



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Steps in gas-surface reactions

Lent, R. van

Citation

Lent, R. van. (2019, December 16). *Steps in gas-surface reactions*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/81577>

Version: 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/1887/81577>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The following handle holds various files of this Leiden University dissertation:
<http://hdl.handle.net/1887/81577>

Author: Lent, R. van

Title: Steps in gas-surface reactions

Issue Date: 2019-12-16

Nederlandse samenvatting

Platina is één van de beste heterogene katalysatoren voor hydrogenering en oxidatie reacties. In de eerste helft van dit proefschrift hebben we onderzocht hoe reactiviteit wordt beïnvloed door stapranden aan platina oppervlakken. Derhalve hebben we experimentele methoden voor gebruikelijk vlakke kristallen aanpast voor gekromde éénkristallijne oppervlakken. Hoofdstukken 3, 4 en 5 buigen zich over verschillende aspecten van zuurstof reductie: waterstof dissociatie (hoofdstuk 3), waterstof recombinitie (hoofdstuk 4), en de complete zuurstof reductie reactie (hoofdstuk 5).

In hoofdstuk 3 onderzoeken we waterstof dissociatie aan platina oppervlakken. Waterstof dissociatie is één van de meest eenvoudige oppervlakte reacties. Desondanks wordt deze reactie beschreven door twee tegenstrijdige dynamische modellen. Het eerste model neemt aan dat dissociatie verloopt via een indirect dissociatie mechanisme waarbij moleculen wrijvingsloos naar de katalytisch actieve stapranden diffunderen. Het tweede model stelt dat dissociatie direct en lokaal is. In hoofdstuk 4 lossen we deze discussie op door de structuurafhankelijke reactiviteit van een gekromd platina oppervlak te kwantificeren. Dit doen we door een moleculaire D_2 bundel te combineren met de variërende stapdichtheid van een gekromd éénkristallijn oppervlak. We zien dat reactiviteit proportioneel is met stapdichtheid. Daarnaast is de reactiviteit ook stap-type afhankelijk. Alleen het model dat reactiviteit beschrijft als directe en lokale dissociatie is consistent met deze resultaten. Vervolgens kunnen we uit onze data stap-type afhankelijke reactie dwarsdoorsneden afleiden. Deze absolute reactie dwarsdoorsneden zijn een directe maat voor dissociatie aan het schone platina oppervlak.

In hoofdstuk 4 bestuderen we de meest simpele heterogeen gekatalyseerde reactie: isotoop uitwisseling van waterstof. Aan platina verloopt deze reactie als een standaard Langmuir Hinshelwood mechanisme: waterstof en deuterium dissociatie, menging van geadsorbeerde waterstof en deuterium atomen aan het oppervlak, en recombinatie om drie isotopen te vormen (H_2 , D_2 , en HD). Bij volledige isotoop uitwisseling zal een product verhouding van 1:1:2 vormen. Stap randen staan er om bekend dat ze dissociatieve adsorptie bevorderen, in het bijzonder bij lage kinetische energie. Het is echter niet bekend hoe diffusie en product vorming beïnvloed worden door stap randen. We bestuderen dit door een gelijke hoeveelheid H_2 en D_2 te dissociëren aan een éénkristallijn gekromd platina oppervlak door middel van een moleculaire bundel. We meten de HD vorming langs het gekromde kristal bij hoge oppervlak temperaturen. Hoewel de HD vorming de algemene trend van H_2 en D_2 dissociatie volgt, zijn stapranden niet zo reactief als verwacht op basis van de dissociatie waarschijnlijkheden. We verklaren vervolgens waarom langere (1 1 1) terrassen klaarblijkelijk selectiever zijn voor HD vorming dan gestapte oppervlakken. Diffusie van waterstof en deuterium atomen aan (1 1 1) terrassen is snel en isotroop. Daarentegen zijn diffusie barrières aan stapranden significant hoger. Hierdoor verhinderen stapranden menging van waterstof en deuterium atomen aan het oppervlak. We presenteren een simpel model waarbij waterstof en deuterium isotroop mengen aan terrassen, maar niet efficiënt mengen aan stapranden. Het model reproduceert de trend in de selectiviteit van HD vorming.

In hoofdstuk 5 bestuderen we de stap-type afhankelijk van zuurstof reductie met behulp van twee moleculaire bundels. We vergelijken hoe de reactiviteit voor zuurstof reductie varieert met de zuurstof waterstof verhouding die wordt aangeboden aan het oppervlak. Onze resultaten tonen aan dat zuurstof reductie aan platina ook gevoelig is voor stap-type. Bij een ondermaat zuurstof is het oppervlak met **B-type** stapranden reactiever dan het oppervlak met **A-type** stapranden. Ondanks deze hogere reactiviteit voor zuurstof dissociatie is zuurstof alsnog sneller van het oppervlak met **B-type** stapranden verwijderd. We verklaren dat de hogere reactiviteit van

B-type stapranden een gevolg is van hogere dissociatie waarschijnlijkhe-
den voor alle betrokken reactanten in de reactie: zuurstof, waterstof, en
deuterium.

De twee helft van dit proefschrift beschrijft experimentele technieken
die ontwikkeld zijn om toestands-geselecteerde CO₂ dissociatie te bestud-
eren. Allereerst beschrijft hoofdstuk 6 hoe we reflectie absorptie infra-
rood spectroscopie toe kunnen passen aan gekromde oppervlakken. Het
gekromde oppervlak en een coaxiale collimator vormen een anamorfe bun-
del vergroter. We bestuderen hoe stapranden aan een platina oppervlak
CO adsorptie beïnvloeden als vuurdoop voor de techniek. Zowel brede
als smalle terrassen vertonen een enkele smalle absorptie piek. Gemiddelde
terras breedten vertonen echter bredere absorptie pieken. We verklaren
deze resultaten in termen van een enkele exciton die infrarode straling
absorbeert. Bij smalle en brede terrassen vormen CO eilanden met een
uniforme oppervlakte structuur. Bij de gemiddelde terrassen worden de
structuren die bij (1 1 1) vormen onderbroken door de stapranden. Dit
verbreedt de resulterende absorptie pieken. Ten slotte worden verbeterin-
gen voorgesteld voor de techniek.

Hoofdstuk 7 presenteert een vooruitzicht op toestands-geselecteerde
CO₂ dissociatie. We beschrijven de spectroscopie van CO₂ en een op-
stelling om CO₂ rovibraties aan te slaan in de moleculaire bundel. De
excitatie opstelling maakt gebruik van een optische parametrische oscil-
lator, welke actief gestabiliseerd wordt op de Lamb dip van de optische
transitie. Ten slotte presenteren we de eerste resultaten die aantonen dat
CO₂ in de moleculaire bundel vibrationeel aangeslagen is.

