



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Structure dependence of molecular reactions on surfaces

Cao, K.

Citation

Cao, K. (2018, October 11). *Structure dependence of molecular reactions on surfaces*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/66120>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/66120>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/66120> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Cao, K.

Title: Structure dependence of molecular reactions on surfaces

Issue Date: 2018-10-11

Samenvatting

Heterogene katalyse wordt al sinds mensenheugenis toegepast zonder dat men beseft had van de onderliggende processen. Om de onderliggende mechanismen van deze chemische reacties te ontrafelen worden over het algemeen eenvoudige ‘model systemen’ gebruikt. Chemische reacties in deze model systemen verlopen met dezelfde elementaire reactie stappen als onder realistische condities. Ondanks dat deze systemen extensief zijn bestudeerd, is veel vooralsnog onduidelijk. In dit proefschrift concentreren we op simpele systemen, zoals waterstof en zuurstof dissociatie aan platina, en waterstof dissociatie aan koper oppervlakken.

Waterstof dissociatie aan Pt oppervlakken is een model systeem voor zwak (niet) geactiveerde moleculaire dissociatie. Dit systeem is uitvoerig bestudeerd met behulp van experimentele technieken en theoretische berekeningen. De potentieel energie oppervlakken voor dit systeem vertoont zowel energetische als geometrische corrugatie. Met behulp van een verstelbare Specifieke Reactie Parameter (SRP), gekalibreerd door Ghassemi et al. met experimentele data voor D_2 dissociatie aan Pt(111) van Luntz et al., wordt goede overeenkomst tussen theorie en experiment verkregen [22, 39]. De resultaten voorspellen een klein verschil in plak kans voor twee verschillende azimuthale hoeken. In hoofdstuk 3 hebben we waterstof dissociatie aan Pt(111) bestudeerd. Onze resultaten komen overeen met eerder experimenteel werk. De plak kans is zwak afhankelijk van de azimuthale oriëntatie van de invalshoek, in overeenstemming met de SRP-DFT berekeningen.

Waterstof dissociatie aan Cu oppervlakken is een model systeem voor sterk geactiveerde dissociatie aan metaal oppervlakken. Daarnaast is dit systeem ook belangrijk als de eerste stap in de hydrogenering van CO_2 naar methanol aan een Cu/ZnO/Al₂O₃ katalysator. Begrip van de elementaire reactie stappen kan de ontwikkeling van nieuwe katalysatoren sturen. Om randen aan katalysatoren na te boot-

sen, worden vaak macroscopisch vlakke oppervlakken gebruikt waarbij systematisch atomaire stappen worden geïntroduceerd. De lagere coördinatie van atomen aan de staprand resulteert meestal in een lagere dissociatie barrière ten gevolge van een hogere bindingsenergie. In hoofdstuk 4 bestudeerden we waterstof adsorptie en desorptie aan de Cu(111) en Cu(211) oppervlakken. Hier vinden wij dat het Cu(111) oppervlak reactiever is dan het Cu(211) oppervlak. A-type stapranden veroorzaken een, voor zover wij weten, unieke verhoging en verlaging van de activatie en desorptie barrière distributies. Daarnaast hebben wij aangetoond dat de barrière distributies, welke zwak afhankelijk zijn van de waterstof bedekkingsgraden voor adsorptie en bij verzadiging, óók afhankelijk zijn van de invalsenegie. Laterale interacties tussen geadsorbeerde waterstof atomen moeten daarom zwak zijn, vooral bij een lage bedekkingsgraad.

In hoofdstukken 5 en 6 gebruikten we een gekromd Pt(111) éénkristal. De top van dit kristal is Pt(111). Het kristal bevat A-type stapranden aan de ene en B-type stapranden aan de andere zijde, welke beide één atoom hoog zijn. De stapdichtheid varieert lineair met de afstand tot de top van het kristal. Hiermee kan een serie aan gestapte oppervlakken met A-type en B-type stapranden worden nagebootst. Hiermee kan de materiaal kloof tussen éénkristallijne oppervlakken en echte katalysatoren in zekere mate worden overbrugd.

In hoofdstuk 5 bestuurden we de vorming van HD aan een gekromd Pt(111) oppervlak. Bij lage invalsenegie is de vorming van HD afhankelijk van de stapdichtheid. Met de juiste schoonmaak procedure en uitgloeien bij 850 K is de HD vorming lineair met de afstand tot de top van het kristal. Dit toont aan dat de stapdichtheid lineair verloopt met de verplaatsing. Dit wordt bevestigd met LEED waar de karakteristieke gespleten pieken worden waargenomen in het diffractie patroon. De vorming van HD verlaagt aan beide zijden van het éénkristal wanneer dezelfde schoonmaak procedure wordt gebruikt, maar opgevolgd wordt door uitgloeien bij 1200 K. HD vorming bij A-type stapranden is lager over het gehele bereik en in het bijzonder rondom Pt(655). Bij B-type stapranden is de verlaging van de HD vorming gelokaliseerd rondom Pt(443). Deze verlagingen geven aan dat facetten vormen, ondanks dat dit niet zichtbaar is in LEED. HD vorming als chemische methode is in dit geval gevoeliger dan LEED. De reconstructie vereist meer onderzoek met behulp van de raster tunnel microscoop (STM). Onze data toont daarnaast aan dat facetten vormen bij Pt(443), en niet

bij Pt(997). In het verleden is aangetoond dat het Pt(997) oppervlak reconstrueert met behulp van He diffractie, LEED, en STM.

Zuurstof dissociatie aan Pt is ingewikkelder dan waterstof dissociatie. Het proces omvat een moleculaire physisorptie toestand, twee moleculaire chemisorptie toestanden, en een atomaire chemisorptie toestand. Eerder onderzoek toonde aan dat zuurstof dissociatie gedomineerd wordt door stap randen middels een indirect dissociatie mechanisme. Dit mechanisme verloopt vermoedelijk via een moleculaire physisorptie toestand en leidt tot hogere reactiviteit dan de (111) terrassen. In hoofdstuk 6 bestudeerden we O_2 dissociatie aan Pt oppervlakken met hetzelfde gekromde Pt(111) éénkristal. De plak kans van O_2 gaat lineair omhoog met de afstand tot de top van het kristal voor zowel A-type als B-type stapranden bij lage kinetische energie, 65 meV. We zien een sterke hellingshoek en nagenoeg identieke absolute waarden aan beide zijden. Dit toont aan dat de dynamische processen die ten grondslag liggen voor het plakken van O_2 , gedomineerd wordt door stapranden maar ongevoelig is voor de lokale structuur van de staprand. Bij hogere invalsenergieën verdwijnt het lineaire karakter van deze afhankelijkheid. Dit toont aan dat de dynamische processen niet alleen door stapranden worden bepaald. Door middel van een oriëntatie gecontroleerde O_2 bundel blijkt dat zuurstof bij voorkeur plakt aan Pt(111) wanneer de moleculaire-as van het molecuul parallel is aan het oppervlak. Bij het Pt(553) oppervlak zien we geen voorkeur voor een bepaalde oriëntatie van de moleculaire-as. Bij hogere kinetische energie convergeert de verhouding $S_0(H)/S_0(C_z)$ voor Pt(111) en Pt(553) naar dezelfde waarde. De resultaten voor R en L experimenten tonen aan dat dissociatie aan A-type en B-type stapranden duidelijk voorkeur hebben voor moleculen met de moleculaire-as parallel aan de (100) en (110) stapranden.

