



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Microscopy and spectroscopy on model catalysts in gas environments

Wenzel, S.

Citation

Wenzel, S. (2021, September 16). *Microscopy and spectroscopy on model catalysts in gas environments*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3210401>

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/1887/3210401>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <https://hdl.handle.net/1887/3210401> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Wenzel, S.

Title: Microscopy and spectroscopy on model catalysts in gas environments

Issue Date: 2021-09-16

Nederlandse Samenvatting

Katalysatoren zijn van groot belang voor ons dagelijks leven, voor energievoorziening, milieubescherming en de productie van talrijke chemicaliën en levensmiddelen. Daarom komen katalysatoren ook in zeer veel verschillende vormen voor, zoals enzymen in je eigen lichaam, moleculen in oplossingen of poeders gemaakt van metalen en oxiden. In al deze gevallen is de rol van de katalysator echter dezelfde; hij maakt een chemische reactie sneller, energiezuiniger en/of selectiever voor bepaalde uitgangsstoffen of producten. De katalysator keert daarbij terug naar zijn oorspronkelijke staat zodra de zogenaamde katalytische cyclus is voltooid. De focus van dit proefschrift ligt op een bepaalde soort heterogene katalysatoren, vaste stoffen die de reactie tussen gassen katalyseren. Om de prestaties van dergelijke katalysatoren te verbeteren, streeft de oppervlaktewetenschap naar een gedetailleerd begrip van hun werkingsmechanisme op de atomaire schaal. Standaardmethoden van de oppervlaktewetenschap zijn onder meer microscopie om het oppervlak in beeld te brengen, spectroscopie om de elementaire samenstelling te meten en diffractie om de structuur te bepalen. Deze methoden zijn het gemakkelijkst toe te passen op vlakke, éénkristallijne metalen in ultrahoog vacuüm. Omdat katalysatoren in de industrie echter bij atmosferische of zelfs significant hogere drukken worden gebruikt, spreekt men van de zogenaamde drukkloof (Engels: *pressure gap*) tussen wetenschap en toepassing. Om deze kloof te overbruggen worden steeds meer zogenaamde in situ methoden ontwikkeld. De *ReactorSTM*, die in hoofdstuk 3 en hoofdstuk 4 wordt gebruikt, is een rastertunnelmicroscoop geïntegreerd in een doorstroomreactorcel, die zich wederom in een vacuümkamer bevindt. Op deze manier kan een gecontroleerde bereiding en karakterisering van modelkatalysatoren worden gecombineerd met beeldvorming onder atmosferische druk. Laatstgenoemde geeft informatie over de structuur van het katalysatoroppervlak tijdens de reactie. Aan de andere kant kan röntgenfotoelektronenspectroscopie bij drukken dichtbij het atmosferische bereik geadsorbeerde moleculen en de chemische toestand van atomen op het oppervlak tijdens de reactie identificeren. Als de röntgenfotonen, zoals in hoofdstuk 5 van dit proefschrift, van een synchrotronbron afkomstig zijn, heeft deze methode een

hoge energieresolutie, is oppervlaktegevoelig en geschikt voor snelle metingen. Afgezien van het drukverschil, verschillen industriële katalysatoren ook door hun complexe structuur van éénkristallen, die in de traditionele oppervlaktewetenschap bestudeerd worden. Om ook deze zogenaamde materiaalkloof (Engels: *materials gap*) te overbruggen, worden modelkatalysatoren steeds complexer gemaakt: van éénkristallijne metalen, via gestapte en gekromde éénkristallen, naar oxide éénkristallen en metaal, oxide en sulfide nanodeeltjes op de verschillende éénkristallen. Dit proefschrift gaat over een metallisch éénkristal, een oxide éénkristal en een complexe modelkatalysator met nanodeeltjes.

Hoofdstuk 3 toont het eerste gebruik van een $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ éénkristal in de *ReactorSTM*. Zinkoxide is onderdeel van de meest bestudeerde katalysator, $\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, voor de stoomreforming van methanol, de reactie tussen methanol en water om schone waterstof te produceren. Deze katalysator heeft het potentieel om voertuigen met waterstofbrandstofcellen veiliger en gebruiksvriendelijker te maken. Hiervoor moet de katalysator voornamelijk zeer selectief voor de productie van CO_2 in plaats van CO zijn, waarin het zinkoxide een grote rol kan spelen. Eerst beschrijf ik enkele experimentele uitdagingen die het gebruik van $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ in een rastertunnelmicroscop in vacuüm met zich mee brengt. Ook kwantificeren wij de waterachtergrond in de reactorcel van de *ReactorSTM*. Als $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ in de reactor aan argon wordt blootgesteld, verruwt dit water het oppervlak zodat een groot aantal stappen zichtbaar wordt. Aangezien water echter ook een uitgangsstof van de stoomreforming van methanol is, moet geconcludeerd worden dat het $(10\bar{1}0)$ oppervlak van zinkoxide mogelijk niet stabiel is onder realistische omstandigheden en studies van $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ in vacuüm slechts beperkt geschikt zijn als model voor industriële processen.

In hoofdstuk 4 gaan we verder met de studie van een complexere modelkatalysator in de vorm van TiO_2 nanodeeltjes op goud. Katalysatoren op basis van goud zijn actief voor CO oxidatie, en dat bij lagere temperaturen in vergelijking met andere materialen. Daarom kunnen ze de uitstoot van CO tijdens het opwarmen van verbrandingsmotoren verminderen. Met betrekking tot het mechanisme van deze katalysator zijn de oxidatietoestand van het goud tijdens de reactie, de rol van het oxide en ook de rol van water in het gasmengsel onduidelijk. In de *ReactorSTM* kan de vorming van een dun laagje goudoxide op $\text{Au}(111)$ bij atmosferische drukken van O_2 of het reactiemengsel worden gezien. De dissociatie van O_2 , die hiervoor noodzakelijk is, wordt waarschijnlijk door de waterachtergrond in de gassen mogelijk gemaakt. Aangezien verontreinigingen in het goud de vorming van het oxide kunnen bevorderen en een waterachtergrond ook onder realistische omstandigheden aanwezig is, lijkt het bestaan van het oxide op industriële katalysatoren waarschijnlijk. TiO_2 nanodeeltjes op $\text{Au}(111)$ hebben echter geen invloed op de vorming van het goudoxide. We kunnen daarom uitsluiten dat TiO_2

tijdens de CO oxidatie atomair zuurstof aan het Au(111) oppervlak levert.

In hoofdstuk 5 wordt in situ röntgenfotoelektronenspectroscopie gebruikt om een kobalt éénkristal te onderzoeken, dat als modelkatalysator voor Fischer-Tropsch synthese fungeert. Met behulp van deze reactie kunnen schonere, synthetische brandstoffen uit een mengsel van CO en H₂ geproduceerd worden. Hoewel kobalt al industrieel wordt gebruikt, onderzoekt de wetenschap een aantal deactiveringsprocessen zoals de oxidatie van kobalt en de afzetting van koolstof en producten van de reactie op het oppervlak. De oxidatie van het kobalt kan sterk van de structuur van het kobaltmonster afhangen. In het geval van onze metingen op Co(0001) lijkt het oppervlak in CO metaalachtig te blijven. In H₂ kan de waterachtergrond het oppervlak echter oxideren, zelfs als er zoveel water als mogelijk uitgefilterd wordt. Hoewel het tegenovergestelde bij zowel lagere als hogere drukken wordt gemeten, komen deze resultaten overeen met metingen op kobaltfolie bij vergelijkbare drukken. Een mogelijke verklaring hiervoor is gebaseerd op de verschillende plekken die CO, H₂ en H₂O op Co(0001) prefereren. Ook stellen wij in hoofdstuk 5 een model voor waarmee de hoeveelheid van moleculen en atomen, die tijdens de reactie op Co(0001) gedeponereerd worden, gekwantificeerd kan worden. Over het algemeen zijn alle drie de systemen die in dit proefschrift onderzocht worden een voorbeeld van het feit dat kleine concentraties van verontreinigingen in gassen en monstermaterialen een significante invloed op de resultaten van in situ metingen kunnen hebben. Hoewel dit de interpretatie van resultaten bemoeilijkt, bevordert het ook het naderen tot meer realistische reactieomstandigheden.