причин їх утворення та хімічного складу.

Перша поверхнева структура, яка була названа ребристоподібною, складалася з чітких і регулярних ділянок продовгуватих структур. Ця структура утворювалася на поверхні монокристалу MnO(100) після нагрівання у НВВ. Подібна морфологія поверхні була виявлена також після швидкого нагрівання монокристалу в печі швидкого нагрівання при значно вищій температурі при атмосферному тиску аргону. Було зроблено припущення, що ця структура представляє стехіометричну/нестехіометричну фазу, яка відрізняється від фази монокристалу.

Швидке нагрівання монокристалу MnO(100) впродовж короткого часу при 1100 °C у середовищі аргону (1 атм) привело до утворення на поверхні зернистоподібною структури. Верхня частина цієї структури була гладкою. Декілька наступних циклів нагрівання зразка впродовж тривалого часу в таких самих умовах викликали збільшення латеральних розмірів цієї структури, при цьому видимих змін на її поверхні не спостерігалось.

Нагрівання зразка $\text{MnO}(100)$ в середовищі низького тиску кисню привело до утворення на поверхні трапезоїдальних острівців, з майже плоскою верхньою частиною. Острівці мали ширину біля 200-250 нм і висоту біля 20-25 нм. Перебування цього зразка у НВВ при кімнатній температурі впродовж 4 днів привело до появи шорсткості на поверхні острівців. Враховуючи фазову діаграму Mn-O і літературні дані було зроблено припущення, що трапезоїдальні острівці можуть складатися з фази Mn_3O_4 . Висловлено також альтернативне припущення щодо можливості їх належності до преципітатів фази MnO .

На поверхні монокристалу $\text{MnO}(100)$ нагрітому при атмосферному тиску кисню до високої температури було виявлено зернистоподібну структуру висотою близько 15 нм. Згідно з фазовою діаграмою Mn-O ця поверхнева структура може бути Mn_3O_4 і/або $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ фазою.

У заключній частині роботи представлені перші результати вакуумного напорошення платини на поверхню $\text{MnO}(100)$ та на цю поверхню модифіковану нагріванням у середовищі кисню та водню. Дослідження за допомогою АСМ та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії вказують на те, що платина напорошена в кількості декількох моношарів на поверхню $\text{MnO}(100)$ утворює суцільну металеву плівку, або шар щільновпакованих наночастинок. АСМ зображення отримані після нагрівання зразка у НВВ вказують на присутність платини на поверхні. Проте не можна також виключати і можливість змішування платини з фазою(зами) оксиду(ів) марганцю у приповерхневому шарі або утворення платино-марганцевого сплаву.

Напорошення 10 моношарів платини на $\text{MnO}(100)$ поверхню змінену нагріванням у НВВ, водні та кисні, на якій були наявні трапезоїдальні острівці, верхня частина яких була вкрита прямокутними терасоподібними структурами, привело до появи шорсткості на їх поверхні у вигляді частинкоподібних структур. Наступне нагрівання зразка у НВВ при вищій температурі викликало появу більш чітко вираженої частинкоподібної структури. Проте подальше нагрівання зразка в ідентичних умовах спричинило деградацію терасоподібних структур і проведення аналізу зразка за допомогою СТМ стало неможливим.

Підсумковий розділ роботи містить короткий огляд основних результатів досліджень та обґрунтовання рекомендацій та пропозицій щодо подальшого дослідження запропонованих модельних каталізаторів. Зокрема запроповано ряд інших фізико-хімічних методів, які можна було б застосувати для повнішого аналізу поверхні оксидів марганцю. Результати представленої роботи можуть бути використані для дослідження інших поверхонь монокристалів оксидів марганцю, а також для поглибленого вивчення каталітичних систем, які складаються з благородного металу та оксиду(ів) марганцю.

