



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## High-pressure STM studies of oxidation catalysis

Bobaru, Ş.C.

### Citation

Bobaru, Ş. C. (2006, October 25). *High-pressure STM studies of oxidation catalysis*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4952>

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/1887/4952>

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

## Samenvatting

Het centrale thema van dit proefschrift is de katalytische oxidatie van CO, die we bestudeerd hebben op verschillende katalytisch actieve modeloppervlakken bij atmosferische drukken en hoge temperaturen met behulp van de combinatie van Scanning Tunneling Microscopie (STM) en Massaspectrometrie. Algemene overwegingen achter dit werk zijn aan de orde gekomen in Hoofdstuk 1. Tevens geeft dit hoofdstuk een korte beschrijving van de gebruikte techniek, STM, en van het gebruikte apparaat, een in Leiden en Amsterdam ontwikkelde hoge-druk scanning tunneling microscoop.

Hoofdstuk 2 beschrijft in het kort de literatuur met betrekking tot CO oxidatie aan de oppervlakken van metalen uit de platinagroep. Hierin zijn de binding van CO moleculen aan deze metalen, de verschillende reactiemechanismen die bestaan voor de CO-O<sub>2</sub> oxidatie reactie en het niet-lineaire gedrag van deze reactie geïntroduceerd.

CO oxidatie aan oppervlakken van palladium met lage Miller indices en vicinale oppervlakken (hoge Miller indices) wordt beschreven in Hoofdstuk 3 aan de hand van STM en massaspectrometrie. Hierin wordt aangetoond dat wanneer deze oppervlakken aan atmosferische drukken van zuurstof worden blootgesteld bij hoge temperaturen, zij alle oxideren, ongeacht hun oriëntatie. In dit drukgebied vinden we dat de oxides een hogere reactiviteit hebben dan de metallische oppervlakken. Het reactiemechanisme op het metallische palladiumoppervlak volgt de klassieke Langmuir-Hinshelwood kinetiek; de reactie aan de geoxideerde oppervlakken volgt het Mars-Van Krevelen mechanisme. Een consequentie van het Mars-Van Krevelen mechanisme bleek, dat de geoxideerde oppervlakken voortdurend ruwer worden. Binnen bepaalde combinaties van partiële CO en O<sub>2</sub> drukken zijn reactieoscillaties waargenomen op Pd(100) en Pd(1.1.17). We hebben laten zien dat deze oscillaties veroorzaakt worden door de periodieke omschakeling van het oppervlak tussen de metallische fase, waarbij de Langmuir-Hinshelwood reactie optreedt, en de geoxideerde fase, waarbij de reactie Mars-Van Krevelen kinetiek volgt.

Het eerste deel van Hoofdstuk 4 bestaat uit een literatuuroverzicht met betrekking tot de verschillende modellen die het geobserveerde oscillatiegedrag van CO oxidatie aan een oppervlak uit de platinagroep beschrijven. Vervolgens wordt in dit hoofdstuk een volledig nieuwe verklaring voor de reactieoscillaties in aanwezigheid van een palladiumoppervlak gegeven die gebaseerd is op twee belangrijke kenmerken: (1) de observatie dat het oxide geleidelijk aan ruwer wordt onder reactiecondities en dat het metallische oppervlak geleidelijk aan gladder wordt en (2) de relatie tussen de ruwheid van het oppervlak en de partiële CO druk waarbij het oppervlak omschakelt tussen metallisch en geoxideerd en vice versa.

Hoofdstuk 5 beschrijft de resultaten voor de CO-O<sub>2</sub> reactie aan het Pt(111) oppervlak bij atmosferische drukken en hoge temperaturen. Het blijkt dat CO adsorptie leidt tot de vorming van een regelmatige overlaagstructuur, die geïdentificeerd is als ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ ) R23.4°-13CO. De stabiliteit van deze structuur onder verschillende reactie-omstandigheden is besproken; de resultaten die hieruit volgden zijn verder gebruikt om het belang van hoge temperaturen in een katalytisch systeem te illustreren. We hebben aangetoond dat bij hoge temperaturen het Pt(111) oppervlak oxideert in een zuurstofrijke omgeving en dat het geoxideerde oppervlak een hogere reactiviteit vertoont dan het metallische oppervlak, net als in het geval van de palladiumoppervlakken beschreven in Hoofdstuk 3. Tevens zijn reactieoscillaties waargenomen.

Hoofdstuk 6 is gewijd aan CO oxidatie aan een Pt(100) oppervlak. In tegenstelling tot de andere in dit proefschrift bestudeerde oppervlakken, ondergaat het schone Pt(100) oppervlak een verschijnsel dat oppervlakreconstructie wordt genoemd. We hebben gezien dat bij blootstelling zowel aan O<sub>2</sub> als aan CO deze reconstructie verdwijnt. In een zuurstofrijke omgeving, bij hoge temperaturen, nemen we waar dat het oppervlak oxideert; onder deze reactieomstandigheden was het geoxideerde oppervlak echter nauwelijks reactiever dan het metallische oppervlak, en in de meeste gevallen kon zelfs geen verschil in activiteit tussen beide oppervlakken worden waargenomen onder condities waarin zowel het geoxideerde als het metallische oppervlak stabiel was. Omdat het metallische oppervlak echter aan veel hogere partiële drukkens van CO blootgesteld kon worden dan het oxide, konden in dit geval spectaculaire omzettingssnelheden van CO in CO<sub>2</sub> bereikt worden. Een tweede bistabiliteit is waargenomen in dit regime van hoge CO partiële drukkens, die we geïdentificeerd hebben als de traditionele Langmuir-Hinshelwood bistabiliteit.

Naast het onderzoek aan de oxidatie van CO met behulp van O<sub>2</sub> aan verschillende katalytisch actieve modeloppervlakken hebben we kort twee gerelateerde reactiesystemen bestudeerd, hetgeen in twee appendices wordt gepresenteerd. In appendix I zijn de voorlopige resultaten van CO oxidatie met behulp van NO (ofwel de reductie van NO door middel van CO) besproken, die laten zien dat de reactie sterk afhangt van de temperatuur en de structuur van het katalytisch actieve oppervlak.

De partiële oxidatie van ethyleen aan het oppervlak van Ag(111) is kort bediscussieerd in appendix II. De resultaten duiden erop dat onder reactieomstandigheden een dik, isolerend zilveroxide de actieve katalysator is. Daarnaast wijst de complete oxidatie van ethyleen aan Pt(111) bij 1.25 bar en hoge temperatuur erop dat deze reactie een soort Langmuir-Hinshelwood mechanisme volgt.