



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

Deutsche Zusammenfassung

Katalysatoren sind von großer Bedeutung für unser tägliches Leben: für nachhaltige Energieversorgung, Umweltschutz, die Produktion von zahlreichen Chemikalien und die Nahrungsmittelversorgung. Daher treten Katalysatoren auch in den verschiedensten Formen auf, als Enzyme in unserem Körper, Moleküle in Lösungen oder Puder aus Metallen und Oxiden. In all diesen Fällen ist die Rolle des Katalysators jedoch die gleiche; er macht eine chemische Reaktion schneller, energieeffizienter und/oder selektiver für bestimmte Edukte oder Produkte. Hierbei kehrt der Katalysator nach der Vervollendung des sogenannten katalytischen Zyklus wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf einer Art von heterogenen Katalysatoren, nämlich Oberflächen, die Reaktionen zwischen Gasen katalysieren. Um die Leistung solcher Katalysatoren zu verbessern, strebt die Oberflächenwissenschaft nach einem detaillierten Verständnis ihrer Wirkungsweise auf dem atomaren Niveau. Ihre Standardmethoden beinhalten Mikroskopie, um die Oberfläche abzubilden, Spektroskopie zur Messung der elementaren Zusammensetzung und Beugung zur Bestimmung der Struktur. Diese Methoden können am einfachsten auf flachen, einkristallinen Metallen in Ultrahochvakuum angewendet werden.

Da Katalysatoren in der Industrie jedoch bei atmosphärischen oder sogar signifikant höheren Drücken gebraucht werden, spricht man von der sogenannten Drucklücke (englisch: *pressure gap*) zwischen Wissenschaft und Anwendung. Um diese Lücke zu schließen, werden stets neue sogenannte *in situ* Methoden entwickelt. Das *ReactorSTM*, welches in Kapitel 3 und Kapitel 4 dieser Arbeit verwendet wird, ist ein Rastertunnelmikroskop, das in eine Durchflussreaktorzelle integriert ist. Letztere befindet sich wiederum in einer Vakuumkammer. Auf diese Weise kann eine kontrollierte Vorbereitung und Charakterisierung von Modellkatalysatoren mit dem Abbilden in atmosphärischen Drücken kombiniert werden. Letzteres gibt Aufschluss auf die Struktur der Katalysatoroberfläche während der Reaktion. Im Gegensatz hierzu kann Röntgenphotoelektronenspektroskopie bei Drücken nahe dem atmosphärischen Bereich adsorbierte Moleküle sowie den chemischen Zustand von Atomen der Oberfläche während der Re-

aktion identifizieren. Wenn die Röntgenstrahlen, wie in Kapitel 5 dieser Arbeit, aus einer Synchrotronquelle stammen, hat diese Methode eine hohe Energieauflösung, ist oberflächensensitiv und für schnelle Messungen geeignet. Außer dem Druckunterschied unterscheiden sich industrielle Katalysatoren auch durch ihre komplexe Struktur von den Einkristallen, die in der traditionellen Oberflächenwissenschaft untersucht werden. Um auch diese sogenannte Materiallücke (englisch: *materials gap*) zu überbrücken, werden Modellkatalysatoren stets komplexer gemacht: von einkristallinen Metallen, über gestufte und gekrümmte Einkristalle, zu Oxideinkristallen sowie Metall-, Oxid- und Sulfid-Nanopartikeln auf Einkristallen. Diese Arbeit behandelt einen metallischen Einkristall, einen Oxideinkristall, sowie einen komplexen Modellkatalysator mit Nanopartikeln.

Kapitel 3 zeigt die erste Verwendung eines $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Einkristalls im *ReactorSTM*. Zinkoxid ist Teil des am meisten untersuchten Katalysators für die Dampfreformierung von Methanol, $\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dieser Katalysator hat das Potenzial, Fahrzeuge mit Wasserstoffbrennzellen sicherer und ihren Gebrauch einfacher zu machen. Hierfür muss der Katalysator jedoch äußerst selektiv für die Produktion von CO_2 statt CO sein, wofür das Zinkoxid eine große Rolle spielen könnte. Zunächst stellen wir einige experimentelle Herausforderungen dar, die der Gebrauch von $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ im Rastertunnelmikroskop in Vakuum mit sich bringt. Außerdem quantifizieren wir den Wasserhintergrund in der Reaktorzelle des *ReactorSTM*. Wenn $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ in der Zelle Argon ausgesetzt wird, raut dieses Wasser die Oberfläche auf, sodass eine große Anzahl an Stufen sichtbar ist. Da Wasser jedoch auch ein Edukt der Dampfreformierung von Methanol ist, muss der Schluss gezogen werden, dass die $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche von Zinkoxid unter realistischen Bedingungen eventuell nicht stabil ist und Studien von $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ in Vakuum nur bedingt als Modell für den industriellen Prozess geeignet sind.

In Kapitel 4 gehen wir zur Studie eines komplexeren Modellkatalysators in der Form von $\text{TiO}_2/\text{Au}(111)$ über. Katalysatoren, die auf Gold basieren, sind aktiv für CO -Oxidation, und das bei niedrigeren Temperaturen im Vergleich zu anderen Materialien. Daher könnten sie die Emission von CO während des Warmlaufens von Verbrennungsmotoren reduzieren. Bezüglich des Mechanismus auf diesem Katalysator sind jedoch der Oxidationszustand des Goldes während der Reaktion, die Rolle des Oxids und auch die Rolle von Wasser in der Gasmischung unklar. Im *ReactorSTM* kann die Bildung eines oberflächlichen Goldoxids auf $\text{Au}(111)$ in atmosphärischen Drücken von O_2 oder der Reaktionsmischung beobachtet werden. Die hierzu notwendige Dissoziation von O_2 wird wahrscheinlich durch den Wasserhintergrund in den Gasen möglich gemacht. Da auch Kontaminierungen im Gold die Bildung des Oxids fördern können und der Wasserhintergrund unter realistischen Umständen ebenfalls vorhanden ist, scheint die Existenz des Oxids auf industriellen Katalysatoren wahrscheinlich. TiO_2 -Nanopartikel

auf Au(111) haben jedoch keinen Einfluss auf die Bildung des Goldoxids. Wir können damit ausschließen, dass TiO_2 während der CO-Oxidation atomaren Sauerstoff an die Au(111)-Oberfläche liefert.

Kapitel 5 zeigt die Anwendung von in situ Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Untersuchung eines Kobalt-Einkristalls, der als Modellkatalysator für Fischer-Tropsch-Synthese dient. Mit Hilfe dieser Reaktion können sauberere, synthetische Brandstoffe aus einer Mischung von CO und H_2 hergestellt werden. Obwohl Kobalt schon industriell verwendet wird, beschäftigt sich die Wissenschaft mit einigen Deaktivierungsprozessen wie der Oxidation des Kobalts und der Ablagerung von Kohlenstoff sowie Produkten der Reaktion. Die Oxidation des Kobalts kann stark von der Struktur der Kobaltprobe abhängen. Im Fall von unseren Messungen auf Co(0001) scheint die Oberfläche in CO metallisch zu bleiben. In H_2 kann der Wasserhintergrund die Oberfläche jedoch oxidieren, selbst wenn so viel Wasser wie möglich herausgefiltert wird. Obwohl das Gegenteil sowohl in niedrigeren als auch in höheren Drücken beobachtet wird, stimmen diese Ergebnisse mit Messungen auf Kobaltfolie in ähnlichen Drücken überein. Eine mögliche Erklärung hierfür basiert auf den unterschiedlichen Positionen, die CO, H_2 und H_2O auf Co(0001) bevorzugen. Außerdem stellen wir in Kapitel 5 ein Modell vor, mit dem die Menge an Materialien, die während der Reaktion auf Co(0001) abgelagert werden, quantifiziert werden kann.

Allgemein gesprochen sind alle drei Systeme, die in dieser Arbeit untersucht wurden, ein Beispiel dafür, dass kleine Konzentrationen von Kontaminationen in Gasen und Probenmaterialien einen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse von in situ Messungen haben können. Obwohl dies die Interpretation von Ergebnissen erschwert, fördert es auch die Annäherung an realistischere Reaktionsbedingungen.