



Universiteit
Leiden

The Netherlands

Understanding the surface structure of catalysts and 2D materials at the atomic scale

Boden, D.

Citation

Boden, D. (2023, September 12). *Understanding the surface structure of catalysts and 2D materials at the atomic scale*.

Version: Publisher's Version

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

Downloaded from:

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

Samenvatting

Het werk in dit proefschrift laat zien hoe diverse complexe oppervlakstructuren, die geobserveerd zijn met rastertunnelmicroscopie (RTM) in verschillende omstandigheden, op atomaire schaal kunnen bepalen met behulp van theoretische methoden. Hoofdstuk 4–6 laten elk een andere aanpak zien om dezelfde vraag te beantwoorden: Op welke manier kunnen we ontrafelen hoe het oppervlak er uit ziet op atomaire schaal? Met de juiste theoretische aanpak, die goed bij de experimentele condities en meettechnieken past, is het mogelijk om de resultaten van theorie en experiment op een intuïtieve manier te vergelijken. Daarnaast laat hoofdstuk 4 zien dat theoretische studies, die onvoldoende rekening houden met experimentele omstandigheden, tot onjuiste conclusies kunnen leiden.

Vanuit een rekenkundig opzicht is het erg verleidelijk om tweedimensionale (2D) materialen vrijstaand in een vacuüm te modelleren, aangezien dit de rekenkosten en complexiteit van de (elektronische) structuurberekeningen fors verlaagt. Deze aanpak wordt dikwijls gerechtvaardigd door de aanname dat het 2D materiaal enkel zwakke interacties aan gaat met het substraat. De meeste 2D materialen van hoge kwaliteit worden echter direct op een substraat gegroeid, wat dus betekent dat het substraat in de praktijk juist een belangrijke rol speelt. In hoofdstuk 4 laten we zien hoe we enkellaagse kobaltsulfides kunnen maken met een structuur die vergelijkbaar is met andere overgangsmetaal dichalcogenides (OMDC's), zoals titaniumdisulfide (TiS_2) en molybdeendisulfide (MoS_2). De resultaten van deze experimenten zijn in tegenstrak met de voorgaande dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) berekeningen, want die voorspelden juist dat kobalt en sulfide geen stabiele 2D OMDC kunnen vormen. Kobaltdisulfide (CoS_2) is opmerkelijk, omdat er geen bulk kristalstructuur voorkomt die uit S-Co-S lagen bestaat, in tegenstelling tot TiS_2 en de meeste andere bekende OMDC's. Om deze schijnbare tegenstrijdigheid tussen theorie en experiment op te lossen, wordt in hoofdstuk 4 het goudoppervlak expliciet meegenomen in de DFT berekeningen. Op deze manier wordt er een uitstekende overeenkomst gevonden tussen de theorie en experimenten, aangezien DFT laat zien dat de vorming van dit nieuwe OMDC door de sterke interactie tussen goud en zwavel wordt gefaciliteerd. Daarbij laat de elektronische structuur, verkregen met DFT en RTM, zien dat kobaltsulfide metallisch is, in tegenstelling tot de meeste OMDC's. Dit opent de deur voor de ontwikkeling van nieuwe applicaties.

Van Spronsen et al.¹ lieten met *in situ* RTM experimenten zien dat er complexe spaakwiel- en streepstructuren worden gevormd tijdens initiële oxidatie van het (111)-facet van platina. Alhoewel de strepen uitgebreid zijn onderzocht, de structuur van de spaakwielen is grotendeels onbekend, door hun grootte en complexiteit. De schaal van de spaakwielen die met RTM opgemerkt zijn bevat te veel atomen voor DFT. Daarbij is een redelijke inschatting van een dergelijk grote structuur een probleem, met name omdat er weinig experimentele informatie is over de stoichiometrie of de

oxidatietoestand van het platina en het zuurstof op het oppervlak. In hoofdstuk 5 wordt atomistische thermodynamica gebruikt, op basis van een reactief krachtveld, om de structuur en stabiliteit van de spaakwielen te bepalen bij hoge temperatuur (>257 °C) en druk (1–4 bar) tijdens de *in situ* experimenten. Onder deze omstandigheden lijkt de thermodynamische stabiliteit van de spaakwielen vergelijkbaar met de strepen te zijn, terwijl de mate van oxidatie van het oppervlak veel lager is. De spaakwiel-structuur blijkt stabiel te zijn dan gedeeltelijke gevormde PtO₂ strepen met een vergelijkbare mate van oxidatie. Deze resultaten komen overeen met de experimentele bevindingen, waarbij de spaakwielen eerst geobserveerd werden, bij lagere zuurstofdruk.

Hoofdstuk 6 laat het effect van reactanten op het oppervlak van de katalysator zien bij hogere druk dan ultrahog vacuum (UHV). In tegenstelling tot observaties met RTM bij UHV condities, wordt het (100)-facet van rodium (Rh(100)) drastisch veranderd als het aan atmosferische koolstofmonoxide (CO) druk wordt blootgesteld. *In situ* RTM resultaten wijzen op de vorming van rodium eilanden op de (100)-terrassen, terwijl de stapranden verruwen. Alhoewel stikstofmonoxide (NO) een sterkere binding aan gaat met rodium dan CO, wordt deze verruwing niet geobserveerd bij dezelfde NO druk. Sterker nog, vergeleken met het toedienen van enkel CO, vindt er bij een combinatie van CO en NO minder verruwing plaats, zelfs als de partiële druk van CO in beide gevallen hetzelfde is. Dit is opmerkelijk, aangezien NO gezien wordt als een promotor van rodiumcarbonyl formatie op nanodeeltjes en daarmee bijdraagt aan de vernietiging van de katalysator.^{2–5} De adsorptie van NO en CO op het Rh(100) oppervlak is onderzocht bij de experimentele condities met behulp van atomistische thermodynamica, gebaseerd op DFT berekeningen, en onderbouwd door lage-energie elektronendiffractie (LEED) en Auger-elektronenspectroscopie (AES) resultaten. De atomistische thermodynamica resultaten laten zien dat NO de adsorptie van CO tegengaat, door de adsorptieplekken van CO te blokkeren. Hierdoor wordt de vorming van carbonyl voorkomen, waardoor er minder verruwing van het oppervlak plaats vindt.

Referenties

- (1) Van Spronsen, M. A.; Frenken, J. W. M.; Groot, I. M. N. *Nature Communications* **2017**, *8*, 429.
- (2) Yates, J. T.; Kolasinski, K. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *79*, 1026–1030.
- (3) McKee, M. L.; Worley, S. D. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 3699–3700.
- (4) Novák, E.; Sprinceana, D.; Solymosi, F. *Applied Catalysis A: General* **1997**, *149*, 89–101.
- (5) Bergeret, G.; Gallezot, P.; Gelin, P.; Taarit, Y. B.; Lefebvre, F.; Naccache, C.; Shannon, R. D. *Journal of Catalysis* **1987**, *104*, 279–287.