

Invloed van koolstofspecies op de reactiviteit van CO over kobalt oppervlakken

Lennart Joos

Promotoren: prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck, prof. dr. Michel Waroquier
Begeleiders: dr. Stefaan Cottenier, Kim Rijpstra

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master in de ingenieurswetenschappen: chemische technologie

Vakgroep Toegepaste Fysica
Voorzitter: prof. dr. ir. Christophe Leys

Vakgroep Fysica en Sterrenkunde
Voorzitter: prof. dr. Dirk Ryckbosch

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur
Academiejaar 2010-2011





Dit onderzoekswerk werd uitgevoerd binnen het Centrum voor Moleculaire Modelling.

Voorwoord

‘Tempus fugit’, het is de harde realiteit waar elke laatstejaarstudent nu op gedrukt wordt. Nog niet zo lang geleden stapte ik Auditorium A binnen, om te beginnen aan de fantastische reis die ‘het studentenleven’ zou gaan heten.

Die reis was enkel mogelijk met de hulp, steun en liefde van mijn ouders. Ook mijn zus, Astrid, wil ik danken voor alle plezante mometen van de voorbije jaren. Ik heb dan wel niet op kot gezeten, maar ik kon mij geen betere kotgenoten inbeelden.

Op de reis door burgieland zijn heel wat interessante mensen mijn pad gekruist. Medestudenten, proffen en collega’s. Goede vrienden, amigos extranjeros en BEST friends. Voor alle lessen, groepswerken, reisjes, feestjes of terrasjes: een dikke merci!

Het laatste jaar van mijn reis hebben de onderhavige pagina’s heel wat energie gevraagd. Energie die ik zocht en vond bij de collega’s op het CMM. Het is een waar genoegen om in deze dynamische groep te mogen werken en ook beschouwd te worden als een volwaardig onderzoekslid.

In het bijzonder wil ik nog professor Van Speybroeck, professor Waroquier en (mag-ik-nu-al-professor-zeggen?) Stefaan bedanken voor hun leidende rol doorheen dit werk, dat ze mij bijstuurden waar mogelijk, en een oppepper gaven waar nodig. Ook professor van Santen ben ik bijzonderlijk erkentelijk, voor zijn tussentijds advies, evenals Ivo Filot, voor de vele tips op weinig tijd.

Kim en Matthias, jullie input in mijn thesis en kostbare (reken)tijd is sterk geapprecieerd, maar nog veel meer jullie relativering van kleine tegenslagjes onderweg. Mijn lotgenoten van ‘het eiland’ en nummer vijf, jullie hielden er de sfeer dik in, waarvoor mijn oprechte dank.

Volgend jaar beginnen sommigen aan een nieuwe reis, ik wens hen daarin het allerbeste, en hoop dat onze wegen nog mogen kruisen.

Lennart

De auteur geeft de toelating deze masterproef voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de masterproef te kopiëren voor persoonlijk gebruik. Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze masterproef.

The author gives permission to make this master dissertation available for consultation and to copy parts of this master dissertation for personal use. In the case of any other use, the limitations of the copyright have to be respected, in particular with regard to the obligation to state expressly the source when quoting results from this master dissertation.

Lennart Joos
Gent, 6 juni 2011

Invloed van koolstofspecies op de reactiviteit van CO over kobalt oppervlakken

Lennart Joos

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master in de Ingenieurswetenschappen: Chemische Technologie
Academiejaar 2010–2011

Promotoren: prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck, prof. dr. Michel Waroquier
Begeleiders: dr. Stefaan Cottenier, Kim Rijpstra

Faculteit Ingenieurswetenschappen – Universiteit Gent

Centrum voor Moleculaire Modelling

Hoofd van de onderzoeksgroep: prof. dr. Michel Waroquier

Samenvatting

Fischer-Tropschsynthese is een proces dat syngas –een mengsel van CO en H₂– omzet in een breed spectrum van koolwaterstoffen op een metaalkatalysator, meestal kobalt. Het reactiemechanisme met het meest ahang is het carbeenmechanisme. De eerste en cruciale stap binnen dit mechanisme is de dissociatie van CO, gevolgd door CH_x-hydrogenatie en C/C-koppeling. Opdat de gevormde koolwaterstofketens voldoende lang zouden zijn, moet de CO-dissociatie snel verlopen. De koolstofatomen die ontstaan na de dissociatie van CO kunnen ook koppelen tot stabiele koolstofstructuren of diffunderen in het oppervlak. Deze stabiele species staan in voor de deactivering van de katalystaar.

In deze thesis wordt de invloed onderzocht van deze stabiele koolstofspecies op de adsorptie en dissociatie van CO aan de hand van periodieke DFT-berekeningen. Verschillende oppervlakken worden beschouwd, zowel dichtst gepakte als meer open oppervlakken, om zo ook de topologie van het oppervlak in rekening te brengen.

Uit de resultaten blijkt dat de aanwezigheid van koolstofspecies de dissociatie van CO moeilijker maken. Zo is de adsorptie-energie van CO doorgaans sterker negatief en neemt de C-O-bindingsafstand af. Dat duidt op een stabielere CO-molecule die minder geneigd is om te dissociëren. Ook neemt de dissociatie-energie en -barrière toe onder invloed van koolstof. De meer open oppervlakken vertonen een omgekeerd effect: een meer open oppervlak heeft een lagere dissociatie-energie. Extra resultaten moeten gegenereerd worden om uitspraken te kunnen doen omtrent de kinetiek van de reactie op meer open oppervlakken.

Trefwoorden: Fischer-Tropschsynthese, kobaltkatalysator, CO-dissociatie, deactivering (afzetting van koolstof), moleculair modelleren

Influence of carbon species on the reactivity of CO over cobalt surfaces

Lennart Joos

Supervisor(s): dr. Stefaan Cottenier, Kim Rijpstra, prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck, prof. dr. Michel Waroquier

Abstract— Fischer-Tropsch synthesis on cobalt surfaces is believed to proceed through the carbene mechanism, in which the dissociation of CO is the first and crucial step. The cobalt catalyst is known to deactivate due to the deposition of stable carbon species. In this study, the influence of these carbon species on CO adsorption and dissociation is investigated using periodic DFT calculations.

Keywords— Fischer-Tropsch synthesis, cobalt catalyst, CO dissociation, deactivation (carbon deposition), molecular modeling

I. INTRODUCTION

FISCHER-TROPSCH Synthesis (FTS) has gained interest as a technology to fulfill the ever increasing demand for clean liquid fuels without the problems associated with petroleum oil. FTS converts syngas - a mixture of CO and H₂ produced from coal, natural gas, biomass or waste - into a wide spectrum of ultraclean petroleum products. The reaction takes place over a metal catalyst, most commonly cobalt. Although there is still a lot of discussions on the mechanism, the carbene mechanism is most widely accepted. The first step in this mechanism is the adsorption and dissociation of CO. Subsequently, the carbon atom is hydrogenated to CH_x fragments that can couple to form linear hydrocarbons. [1]

The balance of the three reactions (dissociation-hydrogenation-coupling) is important in order to obtain the desired product spectrum. A fast CO dissociation has shown to be a key step and was investigated extensively. It was found that the reactivity of CO is structure-sensitive as some active sites on stepped and corrugated surfaces have low dissociation barriers. [2], [3]

Carbon atoms produced from CO dissociation can also couple to form stable fragments or diffuse into subsurface layers. These carbon species play a key role in the deactivation of the catalyst, as they block the catalytic active sites and modify the electronic density in adjacent sites. However, the influence of such fragments on the reactions occurring at the surface was never investigated. [4]

II. THEORETICAL METHOD AND RESULTS

To investigate the influence of the surface topology and of different carbon structures on CO adsorption and dissociation, periodic DFT calculations were performed in VASP. [5] Four surfaces, both close-packed and open, and for each surface three different carbon species were considered.

The different situations for the close-packed Co(0001) are represented in Figure 1. Both the adsorbed and dissociated state

L. Joos is with the Center for Molecular Modeling, Ghent University (UGent), Ghent, Belgium. E-mail: Lennart.Joos@UGent.be

are shown in the same figure. For Co(111), the considered carbon structures are the same, as the surface only differs from Co(0001) from the third layer.

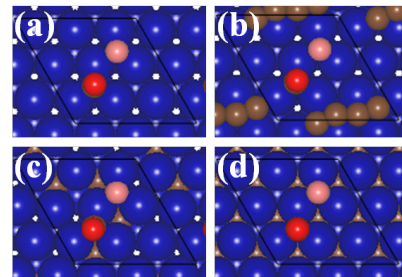


Fig. 1. The different carbon species on Co(0001) and Co(111): (a) the clean surface (b) 4 carbon atoms on the surface [4Csurf] (c) 4 carbon atoms under the surface [4CSS] (d) monolayer of carbon atoms under the surface [9CSS]. Cobalt atoms are blue and carbon is brown. The O atom in CO is put in red and the oxygen atom after dissociation in pink.

The corrugated Co(11 $\bar{2}$ 0) surface is displayed in Figure 2 and the stepped Co(211) surface is represented in Figure 3.

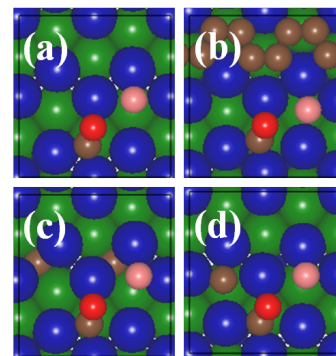


Fig. 2. The different carbon species on Co(11 $\bar{2}$ 0): (a) the clean surface (b) trench filled with carbon atoms [trench] (c) carbon atoms on 2 subsurface positions [2CSS] (d) carbon atom in hollow position [Chollow]. The green spheres indicate the cobalt atoms in the trench.

In Table II, the carbonisation energy¹, adsorption energy², dissociation energy³ and dissociation barrier⁴ are tabulated.

III. DISCUSSION

Firstly, our results show that the carbonisation energies of the considered carbon species are all negative. The deposition of

$$^1 \Delta E_{carb} = (E_{opp+nC} + nE_{H_2O} - E_{opp} - nE_{CO} - nE_{H_2})/n$$

$$^2 \Delta E_{ads,CO} = E_{opp+CO} - E_{opp} - E_{CO}$$

$$^3 \Delta E_{diss} = E_{opp+C+O} - E_{opp+CO} - E_{CO}$$

$$^4 \Delta E^\ddagger = E_{transition\ state} - E_{opp+CO}$$

TABLE I

CARBONISATION ENERGY, ADSORPTION ENERGY AND GEOMETRIES, DISSOCIATION ENERGY AND DISSOCIATION BARRIER FOR ALL CONSIDERED CASES. THE STARS INDICATE THAT AT THE TIME OF WRITING THESE CALCULATIONS ARE STILL RUNNING BUT CONVERGING, THE OPEN FIELDS ARE UNDER INVESTIGATION.

	ΔE_{carb} kJ/molC	$\Delta E_{ads,CO}$ kJ/mol	d_{C-O} Å	ΔE^{diss} kJ/mol	ΔE^\ddagger kJ/mol
Co(0001)		-172.0	1.20	94.5	227.7
+4Csurf	-115.1	-155.4	1.19	162.0	235.1*
+4CSS	-77.9	-197.2	1.17	124.4	259.3*
+9CSS	-53.3	-199.0	1.19	248.4	606.6*
Co(1120)		-129.4	1.26	28.8	—
+trench	-108.6	-224.5	1.26	496.0	—
+2CSS	-90.8	-177.5	1.28	35.4	—
+Chollow	-93.7	-123.4	1.25	-27.2	—
Co(111)		-171.9	1.20	99.5	225.2
+4Csurf	-114.9	-146.0	1.18	162.4	660.3*
+4CSS	-89.1	-189.5	1.20	133.6	265.2*
+9CSS	-67.2	-147.3	1.19	249.4	292.1*
Co(211)		-126.6	1.38	64.8	—
+chain	-124.4	-165.6	1.31	—	—
+CSS2	-90.3	-175.9	1.25	106.1	—
+CFF	-137.0	—	—	—	—

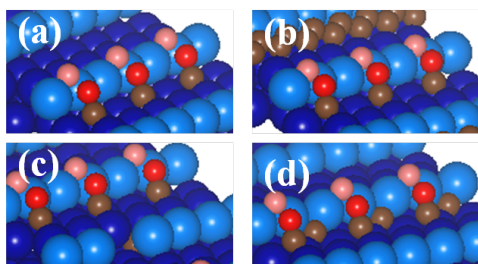


Fig. 3. The different carbon species on Co(211): (a) the clean surface (b) chain of carbon atoms at the terrace step [chain] (c) carbon atom on subsurface position [CSS] (one cobalt atom was removed to indicate the position of C) (d) carbon atom in fourfold position [FF]. The side view and highlighted step atoms allow to observe the stepped nature of this surface.

atomic carbon on surface sites and in subsurface positions is favored under FTS conditions. Those species deactivate the surface as they block catalytic active sites and modify the electronic structure, as is seen in the adsorption and dissociation energies.

The adsorption-energies of CO show that carbon species have a significant influence on nearby sites. In most of the considered cases, the adsorption energy is more negative when carbon structures are present. The C-O distance is longer for more open surfaces, and has a tendency to shorten when carbon species are present. The higher adsorption energies and shorter C-O distances are a first indication for a less reactive CO molecule.

The dissociation energies for clean Co(0001) and Co(111) are similar, and higher than for their more open counterparts Co(1120) and Co(211). This suggests that the dissociation reaction is thermodynamically favoured on more open surfaces, which is also found in literature [3]. A statement on the kinetics of the reaction is not yet possible, since the search for transition states on the more open surfaces is still under investigation.

In all but one case, the dissociation energies are higher when carbon species are present. This is a second indication that CO dissociation is less likely to occur in the presence of carbon species. For the close-packed surfaces, the barriers are also found to be higher, dissociation is thus more difficult when carbon species are present.

The presence of carbon species locates some electron density in between the species and the surface. This electron density is no longer available to fill the anti-bonding $2\pi^*$ orbital, resulting in a higher dissociation barrier. Contrarily, steps and defects in the surface are zones that show an excess in electron density, and thus lower barriers.

IV. CONCLUSIONS

The deposition of carbon species on cobalt surfaces is an important mechanism for deactivation under FTS conditions. The stable structures block active sites and modify the electronic density of nearby positions. The dissociation energies and barriers are higher on carbon polluted surfaces. Thus, it is necessary to keep the carbon fouling under control.

REFERENCES

- [1] I. M. Ciobica, G. J. Kramer, Q. Ge, M. Neurock, and R. A. van Santen, "Mechanisms for chain growth in Fischer-Tropsch synthesis over Ru(0001)," *Journal of Catalysis*, vol. 212, no. 2, pp. 136–144, 2002.
- [2] Q. F. Ge and M. Neurock, "Adsorption and activation of CO over flat and stepped Co surfaces: A first principles analysis," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 31, pp. 15368–15380, 2006.
- [3] S. Shetty and R. A. van Santen, "Site structure sensitivity differences for dissociation of diatomic molecules," *Topics in Catalysis*, vol. 53, no. 13–14, pp. 969–975.
- [4] A. M. Saib, D. J. Moodley, I. M. Ciobica, M. M. Hauman, B. H. Sigwebela, C. J. Weststrate, J. W. Niemantsverdriet, and J. van de Loosdrecht, "Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts," *Catalysis Today*, vol. 154, no. 3–4, pp. 271–282, 2010.
- [5] G. Kresse, M. Marsman, and J. Furthmuller, *VASP the Guide*, 2009.

Inhoudsopgave

Voorwoord	iii
Overzicht	v
Lijst van afkortingen	xi
Lijst van symbolen	xii
Woordenlijst	xiii
1 Inleiding	1
1.1 Fischer-Tropschsynthese	1
1.1.1 Reactie	1
1.1.2 Reactiecondities	1
1.1.3 Katalysatoren	2
1.1.4 Reactieproducten	2
1.1.5 Troeven FTS-producten	4
1.2 Fischer-Tropschsynthese industrieel	4
1.2.1 Waarom X-To-Liquid?	4
1.2.2 Coal-To-Liquid	6
1.2.3 Gas-To-Liquid	6
1.2.4 Biomass-To-Liquid	8
1.2.5 Alternatieven voor FTS	8
1.3 Fischer-Tropschsynthese: de uitdagingen	9
2 Fischer-Tropschmechanisme	10
2.1 Carbeenmechanisme	11
2.1.1 Experimenteel	11
2.1.2 Theoretisch	11
2.2 Hydroxycarbeenmechanisme	14
2.2.1 Experimenteel	14
2.2.2 Theoretisch	15
2.3 CO-insertiemechanisme	15
2.3.1 Experimenteel	16
2.3.2 Theoretisch	17

2.4	Combinaties	18
2.5	Conclusies	19
3	Mechanismes voor deactivering	21
3.1	Vergiftiging door zwavel- en stikstofverbindingen.	21
3.2	Oxidatie van kobalt	22
3.3	Sintering	24
3.4	Interactie tussen metallisch kobalt en de drager	24
3.5	Deactivering door koolstof	25
3.5.1	Grafeen	25
3.5.2	Reconstructie van kobaltoppervlakken geïnduceerd door koolstof . . .	27
3.5.3	Koolstof onder het oppervlak	29
3.5.4	Bepaalt het oppervlak de reactie of bepaalt de reactie het oppervlak?	29
3.5.5	Onderdrukken van de vervuiling met koolstof	30
3.6	Conclusies	31
4	Doel en methode	32
4.1	Doel	32
4.2	Computationele chemie	33
4.2.1	Schrödingervergelijking	33
4.2.2	Dichtheidsfunctionaaltheorie	34
4.2.3	Basissets	35
4.2.4	Reciproque ruimte	35
4.2.5	Bemonstering van de reciproque ruimte	36
4.2.6	Pseudopotentialen	36
4.2.7	VASP	36
4.3	Keuze oppervlakken	37
4.4	VASP-instellingen	41
4.4.1	Vacuüm	41
4.4.2	Elektronische relaxatie	42
4.4.3	Relaxatie van de atoomposities	44
4.4.4	DOS-gerelateerde parameters	45
4.5	Kinetiek	46
4.5.1	De cNEB-methode	46
4.5.2	CO-dissociatie op Co(0001)	47
4.5.3	Transitietoestanden voor oppervlakken met koolstofspecties	51
4.5.4	Transitietoestanden voor grote eenheidscellen	51
4.6	Opbouw van de resultaten	53
5	Invloed van koolstofspecties op adsorptie en dissociatie van CO	58
5.1	Dichtst gestapelde oppervlakken: Co(0001) en Co(111)	58
5.1.1	Adsorptie van CO op propere oppervlakken	58
5.1.2	Carbonisatie en oxidatie van propere oppervlakken	59

5.1.3	Dissociatie van CO op propere oppervlakken	62
5.1.4	Keuze van koolstofspecies	64
5.1.5	Invloed van koolstofspecies op adsorptie van CO	66
5.1.6	Invloed van koolstofspecies op de dissociatie van CO	67
5.2	Open oppervlak: Co(11 $\bar{2}$ 0)	70
5.2.1	Adsorptie van CO op propere oppervlakken	70
5.2.2	Carbonisatie en oxidatie van propere oppervlakken	70
5.2.3	Dissociatie van CO op propere oppervlakken	72
5.2.4	Keuze van koolstofspecies	73
5.2.5	Invloed van koolstofspecies op de adsorptie van CO	74
5.2.6	Invloed van koolstofspecies op de dissociatie van CO	75
5.3	Open fcc-oppervlak: Co(211)	78
5.3.1	Adsorptie van CO op propere oppervlakken	78
5.3.2	Carbonisatie en oxidatie van propere oppervlakken	79
5.3.3	Dissociatie van CO op propere oppervlakken	82
5.3.4	Keuze van koolstofstructuren	82
5.3.5	Invloed van koolstofspecies op de adsorptie van CO	83
5.3.6	Invloed van koolstofspecies op de dissociatie van CO	85
5.4	Toekomstperspectieven	86
5.4.1	CH _x -hydrogenatie en C/C-koppeling	86
5.4.2	Meer open oppervlakken	86
5.4.3	Interactie en vervorming	86
5.4.4	Entropiebijdragen	87
5.4.5	Invloed van reactie op het oppervlak	87
6	Conclusies	88
A	Modelleren van het oppervlak	93
A.1	Werkelijkheid	93
A.2	Clusters	94
A.3	Slabs	95

Lijst van afkortingen

FTS	Fischer-Tropschsynthese
CTL	Coal-To-Liquid
GTL	Gas-To-Liquid
BTL	Biomass-To-Liquid
XTL	X-To-Liquid
HTFT	High Temperature Fischer-Tropsch
LTFT	Low Temperature Fischer-Tropsch
LPG	Liquefied Petroleum Gas
LNG	Liquefied Natural Gas
DFT	Dichtheidsfunctionaaltheorie
GGA	Generalized Gradient Approximation
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
NEB	Nudged Elastic Band
cNEB	climbing Nudged Elastic Band
ML	monolayer
SS	subsurface
hcp	hexagonal close-packed
fcc	face-centered cubic
TT	transitietoestand
wt%	weight percent

Lijst van symbolen

\hat{H}	Hamiltoniaan
$ \psi\rangle$	golffunctie
T_n	kinetische energieoperator van de kernen
T_e	kinetische energieoperator van de elektronen
V_{nn}	potentiële energieoperator voor de afstoting tussen de kernen
V_{ee}	potentiële energieoperator voor de afstoting tussen de elektronen
V_{ne}	interactie-energieoperator tussen kernen en elektronen
\hat{V}_{ext}	externe potentiaal
ρ	grondtoestandsdichtheid van een veeldeeltjessysteem
ψ_0	grondtoestandsgolffunctie
ψ_m	ééndeeltjesgolffunctie
ϕ_i	basisfunctie
E_{cut}	cutoff-energie
ΔE_{coh}	cohesie-energie
N_{banden}	aantal lege banden
f_{nk}	partiële bezetting voor elke golffunctie
ΔE_{ads}	adsorptie-energie
ΔE_{carb}	carbonisatie-energie
ΔE_{oxid}	oxidatie-energie
ΔE^\ddagger	reactiebarrière
ΔE_{app}^\ddagger	apparente reactiebarrière
ΔE^{diss}	dissociatie-energie
ΔE_{app}^{diss}	apparente dissociatie-energie

Woordenlijst

Species	zijn atomen, molecules, molecuulfragmenten, ionen etc., die aan een chemisch proces of meting onderworpen worden
Syngas	een mengsel van waterstofgas (H_2) en koolstofmonoxide (CO)
Syncrude	samentrekking van 'synthetic crude', synthetische ruwe aardolie; het FTS-productenspectrum is een voorbeeld van een syncrude
Reactiecoördinaat	een abstracte eendimensionale coördinaat die de voortgang volgens een reactiepad voorstelt
R-	staat voor een niet nader bepaald alkylfragment: H-, CH ₃ -, CH ₃ -CH ₂ -, CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -, CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - etc.
Promotor	stof die de katalytische activiteit van een katalysator verhoogt
Kraken	een proces waarin zware koolwaterstoffen worden gebroken tot lichtere koolwaterstoffen
Paraffines	synoniem voor alkaan, een koolwaterstof met als algemene formule C_nH_{2n+2}
Hydrogenatie	een behandeling met waterstofgas, een vorm van chemische reductie

Lijst van figuren

1.1	Schema van een XTL-proces	5
1.2	Primaire energie per bron en finale energieconsumptie voor de transportsector	5
1.3	Valorizatie van geassocieerd aardgas	7
2.1	Schematische voorstelling van het carbeenmechanisme, het hydroxycarbeenmechanisme en het CO-insertiemechanisme	11
2.2	Twee propagatiecycli op ruthenium	12
2.3	Het hydroxycarbeenmechanisme	14
2.4	Energieprofielen voor CO-dissociatie en -hydrogenatie op Co(0001)	15
2.5	Energieprofielen voor CO-dissociatie en -hydrogenatie op Co(10 $\bar{1}$ 0)	16
2.6	Het CO-insertiemechanisme	16
2.7	Activeringsenergieën voor het carbeen- en hydroxycarbeenmechnisme op Co(0001)	17
2.8	De activeringsenergieën voor het CO-insertiemechanisme op Co(0001)	18
3.1	Energieprofiel voor dissociatie van CO op een proper Co(0001) oppervlak en op een oppervlak dat voor 1/4 ML bedekt is met zuurstofatomen	23
3.2	Stabiliteitsdiagramma voor kobaltoxide	23
3.3	TEM-beeld van twee partikels tijdens sintering	24
3.4	Verschillende koolstoffragmenten en hun relatieve stabiliteit	26
3.5	Een intermediair product in de vorming van koolstofnanobuisjes op Co(211) .	27
3.6	De relatieve stabiliteit van verschillende kobaltoppervlakken, in de aanwezigheid van koolstofadatomen	28
3.7	Klokreconstructie van het Co(111)- naar het Co(100)-oppervlak	28
3.8	Klokreconstructie aan de rand van een trapje in het oppervlak, met de vorming van een oppervlaktecarbide	29
4.1	Het Projector Augmented Wave schema	37
4.2	Verschillende stappen in het opstellen van een oppervlak	38
4.3	Verschillende hcp-kobaltoppervlakken	38
4.4	Verschillende fcc-kobaltoppervlakken	39
4.5	Een enkele eenheidscel en diezelfde eenheidscel in haar omgeving	39
4.6	Verschil tussen Co(0001) en Co(111)	40
4.7	Weergaven voor de Co(11 $\bar{2}$ 0) eenheidscel en de Co(211) eenheidscel	40
4.8	Kalibratie van het vacuüm	41

4.9	Cohesie-energie in functie van de k-puntenbemonstering voor verschillende cut-off energieën	43
4.10	Convergentie van krachten op het bovenste kobaltatoom en het koolstofatoom	44
4.11	Kalibratie van het aantal banden	46
4.12	Verskil tussen NEB en cNEB	47
4.13	Begingemetrieën voor een cNEB-berekening	48
4.14	Energieprofiel na cNEB berekening	50
4.15	Symmetrisch maken van het $\text{Co}(11\bar{2}0)$ oppervlak. (a) de situatie die in dit werk wordt beschouwd (b) het gesymmetriseerde oppervlak	52
4.16	Schematische voorstelling van de verschillende gebruikte energieën voor de adsorptie en dissociatie van CO. De afbeeldingen geven het $\text{Co}(0001)$ -oppervlak weer, maar uiteraard geldt dit bij om het even welk oppervlak.	54
4.17	Samenvattende figuur voor de opbouw van de resultaten	57
5.1	Boven- (a) en zijaanzicht (b) van grafeen op $\text{Co}(0001)$. Boven- (c) en zijaanzicht (d) van grafeen op $\text{Co}(111)$	61
5.2	CO dissociatie op $\text{Co}(11\bar{2}0)$	72
5.3	Onverwachte situatie 1	77
5.4	Onverwachte situatie 2	77
5.5	Vershillende posities op het $\text{Co}(211)$ -oppervlak	78
5.6	Reconstructie van het $\text{Co}(211)$ -oppervlak onder invloed van C op B2-positie	80
6.1	Vershillende koolstofspecies voor $\text{Co}(0001)$ en $\text{Co}(111)$	88
6.2	Vershillende koolstofspecies voor $\text{Co}(11\bar{2}0)$	89
6.3	Vershillende koolstofspecies voor $\text{Co}(211)$	89
6.4	Schematische voorstelling van de verschillende gebruikte energieën voor de adsorptie en dissociatie van CO.	90
A.1	Vershillende metaalclusters	94

Lijst van tabellen

1.1	FTS-productenspectrum	3
2.1	Reactie- en activeringsenergieën voor CO-dissociatie op verschillende kobaltoppervlakken	13
5.1	De adsorptie-energie van CO voor verschillende sites op Co(0001) en Co(111)	59
5.2	Carbonisatie-energie van verschillende posities bij 1/9 ML en 1 ML	60
5.3	Oxidatie-energie voor verschillende posities bij 1/9 ML en 1 ML	62
5.4	Dissociatie-energie en apparente dissociatie-energie voor verschillende gevallen op Co(0001) en Co(111)	63
5.5	Drie bijzondere koolstofstructuren en hun stabiliteit voor Co(0001) en Co(111)	64
5.6	De carbonisatie-energieën (in kJ/molC) voor 1, 4 en 9 koolstofatomen onder het oppervlak in een 3×3 eenheidscel. Er is een dalende trend te zien naarmate het aantal atomen onder het oppervlak toeneemt.	65
5.7	Invloed van koolstofspecies op de adsorptie van CO op de hcp-positie voor Co(0001) en Co(111)	66
5.8	Invloed van koolstofspecies op de dissociatie van CO voor Co(0001) en Co(111)	69
5.9	Adsorptie van CO op verschillende sites voor Co(11 $\bar{2}$ 0)	70
5.10	Adsorptiesites voor atomair C en O en hun carbonisatie of oxidatie-energie voor Co(11 $\bar{2}$ 0). Het grijze atoom duidt de site aan waar het zuurstof- of koolstofatoom worden geplaatst.	71
5.11	Drie bijzondere koolstofstructuren en hun stabiliteit	73
5.12	Invloed van koolstofspecies op de adsorptie van CO in de holle site voor Co(11 $\bar{2}$ 0)	74
5.13	Invloed van koolstofspecies op de dissociatie- en activeringsenergie voor Co(11 $\bar{2}$ 0)	76
5.14	Adsorptie van CO (kJ/mol) op verschillende sites voor Co(211)	79
5.15	Adsorptiesites voor atomair C en de adsorptie-energie voor Co(211)	80
5.16	Oxidatie-energie (kJ/molO) op thermodynamisch gunstige sites voor Co(211)	81
5.17	Drie bijzondere koolstofstructuren en hun stabiliteit (kJ/molC) voor Co(211)	83
5.18	Invloed van koolstofspecies op de adsorptie-energie op de TF4-site voor Co(211)	84
5.19	Invloed van koolstofspecies op de dissociatie- en activeringsenergie voor Co(211)	85
6.1	Samenvattende tabel van carbonisatie-energieën, adsorptie-energieën en -afstanden, dissociatie-energieën en dissociatiebarrières	92

“Experience is the name everyone gives to their mistakes”

- Oscar Wilde (Mr. Dumby)

Hoofdstuk 1

Inleiding

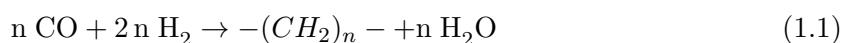
In 1926 vroegen Franz Fischer en Hans Tropsch het patent aan voor een proces dat syngas (een mengsel van koolstofmonoxide en waterstofgas) omzet in een breed spectrum van paraffinische koolwaterstoffen. Na een levendige geschiedenis van meer dan 80 jaar is het thema, met de stijgende honger naar petroleumproducten en de problematiek rond aardolie, actueler dan ooit.

In dit inleidende hoofdstuk wordt eerst het Fischer-Tropschproces omschreven: de reactie, de reactiecondities, de gebruikte katalysator en de gevormde producten. Daarna wordt toegelicht hoe het proces in het toekomstige energielandschap past en tot slot wordt ingegaan op de uitdagingen en hoe dit werk daarin past.

1.1 Fischer-Tropschsynthese

1.1.1 Reactie

De hoofdreactie en het doel van de Fischer-Tropschsynthese (FTS) is de vorming van lineaire paraffinische koolwaterstoffen, volgens:



Daarnaast worden ook tal van nevenproducten gevormd zoals olefines, alcoholen, ketonen, aromaten, koolstofdioxide, ... Het water, dat bij deze reactie evenveel wordt gevormd als de koolwaterstoffen, kan eenvoudig worden gescheiden omdat het onmengbaar is met de meeste andere reactieproducten.

1.1.2 Reactiecondities

Technisch gezien wordt de FTS opgesplitst in twee subcategoriën: de hoge-temperatuur Fischer-Tropschsynthese (HTFT, 310-340 °C) en de lage temperatuur Fischer-Tropschsynthese (LTFT, 210-260 °C). Het HTFT-proces is vooral geschikt voor de productie van nafta en diesel, terwijl het LTFT-proces eerder gericht is op het produceren van waxen.^[1]

Gezien het aantal mol stof afneemt naarmate de reactie meer naar rechts doorgaat, dicteert de wet van Le Chatelier dat hoge drukken thermodynamisch gunstig zijn voor langere koolwaterstoffen. Typische reactiedrukken liggen tussen 20 en 50 bar.

1.1.3 Katalysatoren

De FTS reactie is onder standaard condities thermodynamisch gunstig, maar kan niet doorgaan zonder katalysator (kinetisch ongunstig). Drie metalen uit groep VIII van het periodieke systeem hebben een goede activiteit en selectiviteit voor FTS: ruthenium, kobalt en ijzer.^[2]

Ruthenium is wetenschappelijk van groot belang. Van alle metalen is het de meest stabiele en actieve katalysator, zelfs zonder toevoeging van promotoren. Het produceert de langste koolwaterstoffen en geeft zo een uitstekend beeld van de mogelijke propagatiepaden. De hoge kostprijs en beperkte beschikbaarheid van dit metaal beletten echter dat het industriële toepassingen kent.

IJzer kan niet zuiver als katalysator gebruikt worden. De ijzerpartikels worden gedragen op alumina of silica voor structurele stabiliteit. Alkali worden ingezet als promotor en koper wordt toegevoegd om reductie van de katalysator te vergemakkelijken. IJzer katalysatoren vertonen een sterke neiging tot de water-gas-shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Dat maakt ijzer bijzonder geschikt wanneer de syngasvoeding een lage CO/H₂-verhouding heeft, bijvoorbeeld bij de pyrolyse van steenkool of zware olie.

Kobalt is –al sinds de ontdekking van FTS– de meest gebruikte katalysator, omwille van zijn hoge selectiviteit en activiteit. Ook kobaltpartikels worden gedragen op een refractair metaaloxide (zoals silica) en talloze promotoren worden industrieel toegevoegd. Platinum^[3] wordt tijdens de katalysatorpreparatie toegevoegd om de reduceerbaarheid van het kobalt te verbeteren. Goud, zwavel^[4] en boor^[5] staan gekend om hun vermogen om deactivatie door afzetting van koolstof tegen te gaan. Koper en palladium verhogen de selectiviteit naar α -olefines.^[6]

Bij het zoeken naar patenten uit de Verenigde Staten met de trefwoorden ‘cobalt catalyst’ en ‘fischer tropesch’ komen maar liefst 5539 resultaten naar boven. Het mag duidelijk zijn dat de juridische oorlog naar rechten op katalysatorrecepten een industrie op zichzelf is. Er bestaat dus niet zoiets als ‘dé Fischer-Tropschkatalysator’, elke speler op de markt brengt subtiele wijzigingen aan in bestaande recepten, in de hoop een gunstiger productenspectrum te bekomen en patenten van concurrenten te omzeilen. Het is, tijdens het interpreteren van experimenten, belangrijk om in het achterhoofd te houden dat elke (kobalt)katalysator anders is.

1.1.4 Reactieproducten

Door het brede scala aan producten is een aanzienlijke raffinagesectie nodig na de FTS. In Tabel 1.1 staan een aantal typische samenstellingen van de gevormde syncrude, in zowel het

LTFT (zoals gepatenteerd door ARGE) als HTFT Syntol proces (zoals geïmplementeerd door Sasol)^[1].

massafractie (%)	LTFT	HTFT
C1 (methaan)	4	7
C2-C4 olefines	4	24
C2-C4 paraffines	4	6
C5-C10 (nafta)	18	36
C11-C22 (diesel)	19	12
C23+ (zware olie en wax)	48	9
oxygenaten	3	6

Tabel 1.1: FTS-productenspectrum. Bij LTFT wordt vooral diesel en wax geproduceerd, bij HTFT lichte olefines en nafta

Methaan (C1) is een ongewenst product binnen de FTS, omwille van de relatief lage waarde. Binnen de C2-C4 paraffines kan **ethaan** gekraakt worden naar ethyleen en kan **propan** en **butaan** gebruikt worden als LPG. De C2-C4 olefines, **ethyleen**, **propyleen** en **butenen**, zijn waardevolle producten voor onder andere de polymeerchemie.

Nafta (C5-C10) kan gebruikt worden als grondstof voor de chemische industrie. Thermisch kraken van nafta levert ethyleen, propyleen, benzeen en andere waardevolle chemicaliën op.

Diesel (C11-C22) is één van de meest interessante producten van FTS, als mogelijk alternatief voor conventionele diesel. De FTS-diesel is zeer proper en heeft een geschikt cetaangetal, maar de dichtheid is in de meeste processen nog iets te laag om puur gebruikt te kunnen worden. Daarom wordt de FTS-diesel meestal gemengd met de klassieke diesels.

Wax (C23+) is de laatste fractie met een grote economische waarde. Het wordt gebruikt voor de fabricatie van smeermiddelen voor motoren, versnellingskasten en overbrengingen. De eigenschappen zijn superieur ten opzichte van de traditionele waxen uit aardolie. Bovendien kunnen de traditionele waxen de huidige vraag naar smeermiddelen moeilijk volgen, dus zijn FTS-waxen een welkome aanvulling.

De **oxygenaten** die met het reactiewater worden afgevoerd, kunnen gerecupereerd worden door destillatie. Hun gebruik ligt in de specialiteitschemie. Wanneer hun waarde niet hoog genoeg is, kunnen ze ook organisch worden afgebroken in een waterzuiveringsinstallatie.

Door het wijde productenspectrum is een sterke integratie van de FTS in bestaande processen nodig voor een gunstig kostenplaatje van de installatie. Aan ethaan kan bijvoorbeeld extra toegevoegde waarde worden gegeven door het thermisch te kraken tot ethyleen. Nog gunstiger is de situatie wanneer het in een naburige fabriek kan worden gepolymeriseerd naar polyethyleen.

Nog belangrijker dan het integreren van de verschillende materiaalstromen is het integreren van alle warmtestromen. Tijdens de productie van syngas komt bijvoorbeeld warmte vrij die

kan dan gebruikt worden om de endotherme FTS-reactie te laten doorgaan. Hoe meer warmte hergebruikt wordt, hoe minder energie moet worden geïmporteerd.

1.1.5 Troeven FTS-producten

Wat verder opvalt in de productensamenstelling is de extreme zuiverheid van de FTS-producten. Zwavel- en stikstofverbindingen worden in het proces tot ppb (parts per billion) herleid. Er worden wel nog oxygenaten waargenomen, maar het zuurstofatoom kan met hydrogenatie makkelijk verwijderd worden. Aromaten vinden we enkel terug bij HTFT, maar zij kunnen ook relatief makkelijk gehydrogeneerd worden.

Verbranding van FT-diesel produceert geen SO_2 , dat anders aanleiding geeft tot zure regen. Ook wordt er geen NO_x meer gevormd afkomstig van de brandstof, wat het gevaar van smog vermindert. En de afwezigheid van aromaten zorgt voor een verbranding met minder fijn stof en minder productie van CO.

Kortom, FTS-producten zijn ultrazuiver en dat is een grote troef gezien de steeds strenger wordende milieu-vereisten. De maximumlimieten voor zwavel en aromaten zijn de laatste jaren naar beneden gebracht en verwacht wordt dat ze nog verder zullen dalen. Het mengen van FTS-diesel met conventionele diesels kan helpen om aan de vereisten te voldoen.

1.2 Fischer-Tropschsynthese industrieel

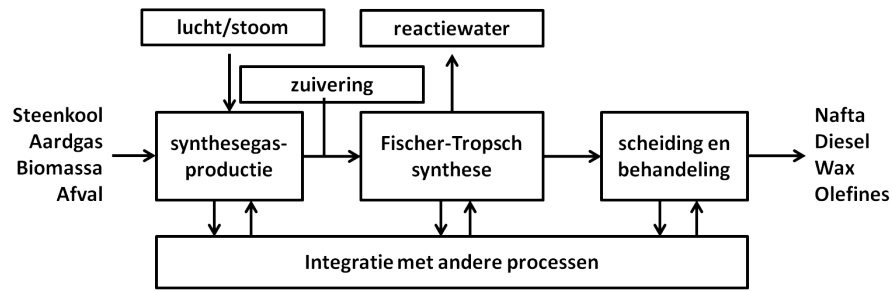
De Fischer-Tropschsynthese is de belangrijkste stap binnen vier technologieën: Coal-To-Liquid (CTL), Gas-To-Liquid (GTL), Biomass-To-Liquid (BTL) en Waste-To-Liquid (WTL). Wanneer de vier technologieën samen beschouwd worden, wordt vaak geopteerd voor de afkorting XTL, proces X-To-Liquid.

In Figuur 1.1 wordt een vereenvoudigd schema van een XTL-proces getoond. Om het even welke bron van koolstof (steenkool, aardgas, biomassa, afval) kan worden omgezet naar syngas. In deze gasstroom bevinden zich dikwijls nog schadelijke componenten, zoals stikstof- en zwavelverbindingen en metalen, die relatief makkelijk uit het gas te verwijderd zijn. Het gezuiverde synthese gas wordt in de eigenlijke FTS omgezet naar koolwaterstoffen en water, die makkelijk van elkaar kunnen gescheiden worden. Finaal vindt een scheiding en behandeling van de eindproducten plaats. Om de energie-efficiëntie van het proces te maximaliseren is een uitgebreide integratie noodzakelijk en de verwerking van het proceswater is cruciaal.

1.2.1 Waarom X-To-Liquid?

In studies over het toekomstige energielandschap komen steeds twee belangrijke aspecten naar voor.^{[8],[9],[10]} Ten eerste zal de vraag naar energie ongetwijfeld toenemen en ten tweede zal het aanbod aan energie diverser zijn dan vandaag.

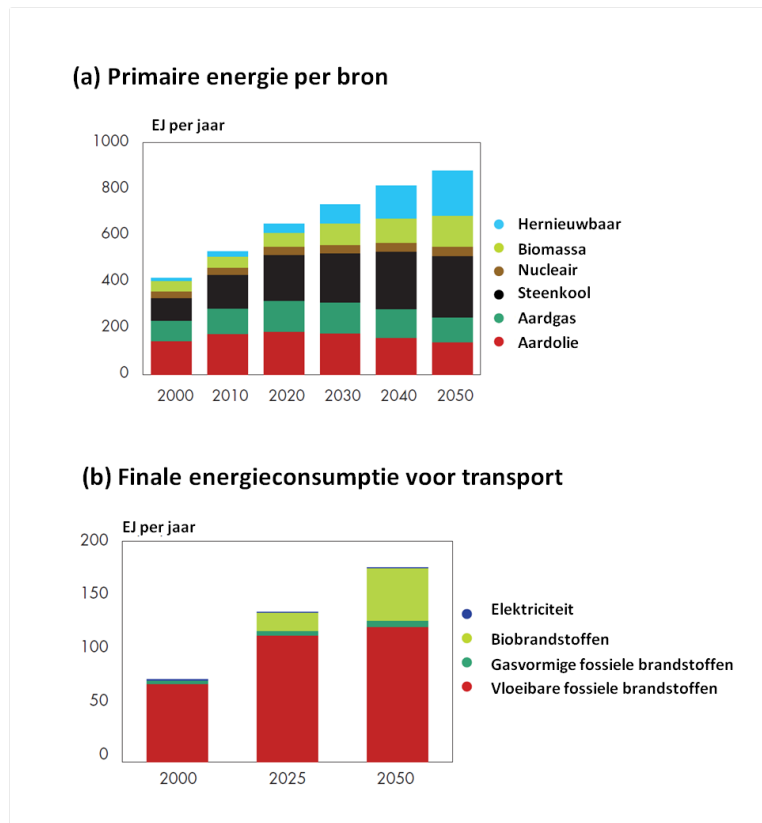
Bovenaan in Figuur 1.2 is de verwachte energiebehoefte per bron weergegeven.^[9] Volgens deze studie zal de stijgende vraag naar energie vooral opgevangen worden door steenkool, biomassa



Figuur 1.1: Schema van een XTL-proces (aangepast uit [7])

en hernieuwbare energiebronnen. De hoeveelheid geproduceerde nucleaire energie en aardgas blijft tot 2050 ongeveer gelijk en vermoedelijk zal de productie van aardolie afnemen. Het aandeel van neemt af van meer dan 33% in 2000 naar minder dan 20% in 2050.

Onderaan de Figuur 1.2 is de toekomstige energieconsumptie van de transportsector weergegeven. Hier valt op dat de transportsector vooral vraagt naar vloeibare fossiele brandstoffen, zelfs tot 2050. Dat komt vooral omdat er –tot op de dag van vandaag– geen uitzicht is op een betere technologie. Benzine en diesel hebben een hogere energie-inhoud per volume dan aardgas, LPG of biodiesel en door hun beperkte autonomie zijn batterijen ongeschikt voor het vrachtverkeer.



Figuur 1.2: Primaire energie per bron en finale energieconsumptie voor de transportsector. Er wordt verwacht dat de aardolieproductie zal dalen, maar de vraag naar vloeibare brandstoffen zal toenemen. (overgenomen uit [9])

Hoe kan dan de stijgende vraag naar vloeibare fossiele brandstoffen gerijmd worden met een dalende aardolieproductie? Daarvoor zullen verschillende conversieprocessen moeten zorgen. Fischer-Tropschsynthese is één van die conversieprocessen, die uit om het even welke koolstofbron (steenkool, zware aardoliefracties, methaan, biomassa, afval...) vloeibare brandstoffen kan synthetiseren.

1.2.2 Coal-To-Liquid

In 1933, vlak na de ontdekking van het FTS-proces, komt Adolf Hitler aan de macht in Duitsland. Rond die tijd is de olieproductie vooral in de handen van de Britten en bij het naderen van de oorlog draaien ze dan ook de oliekraan naar nazi-Duitsland toe. Duitsland, dat massale hoeveelheden brandstof nodig heeft voor de Luftwaffe en het grondtransport, wendt zich tot een plaatselijk voorradige grondstof: steenkool. Met 12 steenkoolhydrogenatie fabrieken en 9 LTFT-fabrieken werd 90% van de Duitse behoefte aan olie gedekt door Ersatz-producten.^[11]

De oorlog in Europa is maar net achter de rug wanneer in 1948 in Zuid-Afrika het Apartheidregime ingezet wordt. Na jaren van internationale druk werd in 1987 een algemeen olie-embargo^[12] opgelegd door de VN, maar tegen dan kan Zuid-Afrika zelf volledig voorzien in zijn oliebehoefte. De nationale energiemaatschappij van Zuid-Afrika gebruikt Fischer-Tropschsynthese om de goedkope steenkool die het land rijk is, om te zetten in diesel en waxen.

De ontwikkelde CTL-technologie kan vandaag ingezet worden door landen die zichzelf minder afhankelijk willen opstellen ten opzichte van de onvoorspelbare regimes die nu de oliekraan controleren. Want gelukkig zijn de voorraden aan steenkool meer gelijkmatig verdeeld dan de oliereserves.

De grootste reserves aan steenkool liggen in de VS en China, maar ook Duitsland en Oekraïne hebben aanzienlijke hoeveelheden steenkool in de grond zitten. Daardoor vallen de grootste steenkoolreserves samen met de zones die het meest energie consumeren. Om politieke en strategische redenen kan dus gekozen worden om over te schakelen op steenkool. In de eerste plaats kan de elektriciteit opgewekt worden door verbranding van steenkool, maar het CTL proces is interessant om aan de vraag naar vloeibare brandstoffen te voldoen.

China kijkt momenteel naar deze technologie als een nationale strategie die de energiezekerheid helpt garanderen.^[13] Het land wil zijn koolreserves valideren en werkgelegenheid verschaffen bij het ontginnen van de kolen. Momenteel zijn er 7 projecten in ontwikkeling in het westen van China, vermoedelijk zullen er meer volgen.

1.2.3 Gas-To-Liquid

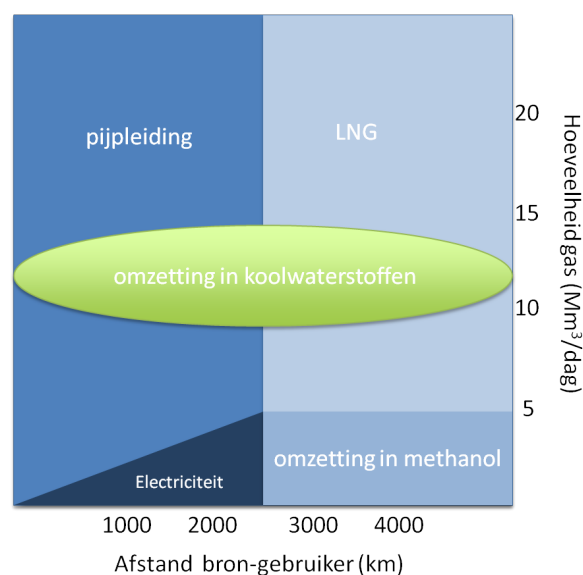
In tegenstelling tot aardolie, waarvan de grootste reserves rond de Perzische Golf liggen, komt aardgas zowat overal ter wereld voor. Zo wordt bijvoorbeeld aardgas gewonnen in Nederland, het Verenigd Koninkrijk, Rusland, Noorwegen en de Verenigde Staten. Een ander voorbeeld

is Qatar, dat stilaan het einde van zijn oliereserves ziet naderen, maar wel de derde grootste gasreserves ter wereld heeft.

Aardgas wordt (voorlopig nog) gewonnen op plaatsen die relatief gemakkelijk bereikbaar zijn, wat de ontginning van het aardgas dan ook relatief goedkoop maakt. De GTL-technologie wordt interessant wanneer olefines, nafta, diesel en waxen goedkoper te synthetiseren zijn uit aardgas, dan te raffineren uit aardolie. Vandaag is een GTL-fabriek rendabel vanaf een ruwe aardolieprijs hoger dan \$40 per vat.

Daarnaast is er ook een toekomst voor GTL op kleinere schaal.^[7] Aardgas was tot voor kort een ongewenst bijproduct van de olieproductie op afgelegen locaties (zoals bijvoorbeeld het hoge noorden van Alaska, of de ‘ultra-deep offshore’-velden voor de kusten van Nigeria). Het transporteren van gas is zeer omslachtig, de prijzen te laag. Het gas werd (en wordt) daarom in gigantische hoeveelheden afgefakkeld.

De stijgende grondstofprijzen doen oliemaatschappijen en regeringen inzien dat het gas wel degelijk waarde heeft. Er wordt dan ook gezocht naar de beste optie om het gas ter plaatse te valideren. Daarbij zijn verschillende scenario’s mogelijk, afhankelijk van de locatie en de hoeveelheid geproduceerd aardgas. Figuur 1.3 geeft een overzicht van de mogelijkheden, afhankelijk van de hoeveelheid gas die wordt geproduceerd en de afstand tot de gebruiker.^[7]



Figuur 1.3: Valorizatie van geassocieerd aardgas door het on-site om te zetten naar koolwaterstoffen is economisch haalbaar voor voldoende grote hoeveelheden gas, ongeacht de afstand tot de gebruiker (aangepast uit^[7])

Vooraleer het vloeibaar maken van aardgas (LNG = Liquefied Natural Gas) rendabel wordt zijn grote afstanden en grote hoeveelheden nodig. Een pijplijn is haalbaar voor korte afstanden tussen de productie en gebruiker. Elektriciteit of methanol produceren is dan weer een mogelijkheid voor kleine hoeveelheden. Tot slot is voor grote hoeveelheden het ter plaatse

omzetten van aardgas naar koolwaterstoffen (aan de hand van FTS) een aantrekkelijke oplossing. Deze optie is onafhankelijk van de afstand tussen de productie en de gebruiker, omdat de koolwaterstoffen onder de olie kunnen gemengd worden en dus geen afzonderlijk distributienet nodig is.

Het spreekt vanzelf dat voldoende hoeveelheden aardgas nodig zijn om het ter plaatste installeren van een GTL-installatie rendabel te maken. Maar stijgende olieprijs en milieunormen zullen de maatschappijen wellicht dwingen om het geassocieerde aardgas te valideren.

1.2.4 Biomass-To-Liquid

Biomassa neemt de dag van vandaag een bijzonder marginaal deel van de energievoorziening voor zijn rekening, maar verwacht wordt dat het aandeel in de energiemix gestaag zal stijgen. Daarbij denken we vooral aan de productie van biodiesel.

De eerste generatie biodiesel wordt geproduceerd door de transesterificatie van natuurlijke oliën en vetten met methanol. De meest gebruikte grondstoffen zijn sojaolie, koolzaadolie en palmolie. De biodiesel kan tot 20% gemengd worden met petroleumdiesel zonder enige aanpassing van de dieselmotor.

Tegen deze eerste generatie biodiesels bestaan wel een aantal ethische bezwaren: het conflict met voedsel, de ontbossing van het oerwoud, het gebruik van herbiciden en genetisch gemanipuleerde zaden, kinderarbeid... Genoeg redenen dus waarom de Finse biodieselproducent Neste Oil naar aanleiding van het World Economic Forum in 2011, de Public Eye Award mocht ontvangen, een onderscheiding voor het ethisch meest foute bedrijf.^[14]

De tweede generatie biodiesel maakt komaf met deze problemen, omdat nu geen voedsel meer wordt gebruikt, maar organisch afval. Technologiën zoals FTS^[15] (en ook bioDME, bio-waterstof of biomethanol) worden momenteel onderzocht. Zo loopt er een project in Duitsland dat tienduizend vaten per dag aan BTL-brandstoffen zal produceren.^[16]

1.2.5 Alternatieven voor FTS

Zoals eerder gezegd is FTS niet het enige conversieproces tussen steenkool, gas of biomassa en vloeibare brandstoffen. In het MTO-proces (Methanol-To-Olefins) wordt syngas omgezet naar methanol, dat in een zeolietkatalysator reageert tot korte olefines (ethyleen en propyleen). Hoewel deze olefines kunnen worden omgezet tot diesel en benzine, worden ze vooral gebruikt voor de productie van polymeren. Voor een verdere bespreking verwijs ik naar de thesis van mijn collega's Kristof De Wispelaere^[17] en Jeroen De Ridder^[18]. Methanol kan overigens ook zuiver gebruikt worden als brandstof.

In het Bergius-procédé wordt steenkool door hydrogenatie (een behandeling met waterstof) omgezet in vloeibare brandstoffen. Het Karrick-procédé is erop gericht om rechtstreeks teer te destilleren uit steenkool door verhitting tot 750°C. Tot slot wordt nog de synthese van DME (dimethylether) aangehaald, dat kan dienen als vervanging van diesel.

1.3 Fischer-Tropschsynthese: de uitdagingen

Wanneer wordt geïnvesteerd in een XTL-fabriek, dan moet de investering zo snel mogelijk afbetaald zijn. De huidige olieprijsen maken de XTL-technologie alvast bijzonder aantrekkelijk. Toch is het belangrijk om steeds te blijven zoeken hoe het rendement van een installatie verder omhoog kan. Door de hoeveelheid gebruikte energie te verminderen, door minder ongewenste bijproducten te vormen of door de opbrengst van de meest waardevolle producten te verhogen.

Cruciaal in deze zoektocht is het vinden van een optimale katalysator, met een hoge **activiteit**, een hoge **selectiviteit** naar de meest waardevolle producten en een zo lang mogelijke **levensduur**.

Met **activiteit** wordt bedoeld dat de gewenste reactie zo snel mogelijk doorgaat. Een FTS-katalysator met een hogere activiteit heeft minder tijd nodig om dezelfde hoeveelheid syngas om te zetten naar koolwaterstoffen en kan in eenzelfde tijdspanne dus meer producten vormen dan een minder actieve katalysator.

Daarnaast is het gewenst dat een katalysator zo **selectief** mogelijk is naar de meest waardevolle producten en zo weinig mogelijk ongewenste bijproducten oplevert. Nafta, diesel en waxen zijn de hoofdproducten van XTL, maar bepaalde bijproducten zoals α -olefines en oxygenaten brengen veel geld op in de fijnchemie (farmacie, polymeerchemie...). Aanpassingen in de katalysator die de vorming van deze producten verhogen, kunnen de winstgevendheid van de installatie vergroten.

Een fundamenteel begrip van het reactiemechanisme is van cruciaal belang om de werking van de katalysator te begrijpen en te verbeteren. In Hoofdstuk 2 wordt daarom een overzicht gegeven van de zoektocht naar het reactiemechanisme van de FTS.

De **levensduur** van de katalysator is de derde bepalende factor. In Hoofdstuk 3 worden een aantal mechanismen besproken die instaan voor de deactivering van de katalysator (in de praktijk neemt meestal niet alleen de activiteit af, maar ook de selectiviteit naar bepaalde producten). Ook zal bij elk mechanisme uitleg gegeven worden hoe het kan onderdrukt worden. Het onderdrukken van de verschillende vormen van deactivering is van groot belang om de opbrengst zo hoog mogelijk te houden en de vervanging van de katalysator zo lang mogelijk uit te stellen.

De verbetering van de katalysator mag dan wel positieve effecten hebben op de activiteit, selectiviteit en levensduur van de katalysator, de aanpassingen zijn natuurlijk niet kosteloos. Vaak worden dure metalen (bijvoorbeeld platina, goud of ruthenium) toegevoegd als promotor. Bovendien zijn de meeste katalysatorrecepten gepatenteerd en moeten royalty's betaald worden voor het gebruik ervan. Er moet dus steeds onderzocht worden of de extra investering voldoende extra winst zal opleveren.

Hoofdstuk 2

Fischer-Tropschmechanisme

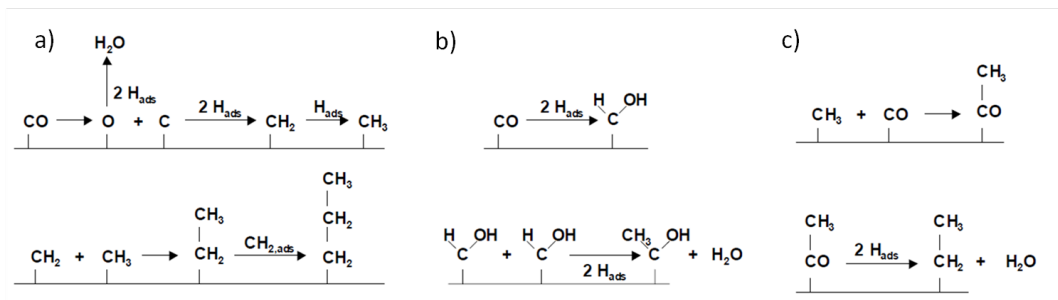
Ondanks de relatief lange geschiedenis van de Fischer-Tropschsynthese is er nog steeds een levendige discussie over het precieze reactiemechanisme. FTS is binnen de heterogene katalyse een bijzonder complex proces om theoretisch te beschrijven, en ook experimenteel stoot men op enkele hindernissen.

De complexiteit van FTS ligt om te beginnen bij het brede spectrum aan producten: lineaire paraffines (van methaan tot ketens met 200 koolstofatomen), vertakte ketens, α -olefines, alcoholen, ketonen, ... Een model opstellen dat al deze producten in rekening brengt, is een hele uitdaging. Meestal worden a priori aannames en vereenvoudigingen gemaakt, waardoor subtiliteiten over het hoofd worden gezien.

Daarbij komt nog dat in-situ waarnemingen van het oppervlak quasi onmogelijk zijn, omdat de langste koolwaterstoffen (wax) het katalysatoroppervlak tijdens standaard FTS condities volledig bedekken. Op reactorschaal zorgen deze weinig mobiele producten voor effecten als diffusielimiteringen, wat de waarneming van de intrinsieke kinetiek bemoeilijkt.

De experimentele problemen hebben ervoor gezorgd dat het modeleren van FTS de laatste jaren erg populair is geworden. Men kan via deze weg voorspellen welke molecuul-fragmenten stabiel zijn aan het oppervlak of wat de reactiebarrières zijn voor verschillende reacties. Modeleren heeft natuurlijk ook zijn beperkingen, ten eerste moeten aannames gemaakt worden omtrent het productenspectrum en moleculen die zich aan het oppervlak bevinden. Ten tweede ontbreekt er in de literatuur over het mechanisme achter FTS in grote mate een samenwerking tussen experiment en theorie.

In dit hoofdstuk wordt gepoogd een overzicht te geven van meer dan 80 jaar aan onderzoek naar het mechanisme dat achter de Fischer-Tropschsynthese schuilt. Drie mechanismen springen in het oog: het **carbeenmechanisme**, het **hydroxycarbeenmechanisme** en het **CO-insertiemechanisme**. Ze staan vereenvoudigd weergegeven in Figuur 2.1. Er zijn ook bronnen die een combinatie van twee mechanismes voorstellen. Belangrijk is dat er –tot op vandaag– nog steeds discussie bestaat over het juiste mechanisme.



Figuur 2.1: Schematische voorstelling van het carbeenmechanisme (a), het hydroxycarbeenmechanisme (b) en het CO-insertiemechanisme (c) (overgenomen uit ^[19])

2.1 Carbeenmechanisme

Het carbeenmechanisme (soms ook wel carbidemechanisme of methyleeninsertiemechanisme) werd al in 1926 voorgesteld door Fischer en Tropsch. Het veronderstelt dat CO en H₂ dissociëren aan het oppervlak tot koolstof-, zuurstof- en waterstofatomen. De koolstofadaten hydrogeneren snel tot CH-, CH₂- en/of CH₃-intermediären, die vervolgens koppelen tot langere ketens.

2.1.1 Experimenteel

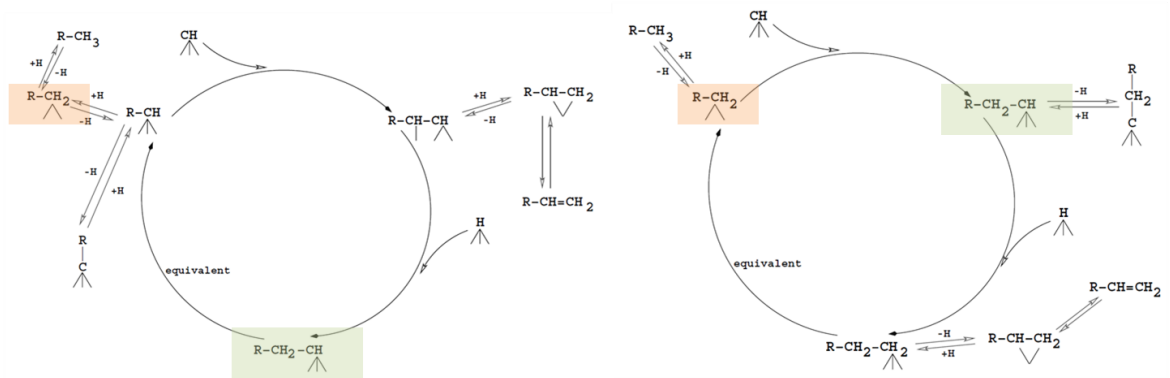
Het carbeenmechanisme is geïnspireerd op een waarneming op ijzerkatalysatoren. In de eerste jaren na de ontdekking van de FTS werd duidelijk dat niet het metallisch ijzer de actieve fase is voor FTS, maar het Häggs ijzercarbide (Fe₃C).^{[20], [21]} Het carbide wordt in-situ gevormd wanneer de katalysator onder FTS condities gebracht wordt. Koolstofatomen zijn in dit systeem in grote hoeveelheden aanwezig op en onder het oppervlak, en kunnen worden gevormd na dissociatie van CO. Men gaat er, binnen het carbeenmechanisme, vanuit dat de groei van koolwaterstoffen start bij atomair koolstof. Ook op kobalt bestaan er spectroscopische studies die erop wijzen dat CO gereduceerd wordt naar elementair koolstof.^[22]

Er werden verschillende kinetisch modellen opgesteld op basis van het carbeenmechanisme, met -CH₂- als elementaire bouwsteen van de koolwaterstofketen. Er worden mooie overeenkomsten gevonden met experimenten. Alle modellen beschouwen echter maar één type katalytische site, en houden geen rekening met de gevormde oxygenaten, interne dubbele bindingen of secundaire reacties.^{[23], [24], [25]}

2.1.2 Theoretisch

Vooropstelling van het mechanisme op Ru(0001) en Co(0001)

In 2002 stelden Ciobica et al.^[22] twee propagatiemechanismen voor op Ru(0001), die weergegeven zijn in Figuur 2.2. Beide cycli nemen -CH, het meest stabiele fragment op dit oppervlak, aan als de elementaire bouwsteen van de keten. Via gemeenschappelijke intermediären (aangeduid in de kaders) kunnen de twee ketens in mekaar overgaan.



Figuur 2.2: Twee propagatiecycli op ruthenium waarbij gemeenschappelijke intermediairen (in kader) in elkaar kunnen overgaan (overgenomen uit [22])

Ook op Co(0001) [26] is -CH het meest stabiele fragment, maar de barrières voor de hydrogenatie en koppeling van de verschillende fragmenten worden niet gerapporteerd. Wel wordt hier het belang benadrukt van de balans tussen de snelheid van hydrogenatie en de snelheid van C/C-koppeling.

Er wordt in geen van beide artikelen ingegaan op de eerste stap: de dissociatie van CO. Nochtans is deze stap kritisch in het controleren van de katalytische activiteit.

Activering van CO over vlakke en getrapte Co oppervlakken

CO-dissociatie heeft op Co(0001) een hoge activeringsbarrière (218 kJ/mol bij $\frac{1}{9}$ monolaagbedekking). Dat is hoger dan een typische barrière voor terminatie van een keten, dus zou de FTS-reactie netto niet kunnen doorgaan. Dat is dan ook de belangrijkste reden waarom tegenstanders het carbeenmechanisme afwijzen. Een antwoord op dit probleem werd gevonden in de topologie van het oppervlak.

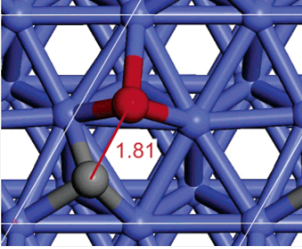
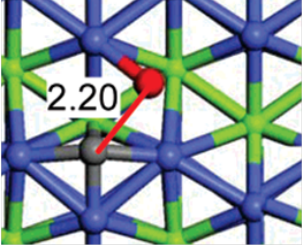
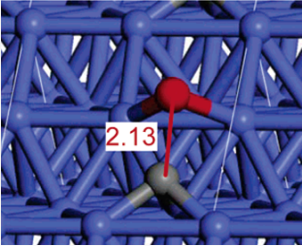
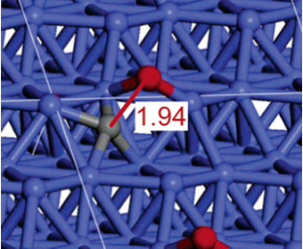
Ge et al. [27] onderzoeken de invloed van de topologie van het oppervlak op de barrière voor CO-dissociatie. Voor verschillende reacties binnen de heterogene katalyse is bekend dat oppervlakken die minder dicht gepakt zijn, reactiever zijn. Om het effect van deze meer open oppervlakken te onderzoeken, wordt de dissociatie van CO bekeken op Co(0001), Co(11 $\bar{2}$ 0), Co(10 $\bar{1}$ 2) en Co(11 $\bar{2}$ 4) oppervlakken.

In Tabel 2.1 staan de apparente reactie-energie en -barrière voor de verschillende oppervlakken. De apparente dissociatie-energie, ΔE_{app}^{diss} , is het energieverval tussen een oppervlak met een C- en O-adatoom enerzijds en een leeg oppervlak met in de vacuümfase een CO-molecule anderzijds. $\Delta E_{app}^{\ddagger}$ staat voor het energieverval tussen de transitietoestand en een leeg oppervlak en geïsoleerde CO-molecule.

De topologie van het oppervlak heeft een verregaande invloed op de reactiviteit van de CO-dissociatie. Het effect is het meest uitgesproken voor de apparente dissociatie-barrière, die voor Co(10 $\bar{1}$ 2) en Co(11 $\bar{2}$ 4) negatief wordt. Dat wil zeggen dat de energie van de transitie-

toestand lager ligt dan een gasfase CO-molecule die het oppervlak nadert. CO-dissociatie gebeurt spontaan op deze oppervlakken, wat ook experimenteel wordt waargenomen^[28].

Tabel 2.1: Reactie- en activeringsenergieën voor CO-dissociatie op verschillende kobaltoppervlakken (overgenomen uit^[27]). Dit zijn bovenaanzichten van oppervlakken, met daarop koolstof in het grijs en zuurstof in het rood. Verder is $\Delta E_{app}^{diss} = E_{opp+C+O} - E_{opp} - E_{CO,g}$ en $\Delta E_{app}^{\ddagger} = E_{TT} - E_{opp} - E_{CO,g}$. Voor de twee onderste oppervlakken is de energie van de transitietoestand lager dan de energie van het oppervlak met een CO molecule in het vacuüm. Deze oppervlakken zijn dan ook zeer reactief voor CO-dissociatie.

		ΔE_{app}^{diss} kJ/mol	$\Delta E_{app}^{\ddagger}$ kJ/mol
Co(0001)		-100,3	72,5
Co(11 $\bar{2}$ 0)		-104,4	40
Co(10 $\bar{1}$ 2)		-226,2	-28,7
Co(11 $\bar{2}$ 4)		-171,0	-48,5

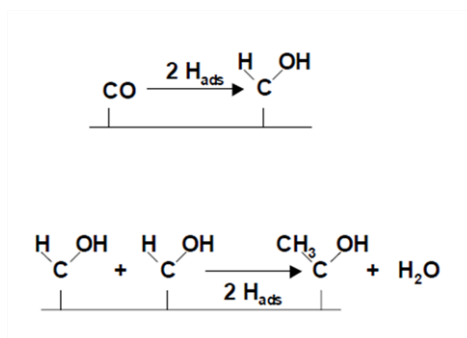
Regeneratiemechanisme voor actieve site: een gesynchroniseerd pad van C-C koppeling en C-O dissociatie.

In een artikel dat binnenkort verschijnt^[29] wordt een mechanisme voorgesteld dat zowel de C-C koppeling als de C-O dissociatie naast elkaar en tegelijkertijd beschouwt op het zeer open Ru(11 $\bar{2}$ 1) oppervlak. Het mechanisme is volledig regenererend, waarmee wordt bedoeld dat de dissociatie van C-O de C-C koppeling niet hindert en de volledige cyclus idealiter eeuwig in stand wordt gehouden.

Belangrijk in dit mechanisme is de observatie dat de C-O dissociatiebarrière niet significant wijzigt naarmate de keten groeit. Bovendien is de snelheid van C-C koppeling groter is dan de snelheid van hydrogenatie, waardoor propagatie bevoordeeld wordt ten opzicht van hydrogenatie en lange ketens dus mogelijk zijn.

2.2 Hydroxycarbeenmechanisme

Het hydroxycarbeenmechanisme, voorgesteld door Storch, Golubic en Anderson^[30], is weergegeven in Figuur 2.3. Twee naburige CO-intermediären reageren met waterstof om twee reactieve hydroxycarbeen-intermediären te vormen. Door de additie van waterstof, en de daaropvolgende eliminatie van water wordt een groeiende koolwaterstofketen gevormd. De CO-dissociatie vindt hier dus pas plaats na de hydrogenatie van CO. In de literatuur heeft het mechanisme tegenwoordig bijzonder weinig aanhang, maar het wordt hier toch even kort vermeld.



Figuur 2.3: Het hydroxycarbeenmechanisme: CO wordt eerst gehydrogeneerd en pas dan wordt de C-O-binding gebroken.

2.2.1 Experimenteel

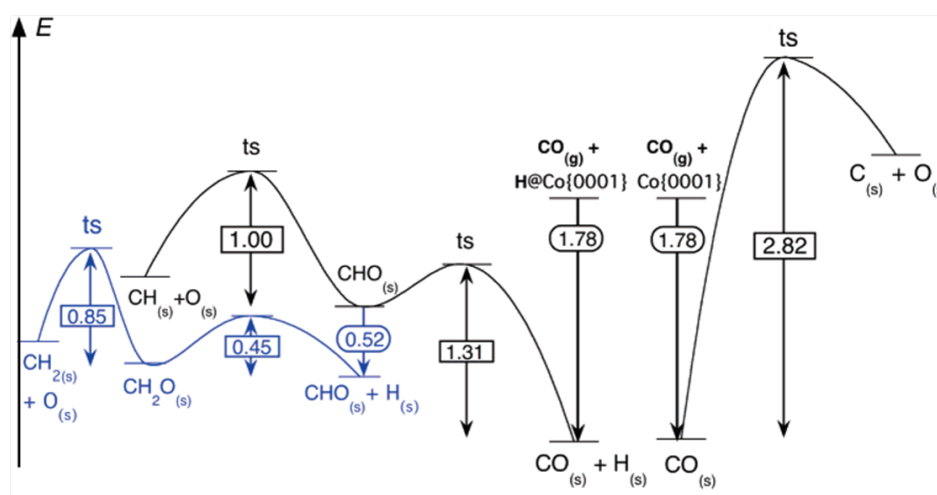
Microkinetisch is het mechanisme onderzocht door Ojeda et al.^[31] in 2010. Het model stelt twee paden voor, het carbeenmechanisme en het hydroxycarbeenmechanisme, en besluit dat het hydroxycarbeenmechanisme het geprefereerde pad is. In de studie wordt verder geen rekening gehouden met het CO-insertiemechanisme (zie later) en worden enkel lineaire paraffines als producten beschouwd.

De grootste experimentele uitdaging voor het hydroxycarbeenmechanisme is om de extreem

onstabiele formylfragmenten waar te nemen onder standaard FTS-condities. Dat was tot nog toe niet mogelijk, een serieuze hindernis in de validatie van het mechanisme.^{[32], [33]}

2.2.2 Theoretisch

DFT-studies rond het hydroxycarbeenmechanisme komen met hetzelfde argument: op Co(0001) is de barrière voor het breken van de C-O binding bij CO hoger dan die bij CH-O, zoals weergegeven wordt in Figuur 2.5. Daarom zou een hydrogenering van C-O, voorafgaand aan de dissociatie, gunstiger zijn dan directe CO-dissociatie.^{[32], [34]}

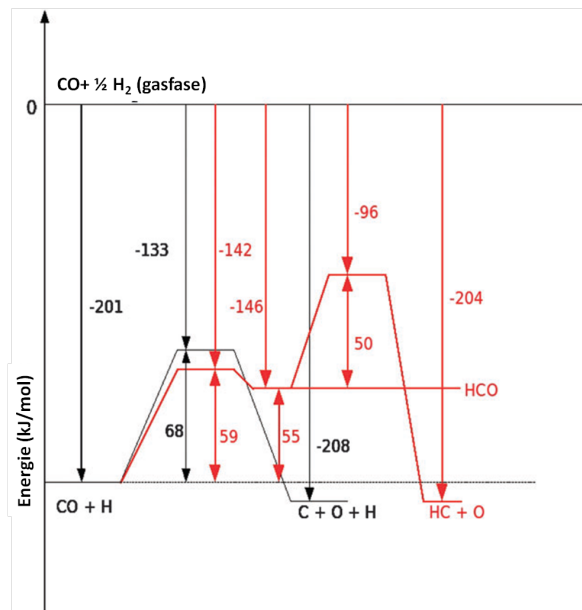


Figuur 2.4: Energieprofielen voor CO dissociatie en hydrogenatie op Co(0001). Het pad waarbij CO eerst gehydrogeneerd wordt is lager geactiveerd dan de directe CO-dissociatie (overgenomen uit^[32])

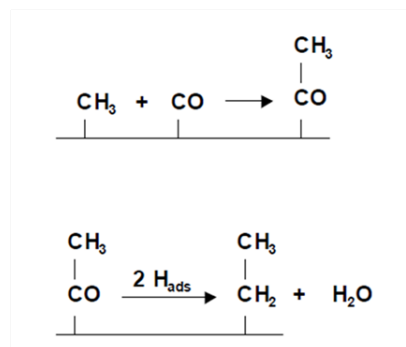
Deze studies gaan voorbij aan het idee dat de FTS-reactie niet doorgaat aan het dichtst gepakte Co(0001), maar aan meer open oppervlakken. Door Shetty wordt aangetoond dat op Ru(10 $\bar{1}$ 0), Co(10 $\bar{1}$ 0) en Ru(11 $\bar{2}$ 1) de barrières voor CO-hydrogenatie hoger zijn dan die voor CO-dissociatie, wat de mogelijkheid uitsluit dat het FTS mechanisme aan deze oppervlakken verloopt via het hydroxycarbeenmechanisme. Voor Co(10 $\bar{1}$ 0)-oppervlak is het energieprofiel weergegeven in Figuur 2.5.

2.3 CO-insertiemechanisme

Het CO-insertiemechanisme (Figuur 2.6) werd voorgesteld door Pichler en Schulz in 1970^[35] en is fundamenteel verschillend van de vorige twee mechanismen, omdat CO hier intact aan de propagatiereactie deelneemt. De koppeling van koolwaterstoffen gebeurt via invoeging van een CO tot C_xH_yO en de daarop volgende desorptie van water. Dit mechanisme verklaart, naast de vorming van koolwaterstoffen, ook het bestaan van alcoholen, aldehydes en andere oxygenaten.



Figuur 2.5: Energieprofielen voor CO dissociatie en hydrogenatie op $\text{Co}(10\bar{1}0)$ (overgenomen uit [33]). Op dit oppervlak verloopt CO dissociatie volgens het directe pad



Figuur 2.6: Het CO-insertiemechanisme: CO wordt intact in de keten geschoven, en pas daarna wordt de C-O-binding gesplitst

2.3.1 Experimenteel

Ondersteuning voor de theorie komt van verschillende radiotracer experimenten. [36] In een eerste set experimenten wordt gelabeld ethenon (CH_2CO) aan de inlaatstroom toegevoegd en de radioactiviteit van de producten als functie van hun ketenlengte aan de uitlaat gemeten. Wanneer de methyleengroep in het ethenon gelabeld was, nam de radioactiviteit niet toe met de ketenlengte, terwijl de radioactiviteit wel steeg wanneer de carbonylgroep gelabeld was. Dit wijst erop dat $-\text{CH}_2$ de rol vervult van initiator, niet als bouwsteen voor de keten.

Studies van de transiënte kinetiek suggereren dat CO betrokken is in de ketengroei, niet de monomeren aan het oppervlak. [37] Wanneer de toevoer van CO plotseling vervangen wordt door He, stopt de ketengroei onmiddellijk.

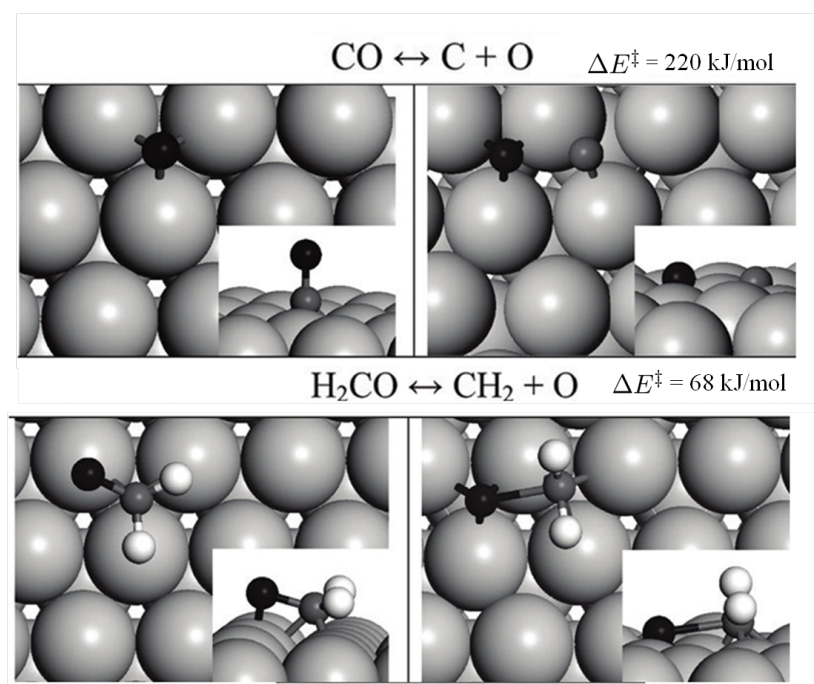
Het mechanisme wordt wel experimenteel tegengesproken door Brady en Pettit [38]. Zij hebben

aangetoond dat wanneer ^{13}CO , H_2 en $^{12}\text{CH}_2\text{N}_2$ over kobalt gereageerd worden, de verdeling van ^{13}C in het geproduceerde propaan enkel consistent is met het carbeenmechanisme.

2.3.2 Theoretisch

Aan de hand van DFT-berekeningen onderzoeken Zhuo et al.^[19] het CO-insertiemechanisme als alternatief voor het carbeen- en hydroxycarbeenmechanisme, om de hoge barrières voor het breken van de C-O-binding te vermijden.

In Figuur 2.7 worden verschillende hydrogenatiestappen en C-O brekingsmechanismen onderzocht op Co(0001). De barrière voor CO-dissociatie aan een vlak oppervlak is 220 kJ/mol. Hydrogenatie van het CO verlaagt die barrière naar 90 kJ/mol voor HCO en 68 kJ/mol voor H_2CO . Maar CO-hydrogenatie heeft zelf een energiebarrière van 146 kJ/mol te overwinnen en is +117 kJ/mol endotherm.



Figuur 2.7: Activeringsenergieën voor het carbeen- en hydroxycarbeenmechanisme op Co(0001). Het breken van de C-O-binding verloopt makkelijker wanneer CO eerst gehydrogeneerd werd. (figuur overgenomen uit^[19])

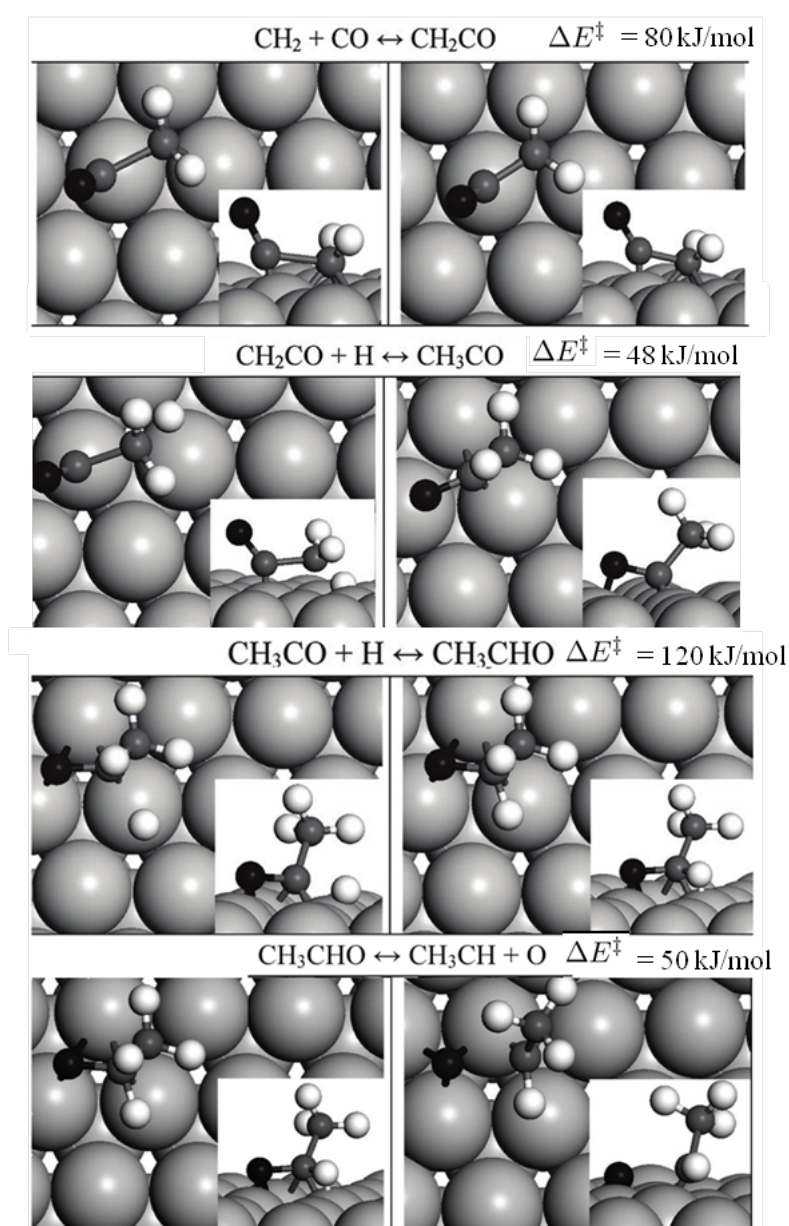
Om die hoge reactiebarrières te vermijden, wordt gekeken in de richting van CO insertie, zoals in Figuur 2.8. CO-insertie in RCH heeft een activeringsenergie van 80 kJ/mol, maar is wel +64 kJ/mol endotherm. Om tot paraffines te leiden moet het zuurstofatoom afgesplitst worden. RCHCO wordt eerst gehydrogeneerd tot RCHCHO ($\Delta E^\ddagger = 48 \text{ kJ/mol}$), daarna vindt de afsplitsing van O plaats met een barrière van 50 kJ/mol.

Uiteindelijk wordt afgeleid dat de reactiesnelheid voor het voorgestelde mechanisme 1 tot 2 grootteordes sneller is dan de die voor de hydroxycarbeenmechanisme en zelfs 4 grootteordes

dan de directe CO-activatie. Er wordt echter ook genuanceerd dat de berekende reactiesnelheden lager zijn dan in experimenten. Dat komt allicht omdat enkel het dichtst gepakte oppervlak werd beschouwd. Een logische stap is dan ook om meer open oppervlakken te onderzoeken op hun reactiviteit.

2.4 Combinaties

Naast de artikels die één mechanisme onderzoeken en voorstellen, zijn er ook een aantal studies die de drie basismechanismen onbevooroordeeld naast elkaar zetten, en concluderen dat ook een combinatie van de mechanismes mogelijk is.



Figuur 2.8: De activeringsenergieën voor het CO-insertiemechanisme op Co(0001) zijn lager dan die voor het carbeen- en hydroxycarbeenmechanisme

Cheng et al.^[39] onderzoeken de drie basismechanismes naast elkaar, en verwijzen het hydroxycarbeenmechanisme onmiddellijk naar de prullenmand. Een combinatie van DFT-berekeningen en experimenten toont aan dat de barrières voor C-O dissociatie bij gehydrogeneerde species weliswaar lager zijn, maar dat dergelijke species de actieve sites voor CO adsorptie blokkeren. De studie concludeert dat het carbeenmechanisme het belangrijkste is bij de vorming van lange lineaire koolwaterstoffen. Het CO-insertiemechanisme zou dan wel instaan voor de vorming van oxygenaten.

Gaude en Klein starten vanaf het idee dat de vorming van oxygenaten bijna niet mogelijk is via het carbeenmechanisme. Daarom wordt een nieuw mechanisme voorgesteld, dat een combinatie is van het carbeenmechanisme en het CO-insertiemechanisme. Een aantal experimentele resultaten worden op een rijtje gezet om de combinatie van de twee mechanismes te staven.^{[40], [41]}

Aan de ene kant suggereren verschillende proeven dat de paraffinische producten gevormd worden via het **carbeenmechanisme**, bijvoorbeeld experimenten waarbij 1-alkenen aan de voeding worden toegevoegd. Ook de afhankelijkheid van de fractie vertakte koolwaterstoffen met het koolstofnummer en de groeiwaarschijnlijkheid bij de ontbinding van CH_2N_2 in de aanwezigheid van waterstof wijzen in die richting.

Aan de andere kant zijn er sterke argumenten dat de oxygenaten in het productenspectrum gevormd worden via het **CO-insertiemechanisme**, bijvoorbeeld experimenten waarbij alcoholen aan de inlaatstroom toegevoegd worden. Bovendien neemt de fractie oxygenaten toe met een verhoogde partiële druk van CO en neemt deze fractie af met een verhoogde partiële druk van H_2 .

Een combinatie van het carbeen- en CO-insertiemechanisme kan deze experimenten verzoenen.

2.5 Conclusies

Het Fischer-Tropschproces heeft een bewogen geschiedenis achter de rug. Na 80 jaar onderzoek is er nog steeds geen consensus over het mechanisme dat verantwoordelijk is voor de koolwaterstofketengroei. Er werden drie basismechanismes besproken: het carbeenmechanisme, het hydroxycarbeenmechanisme en het CO-insertiemechanisme. Ook combinaties van meerdere mechanismes werden voorgesteld. Op basis van deze literatuurstudie nemen wij het carbeenmechanisme aan als belangrijkste mechanisme voor propagatie van de FTS-reactie. In het bijzonder zullen we in dit werk inzoomen op de eerste, en meest cruciale stap van dit mechanisme: de dissociatie van CO.

Ondanks de verschillen komen in alle artikels twee gemeenschappelijke ideeën naar voor. Er is een delicate balans tussen CO-dissociatie, C/C-koppeling, en hydrogenatie van de verschillende species. Deze balans is kritisch voor het uiteindelijke productenspectrum. Daarnaast is de topologie van het oppervlak bijzonder belangrijk. Meer open oppervlakken kunnen energiebarrières drastisch verlagen, en hebben dus ook een verregaande invloed op de producten.

In dit Hoofdstuk werd de klemtoon gelegd op de hoofdreactie, de vorming van lineaire paraffines. Aan het oppervlak gaan echter ook reacties door die leiden tot nevenproducten en reacties die leiden tot de deactivering van de katalysator. In Hoofdstuk 3 komen een aantal voorbeelden van deactivering aan bod. Daarna focussen we op één type van deactivering, het afzetten van koolstoffragmenten, en bepalen we in Hoofdstuk 5 de invloed van deze fragmenten op de dissociatie van CO.

Hoofdstuk 3

Mechanismes voor deactivering

In het vorige Hoofdstuk werden drie mogelijke propagatiemechanismes voor FTS voorgesteld, zonder nevenreacties te beschouwen. Er werd abstractie gemaakt van bepaalde reactanten (zoals zwavel- en stikstofverbindingen in de voeding), alsook van producten (zoals CO_2 , oxygenaten of vertakte koolwaterstoffen). Ook de accumulatie van bepaalde atomen aan het oppervlak werd niet beschouwd, omdat de tijdschaal voor accumulatie veel groter is dan voor propagatie.

Nochthans kan men zich perfect een situatie inbeelden waarbij koolstofadatomen niet gehydrogeneerd worden, maar koppelen tot stabiele koolstofclusters, op of onder het oppervlak. Deze clusters bedekken actieve sites voor FTS, en dus daalt de opbrengst van de katalysator.

Deze paragraaf is gewijd aan dergelijke effecten. Op basis van 2 reviews door Tsakoumis et al.^[42] en Saib et al.^[43], wordt een idee gegeven van de verschillende mechanismen die een rol spelen in de deactivering van de kobaltkatalysator. Het spreekt voor zich dat er vanuit de industrie een grote interesse is voor deze fenomenen, of althans in het onderdrukken ervan. Elke daling in activiteit of selectiviteit betekent een daling in opbrengst van de fabriek, daarenboven is het vervangen van de katalysator een dure operatie.

3.1 Vergiftiging door zwavel- en stikstofverbindingen.

In de voeding voor FTS komen aanzienlijke hoeveelheden zwavelverbindingen voor, zoals H_2S en CS_2 . Zwavel is een gif voor de meeste metalen, omdat het sterk adsorbeert op katalytisch actieve sites. Het gevolg is een fysieke blokkering van de sites, maar ook een elektronische modificatie van naburige atomen^[44].

Stikstof komt ook voor in het proces, onder de vorm van NO_x , HCN of NH_3 , en heeft een direct effect op de katalysatoractiviteit. In tegenstelling tot zwavel is de deactivering met stikstof wel reversibel, een milde in-situ waterstofbehandeling kan 100% van de activiteit terugwinnen.

In de praktijk zorgt een degelijke zuivering van het syngas (tot 20 ppb S en 50 ppb N) ervoor dat het effect van zwavel en stikstof bijzonder beperkt blijft. Dit type vergiftiging speelt

een beperkte rol in het hele plaatje van deactivering, daarom zal het niet verder bestudeerd worden.

3.2 Oxidatie van kobalt

Omdat water, het belangrijkste bijproduct van FTS, een oxidans is, kunnen kobaltpartikels geoxideerd worden onder typische FTS-omstandigheden. De oxidatie van het actieve metallisch kobalt tot inactief kobaltoxide werd uitgebreid bestudeerd in de literatuur. Tot op vandaag leeft de discussie over het aandeel van dit mechanisme in de totale deactivatie van de katalysator.

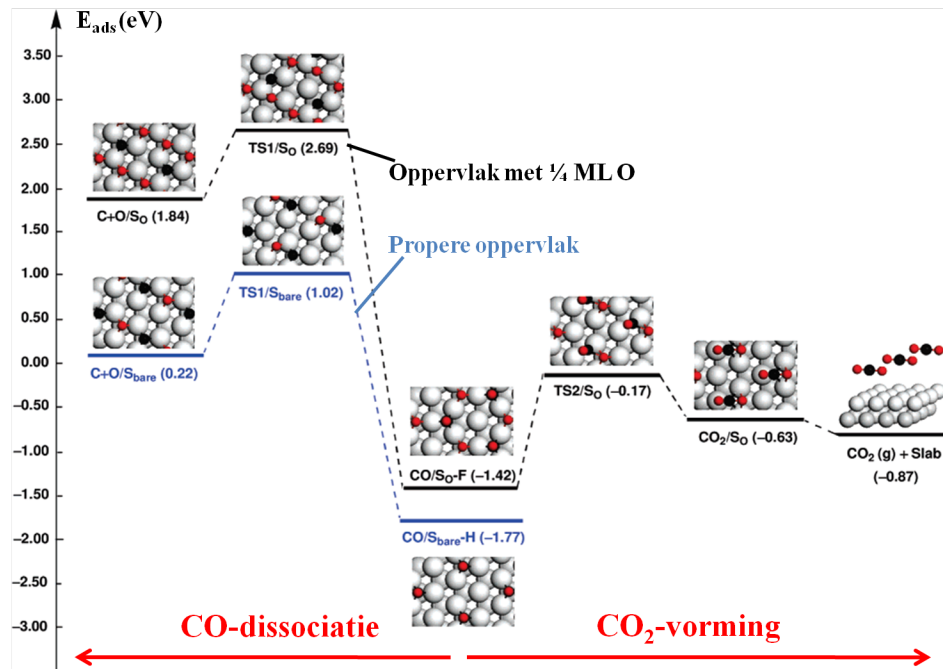
Zeer interessant binnen het bereik van deze thesis is het werk van Huo et al.^[34], een DFT-studie die het effect bekijkt van een mogelijke oxidatie op de adsorptie en dissociatie van CO, alsook op de koppeling en hydrogenatie van CH_x. Experimenteel is het niet mogelijk om het effect van oxidatie af te zonderen of om een bepaald percentage oxidatie op te dringen. Daarom is DFT een bijzonder handig hulpmiddel.

In de studie wordt om te beginnen opgemerkt dat de dissociatie van water over Co(0001) ($\text{Co} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoO} + \text{H}_2$) bij realistische FTS-condities enkel exotherm is voor bedekkingen lager dan 25% monolaagbedekking en dat zuurstofatomen niet voorkomen onder het oppervlak. Eventuele accumulatie van zuurstofatomen zal dus maar oppervlakkig en gering zijn.

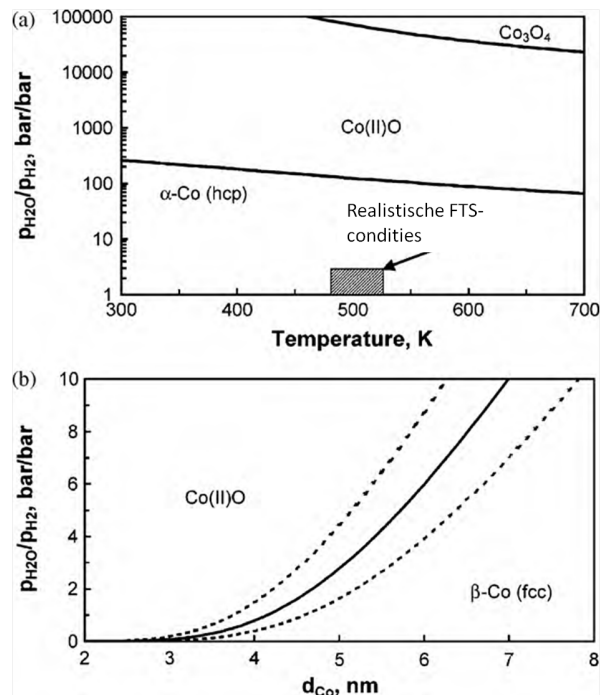
Toch is het interessant om zich de vraag te stellen welke invloed zuurstofatomen hebben, wanneer ze aan het oppervlak zijn geadsorbeerd. Hoe veranderen ze de reactie-energieën en -barrières? Om dat te onderzoeken wordt het oppervlak initieel voor 25% bedekt met zuurstofatomen. In Figuur 3.1 wordt opgemerkt dat de barrière voor CO dissociatie stijgt en dat de selectiviteit naar CO₂ toeneemt. Bij de vorming van CO₂ wordt een zuurstofatoom van het oppervlak weggenomen: het oppervlak is dus ververst. De conclusie is dan ook dat de aanwezigheid van zuurstofatomen aan het oppervlak geen belang heeft in het deactiveren van de katalysator.

Ook experimenteel werd waargenomen dat bulk kobaltoxide (CoO of Co₃O₄) niet stabiel is onder realistische FTS condities, zoals te zien in Figuur 3.2 . In standaard FTS-condities zijn de temperaturen en partiële drukken van water laag genoeg om geen oxidatie waar te nemen. Nanokristallieten kleiner dan 4,5 nm kunnen wél geoxideerd worden, maar bij industriële katalysatoren zijn de kobaltpartikels meestal groter dan 6 nm. Het effect van oxidatie hangt echter ook af van de interactie met de drager, waar in Paragraaf 3.4 wordt op teruggekomen.

Op basis van theoretische en experimentele gegevens kan samenvattend gesteld worden dat oxidatie niet instaat voor een significant deel van de deactivatie tijdens FTS.



Figuur 3.1: Langs links het energieprofiel voor dissociatie van CO, op een proper Co(0001) oppervlak (onderaan), en op een oppervlak dat voor 1/4 ML bedekt is met zuurstofatomen (bovenaan). Langs rechts het energieprofiel voor de vorming van CO₂. Wanneer op het oppervlak een extra zuurstofatoom aanwezig is, reageert het dus met CO dat zo wordt afgevoerd als CO₂. (overgenomen uit^[34])



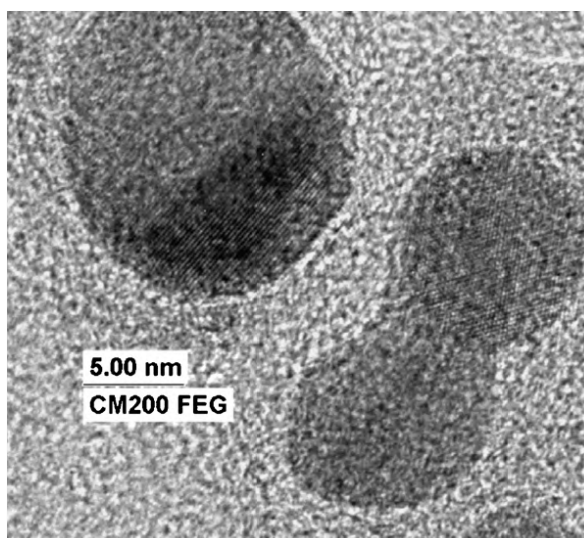
Figuur 3.2: Stabiliteitsdiagramma voor kobaltoxide: (a) bulk kobaltoxide is niet stabiel onder standaard FTS condities (b) nanokristallieten kunnen slechts geoxideerd worden bij hoge partiedrukken van water

3.3 Sintering

Sintering (het samenklitten van verschillende kleinere kristallieten onder invloed van hoge temperaturen) is een algemeen deactiveringsmechanisme voor metaalkatalysatoren, in allerhande reacties. Doordat verschillende kleine partikels samensmelten tot een groter (zoals te zien in Figuur 3.3), vermindert het actieve oppervlak van de katalysator en daalt de activiteit van de katalysator.

De drijvende kracht achter het mechanisme is een minimalisatie van de oppervlakte-energie. Thermodynamisch zijn bulkatomen stabielere dan oppervlakatomen, omdat atomen in de bulk hoger gecoördineerd zijn. De snelheid van het sinteringsproces hangt sterk af van de gebruikte drager. Hoge temperaturen en waterdamp versnellen het proces.

Sintering kan voor 30% van de waargenomen deactivering zorgen. Een reductie-oxidatie-reductiebehandeling onder bepaalde condities kan voor herdispersie zorgen.^[42]



Figuur 3.3: TEM-beeld (Transitie-elektronenmicroscop) van twee partikels tijdens sintering. Na sintering is het katalytisch oppervlak verkleind. (overgenomen uit^[42])

3.4 Interactie tussen metallisch kobalt en de drager

In industriële katalysatoren worden de kobaltpartikels gedragen op een refractair metaaloxide (alumina, silica, titania). Meestal wordt γ -alumina verkozen voor zijn hoge weerstand tegen afbrokkelen van de deeltjes, alsook de mogelijkheid tot stabilisering van de kobaltclusters. Grote oppervlaktes, mechanische sterkte en goede metaal-drager interacties tegen een competitieve prijs, zijn de voordelen van deze materialen.^[42]

De stabilisering van de metaalclusters gebeurt via de vorming van een kobaltaluminaat, dat dienst doet als ankers voor de partikels en sintering (zie Paragraaf 3.3) tegengaat. Door deze stabilisatie gaat er wel een deel van de actieve katalysator verloren. Onder standaard

FTS condities wordt minder dan 2-3 wt% van de actieve katalysator omgezet. Onder hoge partieldrukken van water kan dat oplopen tot 10 wt%. De vorming van kobaltaluminaat verloopt namelijk via CoO als intermediair, dat stabiel is bij hoge partieldrukken van water (zie vorige paragraaf).

Samengevat kan gesteld worden dat de vorming van kobaltaluminaat de activiteit tijdens FTS niet significant beïnvloedt, bij het ingebruik nemen van de katalysator kan het fenomeen wel waargenomen worden.^[43]

3.5 Deactivering door koolstof

De dissociatie van CO is de eerste stap binnen het carbeenmechanisme, dus verwachten we dat atomair koolstof overvloedig aanwezig is aan het oppervlak. In het mechanisme wordt verder verondersteld dat dit atomair koolstof gehydrogeneerd wordt en gaat koppelen met andere CH_x-fragmenten. Daarnaast kunnen nevenreacties optreden, waarbij het atomair koolstof koppelt tot grotere koolstofstructuren (bijvoorbeeld grafeen-fragmenten), of migreert onder het oppervlak.

De deactivering door koolstof is experimenteel bijzonder moeilijk te onderzoeken, omdat slechts kleine hoeveelheden koolstof (<0,5 wt%) irreversibel gebonden zijn met het oppervlak en daarmee verantwoordelijk zijn voor de werkelijke deactivering. De rest van de gedetecteerde koolstof is afkomstig van FTS-waxen in de poriën van de katalysator, die relatief moeilijk kunnen verwijderd worden. Daarom zijn hydrogenatie- en oxidatiebehandelingen nodig om te kunnen bepalen hoeveel koolstof voor deactivering zorgen.^[45]

Omwille van deze experimentele moeilijkheden, mag het niet verbazen dat DFT aangewend wordt om een licht te werpen op de moleculen aan het oppervlak, de mechanismes achter de deactivering enzovoort. In wat volgt worden vier DFT-studies uit de literatuur toegelicht. Eerst wordt de vorming en stabiliteit van grafeen op een vlak Co(111) oppervlak besproken. Dan wordt ingegaan op de reconstructie van het oppervlak geïnduceerd door koolstof. Vervolgens wordt de stabiliteit van koolstof onder het oppervlak bepaald. Tot slot wordt er nog gekeken naar de interactie tussen het oppervlak en de reacties die op het oppervlak plaats vinden.

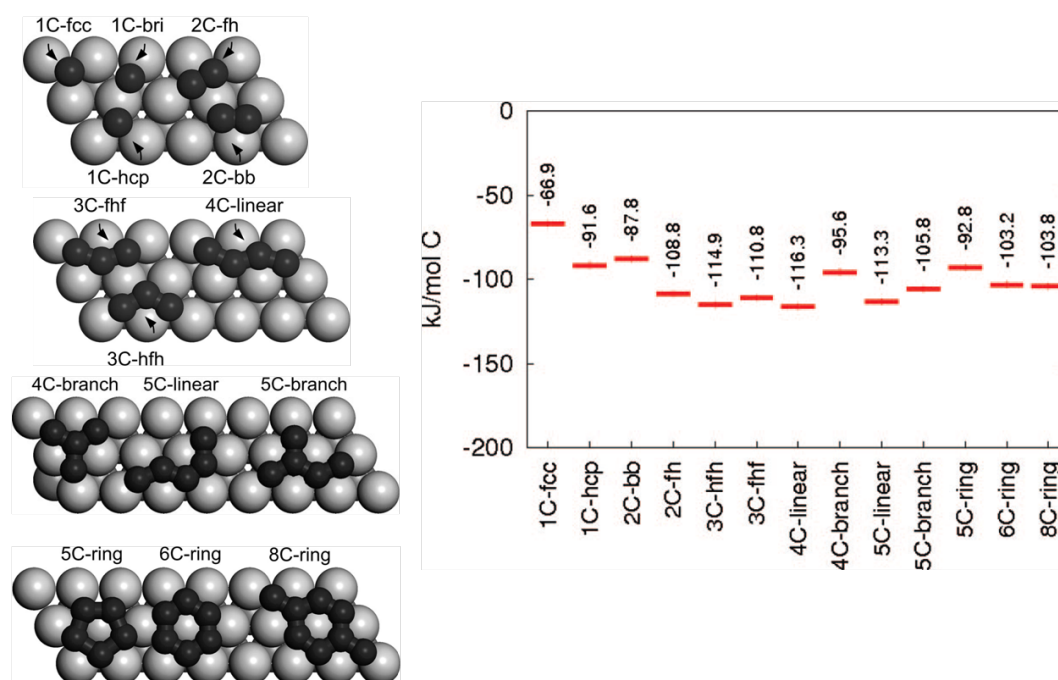
3.5.1 Grafeen

De vorming van grafeen en de interactie met het oppervlak, werden uitgebreid bestudeerd door Swart et al.^{[4], [46]}. In wat volgt zullen we zien dat grafeen een extreem stabiele structuur is, die het volledige oppervlak kan bedekken en is dus ongewenst tijdens FTS.

Vorming van grafeen en interactie met het oppervlak

In het eerste artikel van Swart et al.^[4] worden de verschillende intermediairen tijdens de vorming van grafeen op een vlak Co(111)-oppervlak toegelicht. Zoals te zien in Figuur 3.4, zijn

koolstofclusters stabielier dan atomair koolstof. Deze clusters kunnen op hun beurt versmelten tot éédimensionale oneindige structuren en finaal tot grafeen.



Figuur 3.4: Verschillende koolstoffragmenten en hun relatieve stabiliteit. Het meest stabiele (eindige) fragment is een lineaire keten met vier koolstofatomen.

Hoewel trappen in het oppervlak doorgaans beschouwd worden als nucleatiesites voor koolstoffragmenten^[3], wordt hier aangetoond dat dit niet noodzakelijk is. Uit de berekeningen blijkt dat koolstofclusters zich ook kunnen vormen op vlakke oppervlakken. Bovendien is de mobiliteit van de koolstofatomen groter op vlakke oppervlakken dan wanneer er trappen aanwezig zijn: de hogere coordinatie van koolstofatomen in de trap-sites houdt de atomen sterker gebonden, met een verminderde mobiliteit tot gevolg.

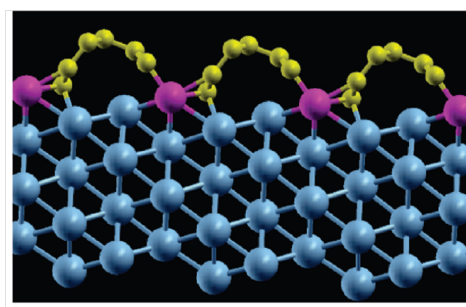
Wel is een minimum aantal naast elkaar liggende kobaltatomen nodig, anders kunnen geen uitgestrekte koolstofstructuren worden gevormd. Dat laatste is het geval wanneer onbewegelijke atomen zoals goud en zwavel aanwezig zijn aan het oppervlak. Bij lage concentraties vergiften zij als het ware de cluster groei en hebben zo een positief effect op de selectiviteit.

Een tweede artikel van dezelfde groep^[46] gaat dieper in op de interactie van grafeen met het Co(111) oppervlak. De waargenomen ladingsoverdracht en verschuivingen van het Fermi-niveau bevestigen dat de adsorptie van grafeen wel degelijk een chemisorptie is. Hoewel de afzonderlijke interactie van elk koolstofatoom relatief klein is, is de bindingsenergie voor uitgestrekte grafeenstructuren toch aanzienlijk. Omdat de elektronische structuur van het kobalt wijzigt, zal ook de activiteit van het niet-bedekte oppervlak veranderen.

Vorming van grafeen als gewenst product

Binnen de FTS is deactivering van katalysatoren door afzetting van grafeen een ware nachtmerrie: de selectiviteit en activiteit van het proces daalt, waardoor minder (gewenste) producten gevormd worden. De katalysator moet na enkele jaren vervangen worden, wat een zeer dure operatie is.

Toch wordt er intensief onderzoek verricht naar het efficiënt produceren van grafeen en koolstofnanobuisjes op ijzer^[47] en kobalt^[48]. Ramirez et al. onderzoeken aan hand van DFT-berekeningen de afzetting van koolstof op het getrapte Co(211)-oppervlak. Wanneer de oppervlakteconcentratie van koolstof toeneemt ontstaan koolstofslingers, grafeen en semi-nanobuisjes, zoals te zien in Figuur 3.5.



Figuur 3.5: Een intermediair product in de vorming van koolstofnanobuisjes op Co(211) (overgenomen uit^[48])

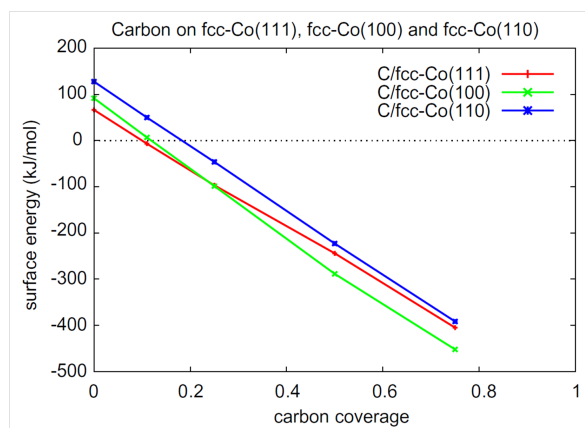
Grafeen en koolstofnanobuisjes zijn materialen waar we in de toekomst zeker nog over zullen horen. Niet voor niets ging de Nobelprijs Fysica 2010 naar Andre Geim en Konstantin Novoselov voor hun ‘baanbrekende experimenten wat betreft het 2D materiaal grafeen’. Grafeen heeft een reeks ongeziene eigenschappen (uitzonderlijke sterkte, unieke elektrische eigenschappen...) en een hele rist mogelijke toepassingen.^[49]

3.5.2 Reconstructie van kobaltoppervlakken geïnduceerd door koolstof

De reconstructie van metaaloppervlakken wordt voor verschillende metalen en voor verschillende adsorbaten waargenomen, zowel experimenteel als theoretisch. Voorbeelden zijn de reconstructie van Ni(100) in de aanwezigheid van C, N en O atomen. Rh(100) vertoont een reconstructie onder invloed van O. Experimenteel is ook de oppervlakreconstructie van kobalt waargenomen tijdens FTS condities, maar het effect van de adsorbaten is niet volledig duidelijk.

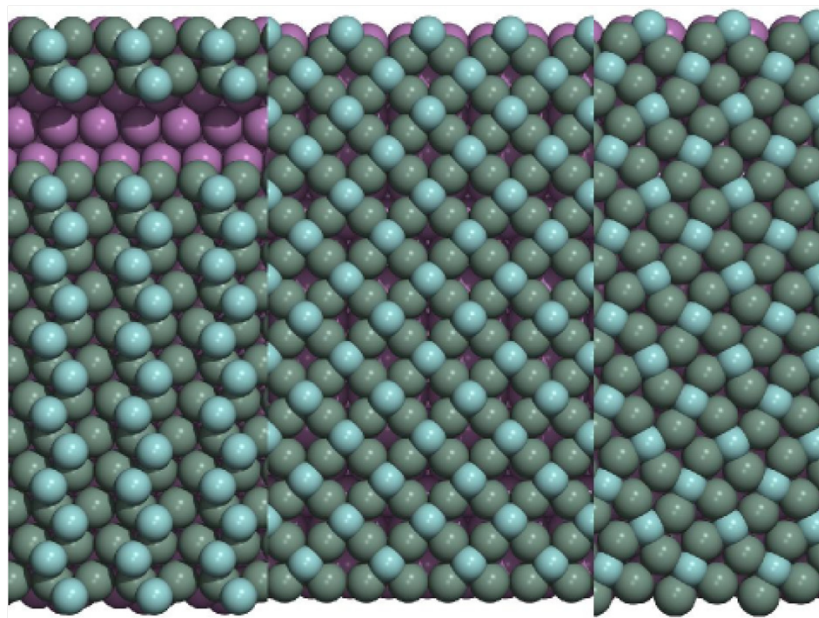
Door Ciobîcă et al.^[50] wordt de stabiliteit vergeleken van Co(111)-, Co(110)- en Co(100)-oppervlakken bij verschillende bedekkingsgraden van koolstof. In Figuur 3.6 is te zien dat de meest ‘open’ oppervlakken het minst stabiel zijn wanneer geen koolstof geadsorbeerd is aan het oppervlak. Bij $\frac{1}{3}$ ML verandert de volgorde van relatieve stabiliteit. Het is dus in principe mogelijk om –onder invloed van atomair koolstof– een Co(111)-oppervlak om te

zetten naar een Co(100) oppervlak. Andere fragmenten zoals O, CO, CH en CH₂ kunnen dit niet bewerkstelligen.



Figuur 3.6: De relatieve stabiliteit van verschillende kobaltoppervlakken in de aanwezigheid van koolstofadatomen. Bij 0,25 ML is Co(111) niet langer het meest stabiele oppervlak, maar Co(100). Een reconstructie is mogelijk. (overgenomen uit ^[50])

Het mechanisme achter deze transformatie wordt de klok-reconstructie genoemd en staat voorgesteld in Figuur 3.7. De drijvende kracht is het grote verschil in adsorptie-energie voor koolstof op het resulterende oppervlak. Initieel is het koolstofatoom viervoudig gecoördineerd, finaal vijfvoudig. De barrière voor deze transformatie is bijzonder laag, in de orde van 1 kJ/mol, wat kleiner is dan de typische onnauwkeurigheden op door DFT voorspelde waarden.



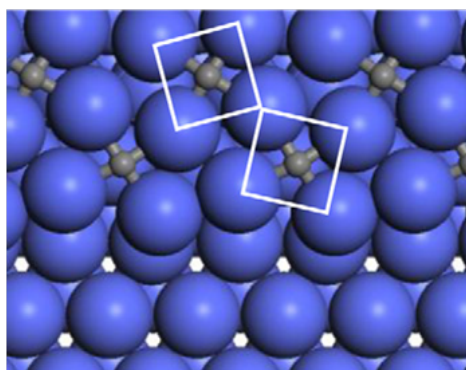
Figuur 3.7: Links koolstofadsorptie op het Co(111)-oppervlak, in het midden de klokreconstructie tussen het Co(111)- en Co(100)-oppervlak, rechts het gereconstrueerde Co(111)-oppervlak. In de afbeelding links zijn lege rijen te zien, die nodig zijn om de reconstructie mogelijk te maken.

Over het effect van deze reconstructie lopen de meningen uiteen. De reconstructie kan zorgen voor deactivering van de katalysator wanneer de oppervlakken van het kobaltpartikel vlakker worden. Langs de andere kant kan de reconstructie ook helpen bij de vorming van actieve sites, meer bepaald het vormen van trapjes.^[43]

3.5.3 Koolstof onder het oppervlak

Met ex-situ technieken worden (CoC_x)-carbides zelden waargenomen^[51]. Kobaltcarbides blijken metastabiël, zeker in de aanwezigheid van H₂. In-situ technieken kunnen wel carbides waarnemen in de bulk, en correleren het afzetten van koolstof onder het oppervlak met een afname in de activiteit van de kobaltkatalysator.^[52]

Tan et al.^[3] leggen in een computationele studie de klemtoon op het belang van trapjes op het oppervlak. Er wordt gevonden dat koolstof in de octaëdrische holte onder het oppervlak maar 2 kJ/mol stabiel is dan op het oppervlak, en dat koolstof geen drijvende kracht ondervindt om de diffunderen onder het oppervlak. De waargenomen kobaltcarbides schrijven ze daarom toe aan een klokreconstructie langs de rand van het trapje, zoals te zien in Figuur 3.8.



Figuur 3.8: Klokreconstructie aan de rand van een trapje in het oppervlak, met de vorming van een oppervlaktecarbide. (overgenomen uit^[3])

3.5.4 Bepaalt het oppervlak de reactie of bepaalt de reactie het oppervlak?

Het basisidee van de heterogene katalyse is dat de structuur en eigenschappen van het oppervlak de reacties bepalen die al of niet aan dat oppervlak doorgaan. Het omzetten van CO en H₂ naar lange lineaire koolwaterstoffen gebeurt gemakkelijk aan defecten op kobalt oppervlakken, maar bijvoorbeeld niet op platina. Wanneer koolstofspecies aanwezig zijn op of onder het oppervlak, dan hebben ze een invloed op de reactie die daar doorgaat.

De rollen kunnen echter ook omgedraaid worden. Koolstofspecies kunnen pas voorkomen wanneer er zich boven het oppervlak een molecuule bevindt die eenvoudig ontbindt op dat oppervlak, bijvoorbeeld CO. In dat opzicht beïnvloeden de reactanten en de reactie evenzeer het oppervlak. Teschner et al.^[53] onderzoeken de wisselwerking tussen reactie en oppervlak voor de selectieve hydrogenatie van alkynes tot alkenen over palladium.

Aan de ene kant wordt waargenomen dat de hoeveelheid koolstof die zich op en onder het oppervlak bevindt cruciaal is voor de selectiviteit van de reactie. Wanneer de katalysator net gereduceerd werd, is een zwakke selectiviteit naar alkenen te zien (in plaats daarvan hydrogeneren de alkynes tot alkanen). Naarmate de tijd vordert stijgt die selectiviteit van 27% tot 95%. In dezelfde tijdspanne is te zien dat koolstof wordt opgenomen door de katalysator. De selectiviteit van de reactie naar alkenen verhoogt dus naarmate koolstof wordt afgezet op het oppervlak.

Anderzijds beïnvloeden de reactanten ook het oppervlak. Een voeding van propaan en waterstof heeft geen effect op het oppervlak, maar wanneer propyn aan de voedingsstroom wordt toegevoegd, wordt binnen minuten koolstof afgezet op het oppervlak. Naarmate de reactie vordert, diffundeert koolstof in het oppervlak.

Hoewel voor kobalt nog geen gelijkaardige resultaten gepubliceerd zijn, zou het niet verbazen mocht daar iets analoogs gebeuren. Wij buigen ons in dit werk alvast over de invloed die koolstof heeft op de activiteit van de katalysator.

3.5.5 Onderdrukken van de vervuiling met koolstof

Op zich levert de vorming van atomair koolstof op een kobaltoppervlak geen probleem. De dissociatie van CO is de eerste stap binnen het carbeenmechanisme, dus koolstofatomen zijn overvloedig aanwezig op het oppervlak. Onder standaard FTS-condities worden deze koolstofatomen gehydrogeneerd tot CH_x -fragmenten, die vervolgens koppelen tot lineaire koolwaterstoffen. Zolang er voldoende waterstof aanwezig is in de syngasvoeding, moeten er op korte termijn weinig problemen verwacht worden.

Problemen treden pas op wanneer koolstofatomen koppelen tot stabielere structuren onder waterstofarme condities. Deze structuren zijn moeilijker te hydrogeneren, en kunnen blijven aangroeien tot het oppervlak uiteindelijk volledig bedekt is met koolstof. Ook kan koolstof onder het oppervlak diffunderen, waar het evenmin zal deelnemen aan de FTS-reactie.

Naast het afzetten van onbewegelijke atomen zoals goud en zwavel^[4], die dienen als hinderenis voor de koolstofklustergroei, wordt ook boor^[5] voorgesteld als promotor. Boor adsorbeert op dezelfde sites als koolstof, dus het toevoegen van kleine, controleerbare hoeveelheden boor neemt adsorptiesites weg voor koolstof en verhindert het vormen van uitgestrekte koolstofstructuren. Ook het toevoegen van ruthenium en kalium heeft een positief effect op de weerstand tegen koolstofvervuiling.^[42]

Deze aanpassingen in de katalysator onderdrukken de vorming van koolstoffragmenten, maar kunnen ze op langere termijn niet vermijden. Daarom zal de katalysator na een bepaalde tijd (afhankelijk van de gebruikte katalysator en reactiecondities) aan een regeneratieprocedure onderworpen worden. Tijdens de regeneratie worden de overgebleven wax en koolstoffragmenten gecontroleerd geoxideerd. De temperatuur van de reactor wordt stilaan verhoogd (bijvoorbeeld 1-2°C/min) en het zuurstofgehalte wordt langzaam opgedreven (bijvoorbeeld

van 3-21%) gedurende de regeneratie. Zo worden periodes en plaatsen van extreme hitte vermeden en permanente schade aan de katalysator voorkomen.

Er moet steeds een afweging gemaakt worden tussen het verlies in opbrengst door deactivering van de katalysator en het tijdsverlies door het stilleggen van het proces voor regeneratie. Liefst wordt de regeneratie dus zo lang mogelijk uitgesteld door de deactivering te onderdrukken. Daarvoor is een fundamentele kennis van het deactiveringsmechanisme noodzakelijk.

3.6 Conclusies

Van de besproken mechanismes voor deactivering zijn sintering en de afzetting van koolstof ongetwijfeld de belangrijkste. Op sintering wordt niet verder ingegaan, de deactivering door koolstof wordt wel onder de loupe genomen.

Het is duidelijk dat koolstoffragmenten zeer stabiel kunnen zijn op kobaltoppervlakken, zowel op als onder het oppervlak. In de eerste plaats zorgen ze voor een daling van de activiteit van de katalysator, omdat ze een deel van de actieve sites irreversibel bedekken. Daarnaast veranderen deze fragmenten ook de elektronische eigenschappen van het oppervlak, en beïnvloeden zo de reactie die aan het oppervlak doorgaat. De exacte invloed van koolstofspecties op bijvoorbeeld CO-dissociatie werd echter nog niet onderzocht.

Het onderzoeken van de invloed van koolstoffragmenten op adsorptie en dissociatie van CO is het doel van dit werk. In het volgende hoofdstuk wordt de computationele methodologie toegelicht. Vervolgens worden in Hoofdstuk 5 de resultaten gerapporteerd.

Hoofdstuk 4

Doel en methode

4.1 Doel

In de literatuur kwam naar voor dat koolstofstructuren bijzonder stabiel zijn op **kobalt-oppevlakken**. Het is duidelijk dat koolstof actieve sites zal bedekken en zo minder plaats laat voor de reacties die aan dat oppervlak gewenst zijn. Tegelijk zullen deze species elektronische en sterische effecten hebben op de reactie. Er werd nog nooit onderzocht wat de invloed is van deze species op de thermodynamica en **kinetiek** van de reacties die op dat moment doorgaan aan het oppervlak. In dit werk wordt ingezoomd op de eerste stap van het Fischer-Tropschproces binnen het carbeenmechanisme, de **adsorptie en dissociatie van koolstofmonoxide**, op verschillende oppervlakken.

Een uitgebreide literatuurstudie leerde dat het carbeenmechanisme het mechanisme is met de meeste aanhang. De keuze voor CO-dissociatie komt er omdat dit de eerste en meest cruciale stap is binnen het carbeenmechanisme. De dissociatie van CO moet voldoende snel gebeuren, want het mag niet de snelheidsbepalende stap in het mechanisme zijn. Mocht dat wel het geval zijn, dan zou het betekenen dat de terminatie sneller gebeurt dan de initiatie, dus zou er netto geen ketengroei mogelijk zijn. De barrière voor CO-dissociatie moet dus, met of zonder koolstof aan het oppervlak, voldoende laag zijn.

Verskillende oppervlakken worden onderzocht, omdat uit de literatuur is ook gebleken dat topologie een sleutelrol speelt wat de reactiviteit van het oppervlak betreft. Meer open oppervlakken geven aanleiding tot een lagere barrière voor CO-dissociatie. Het onderzoek beperken tot de dichtst gestapelde oppervlakken heeft dus geen zin.

Experimenteel is het moeilijk om de vervuiling door koolstof af te zonderen van andere deactiveringsmechanismen, zoals sintering of oxidatie. Bovendien is het onmogelijk om een bepaalde graad van vervuiling op te dringen aan de kobalt partikels. Computatieel is dat wel perfect mogelijk, daarom zal het onderzoek gebeuren aan de hand van **DFT-berekeningen** met **VASP** (Vienna Ab-Initio Simulation Package).^[54]

Finaal kunnen de voorgestelde berekeningen uitspraak doen over de verschillende graden van vervuiling door koolstof en de invloed hiervan op adsorptie en dissociatie van CO.

4.2 Computatieve chemie

Moleculair modelleren is de laatste jaren niet meer weg te denken uit verschillende ingenieursdomeinen, zoals de materiaalkunde, vastestoffysica, petrochemie of farmacie. Het modelleren van moleculen en reacties op moleculaire schaal heeft meermaals het ontwerpen en ontwikkelen van stoffen en processen versneld. Binnen de katalyse is computationele chemie een onmisbaar instrument, omdat het unieke informatie geeft over reactiepaden en hun activeringsenergieën.

In deze paragraaf wordt kort ingegaan op de computationele methode die haar wortels vindt in de Schrödingervergelijking uit 1927. Het zou echter nog een halve eeuw van ontwikkelingen kosten vooraleer algoritmes en computers in staat waren om deze vergelijking optimaal te gebruiken voor realistische systemen. ¹

4.2.1 Schrödingervergelijking

De kwantummechanica leert dat de toestand en alle eigenschappen van een systeem volledig bepaald wordt door een golffunctie $|\psi\rangle$, die kan gevonden worden door het oplossen van haar Schrödingervergelijking,

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (4.1)$$

\hat{H} is de Hamiltoniaan, de energie-operator, geschreven als

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^P (\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}) + \sum_{i=1}^N (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee}) + \sum_{\alpha=1}^P \sum_{i=1}^N \hat{V}_{ne} \quad (4.2)$$

Hierin staat T_n en T_e voor de kinetische energieoperator van respectievelijk de kernen en de elektronen, V_{nn} en V_{ee} voor de potentiële energieoperator en V_{ne} voor de interactie-energieoperator tussen kernen en elektronen.

De oplossing van de Schrödingervergelijking 4.1 is een set eigenwaarden en eigenfuncties, geassocieerd aan de grondtoestand en de geëxciteerde toestanden van het systeem. In de praktijk zijn we vooral geïnteresseerd in de grondtoestand. Daardoor wordt het eigenwaardenprobleem in de meest gebruikte methodes herleid tot een minimalisatieprobleem, waarin enkel de eigenwaarde en eigenfunctie van de grondtoestand worden gezocht.

Omdat een veeldeeltjessysteem met meer dan twee deeltjes niet exact oplosbaar is, wordt een eerste benadering doorgevoerd: de Born-Oppenheimer benadering. De kernen in het veeldeeltjessysteem hebben een massa die vele malen groter is dan die van de elektronen. Daarom zal de beweging van de kernen traag en log zijn ten opzichte van de veel lichtere elektronen. Dit laat toe om de kernen als vaste, positieve puntladingen te beschouwen, in een zee van elektronen. We kunnen dus de beweging van de kernen en de elektronen loskoppelen.

Zo valt in Vergelijking 4.2 de kinetische energie van de kernen weg en wordt de kern-kernrepulsie herleid tot een constante.

¹Bij het schrijven van dit deel werden de cursus van het vak ‘Simulations on the Nanoscale’, gegeven door Prof. Van Speybroeck^[55] en de thesis van Kim Rijpstra^[56], als leidraad gebruikt

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (4.3)$$

Om de Schrödingervergelijking 4.3 praktisch op te lossen werden een aantal methodes ontwikkeld: de post-Hartree-Fockmethodes (post-HF) en dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT). Post-Hartree-Fock-methodes zijn erg rekenintensief en kunnen dus maar toegepast worden op relatief kleine systemen. Binnen de vastestoffysica (inclusief oppervlakken en reacties aan oppervlakken) zijn we daarom vooral op DFT aangewezen.

4.2.2 Dichtheidsfunctionaaltheorie

De basis voor de DFT ligt gevat in twee theorema's van Hohenberg en Kohn^[57].

De **eerste stelling van Hohenberg-Kohn** leert ons dat er een één-op-één relatie bestaat tussen de grondtoestandsdichtheid van een veeldeeltjessysteem ρ , de grondtoestandsgolffunctie ψ_0 en de externe potentiaal V_{ext} , dus

$$V_{ext} \Leftrightarrow \psi_0 \Leftrightarrow \rho \quad (4.4)$$

Uit deze stelling volgt dat elke observabele in de grondtoestand een unieke functionaal is van de exacte elektronendichtheid in de grondtoestand.

De **tweede stelling van Hohenberg-Kohn** verzekert ons dat het variationeel principe opgaat voor de dichtheidsfunctionaal voor de energie. Wanneer deze functionaal geëvalueerd wordt voor de grondtoestandsdichtheid, dan geeft ze als resultaat niet alleen de energie van het systeem, deze energie is bovendien de laagste functionaalwaarde over het hele bereik van dichtheden.

Het minimaliseren van de energiefunctieaal is op dit moment niet mogelijk omdat we te maken hebben met een interagerend veeldeeltjessysteem. Daarom worden (Hartree-Fock-gewijs) ééndeeltjesorbitalen ingevoerd, of met andere woorden, het interagerend N-deeltjessysteem wordt vervangen door een systeem van N niet-interagerend deeltjes, waarbij de veeldeeltjeseffecten ingewerkt zijn via een exchange-correlatie functionaal.

Deze functionaal kan worden opgedeeld in een exchange-gedeelte en een correlatiegedeelte. Het exchange-gedeelte is het gevolg van het Pauli-exclusieprincipe en is niet gekend in functie van de dichtheid. Voor het correlatiegedeelte is er helemaal geen algemene uitdrukking bekend. Het opstellen van dergelijke functionalen gebeurt aan de hand van enkele gekende eigenschappen en is eerder een kunst dan een wetenschap. Dit valt buiten het bereik van dit werk.

Het variationele probleem is niet lineair en moet opgelost worden met een zelfconsistente methode. Het oplossen van het probleem begint met een intiële gok van de elektronendichtheid op basis van de atomaire dichtheden. Daarna wordt de eigenwaardevergelijking opgelost en de corresponderende dichtheid bepaald. De intiële en gevonden dichtheid worden samen gevoegd en op basis van deze dichtheid wordt aan een nieuwe SCF-cyclus gestart. Wanneer

het energieverschil tussen twee opeenvolgende stappen ‘voldoende’ klein is, wordt de cyclus gestopt. We zeggen dat de berekening geconvergeerd is.

4.2.3 Basissets

De exacte vorm van de ééndeeltjesorbitalen is a priori niet bekend. Daarom worden deze orbitalen ontbonden in een basis volgens

$$\psi_m = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^n \phi_i \quad (4.5)$$

In de praktijk bestaan er 3 types basissets: atomaire orbitalen, vlakke golven en veredelde vlakke golven.

In het eerste geval wordt, zoals de naam het doet vermoeden, een superpositie van atomaire orbitalen gebruikt als ééndeeltjesorbitaal. Voor vacuumberekeningen met losse organische moleculen is dit een bijzonder logische en intuïtieve keuze. Voor periodieke berekeningen neemt men eerder zijn toevlucht tot (veredelde) vlakke golven.

Vlakke golven zijn bijzonder handig in de vastestoffysica, waar periodieke codes hun oorsprong kennen. De elektronen in een vaste stof kunnen namelijk beschouwd worden als een elektrogas met storingen ter hoogte van de kernen, een gedrag dat makkelijk door (veredelde) vlakke golven kan beschreven worden.

Om computationele redenen gebeurt de minimalisatie van het periodieke probleem in de reële ruimte. In plaats daarvan wordt het veeldeeltjesprobleem voor de eenheidscel in de reële ruimte getransformeerd naar een eenheidscel in de reciproque ruimte.

4.2.4 Reciproque ruimte

De reciproque ruimte is de ruimte opgespannen door \vec{k} -vectoren, die verbonden zijn aan de reële ruimte volgens

$$\vec{r} \cdot \vec{k} = 2\pi n \quad (4.6)$$

In de reële ruimte wordt de Wigner-Seitzcel rond een roosterpunt gedefinieerd als de meetkundige plaats van de punten in de ruimte die dichter bij dat roosterpunt liggen dan bij enig ander roosterpunt. Wanneer deze cel getransformeerd wordt naar de reciproque ruimte, wordt dit de eerste Brillouinzone genoemd.

Er bestaat altijd een reciproque roostervector \vec{K} en een punt \vec{k} in de eerste Brillouinzone zodat voor om het even welke vector \vec{g} in de reciproque ruimte geldt dat $\vec{g} + \vec{K} = \vec{k}$. Zo kan om het even welke vector \vec{g} gedefinieerd worden door een punt \vec{k} in de eerste Brillouinzone en een bandindex n die aangeeft in welke Brillouinzone de vector ligt.

$$\vec{g} \rightarrow n, \vec{k} \quad (4.7)$$

Deze unieke eigenschap van de reciproque ruimte geeft aanleiding tot de stelling van Bloch. Die zegt dat elke eigenfunctie van de Hamiltoniaan met de periodiciteit van een gegeven oneindig rooster kan gelabeld worden met een quantumgetal \vec{g} .

Zodra de orbitalen en de nodige functionalen (zoals de dichtheid en de energiefunctie) getransformeerd zijn naar de reciproque ruimte, kan een groot deel van de berekeningen in de reciproque ruimte uitgevoerd worden.

4.2.5 Bemonstering van de reciproque ruimte

In de functionalen komen nog continue integralen voor, vandaar dat er een discrete bemonstering van de eerste Brillouinzone nodig is. Er wordt daarom voor het periodieke kristal in de reciproque ruimte een rooster van k -punten opgebouwd. Enkel in deze punten worden functiewaarden beschouwd, de integralen worden vervangen door eindige sommen.

Eén van de methodes om te bemonsteren is het Monkhorst-Pack schema^[58]. Daarbij wordt een regelmatig k -rooster gekozen waarvoor een set periodieke functies bestaat die orthonormaal zijn. In de limietsituatie kan enkel het Γ -punt beschouwd worden. Voor grote eenheidscellen van niet-metallische materialen is dit vaak voldoende.

4.2.6 Pseudopotentialen

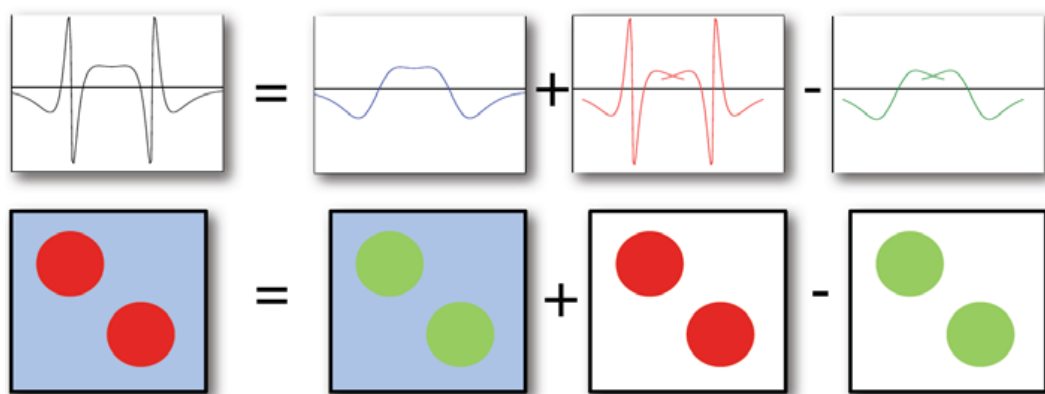
Vlakke golven werden aanvankelijk ingevoerd omwille van hun gemak in periodieke roosters, maar vormen toch nog een probleem. Vlakke golven zijn dan wel geschikt om de relatief vlakke elektronendichtheid tussen de kernen te beschrijven, de steile stukken rond de kernen, te wijten aan de binnenste elektronen, zijn een pak lastiger weer te geven.

Daarom kan men in de buurt van de kernen pseudopotentialen invoeren. Er bestaan een aantal methodes om dat te doen, onder andere het ‘Projector-Augmented Wave’ (PAW) schema^[59], dat weergegeven is in Figuur 4.1. In dit schema wordt een hulpgolffunctie ingevoerd, die de exacte ééndeltesgolffunctie moet benaderen. De hulpfunctie bestaat uit een stuk dat de vrije elektronen in de vaste stof beschrijft met vlakke golven en een tweede deel dat de elektronendichtheid dicht tegen de kernen weergeeft aan de hand van pseudopotentialen. Finaal wordt nog gecorrigeerd om het verschil tussen de twee regio’s op te vangen.

4.2.7 VASP

Het pakket dat voor dit werk wordt gebruikt is VASP^[60], het Vienna Ab-initio Simulation Package, ontwikkeld door Jürgen Hafner, Georg Kresse en Jürgen Furthmüller. Het is een periodieke code die gebruik maakt van de Projector-Augmented Wave methode, met een basisset uit vlakke golven.^[54]

De eerste toepassingen van de code lagen binnen de vastestoffysica, maar ondertussen zijn er talloze toepassingen in de (oppervlakte)chemie^[61]. Voor theoretische studies rond de



Figuur 4.1: Het Projector Augmented Wave (PAW) schema (slide door P. Blöchl^[59])

Fischer-Tropschsynthese is dit het programma bij uitstek, zoals blijkt in het leeuwendeel van de literatuur.

4.3 Keuze oppervlakken

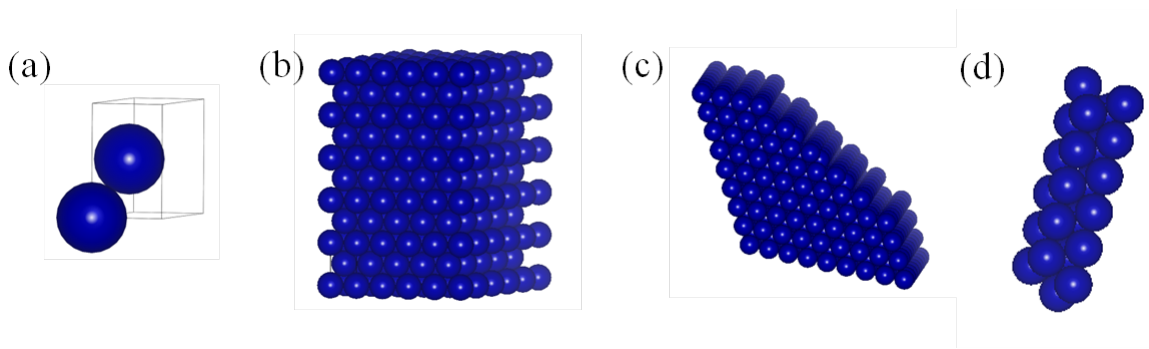
Metallisch kobalt komt voor onder twee kristalstructuren, namelijk kubisch vlak gecentreerd kobalt (fcc: face-centered cubic) en hexagonaal dichtst gestapeld kobalt (hcp: hexagonal close-packed). Hoewel hcp-kobalt onder FTS condities de meest stabiele bulk vormt, werd waargenomen dat voor kristallieten onder de 200 nanometer fcc-kobalt toch stabiel is^[34]. Daarom zullen beide kristalstructuren in dit werk beschouwd en vergeleken worden.

Zoals benadrukt in de literatuurstudie, speelt de geometrie van het kobaltoppervlak in FTS een grote rol. Er is gebleken dat meer ‘open’ oppervlakken een grotere reactiviteit vertonen in FTS. Enkel de dichtstbezette oppervlakken Co(111) en Co(1110) bestuderen zou dus weinig zin hebben, daarom zullen ook andere doorsnijdingen van de bulk, namelijk Co(211) en Co(11 $\bar{2}$ 0), opgenomen worden in dit werk.

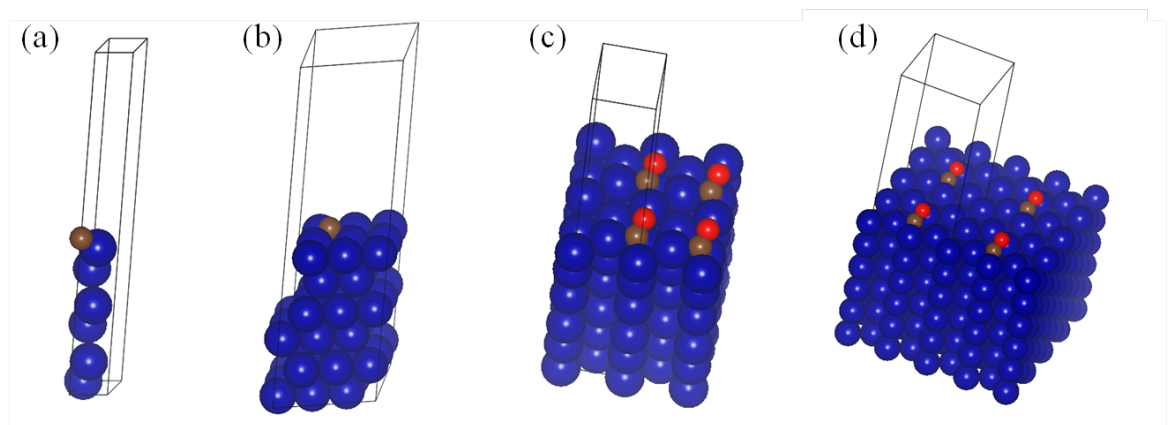
Voor de bouw van oppervlakken wordt vertrokken vanaf een bulk eenheidscel. Voor fcc-kobalt bestaat de eenheidscel uit één enkel kobaltatoom, hcp-kobalt heeft minstens twee atomen in de eenheidscel zitten. Omdat de parameters voor de berekeningen a priori nog niet gekalibreerd zijn, wordt deze eenheidscel op een hoog niveau geoptimaliseerd (cutoff energie 600 eV en k-puntenbemonstering van bijvoorbeeld 11×11×11). Het resultaat is te zien in Figuur 4.2 (a).

Met behulp van de software VESTA (Visualisation for Electronic and Structural Analysis)^[62] kan de bulk eenheidscel gekopieerd worden (b) en afgesneden worden volgens de gewenste oppervlakken (c). Daarna wordt de eenheidscel voor dat oppervlak bepaald (d). Tot slot zijn, met een portie ruimtelijk inzicht en goniometrie, de (partiële) coördinaten van de atomen in het oppervlak opgesteld.

Voor hcp-kobalt zijn twee verschillende oppervlakken beschouwd, te zien in Figuur 4.3: Co(0001), het dichtst gepakte oppervlak en Co(11 $\bar{2}$ 0), een meer open oppervlak.



Figuur 4.2: Verschillende stappen in het opstellen van een oppervlak (a) bulk eenheidscel (b) vermenigvuldigen van de eenheidscel (c) afsnijden volgens de gewenste richting (d) selecteren eenheidscel voor het oppervlak



Figuur 4.3: (a) Co(0001) in een 1×1 eenheidscel (b) Co(0001) in een 3×3 eenheidscel (c) Co($11\bar{2}0$) in een 2×1 eenheidscel (d) Co($11\bar{2}0$) in een 4×2 eenheidscel

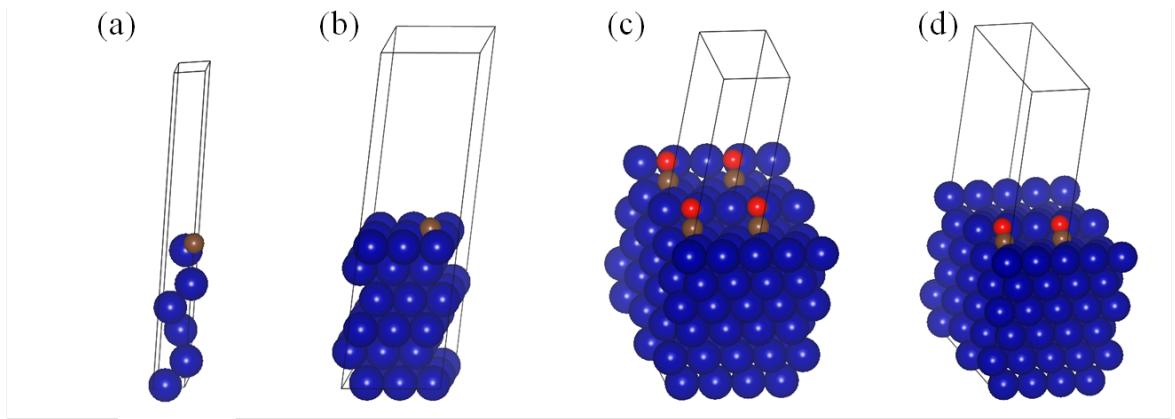
De eerste berekeningen voor het Co(0001) oppervlak werden uitgevoerd in een 1×1 eenheidscel (Figuur 4.3(a)). Deze eenheidscel is te klein om CO te adsorberen en dus kunnen enkel monolagen van zuurstof en koolstof beschouwd worden. Anderzijds hebben ze weinig rekentijd nodig en zijn ze dus ideaal om VASP in de vingers te krijgen of een kalibratie van de parameters uit te voeren. Later werd overgeschakeld op een 3×3 oppervlak (Figuur 4.3(b)).

Voor Co($11\bar{2}0$) werden ook twee verschillende eenheidscellen gebruikt. Om de verschillende adsorptiesites voor CO, C en O te onderzoeken volstaat een 2×1 oppervlak (c). Wanneer CO dissociatie plaatsvindt op het oppervlak wordt de eenheidscel vier keer groter genomen (d).

De bulk van fcc-kobalt wordt afgesneden langs het (111) en het (211) oppervlak (zie nog Figuur 4.4. Evenals bij Co(0001) wordt bij Co(111) gewerkt met een 1×1 cel (Figuur 4.4(a)) en een 3×3 cel (Figuur 4.4(b)).

Het (211) oppervlak is een opeenvolging van (111) terrassen gescheiden door (100) stappen, zoals best te zien in Figuur 4.7. Voor adsorptiesites volstaat een 2×1 eenheidscel (c), terwijl dissociatie gebeurt in een 2×2 eenheidscel (d).

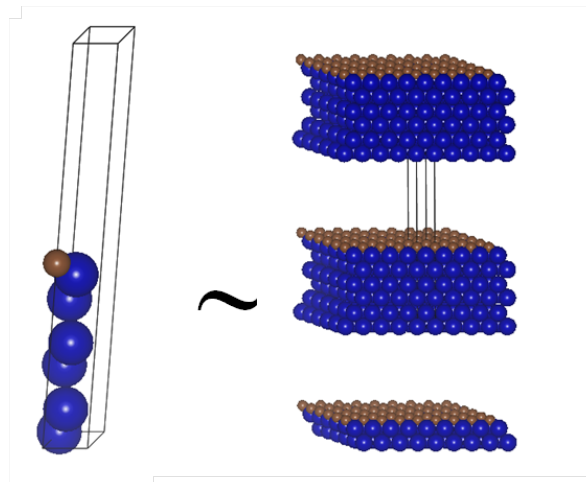
De oppervlakken zijn telkens zes kobaltatomen dik, waarvan de onderste twee lagen worden



Figuur 4.4: (a) Co(111) in een 1×1 eenheidscel (b) Co(111) in een 3×3 eenheidscel (c) Co(211) in een 2×1 eenheidscel (d) Co(211) in een 4×2 eenheidscel

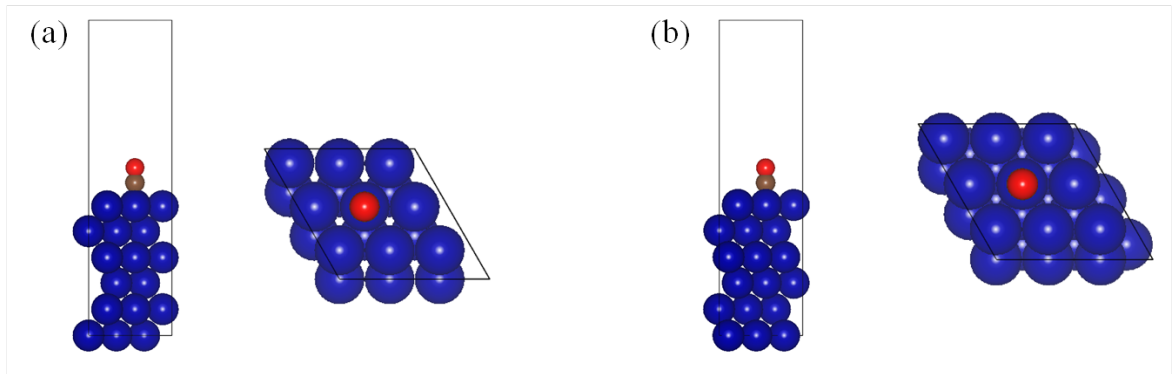
vastgehouden op hun bulkposities en de bovenste vier kunnen relaxeren. Zo wordt enerzijds de bulk gesimuleerd, maar is er toch een voldoende grote zone om oppervlakte-effecten in rekening te brengen. De dikte is gekozen op basis van vergelijking met de literatuur.

Gezien we werken met een periodieke code, worden alle structuren in dit werk als het ware in alle richtingen oneindig herhaald. Om de gedachten te vestigen kan figuur 4.5 beschouwd worden. Links staat een 1×1 eenheidscel weergegeven, rechts staat deze eenheidscel met een aantal burens. Omwille van de duidelijkheid wordt verder steeds één laag weergegeven en enkele eenheidscellen.



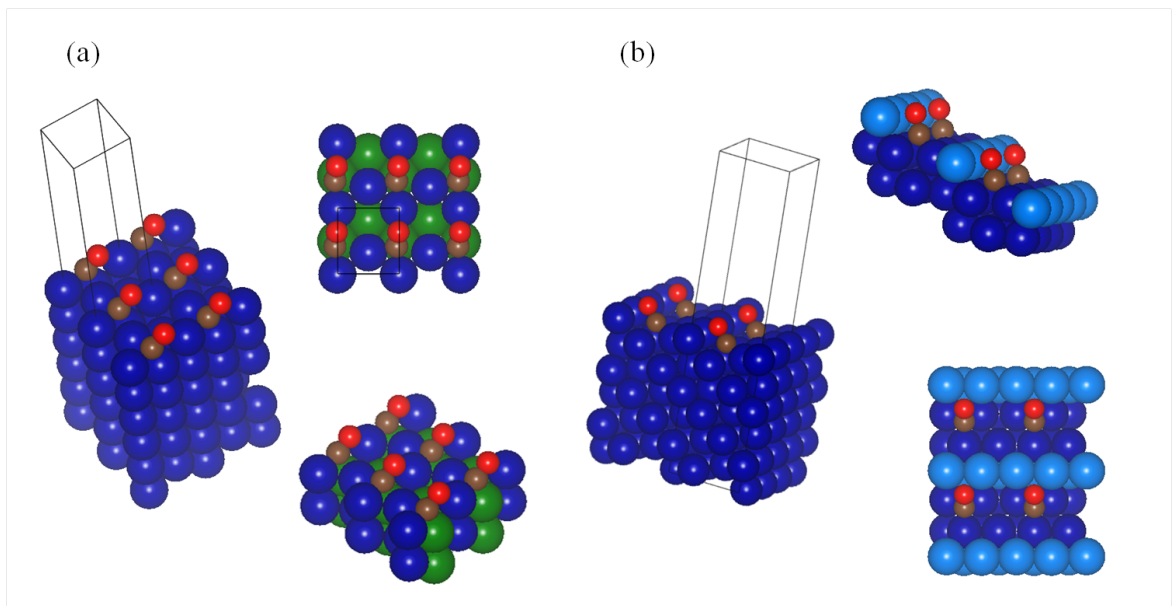
Figuur 4.5: Een enkele eenheidscel en diezelfde eenheidscel in haar omgeving

De dichtst gepakte oppervlakken, Co(111) en Co(0001) worden in wat volgt samen beschouwd, omdat ze slechts verschillen vanaf de derde laag van het oppervlak. Zoals te zien in Figuur 4.6 heeft Co(0001) een ABABAB stapeling, terwijl Co(111) ABCABC gestapeld is. De resultaten worden uiteraard wel afzonderlijk beschouwd, omdat de derde laag duidelijk toch een invloed heeft op de reactiviteit van het oppervlak.



Figuur 4.6: (a) Co(0001) zij- en bovenaanzicht (b) Co(111) zij- en bovenaanzicht (c) bovenaanzicht van de twee bovenste lagen

Voor de meer open oppervlakken is een goede voorstelling moeilijk. Enerzijds is de optimale richting om te zien wat er aan het oppervlak gebeurt, de richting loodrecht op dat oppervlak. Anderzijds gaat vanuit deze ooghoek het reliëf van het oppervlak snel verloren. Daarom wordt met twee kleuren gewerkt, zoals in Figuur 4.7. Inspiratie vonden we in ^[27] en ^[48].



Figuur 4.7: Weergaven voor de (a) hcp(1120) eenheidscel en de (b) fcc(211) eenheidscel

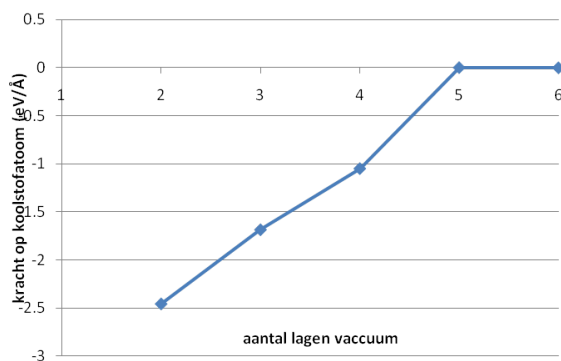
Voor het Co(1120) oppervlak wordt de ‘gracht’ in het oppervlak aangeduid met een groene kleur, terwijl de toppen weergegeven zijn in kobaltblauw (Figuur 4.7 a). Bij het Co(211) oppervlak wordt het begin van een nieuw terras in het lichtblauw weergegeven (Figuur 4.7 b). Voor de duidelijkheid worden ook telkens twee lagen weergegeven. Het bruine en rode atoom staan respectievelijk voor koolstof en zuurstof.

4.4 VASP-instellingen

Voor de eerste berekeningen en het kiezen van de instellingen wordt gebruikt gemaakt van een eenvoudig, representatief systeem: de adsorptie van een koolstofatoom op een 1×1 Co(0001)-oppervlak. De eenheidscel, zoals weergegeven in Figuur 4.5, is 6 kobaltatomen diep.

4.4.1 Vacuüm

Voor de bepaling van de dikte van het vacuüm werd uitgegaan van een geoptimaliseerde geometrie van een geadsorbeerd koolstofatoom en met 6 ‘lagen’ (i.e. met dezelfde dikte als een laag kobalt in dat oppervlak) vacuüm boven het oppervlak. Het vacuüm wordt laag per laag verkleind, terwijl de posities van de atomen kunnen niet veranderen. De kracht op het koolstofatoom volgens de c-richting wordt uitgezet in Figuur 4.8. Zolang het adatoom geen invloed ondervindt van het oppervlak erboven, zal het adatoom in evenwichtspositie geen krachten ondervinden.



Figuur 4.8: Kalibratie van het vacuüm: de kracht op het koolstofadatoom staat uitgezet in functie van de dikte van het vacuüm

Wanneer het vacuüm minder dan 5 lagen dik is, zijn er grote aantrekkende krachten werkzaam op het koolstofatoom. Dat is te wijten aan de interactie met de bovenliggende laag kobalt, die het koolstofatoom meer naar zich toe wil trekken. Het koolstofatoom bevindt zich op een vaste positie en dus houdt een aantrekkende kracht het op zijn plaats.

Bij vijf lagen vacuüm valt die kracht naar de grootteorde 10^{-3} eV/Å, wat onder de grens van numerieke fouten ligt. Er is dus netto geen kracht meer werkzaam op het koolstofatoom, het atoom ondervindt geen invloed van het bovenliggende oppervlak. In meer realistische situaties zal ook CO aan het oppervlak aanwezig zijn, vandaar dat voor de zekerheid een zesde laag wordt gebruikt. Zes lagen vacuüm zijn $12,2$ Å dik, een waarde die ook in de literatuur te vinden is.

4.4.2 Elektronische relaxatie

Cutoff energie, k-puntenbemonstering en energieconvergentie

Deze drie parameters zijn de meest fundamentele en dus ook de meest cruciale voor een goed numeriek resultaat. Enerzijds is het belangrijk resultaten te hebben die voldoende nauwkeurig zijn, anderzijds is het ook gewenst dat die resultaten verkregen worden binnen een aanvaardbare rekentijd.

De k-puntenbemonstering definieert de bemonstering van de reciproque ruimte. Hoe groter deze bemonstering, hoe nauwkeuriger het resultaat, maar hoe langer de rekentijd. Voor de k-puntenbemonstering geldt dat als de cel n keer vergroot wordt in een richting, de bemonstering n keer kan verlaagd worden in diezelfde richting, zonder dat de nauwkeurigheid hieronder lijdt.

De bemonstering volgens de richting loodrecht op het oppervlak wordt steeds op 1 gehouden: door het uitgestrekte vacuüm is deze richting steeds vele malen groter dan de richtingen volgens het vlak, waardoor 1 k-punt volstaat om een voldoende nauwkeurige berekening te maken.

De cutoff-energie, E_{cut} , is een maat voor de grootte van de basisset: alle vlakke golven met een kinetische energie lager dan E_{cut} maken deel uit van de basisset. Ook hier geldt dat als de basisset toeneemt, ook de nauwkeurigheid en de rekentijd toenemen.

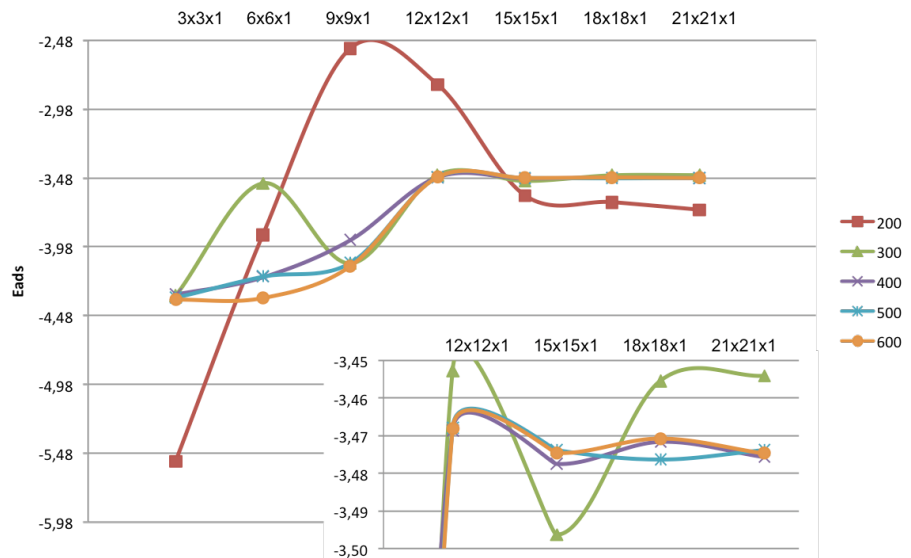
Deze twee parameters worden gekalibreerd voor een representatieve grootte, bijvoorbeeld de cohesie-energie van een koolstofatoom. Hier kiezen we om deze energie te definiëren als het verschil tussen de energie van een oppervlak met geadsorbeerd koolstof en de energieën van een proper oppervlak en atomair koolstof (in diezelfde eenheidscel), volgens

$$\Delta E_{coh} = E_{opp+C} - E_{opp} - E_C \quad (4.8)$$

De energieën worden bepaald voor een vaste geometrie. Figuur 4.9 geeft de adsorptie-energie weer in functie van de k-puntenbemonstering en dat voor verschillende cutoff-energieën.

Vanaf een k-puntenbemonstering van $15 \times 15 \times 1$ en $E_{cut} = 400$ eV blijft de energie binnen 0,01 eV (orde 1kJ/mol) gelijk bij een toenemend aantal k-punten en cutoff-energie. Hogere parameters leveren dus geen noemenswaardige verbetering van het resultaat op die de extra rekentijd zou verantwoorden. Toch werd ervoor gekozen om met een $E_{cut} = 500$ eV te werken. Dat gebeurde op basis van vergelijking met de literatuur en de ervaring dat zuurstofatomen hogere cutoff-energieën nodig hebben voor een correcte beschrijving van het systeem.

Ook een criterium voor de energieconvergentie binnen de SCF-cycli kan afgeleid worden. Als we ervan uitgaan dat het resultaat op $21 \times 21 \times 1$ en $E_{cut} = 600$ eV de ‘echte’ waarde voor adsorptie-energie is, dan is het verschil tussen de waarde bepaald bij $15 \times 15 \times 1$ en $E_{cut} = 500$ eV en de ‘echte’ waarde in de grootteorde van 10^{-2} eV. De energieconvergentie voor de SCF-cycli wordt twee grootteordes lager gekozen op 10^{-4} eV. De SCF-cyclus wordt



Figuur 4.9: Cohesie-energie in functie van de k-puntenbemonstering voor verschillende cutoff energieën

dus afgebroken zodra het energieverval tussen twee opeenvolgende stappen kleiner is dan 10^{-4} eV.

Functionaal

De exchange-correlatiefunctionalen van de ‘Generalized Gradient Approximation’ (GGA) worden nog altijd het meest gebruikt voor de berekening van de geometrie en elektronische structuur van vaste stoffen. De Perdew-Burke-Ernzerhof functionaal is een vaak gebruikte GGA^[63], omwille van de excellente resultaten bij verschillende systemen (waaronder Fischer-Tropschsynthese). Recent ontwikkelde functionalen kunnen dezelfde nauwkeurigheid halen, maar zijn nog niet helemaal doorgedrongen en minder breed toepasbaar als PBE.

Algoritme voor elektronisch minimalisatie

In het gebruikte algoritme wordt de elektronische relaxatie eerst uitgevoerd met het Kosugi-algoritme (het ‘blocked Davidson block iteration scheme’) en wordt later overgeschakeld op het ‘RMM-DIIS’-algoritme. Het eerste algoritme is relatief traag, maar nauwkeurig, het RMM-DIIS-algoritme is zeer snel. De mix van de twee algoritmen is bijzonder robuust en relatief snel.

Deelruimtediagonalisatie

Hiermee wordt aangeduid dat de rotatiematrix van de deelruimte (dat is de ruimte opgespannen door de bezette en niet-bezette orbitalen) geoptimaliseerd wordt. Dit maakt zeer efficiënte berekeningen van de grondtoestand mogelijk voor metalen en halfgeleiders.

Projectie in reële ruimte

De projectieoperatoren kunnen zowel in de reciproque ruimte werken als in de reële ruimte. Tijdens de eerste berekeningen werd gemerkt (en ook bevestigd door de handleiding) dat de projectie in de reële ruimte, waarbij de projectieoperatoren volledig automatisch werden geoptimaliseerd (i.e. de hoge frequenties uitgehaald), beduidende stabielier is dan projecties in de reciproque ruimte.

Elektronische spin

Er wordt gekozen voor spingepolariseerde berekeningen, aangezien kobalt een magnetisch metaal is. Bij niet-gepolariseerde berekeningen zou elk opwaarts elektron gekoppeld zijn aan een neerwaarts elektron, wat het onmogelijk zou maken om het magnetisme te beschrijven.

Dipoolcorrecties

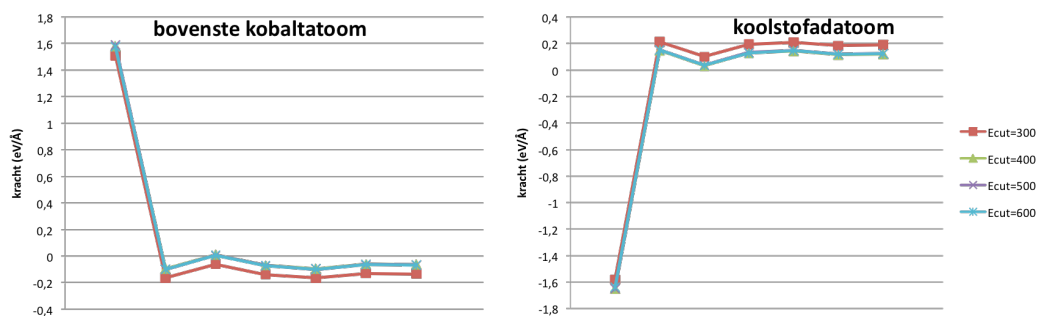
Zoals aangehaald bij de constructie van de eenheidscel, is het belangrijk dat de adatomen geen invloed ondervinden van het oppervlak dat zich erboven bevindt. Een voldoende groot vacuüm is alvast een goed begin, eventueel kan dat nog aangevuld worden met dipoolcorrecties. Na een korte kalibratie (analoog als die voor de dikte van het vacuüm) werd geconcludeerd dat een dipoolcorrectie in de c-richting geen invloed heeft op de krachten die op het koolstofadatom werken.

4.4.3 Relaxatie van de atoomposities

De hierboven vermelde parameters zijn geldig in elke elektronische cyclus. Wanneer de ionen vrij kunnen bewegen, is het noodzakelijk om die beweging voldoende te controleren.

Geometrische convergentie

Het geometrisch convergentie criterium wordt bepaald op een analoge manier als het elektronische convergentie criterium. De te beschouwen grootte is hier niet de energie, maar de krachten die werken binnen een eenheidscel, bijvoorbeeld de kracht die in de c-richting werkt op het bovenste kobaltatoom, of een geadsorbeerd koolstofatoom, zoals in Figuur 4.10.



Figuur 4.10: Convergentie van krachten op het bovenste kobaltatoom en het koolstofadatom

Ten eerste kan de conclusie in verband met de cutoffenergie en k-puntenbemonstering beaamd worden: 500 eV en $15 \times 15 \times 1$ geven een goeie convergentie, zowel voor de energie als voor de krachten op de atomen. Het verschil met de krachten bij 600 eV en $21 \times 21 \times 1$ is rond de 0,03 eV/Å, dit is dus de numerieke fout voor de krachten op de atomen.

De laatste observatie geeft meteen ook een criterium voor geometrische convergentie. De atoomposities zijn voldoende gerelaxeerd wanneer de verandering in de krachten op alle atomen tussen twee geometriestappen kleiner is dan een opgegeven waarde. Verschillen binnen de 0,03 eV/Å vallen binnen numerieke fouten, dus een criterium kleiner dan 0,03 eV/Å is zinloos, omdat we de relaxatie dan nauwkeuriger willen uitvoeren dan haalbaar is met de methode. Daarom wordt gekozen voor 0,05 eV/Å.

Algoritme voor relaxatie van de ionen

Omwille van zijn hoge stabiliteit, zelfs bij moeilijke relaxatieproblemen, wordt gekozen voor het ‘conjugate gradient’ algoritme. Andere opties zijn moleculaire dynamica, gedempte moleculaire dynamica, quasi-Newton ...

Het algoritme is een opeenvolging van ‘trial steps’ en ‘corrector steps’. In de eerste stap worden de ionen verplaatst volgens de richting waar de potentiaal het sterkst daalt. De lengte van deze stap kan eveneens worden gecontroleerd in de invoer, aan de hand van een schalingsconstante. Daarna worden de energie en de krachten berekend. In de tweede stap wordt het minimum van de totale energie geschat met behulp van een kubische (of kwadratische) interpolatie die rekening houdt met de verandering van de totale energie en de verandering van de krachten. Op basis daarvan wordt een correctiestap uitgevoerd, om vervolgens weer een trial stap te zetten.

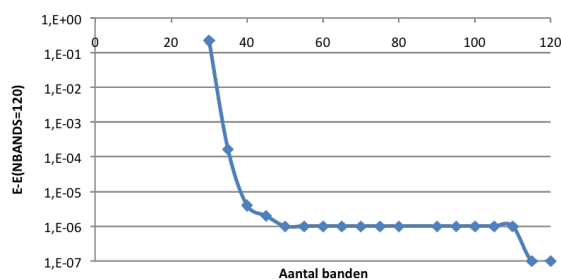
4.4.4 DOS-gerelateerde parameters

Aantal banden

Er moet op gelet worden dat een voldoende groot aantal lege banden voorzien is in de berekening. Niet alleen is dit belangrijk voor het uiteindelijke resultaat, ook technisch gezien is een voldoende aantal banden noodzakelijk. Tijdens de iteratieve matrixdiagonalizatie convergeren eigenvectoren dicht bij de top van het aantal berekende banden veel trager dan de lagere eigenvectoren. Als er niet voldoende lege banden voorzien zijn betekent dat een aanzienlijk verlies aan prestaties.

Om deze parameter te kalibreren wordt bij een vaste potentiaal de energie berekend voor een toenemend aantal banden. In Figuur 4.11 wordt het verschil uitgezet tussen de energie voor $N_{banden} = 30$ tot $N_{banden} = 120$ en de energie bij $N_{banden} = 120$. Vanaf 40 banden blijft de afwijking kleiner dan 10^{-5} eV en dat is dan ook de waarde die voor deze parameter aangenomen wordt.

Voor grotere cellen moet het aantal banden uiteraard ook toenemen. Een 3×3 oppervlak heeft 9 keer zoveel lege banden nodig, dus 360 banden.



Figuur 4.11: Kalibratie van het aantal banden

Partiële bezetting voor elke golffunctie

De partiële bezetting f_{nk} voor elke golffunctie wordt bepaald via de methode van Methfessel-Paxton van de eerste orde. De breedte van de uitsmering kan gecontroleerd worden aan de hand van de sigma-waarde, die gekozen wordt op 0,1 eV. Deze waarde komt goed overeen met de standaardwaarde voor metalen (0,2 eV) en werd niet afzonderlijk gekalibreerd.

4.5 Kinetiek

De activeringsenergie voor CO-dissociatie wordt bepaald aan de hand van de ‘climbing Nudged Elastic Band’ (cNEB) methode, zoals die in VASP 5.2 is geïmplementeerd.^[64]

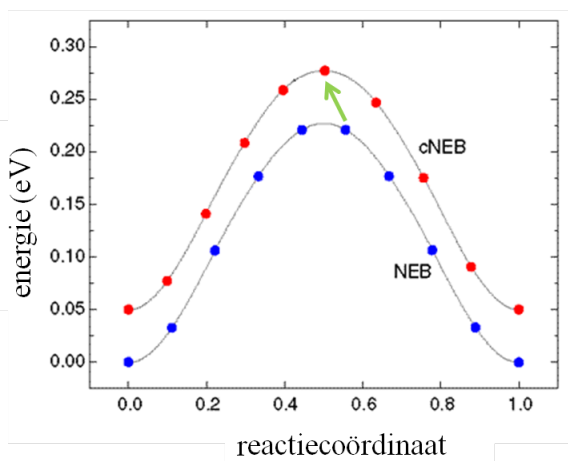
4.5.1 De cNEB-methode

De NEB-methode is een methode om zadelpunten en minimale energiepaden te vinden tussen gekende reactanten en producten. De methode interpoleert (met een zelf te kiezen aantal beelden) een pad tussen reactanten en producten, en optimaliseert de tussenliggende beelden, waarbij elk beeld de minimale energie probeert aan te nemen, zonder de afstand tot naburige beelden te veranderen. Dat gebeurt door veerkrachten te laten werken langs het pad en door de componenten van die krachten loodrecht op het pad uit te projecteren.

De climbing NEB-methode (cNEB) is een kleine aanpassing in de NEB-methode, die het punt met de hoogste energie opdrijft naar het zadelpunt. Dat beeld voelt niet langer de veerkrachten langs het pad. In plaats daarvan wordt de werkelijke kracht op dit punt langs de raaklijn van het pad geïnverteerd. Zo probeert het beeld zijn energie te maximaliseren langs het reactiepad, en te minimaliseren in alle andere richtingen. Wanneer het beeld convergeert, is dit het exacte zadelpunt.

Een vergelijking tussen NEB (blauwe curve) en cNEB (rode curve) voor een modelsysteem wordt gegeven in Figuur 4.12 (de cNEB-energie werd 0,05 eV verschoven, om een onderscheid te kunnen maken tussen de twee curves). De cNEB-berekeningen hebben de beelden langs links van het zadelpunt gecomprimeerd, zodat één beeld na convergentie exact op het zadelpunt zit.

Idealiter is het maximum van een cNEB-profiel het zadelpunt in het energieoppervlak, of



Figuur 4.12: Het verschil tussen NEB en cNEB. De groene pijl duidt het punt van het NEB-profiel aan met de hoogste energie, dat in de cNEB methode naar de transitietoestand wordt opgedreven. (overgenomen van^[64])

toch een punt dat zeer dicht bij het zadelpunt ligt. Om dat na te gaan wordt een frequentieberekening uitgevoerd. Wanneer dat maximum strikt één imaginaire frequentie heeft, dan weten we dat we ons in een zadelpunt bevinden. De geometrie wordt nu nogmaals met het Newton-Raphson algoritme geoptimaliseerd, dat de energie minimaliseert in de richting van de positieve frequenties en maximaliseert in de richting van de negatieve frequentie.

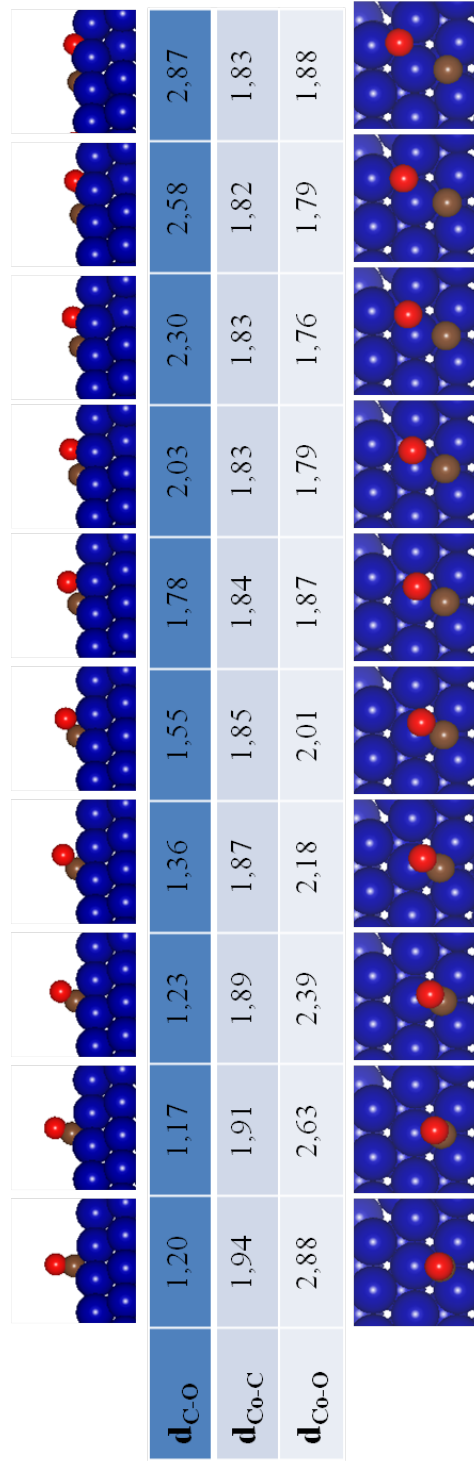
Wanneer er meer dan één negatieve frequentie opduikt, dan kunnen we niet spreken over een zadelpunt, en is het voor het Newton-Raphsonalgoritme onmogelijk om naar de transitietoestand te convergeren.

De meest eenvoudige manier om van een extra negatieve frequenties af te geraken, is door de imaginaire frequentie in de richting van de reactiecoördinaat te bepalen en de andere imaginaire frequenties te verwijderen door de geometrie te perturberen in de richting van de geassocieerde eigenvectoren.

Een andere mogelijkheid zou kunnen zijn om een nieuwe cNEB uit te voeren met meer beelden. Wanneer 12 of 16 beelden worden geïnterpoleerd, is het profiel fijner, dus is er ook meer kans om de transitietoestand te vinden. Dit gaat natuurlijk ten koste van rekentijd.

4.5.2 CO-dissociatie op Co(0001)

De algemene beschrijving uit de vorige paragraaf wordt nu toegepast op de CO-dissociatie op een 3×3 Co(0001)-oppervlak. Tussen de begintoestand (geadsorbeerd CO op hcp-positie) en de eindtoestand (gedissocieerd C en O in 2 aanpalende hcp-holtes) werden acht beelden geïnterpoleerd. Een voorstelling van de bekomen beelden is weergegeven in Figuur 4.13, samen met de C-O afstand en de afstand van het koolstof- en zuurstofatoom tot het centrale kobaltatoom. Dit zijn de begingeometrieën van de cNEB-berekening.



Figuur 4.13: Begingemetrieën voor een cNEB-berekening van de dissociatie van CO in hcp-positie naar C en O in naburige hcp-posities. De C-O afstand en de afstand van het koolstof- en zuurstofatoom tot het centrale kobaltatoom zijn weergegeven in Å.

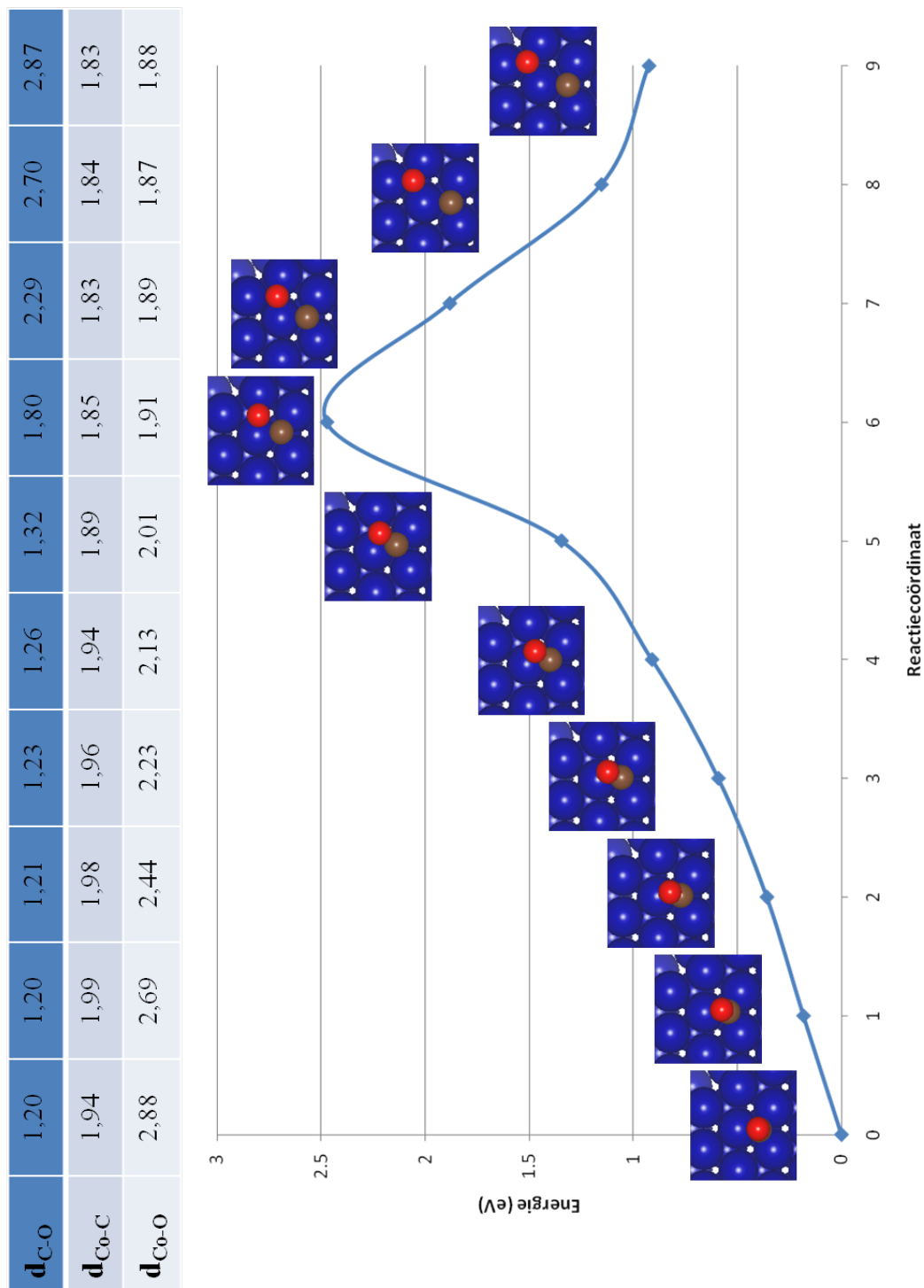
Voor de cNEB-berekening worden de k-puntenbemonstering en cutoffenergie ingesteld op respectievelijk $3 \times 3 \times 1$ en 400 eV. Dit is minder nauwkeurig dan de kalibratie in Paragraaf 4.4 voorschrijft, maar toch voldoende nauwkeurig (en veel sneller) om de transitietoestand te vinden. Om verder rekentijd te sparen kan enkel de bovenste laag van het oppervlak relaxeren. De andere parameters (zoals geometrische en elektronische convergentie en het aantal banden) zijn dezelfde als in statische berekeningen.

Zelfs bij deze minder nauwkeurige parameters zijn cNEB-berekeningen bijzonder rekenintensief. Het geheel van 8 beelden rekende 3 dagen op 64 processoren en doorliep daarbij 50 optimalisatiecycli. Van zodra extra koolstofatomen op of onder het oppervlak aanwezig zijn, loopt deze rekentijd nog verder op. Toch heeft het geen zin om de parameters voor dit systeem te verlagen: testen die werden uitgevoerd bij 1 Γ -punt en $E_{\text{cut}}=300$ eV, leverden waardeloze profielen op.

Wanneer alle beelden geoptimaliseerd zijn, dan verschijnt een profiel zoals in Figuur 4.14. De afstand tussen C en O is duidelijk veranderd ten opzichte van de beginsituatie. De eerste vijf tussenliggende stappen bevinden C en O zich nog dicht genoeg bij elkaar om van een binding te kunnen spreken. Dat verandert abrupt in het zesde beeld, dat meteen ook het beeld is met de hoogste energie. Verder valt nog op dat de afstand tussen koolstof en het centrale kobaltatoom groter geworden is, terwijl zuurstof zich dicht bij het oppervlak heeft genesteld. Het lineair geïnterpoleerde reactiepad is dus verschoven naar een pad dat meer in een boogje ‘langs’ het kobaltatoom glijdt.

Het profiel vertoont een barrière van 238,6 kJ/mol en een C-O-afstand van 1,80 Å na 50 cycli. Op het maximum in deze curve voeren we vervolgens een frequentieberekening uit. Vanaf hier gebruiken we terug de parameters van de statische berekeningen ($5 \times 5 \times 1$ en 500 eV). De energieconvergentie stellen we voor frequentieberekeningen in op 10^{-7} , omdat de precieze elektronische structuur van extreem belang is in frequentieberekeningen. Ook de schalingsconstante van de krachten wordt 2 grootteordes lager gekozen. Tijdens deze berekening werden enkel zuurstof en koolstof toegelaten om te bewegen, want het is de stretch tussen deze twee atomen waarin we geïnteresseerd zijn. De rest van de bewegingen in het systeem zijn de metaalatomen die heen en weer bewegen in het rooster die enkel aanleiding geven tot een onnodig lange rekentijd en meer kans op meer dan één negatieve frequentie.

De frequentieberekening toont aan dat het maximum inderdaad het zadelpunt van het reactiepad is. Vervolgens wordt de transitietoestand nogmaals geoptimaliseerd met het Newton-Raphsonalgoritme. De parameters van deze berekening worden ingesteld op dezelfde waarde als in de statische berekeningen, omdat de energie van de transitietoestand dan kan vergeleken worden met de energieën van de evenwichtstoestanden. De enige parameter waar zorgvuldig mee moet worden omgegaan is de schalingsconstante van het minimalisatiealgoritme, dat gevoeliger is dan het minimalisatiealgoritme voor de statische berekeningen. Deze constante moet laag genoeg zijn, omdat de transitietoestand anders terecht komt in de begin- of eindtoestand.



Figuur 4.14: Energieprofiel na cNEB berekening, met C-O afstand en de afstand van het koolstof- en zuurstofatoom tot het centrale kobaltatoom.

Zo komen we uiteindelijk aan een barrière van 229,9 kJ/mol. Ge en Neurock^[27] rapporteren 218 kJ/mol (VASP, PW91-GGA, 320 eV, minder nauwkeurig k-puntengrid). Zhuo et al. vinden 220 kJ/mol (VASP, PBE, 450 eV, minder nauwkeurig k-puntengrid, 0,05 eV/Å). De afwijking op onze resultaten wordt nog onderzocht.

4.5.3 Transitietoestanden voor oppervlakken met koolstofspecies

Koolstof vervuult niet alleen het oppervlak onder standaard FTS-condities, het ‘vervuult’ ook de convergentie van de beelden in een cNEB-run. Er zijn meer elektronische stappen nodig in de eerste geometrische stappen, waardoor in dezelfde tijd minder geometrische optimalisaties kunnen worden uitgevoerd. In plaats van 50 geometriestappen in 3 dagen worden bijvoorbeeld 11 stappen in 6 dagen doorgerekend.

De profielen van de met koolstof bedekte oppervlakken vertonen bovendien de meest bizarre pieken, die niet te verklaren zijn door de beweging van C en O. Ofwel zijn deze pieken artefacten van de verstoorde elektronendensiteit aan dat oppervlak, ofwel zijn deze punten nog onvoldoende geconvergeerd om een betrouwbaar profiel te vormen. De cNEB-methode werd voor deze situaties dan ook verlaten.

Enkel de transitietoestand voor CO-dissociatie op het propere Co(0001)-oppervlak kon bepaald worden volgens de beschreven manier. Voor de oppervlakken met koolstoffragmenten verwachten we echter dat de transitietoestanden een sterk analoge geometrie hebben. Daarom werd de transitietoestand van het propere Co(0001)-oppervlak overgezet op de drie andere Co(0001)-oppervlakken en werd deze geometrie met het Newton-Raphsonalgoritme geoptimaliseerd. Ook voor Co(111) leverde deze werkwijze succesvolle resultaten op.

De optimalisatie gebeurde in twee stappen: eerst werden alle atomen behalve koolstof, zuurstof en het centrale kobaltatoom vastgezet. Daarna konden alle atomen, behalve de onderste twee lagen bulk, vrij bewegen. Wegens de lange rekentijd werden de frequentieberekeningen nog niet uitgevoerd bij indiening van deze thesis. Verdere verfijningen moeten later nog uitgevoerd worden, toch kunnen we vermoeden dat het wel degelijk om een zadelpunt gaat, omdat het Newton-Raphsonalgoritme de begingeometrie anders naar de reactanten of producten had geoptimaliseerd.

4.5.4 Transitietoestanden voor grote eenheidscellen

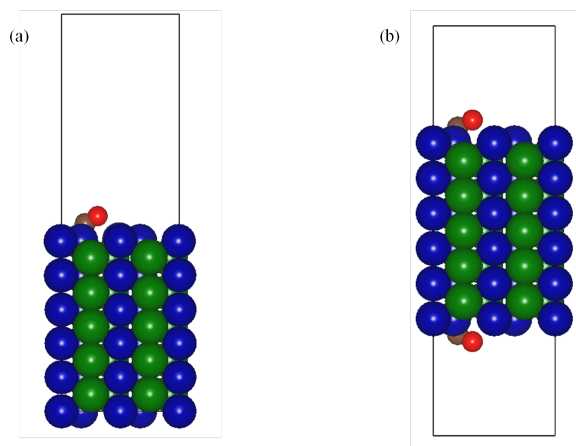
De eenheidscel van het Co(11 $\bar{2}$ 0)-oppervlak waarop straks CO-dissociatie zal beschouwd worden, is opgebouwd uit 96 kobaltatomen, plus een aantal koolstofatomen en één zuurstofatoom. De cNEB-berekeningen gebeurden bij een 3×3×1 k-puntengrid, en $E_{\text{cut}}=400$ eV. Enkel de bovenste laag kobalt kreeg de vrijheid om te relaxeren, de andere lagen werden vast gezet.

Er werd gedurende 6 dagen op 64 processors gerekend, zonder resultaat: elk beeld had één geometrische optimalisatiestap doorlopen. Minimaal zijn er 10-15 optimalisatiestappen nodig om een betrouwbaar profiel te zien verschijnen, waaruit de transitietoestand kan gevonden

worden. Het is dus duidelijk dat dit systeem te zwaar is om systematisch cNEB op toe te passen.

Zoals eerder vermeld biedt het verlagen van de cruciale parameters geen oplossing. Aan het aantal lagen kobalt kan eventueel wel nog gesleuteld worden. We hebben bij het opstellen van de methode niet onderzocht welke invloed de dikte van het oppervlak heeft op de adsorptie (en/of dissociatie) van CO. In plaats daarvan hebben we op basis van de literatuur gekozen voor zes lagen. Dat is een veilige keuze, omdat zes lagen zowat het meeste is wat in de literatuur te vinden is. Mochten we onze beslissing herzien, en kiezen voor 4 of 5 lagen, dan is het systeem 16 tot 33 % kleiner.

Een elegante mogelijkheid om de rekentijd van het systeem te verlagen, is het probleem symmetrisch maken.^{[65], [66]} Het oppervlak wordt in het midden van de eenheidscel geplaatst, en aan beide zijden wordt CO geadsorbeerd. VASP herkent deze symmetrie en zal slechts de helft van het ingegeven systeem ook daadwerkelijk uitgerekenen, de andere helft volgt door een spiegeling (of puntspiegeling) om het vlak (of punt) van symmetrie. Het idee is weergegeven in Figuur 4.15.



Figuur 4.15: Symmetrisch maken van het Co(1120) oppervlak. (a) de situatie die in dit werk wordt beschouwd (b) het gesymmetriseerde oppervlak

Daarnaast heffen de dipoolinteracties van de symmetrisch geadsorbeerde CO-moleculen elkaar op, waardoor het vacuüm tussen de twee slabs wellicht kleiner kan gemaakt worden. Dit idee is niet weergegeven in de figuur, omdat de dikte van het vacuüm uiteraard opnieuw moet gekalibreerd worden.

Bij die symmetrische slab reist nog de vraag: ‘hoe moeten we hierin de bulk simuleren?’. Enerzijds kan men voor een dikkere slab kiezen, en de middelste rij(en) vastzetten, anderzijds is het ook mogelijk de bulk achterwege te laten, en geen atomen vast te zetten. Dat principe vinden we bijvoorbeeld bij^[67]. Dit geeft aanleiding tot een uitgebreide discussie, die wordt gevoerd in Bijlage A.

Met bovenstaande suggesties kunnen we zowel het huidige als andere systemen (bijvoorbeeld het Co(211)-oppervlak, met 76 atomen per eenheidscel) drastisch verkleinen. Het is waarschijnlijk dat cNEB nu wel binnen een redelijke tijd zou aflopen. Daarvoor moeten echter alle statische berekeningen opnieuw gebeuren, waarvoor geen tijd meer is was het kader van deze thesis.

4.6 Opbouw van de resultaten

Voor we in de drie paragrafen van het volgende hoofdstuk de resultaten rapporteren, wordt hier een overzicht gegeven hoe de resultaten systematisch opgebouwd zijn. De eerste stap in het onderzoek is het bepalen van de mogelijke posities waar CO kan adsorberen, en de adsorptie-energie van CO op deze sites. De adsorptie-energie voor CO wordt uitgedrukt als het verschil van de energie van het oppervlak met een geadsorbeerde CO molecule enerzijds en de energie van een leeg oppervlak en een CO molecule in de gasfase anderzijds,

$$\Delta E_{ads} = E_{opp+CO} - E_{opp} - E_{CO} \quad (4.9)$$

VASP rapporteert een aantal energieën (E_0 , ‘energy without entropy’ of ‘energy(sigma→0)’), die minder dan 10^{-4} eV van elkaar afwijken en dus binnen numerieke fouten vallen. Hier wordt gekozen voor de energie die geëxtrapoleerd wordt naar $\sigma=0$, dus wanneer de gaussische verbreding van de partiële bezettingen nul wordt.

De energie van de CO molecule (en bij uitbreiding van H_2 en H_2O) in gasfase wordt berekend in een vacuüm kubus met zijde 25 Å bij één k-punt. Op die manier is de energie van de moleculen steeds dezelfde, ongeacht de eenheidscel die op dat moment wordt beschouwd. Deze keuze volgt vooral uit de observatie dat in de grootste eenheidscel de moleculen zich op 8 Å van elkaar bevinden, te weinig om onderlinge interacties uit te schakelen.

Naast het bepalen van de adsorptiesites en -energieën voor CO is het ook belangrijk te weten waar koolstof- en zuurstofatomen stabiel zijn op en onder het oppervlak. Daarom wordt elk bestudeerd oppervlak gescand op gunstige posities. Aan de hand van deze resultaten is het mogelijk om een uitspraak te doen over de carbonisatie en oxidatie van het oppervlak.

De energie voor het afzetten van atomair koolstof en atomair zuurstof wordt in de literatuur op twee verschillende manieren uitgedrukt. Een eerste mogelijkheid is om de cohesie-energie van het atoom te beschouwen op dat oppervlak. Dus, hoeveel energie wint een atoom door zich uit vacuüm af te zetten op een oppervlak. We definieerden deze energie eerder in Paragraaf 4.4 als $\Delta E_{coh} = E_{opp+C} - E_{opp} - E_C$. De relatieve sterkte van de verschillende sites is makkelijk aan te voelen, maar het concept ‘atomair koolstof in de gasfase’ is vanuit chemisch standpunt niet triviaal.

Boven het oppervlak bevinden zich tijdens FTS geen koolstofatomen in vacuüm, wel moleculen waterstof en koolstofmonoxide. Koolstof kan op bepaalde posities van het oppervlak afgezet worden volgens $Co + n(CO + H_2) \rightleftharpoons CoC_n + nH_2O$. Aan deze reactie kennen we de ‘carbonisatie-energie’ per koolstofatoom toe, uitgedrukt in kJ/molC en gedefinieerd door

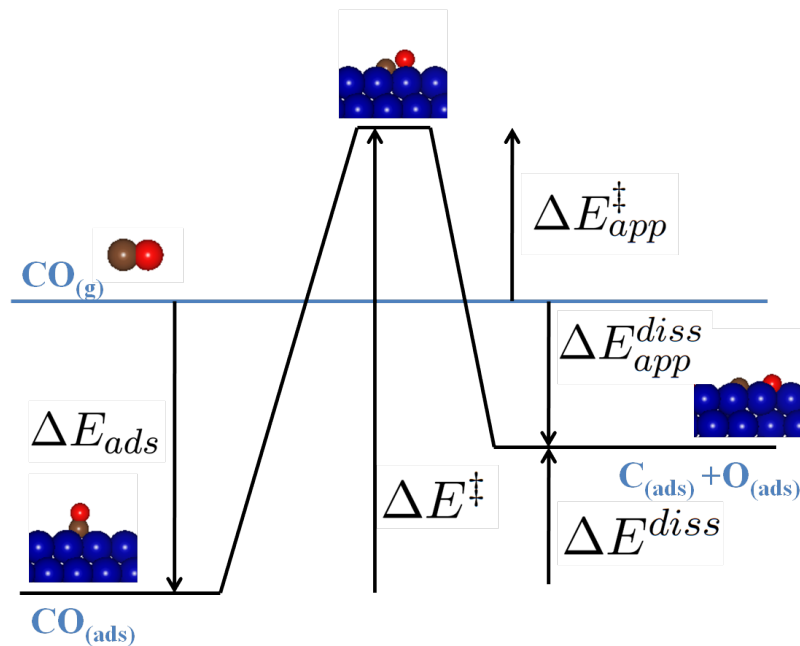
$$\Delta E_{carb} = (E_{opp+nC} + n E_{H_2O} - E_{opp} - n E_{CO} - n E_{H_2})/n \quad (4.10)$$

De carbonisatie-energie geeft ons zo informatie over de ligging van het evenwicht van de reactie die de koolstof afzet op het oppervlak. Met andere woorden: als een proper oppervlak in contact wordt gebracht met CO en H₂, zal er dan atomair koolstof afgezet worden op het oppervlak? Deze definitie van levert dus meer informatie dan wanneer de energie wordt gerefereerd ten opzichte van atomair koolstof in de gasfase.^[4]

De oxidatie van het oppervlak verloopt volgens $Co + nH_2O \rightleftharpoons CoO_n + nH_2$ en dus kan de oxidatie-energie (in kJ/molO) best weergegeven worden door

$$\Delta E_{oxid} = (E_{opp+nO} + n E_{H_2} - E_{opp} - n E_{H_2O})/n \quad (4.11)$$

Een tweede stap is het beschrijven van de dissociatie van koolstofmonoxide. Daarin spelen een aantal energieën een rol, die schematisch zijn weergegeven in Figuur 4.16. De blauwe lijn is hier de energie van een gasvormige CO-molecule, meer bepaald, van een CO-molecule in een box met zijde 25 Å. De verschillende pijlen duiden de richting aan van het beschouwde energieverval, waarbij het verschil telkens wordt gedefinieerd als de energie van de eindtoestand min die van de begintoestand.



Figuur 4.16: Schematische voorstelling van de verschillende gebruikte energieën voor de adsorptie en dissociatie van CO. De afbeeldingen geven het Co(0001)-oppervlak weer, maar uiteraard geldt dit bij om het even welk oppervlak.

Ten eerste staat de adsorptie-energie weergegeven, die doorgaans negatief is. De meest stabiele positie voor CO-adsorptie is de positie met de meest negatieve adsorptie-energie. Omdat hoger en lager voor verwarring kunnen zorgen wordt in deze tekst gekozen voor ‘meer of minder negatief’ of ‘groter of kleiner (in absolute waarde)’.

Daarnaast staat de reactiebarrière, ΔE^\ddagger , aangeduid. Ze is gedefinieerd als het verschil in energie tussen de transitietoestand (TT) en de begintoestand, een oppervlak met geadsorbeerde CO-moleculen:

$$\Delta E^\ddagger = E_{\text{TT}} - E_{\text{CO}_{\text{ads}}} \quad (4.12)$$

In wat volgt zullen verschillende oppervlakken onderzocht worden, met telkens andere adsorptie-energieën voor CO. Daarom is het niet alleen belangrijk om de reactiebarrière te onderzoeken, maar ook de energie van de transitietoestand ten opzichte van de een CO-molecule in gasfase. Dit noemt men de apparente reactiebarrière. Een waarnemer in de omgeving, die geen kennis heeft van de adsorptie-energie aan het oppervlak, kan toch bepalen wat de reactiebarrière is, volgens

$$\Delta E_{\text{app}}^\ddagger = E_{\text{TT}} - E_{\text{CO}_g} \quad (4.13)$$

CO-dissociatie verloopt makkelijker naarmate de energie van de transitietoestand lager ligt. De meest gunstige situatie doet zich voor wanneer de apparente reactiebarrière negatief is, of dus de transitietoestandsenergie onder de energie voor gasvormig CO ligt. Dan gebeurt de dissociatie van CO spontaan.

Behalve de reactiebarrière speelt ook de reactie-energie een rol (thermodynamica versus kinetiek). Op de meeste oppervlakken is de dissociatie van CO endotherm, er moet dus energie (onder de vorm van warmte) toegevoerd worden om de reactie te laten verlopen. Preferentieel is de dissociatie-energie zo negatief mogelijk, of zo weinig positief mogelijk.

De dissociatie-energie wordt gedefinieerd als het verschil in energie tussen een oppervlak met een C- en O-atoom en een oppervlak met een geadsorbeerde CO-molecule, of

$$\Delta E^{\text{diss}} = E_{\text{opp}+\text{C}+\text{O}} - E_{\text{CO}_{\text{ads}}} \quad (4.14)$$

Deze dissociatie-energie is gedefinieerd ten opzichte van een geadsorbeerde CO-molecule. Het verschil ten opzichte van gasvormig CO wordt de apparente dissociatie-energie genoemd, geschreven als

$$\Delta E_{\text{app}}^{\text{diss}} = E_{\text{opp}+\text{C}+\text{O}} - E_{\text{CO}_g} \quad (4.15)$$

De reactiepaden voor CO-dissociatie op metaaloppervlakken worden op verschillende plaatsen in de literatuur beschreven.^{[27], [68], [69]} In dit werk worden de verschillende paden niet meer nagerekend uit (reken)tijdgebrek.

De derde (en meest interessante) stap is het bekijken van drie mogelijke scenario's waarbij atomair koolstof al voor de adsorptie van CO op of onder het oppervlak aanwezig is. Voor deze scenario's wordt de invloed bekeken op adsorptie en dissociatie, waarbij er telkens vanuit gegaan wordt dat de koolstoffragmenten geen invloed hebben op de geprefereerde adsorptiesite of het gevolgde reactiepad.

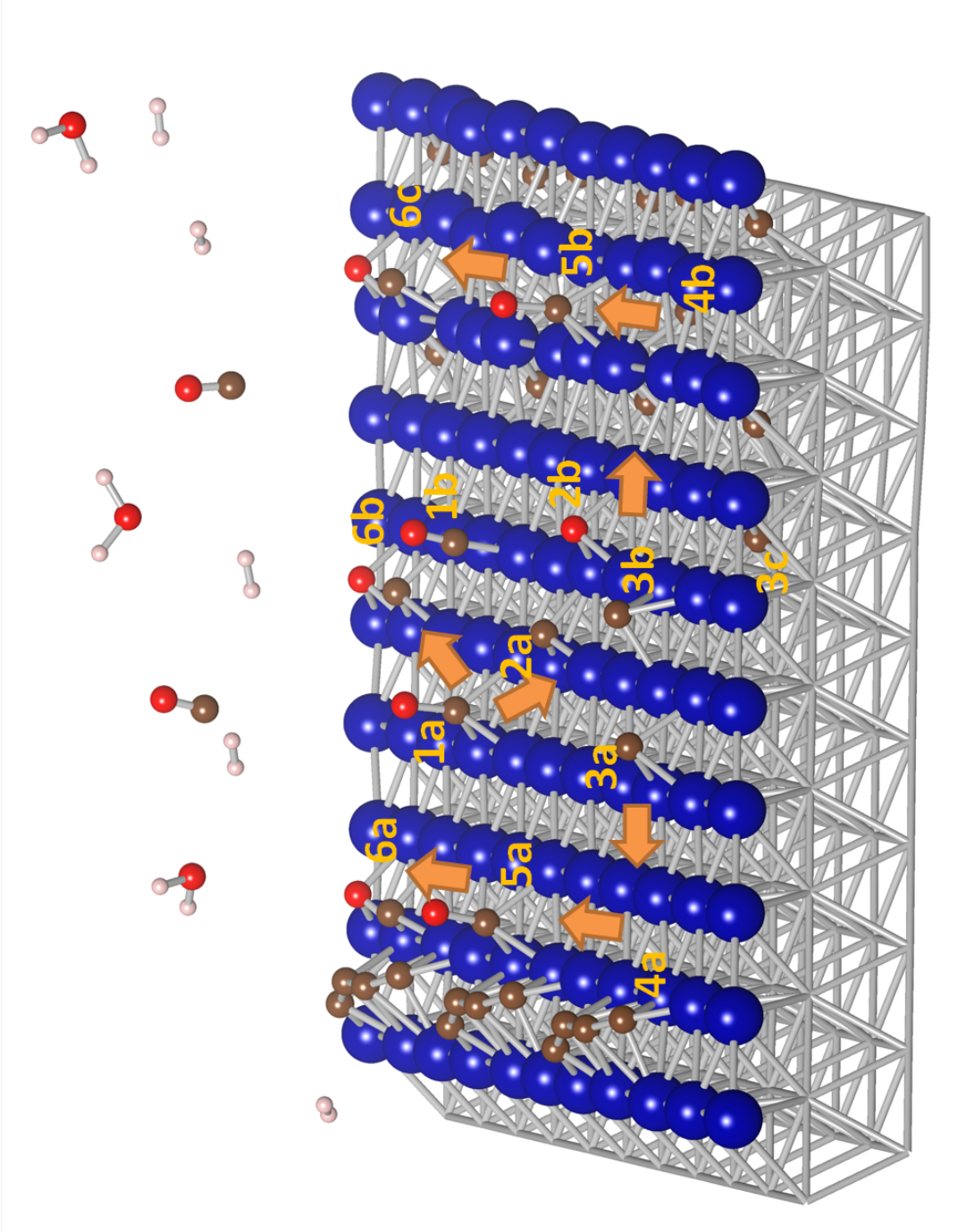
Het is mogelijk dat dit niet overeenkomt met de realiteit. De (niet-symmetrische) koolstof-fragmenten zorgen voor een grotere heterogeniteit in het oppervlak. In principe zouden al deze sites moeten beschouwd worden en de adsorptie-energieën bepaald. Verder is het mogelijk dat andere reactiepaden voordeliger zijn.

Tot slot wordt in Figuur 4.17 de opbouw van de resultaten voor het Co(0001)-oppervlak samengevat. Voor de andere oppervlakken wordt dezelfde methodologie gevolgd.

Koolstofmonoxide adsorbeert aan het oppervlak op verschillende posities, zoals de hcp-positie (1a) of op de top van een kobaltatom (1b). Geadsorbeerde CO-moleculen kunnen dissociëren in een koolstofatoom (2a) en een zuurstofatoom (2b). Voor beide atomen worden de stabiele sites op en onder het oppervlak onderzocht (3a, 3b, 3c).

Onze interesse gaat vooral naar koolstofatomen, die kunnen koppelen tot stabiele koolstof-structuren op het oppervlak, bijvoorbeeld een lineaire keten van vier koolstofatomen (4a), of kunnen diffunderen onder het oppervlak(4b).

Het eigenlijke doel van deze thesis is het onderzoeken van de invloed die deze koolstoffragmen-ten hebben op de adsorptie en dissociatie van CO. De adsorptie-energie van CO wordt bekeken voor verschillende situaties met koolstof op (5a) en onder (5b) het oppervlak. Tot slot wordt de dissociatie van CO onderzocht op het propere oppervlak (6b) en vervuilde oppervlakken (6a, 6c).



Figuur 4.17: Samenvattende figuur voor de opbouw van de resultaten. De nummering staat aangegeven in de tekst.

Hoofdstuk 5

Invloed van koolstofspecies op adsorptie en dissociatie van CO

5.1 Dichtst gestapelde oppervlakken: Co(0001) en Co(111)

Zoals vermeld in Hoofdstuk 4, worden de twee dichtst gestapelde oppervlakken, Co(0001) en Co(111), samen beschouwd. Geometrisch lijken de twee oppervlakken sterk op elkaar (ze verschillen enkel vanaf de derde laag), hier worden ze vergeleken wat de reactiviteit betreft.

5.1.1 Adsorptie van CO op propere oppervlakken

De adsorptie van **koolstofmonoxide** wordt onderzocht op drie sites: de top-, hcp- en fcc-site, zoals te zien in Tabel 5.1. Links is telkens een bovenaanzicht weergegeven van de onderzochte situatie.

Voor Co(0001) heeft de top-positie de meest negatieve adsorptie-energie, hoewel het verschil met de hcp-positie binnen de numerieke fout van de methode valt. Op de fcc-site is de adsorptie-energie ongeveer 10 kJ/mol kleiner. De C-O-bindingsafstand ligt tussen 1,17 en 1,20 Å, enigszins groter dan voor een geïsoleerde CO-molecule (1,14 Å). De molecule wordt dus geactiveerd op het oppervlak.

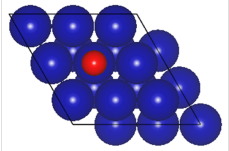
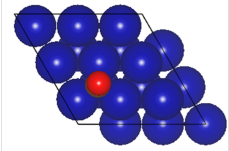
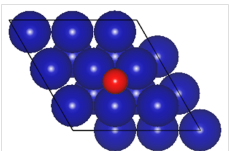
Op Co(111) is de hcp-positie stabielere dan de fcc- en top-positie. De adsorptie-energie van de top-positie is 12 kJ/mol kleiner dan de hcp-positie en 13 kJ/mol kleiner dan de top-positie op het Co(0001)-oppervlak. De verschillen tussen Co(0001) en Co(111) in de adsorptie-energie op de top- en fcc-positie zijn opmerkelijk. De bovenste twee lagen van de oppervlakken zijn identiek, dus moet het verschil veroorzaakt worden door positie van de derde laag.

In de hcp- en fcc-posities adsorbeert CO asymmetrisch, zoals te zien in de verschillende Co-C-afstanden. Deze asymmetrische adsorptie wordt ook gerapporteerd door Huo et al.^[34]. Er kan geen verklaring worden gegeven voor dat gedrag, temeer omdat de adsorptie van atomair koolstof en zuurstof wel symmetrisch gebeurt. De meest eigenaardige geometrie wordt gevonden op Co(0001) in de fcc-holte. Het koolstofatoom schuift weg van twee kobaltatomen, terwijl het dichterbij het derde komt te liggen. De CO-molecule probeert als het ware een

top-positie aan te nemen, om uit de onstabiele fcc-holte weg te komen.

In geen van de weergegeven adsorptie-energieën is er een entropiebijdrage opgenomen. Dit zou voor elk van de stabiele adsorptiegeometrien een extra frequentieberekening vergen, die binnen het raam van deze thesis computationeel niet haalbaar was. Nochtans kunnen er zich onder standaard FTS-condities (500 - 600 K) entropie-effecten voordoen. Op de top-site kan de CO-molecule bijvoorbeeld vrijer bewegen dan in de drievoudige site. Binnen het onderzoek van de invloed van koolstofstructuren gaan we niet verder in op entropiecorrecties: we verwachten dat deze bijdrage niet veel verandert onder invloed van koolstof aan het oppervlak.

Tabel 5.1: De adsorptie-energie van CO (kJ/mol) voor verschillende sites op Co(0001) en Co(111). Op Co(0001) bevindt CO zich preferentieel op de top-site, op Co(111) is dat op de hcp-site. Het koolstofatoom is niet zichtbaar, omdat het zich onder het zuurstofatoom bevindt.

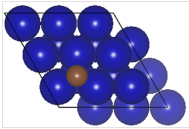
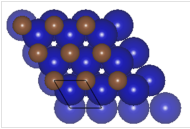
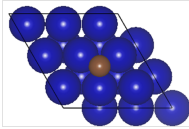
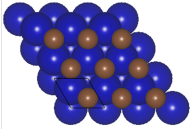
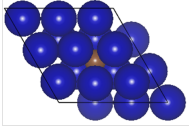
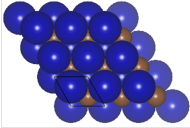
		Co(0001)			Co(111)		
		$\Delta E_{ads,CO}$ kJ/mol	d_{C-O} Å	d_{C-O-C} Å	$\Delta E_{ads,CO}$ kJ/mol	d_{C-O} Å	d_{C-O-C} Å
	top	-172,9	1,17	1,75	-159,9	1,16	1,77
	hcp	-172,0	1,20	1,94 1,97 2,06	-171,9	1,20	1,96 1,96 2,03
	fcc	-159,7	1,19	1,84 2,11 2,36	-165,9	1,19	1,97 1,97 2,00

5.1.2 Carbonisatie en oxidatie van propere oppervlakken

In de vorige paragraaf werd voor verschillende sites de adsorptie-energie voor CO bepaald. Nu wordt onderzocht wat de meest stabiele sites zijn voor koolstof- en zuurstofatomen. Enerzijds geven de resultaten een idee hoe CO kan dissociëren, omdat de atomen na dissociatie een zo stabiel mogelijke configuratie zullen aannemen. Anderzijds kunnen conclusies getrokken of bevestigd worden omtrent de vervuiling van het oppervlak met deze atomen. Bij koolstof verwachten we uit de literatuur dat de atomen stabiel zijn op en onder het oppervlak, bij zuurstof verwachten we een beperkte stabiliteit.

Het afzetten van koolstof- en zuurstofatomen wordt onderzocht op drie posities: de hcp- en fcc-site en de octaëdrische holte onder het oppervlak (voor deze laatste wordt de verkorte notatie SS gebruikt, afkomstig van ‘subsurface’). De octaëdrische holte bevindt zich onder de fcc-positie, ze wordt gevormd door drie kobaltatomen van het oppervlak en drie kobaltatomen uit de tweede laag. Naast de octaëdrische holte zijn er nog twee tetraëdrische holtes onder het oppervlak (één onder de top-positie en één onder de hcp-positie), maar deze holtes zijn minder stabiel^[43] en worden daarom achterwege gelaten. Brug- en top-posities worden evenmin onderzocht.

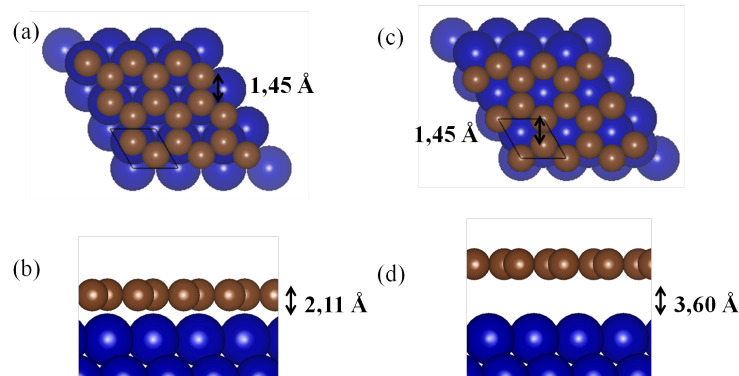
Tabel 5.2: Carbonisatie-energie van verschillende posities bij 1/9 ML en 1 ML (kJ/molC). Het afzetten van koolstof onder het oppervlak is thermodynamisch gunstig voor de twee bedekkingen, bovenop het oppervlak enkel bij 1/9ML. De hcp-positie is de meest stabiele positie boven het oppervlak.

ΔE_{carb} kJ/molC	1/9 ML		ΔE_{carb} kJ/molC	1 ML	
	Co(0001)	Co(111)		Co(0001)	Co(111)
 hcp	-97,2	-94,1 (-91,6) ^[4]	 hcp	33,9	70,2
 fcc	-72,6	-65,9 (-66,9) ^[4]	 fcc	44,9	96,5
 SS	-96,6	-94,3	 SS	-60,5	-68,3

Bij 1/9 monolaagbedekking (ML) is het afzetten van **koolstofatomen** thermodynamisch gunstig voor alle onderzochte sites, zoals te zien in Tabel 5.2. De carbonisatie-energie voor de hcp- en SS-positie vallen binnen numerieke fouten samen voor zowel Co(0001) als Co(111). De fcc-positie is in beide gevallen duidelijk minder stabiel. Op Co(111) wordt een goede overeenkomst gevonden met het werk van Swart et al.^[4] (VASP, PW91-GGA, 400 eV, zelfde k-puntengrid, 0,02 eV/Å geometrische convergentie).

Voor 1 ML is koolstof enkel nog stabiel onder het oppervlak (SS) en zelfs deze carbonisatie-energie is minder negatief dan bij 1/9 ML. De koolstofatomen boven het oppervlak bevinden zich bij 1 ML op 2,5 Å van elkaar, dicht genoeg om afstotende interacties te ondervinden. De afstoting is groter voor Co(111) dan voor Co(0001), zoals te zien is in de hogere carbonisatie-energieën voor Co(111).

Bij het afzetten van 2 ML koolstofatomen wordt grafeen gevormd. Bij deze bedekkingsgraad worden de afstotende interacties minder belangrijk dan de bindende interacties tussen de koolstofatomen, wat zich vertaalt in uitzonderlijke stabiliteiten. De energetisch meest gunstige vorm van grafeen heeft op Co(0001) een carbonisatie-energie van -185,0 kJ/molC, voor Co(111) is dat -184,1 kJ/molC. De boven- en zijaanzichten van de twee structuren zijn weergegeven in Figuur 5.1. Op Co(0001) is grafeen het stabielst met de ring boven de hcp-positie, op Co(111) bevindt de ring zich boven de top-positie. In dat laatste geval ‘zweeft’ de grafeenlaag dan ook hoger boven het oppervlak (3,60 Å i.p.v. 2,11 Å). Bij deze systemen en afstanden spelen van der Waalskrachten een rol, maar in de gebruikte versie van VASP, 5.2.2., zijn deze correcties nog niet ingevoerd.

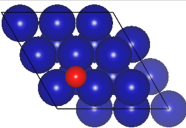
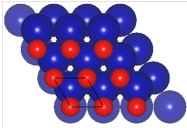
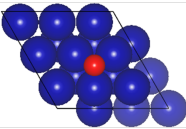
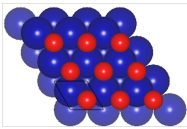
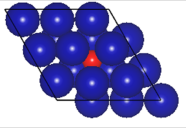
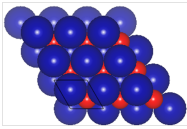


Figuur 5.1: Boven- (a) en zijaanzicht (b) van grafeen op Co(0001). Boven- (c) en zijaanzicht (d) van grafeen op Co(111)

Het afzetten van **zuurstofatomen** bovenop het oppervlak is mogelijk bij 1/9 ML, zoals te zien in Tabel 5.3. Onder het oppervlak komt zuurstof volgens onze berekeningen niet voor. Monolagen zuurstof afzetten is thermodynamisch niet mogelijk. Ook bij monolaagbedekkingen komt naar voor dat de positie onder het oppervlak het minst stabiel is van de onderzochte sites.

Deze resultaten zijn in overeenstemming met Huo et al.^[34], die aan de hand van een DFT-studie (CASTEP, PW91-GGA, 340 eV, lager k-puntengrid, 0,05 eV/Å geometrische convergentie) aantoonde dat het Co(0001)-oppervlak onder realistische FTS-condities kan geoxideerd worden door water, met de vorming van een 1/4 ML zuurstofbedekking. Hogere bedekkingen komen niet voor en zuurstof diffundeert niet onder het oppervlak. Er kan dus geconcludeerd worden, op basis van eigen berekeningen en resultaten uit de literatuur, dat de vervuiling door zuurstof geen grote rol kan spelen onder standaard FTS-condities. Er wordt dan ook niet verder op ingegaan.

Tabel 5.3: Oxidatie-energie voor verschillende posities bij 1/9 ML en 1 ML (kJ/molO). Oxidatie komt enkel voor bij lage zuurstofbedekkingen en onder het oppervlak is het zuurstofatoom niet stabiel.

ΔE_{oxid} kJ/molO	1/9 ML		ΔE_{oxid} kJ/molO	1 ML	
	Co(0001)	Co(111)		Co(0001)	Co(111)
 hcp	-16,9	-10,1	 hcp	86,1	84,8
 fcc	-13,3	-6,7	 fcc	125,0	85,3
 SS	227,1	249,1	 SS	198,3	234,2

5.1.3 Dissociatie van CO op propere oppervlakken

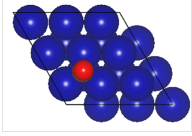
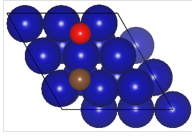
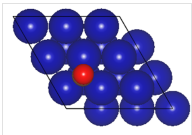
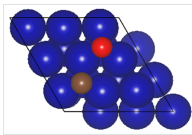
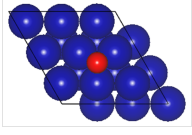

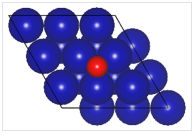
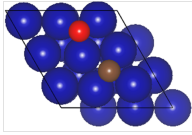
De dissociatie van CO vanuit de hcp- en fcc-positie is weergegeven in Tabel 5.4. Hoewel CO op Co(0001) preferentieel adsorbeert op de top-positie, verwachten we niet dat CO-moleculen rechtstreeks vanaf deze positie kan dissociëren, omdat het koolstofatoom op deze top-positie onvoldoende is gestabiliseerd. De moleculen zal allereerst diffunderen in één van de holtes en van daaruit dissociëren.

De eindtoestanden van de dissociatie, zoals die weergegeven zijn in de Tabel, komen niet overeen met de meest stabiele configuraties die een C- en O-atoom kunnen aannemen in deze eenheidscel. Zodra CO gedissocieerd is, zullen de twee atomen diffunderen, totdat ze zich zo ver mogelijk van elkaar bevinden.

In Tabel 5.4 valt op dat de dissociatie-energie steeds positief is: de reactie is dus endotherm. De energie van een gedissocieerde CO-moleculen is wel steeds lager dan van een CO-moleculen in vacuüm. In de apparente dissociatie-energieën zijn dezelfde trends te zien als voor afzonderlijke koolstof- en zuurstofatomen: C is het meest stabiel in de hcp positie, O in de fcc positie. Ook de verschillen tussen Co(0001) en Co(111) zijn terug te brengen naar de afzonderlijke atomen. De situatie met koolstof en zuurstof in naburige fcc-posities is minder stabiel op Co(111) dan op Co(0001), wat ook het geval is voor de afzonderlijke atomen.

Het zoeken van het meest gunstige reactiepad vergt het vinden van acht transitietoestanden.

Tabel 5.4: Dissociatie-energie en apparente dissociatie-energie voor verschillende gevallen op Co(0001) en Co(111). Hoewel het eerste dissociatiepad voor beide oppervlakken thermodynamisch het meest gunstig is, gaat de dissociatie om kinetische redenen door volgens het tweede pad, dus met C en O in naburige hcp-posities. ^{[27], [68]}

bovenaanzicht (C-atoom niet zichtbaar bij CO)		Co(0001)		Co(111)		
		ΔE^{diss} kJ/mol	ΔE_{app}^{diss} kJ/mol	ΔE^{diss} kJ/mol	ΔE_{app}^{diss} kJ/mol	
	→					
		CO hcp → C hcp O fcc	86,0	-86,0	87,9	-84,0
	→					
		CO hcp → C hcp O hcp	94,5	-77,5	99,5	-72,3
	→					
		CO fcc → C fcc O hcp	90,9	-68,8	101,6	-64,4
	→					
		CO fcc → C fcc O fcc	93,8	-65,9	116,1	-49,8

Omdat dit weinig meerwaarde geeft voor dit werk, wordt het reactiepad overgenomen uit de literatuur. Voor Co(0001) wordt gerapporteerd ^{[27], [34], [19]} dat de dissociatie doorgaat volgens het tweede pad, waarbij CO dissocieert uit de hcp positie naar C in de hcp positie en O in de naburige hcp positie. De dissociatie-energie voor dit pad is weliswaar 8,5 kJ/mol hoger dan voor de eerste situatie (waar C en O dissociëren naar tegenovergestelde kanten van het Co-atoom) maar toch is de activeringsenergie is lager, omdat het zuurstofatoom langs het metaalatom glijdt in plaats van over de top klimt.

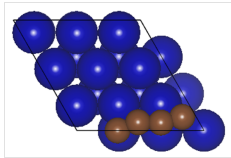
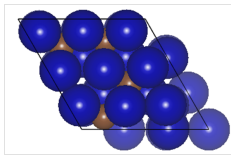
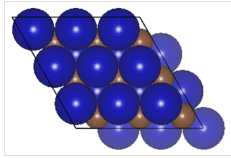
Naar analogie met Rh(111) ^{[68], [69]} nemen we aan dat op Co(111) de CO-dissociatie zal verlopen volgens het tweede pad, dus van CO in de hcp-holte naar C en O in aanliggende hcp-holtes. De dissociatie-energie voor dit pad is eveneens 11,6 kJ/mol hoger dan voor het eerste pad, maar ook hier gebeurt de dissociatie langs het centrale atoom in plaats van erover.

5.1.4 Keuze van koolstofspecies

Om de invloed te onderzoeken van koolstofspecies op de adsorptie en dissociatie van CO, worden drie verschillende situaties onderzocht. Het eerste fragment dat beschouwd wordt is een slinger van 4 koolstofatomen. Er werd gevonden in Paragraaf 5.1.2 dat koolstof stabiel is in de hcp-holte (ΔE_{carb} is -97,2 kJ/molC voor Co(0001) en -94,1 kJ/molC voor Co(111)) en de fcc-holte (ΔE_{carb} is -72,6 kJ/molC voor Co(0001) en -65,9 kJ/molC voor Co(111)). Wanneer koolstofatomen zich echter koppelen in vier naburige hcp- en fcc-sites, dan ontstaat een fragment dat nog stabiel is (ΔE_{carb} is -115,1 kJ/molC voor Co(0001) en -114,9 kJ/molC voor Co(111)). In Tabel 5.5 wordt het aangeduid met 4Copp. Op Co(111) wordt een goede overeenkomst gevonden met de resultaten van Swart et al.^[4]

Naast dit fragment op het oppervlak worden nog twee situaties beschouwd met koolstof onder het oppervlak, met respectievelijk 4 (4CSS) en 9 (9CSS) koolstofatomen in de eerste laag onder het oppervlak. Ook voor deze species staat de stabiliteit weergegeven in Tabel 5.5.

Tabel 5.5: Drie bijzondere koolstofstructuren en hun stabiliteit voor Co(0001) en Co(111) (kJ/molC): een slinger van 4 koolstofatomen aan het oppervlak, 4 koolstofatomen onder het oppervlak en een monolaag koolstofatomen onder het oppervlak.

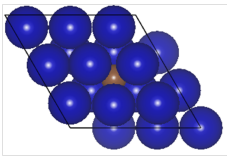
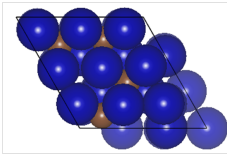
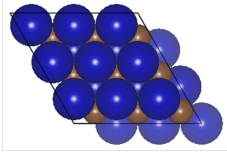
ΔE_{carb} kJ/molC		Co(0001)	Co(111)
	4Copp	-115,1	-114,9 (-116,3) ^[4]
	4CSS	-77,9	-89,1
	9CSS	-53,3	-67,2

De carbonisatie-energie voor de monolaag werd berekend in een 3×3 eenheidscel en wijkt af van de energie in een 1×1 eenheidscel, zoals die weergegeven staat in Tabel 5.2: voor Co(111) wordt hier -67,2 gevonden, tegenover -68,3 kJ/molC bij het 1×1 oppervlak en voor Co(0001) is dat -53,3 versus -60,5 kJ/molC. Nochtans werden dezelfde parameters en een analoog k-puntengrid gehanteerd.

Dezelfde observatie geldt voor de energie van de propere oppervlakken. Het verschil in energie tussen een 3×3 eenheidscel van het Co(0001)-oppervlak en negen 1×1 eenheidscellen van datzelfde oppervlak bedraagt 3,7 kJ/mol. Voor Co(111) is dat 4,2 kJ/mol. De gevonden fouten hebben allicht drie bijdragen: ten eerste kan de relaxatie van een rooster in een 3×3 cel anders gebeuren dan in een 1×1 cel. Daarnaast is er een fout omdat het k-puntengrid niet identiek is, ook al wordt het aangepast aan de grootte van de eenheidscel. En tot slot is er nog de numerieke fout van de gebruikte methode.

Ondertussen is de carbonisatie-energie bepaald voor 1, 4 en 9 koolstofatomen onder het oppervlak. De resultaten worden samengevat in Tabel 5.6. Er is een dalende trend te zien in de stabiliteit van de koolstofatomen naarmate de concentratie verhoogt. Het afzetten van één koolstofatoom per 3×3 eenheidscel is het meest gunstig en de stabiliteit per koolstofatoom daalt wanneer drie extra atomen worden toegevoegd. Bij monolaagbedekking in de SS-posities is de situatie nog steeds exotherm, maar per koolstofatoom is de carbonisatie-energie niet meer zo negatief als wanneer het eerste atoom werd toegevoegd.

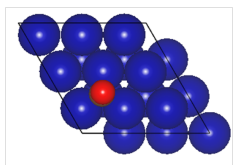
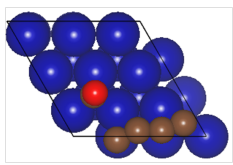
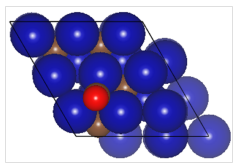
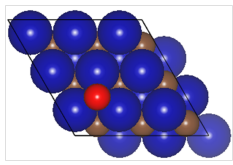
Tabel 5.6: De carbonisatie-energieën (in kJ/molC) voor 1, 4 en 9 koolstofatomen onder het oppervlak in een 3×3 eenheidscel. Er is een dalende trend te zien naarmate het aantal atomen onder het oppervlak toeneemt.

ΔE_{carb} kJ/molC		Co(0001)	Co(111)
	1CSS	-96,6	-94,3
	4CSS	-77,9	-89,1
	9CSS	-53,3	-67,2

5.1.5 Invloed van koolstofspecties op adsorptie van CO

Zowel bij Co(0001) als Co(111) vertrekt het dissociatiepad van CO op de hcp-positie. Vóór de invloed van de geselecteerde koolstofspecties op de dissociatie wordt onderzocht, loont het de moeite om te onderzoeken wat het effect is op de adsorptie-energie. In Tabel 5.7 staat voor de 4 types vervuiling de adsorptie-energie voor de hcp-positie weergegeven, met de typische C-O- en Co-C-afstanden.

Tabel 5.7: Invloed van koolstofspecties op de adsorptie van CO op de hcp-positie voor Co(0001) en Co(111).

oppervlak	Co(0001)			Co(111)		
	$\Delta E_{ads,CO}$ (kJ/mol)	d_{C-O} (Å)	d_{Co-C} (Å)	$\Delta E_{ads,CO}$ (kJ/mol)	d_{C-O} (Å)	d_{Co-C} (Å)
	-172,0	1,20	1,97 1,99 2,06	-171,9	1,20	1,96 1,96 2,04
	-155,5	1,20	1,93 1,96 2,06	-146,0	1,18	1,94 1,95 2,04
	-197,2	1,17	1,88 2,02 2,03	-189,5	1,20	1,98 1,99 2,01
	-199,1	1,19	2,02 2,02 2,02	-147,4	1,19	1,99 2,02 2,04

De adsorptie van CO op de propere oppervlakken werd al gerapporteerd in Tabel 5.1. Bij het adsorberen van CO op een oppervlak met een slinger van 4 koolstofatomen (geval 4Copp), is de afstand tussen het koolstofatoom in CO en het dichtste koolstofatoom uit de slinger 2,87 Å. Een afstotende interactie is te verwachten (zoals ook het geval was bij 1ML koolstof, waar de afstand 2,5 Å was), het fragment zorgt voor sterische hinder. Omdat de CO-molecule minder geneigd is om te adsorberen, is de adsorptie-energie dan ook kleiner.

Wanneer 4 koolstofatomen onder het oppervlak aanwezig zijn (4CSS), merken we hogere

adsorptie-energieën voor CO op. Bij Co(0001) verandert de geometrie aanzienlijk: de C-O-afstand neemt af naar 1,17 Å (ter herinnering, in de gasfase is de C-O-afstand 1,14 Å) en ook de Co-C-afstanden veranderen. Bij Co(111) wordt dit niet waargenomen. Het is belangrijk op te merken dat met 4 koolstofatomen in het metaalrooster niet alle hcp-posities identiek meer zijn. In principe zouden alle hcp-posities moeten worden onderzocht om de meest stabiele site te vinden.

Voor een monolaag koolstof (9CSS) onder het oppervlak neemt de adsorptie-energie toe op Co(0001), en af voor Co(111). Dit is het opmerkelijkste verschil tussen Co(0001) en Co(111) van de hele paragraaf, een mogelijke verklaring zou kunnen gezocht worden door de elektronische veranderingen te onderzoeken.

5.1.6 Invloed van koolstofspecties op de dissociatie van CO

In Tabel 5.8 wordt de invloed onderzocht die de drie koolstofspecties hebben op de dissociatie van CO. De dissociatie op het propere Co(0001)-oppervlak kon volledig worden doorgerekend met de cNEB-methode, zoals beschreven in Hoofdstuk 4. De dissociatie-energie bedraagt 94,5 kJ/mol en de activeringsenergie 229,9 kJ/mol. De resultaten wijken af van Ge en Neurock^[27], die respectievelijk 76,5 en 218 kJ/mol. De verschillen zijn allicht te wijten aan de verschillen in gebruikte parameters (VASP, PW91-GGA, 320 eV, minder nauwkeurig k-puntengrid). Vooral de gebruikte cutoff-energie van 320 eV is bijzonder laag.

Voor het vinden van de 7 andere barrières werd de transitietoestand van Co(0001) overgezet op het desbetreffende oppervlak, en werd het geheel geoptimaliseerd met het quasi-Newton algoritme. Enkel de transitietoestand voor proper Co(111) is afgelopen bij het indienen van dit werk. Voor de andere oppervlakken wordt de energie van de laatste geometriestap gerapporteerd met een *.

In de resultaten in Tabel 5.8 is te zien dat de dissociatie-energie en reactiebarrière op proper Co(0001) en Co(111) vergelijkbaar zijn, dus is de reactiviteit van de dichtst gepakte oppervlakken ongeveer dezelfde. Ook voor andere onderzochte eigenschappen is het duidelijk dat de twee oppervlakken maar weinig van elkaar verschillen. Dit is allicht één van de redenen waarom in de literatuur meestal enkel op Co(0001) wordt ingegaan.

Wanneer koolstof op of onder het oppervlak aanwezig is, zijn de dissociatie-energieën hoger dan voor het propere oppervlak. Aan de apparente dissociatie-energieën is te zien dat in 4 van de 6 gevallen de energie van de eindtoestand hoger is dan de energie van een molecule in gasfase. Het spreekt voor zich dat deze sterk endotherme reactie onder standaard FTS-condities – met temperaturen onder 600K – niet kan doorgaan. Ook is opmerkelijk hoe sterk de dissociatie-energieën gelijk lopen voor de twee oppervlakken.

De dissociatie-barrières voor de oppervlakken met koolstofspecties zijn nog niet volledig geconvergeerd. Voorlopig kan geconcludeerd worden dat de barrières groter zijn wanneer koolstof aan het oppervlak aanwezig is. Andere conclusies worden nog niet getrokken in afwachting van de finale resultaten.

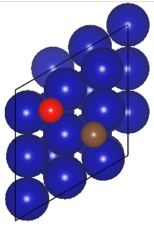
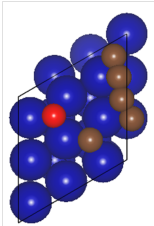
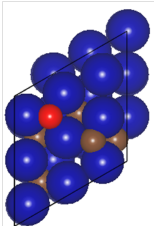
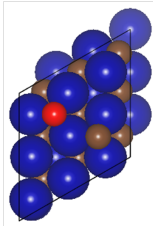
De verhoogde dissociatie-barrières zijn te wijten aan de verlaagde elektronendichtheid aan het oppervlak door de aanwezigheid van de koolstofatomen. Opdat CO zou dissociëren, moet het anti-bindende $2\pi^*$ -orbitaal gevuld worden met elektronen die boven het oppervlak aanwezig zijn. Wanneer koolstof aan het oppervlak adsorbeert, wordt elektronendichtheid van het oppervlak gelokaliseerd tussen het oppervlak en het koolstofatoom. Die elektronendichtheid is dan niet meer boven het oppervlak aanwezig en kan dus ook niet meer instaan voor de dissociatie, de barrière verhoogt.

De verlaagde elektronendichtheid doen ook de dissociatie-energieën toenemen, omdat ook minder elektronen beschikbaar zijn voor de adsorptie van atomair koolstof en zuurstof. De twee atomen hebben elektronen nodig om zich voldoende aan het oppervlak te kunnen coördineren. Wanneer een deel van de elektronendichtheid niet langer beschikbaar is, wordt de eindtoestand van de dissociatie minder stabiel, en heeft de dissociatie dus een hogere reactie-energie.

De hoge barrière voor CO-dissociatie wordt door aanhangers van het hydroxycarbeenmechanisme en het CO-insertiemechanisme aangegrepen om te besluiten dat CO-dissociatie onder FTS-condities niet kan doorgaan aan het Co(0001)-oppervlak. Deze conclusie wordt versterkt op oppervlakken die met koolstofspecties bedekt zijn: alle onderzochte fragmenten verhogen zowel de dissociatie- als de activeringsenergie.

Wanneer koolstofvervuiling in rekening wordt gebracht, komt de noodzaak om meer open oppervlakken te onderzoeken nog sterker naar voor. In de literatuur is bekend dat op open oppervlakken de barrières voor CO-dissociatie lager zijn dan op de dichtst gestapelde oppervlakken.^[27] De vraag is of dat ook zo blijft wanneer koolstof op of onder die oppervlakken aanwezig is. Daarom zullen in de volgende paragrafen Co(11 $\bar{2}$ 0) en Co(211) onder de loupe worden genomen.

Tabel 5.8: Invloed van koolstofspecies op de dissociatie van CO voor Co(0001) en Co(111). Wanneer koolstof aanwezig is, zijn de dissociatie-energieën en -barrières doorgaans hoger. Op oppervlakken die met koolstof zijn vervuild verloopt de dissociatie van CO dus moeilijker. De *'s duiden erop dat de berekeningen nog niet afgelopen zijn op het tijdstip van het indienen van dit werk, de energie van de laatste cyclus werd gerapporteerd.

oppervlak	Co(0001)		Co(111)	
	ΔE_0^{diss} kJ/mol	ΔE_0^\ddagger kJ/mol	ΔE_0^{diss} kJ/mol	ΔE_0^\ddagger kJ/mol
	94,5 (76,5) ^[27]	229,9 (218) ^[27]	-77,5	57,7
	162,0	235,1*	6,6	79,6*
	124,4	259,3*	-72,8	62,1*
	248,4	606,6*	49,4	407,6*
			99,5	227,7
			162,4	660,3*
			133,6	265,2*
			249,4	292,1*
			-72,3	55,8
			16,4	514,3*
			-55,9	75,7*
			102,1	144,8*

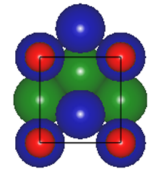
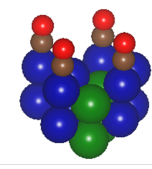
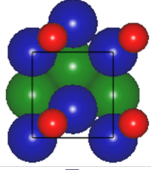
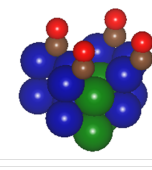
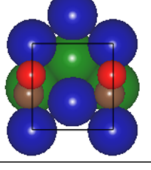

5.2 Open oppervlak: Co(11 $\bar{2}$ 0)

5.2.1 Adsorptie van CO op propere oppervlakken

De adsorptie van **koolstofmonoxide** wordt onderzocht voor het Co(11 $\bar{2}$ 0)-oppervlak en de resultaten worden weergegeven in tabel 5.9. in Tabel 5.9. We vinden dat de holle site de grootste adsorptie-energie voor CO vertoont en dat de verschillen met de brug- en topposities binnen numerieke fouten vallen. In de holle configuratie is de C-O-afstand van 1,26 Å opmerkelijk (typische afstanden op de dichtst gestapelde oppervlakken zijn 1,20 Å). Daarnaast is de afstand tussen het zuurstofatoom en het overstaande kobaltatoom klein (2,06 Å).

Tussen haakjes staan de resultaten gerapporteerd door Ge en Neurock^[27]. Ook hier zijn de verschillen zijn allicht toe te schrijven aan de gebruikte parameters (VASP, PW91-GGA, 320 eV, minder nauwkeurig k-puntengrid).

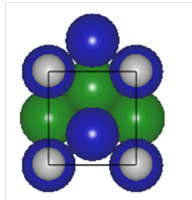
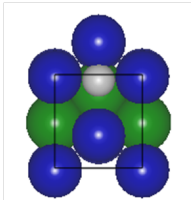
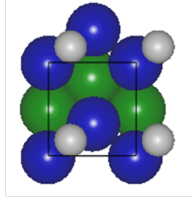
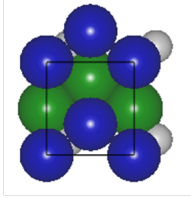
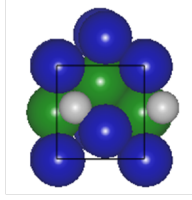
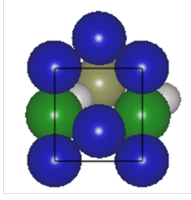
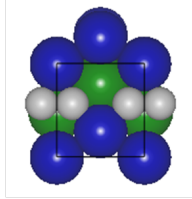
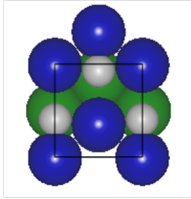
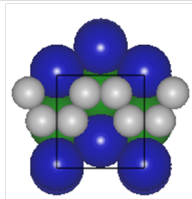
Tabel 5.9: Adsorptie van CO (kJ/mol) op verschillende sites op Co(11 $\bar{2}$ 0). In de holle site is CO het stabielst. Tussen haakjes staan de resultaten zoals die te vinden zijn bij Ge et al.^[27].

bovenaanzicht	zijaanzicht		$\Delta E_{ads,CO}$ kJ/mol	d_{C-O} Å	d_{Co-C} Å
		top	-149,9 (-158,7)	1,17 (1,17)	1,78 (1,76)
		brug	-150,8 (-159,6)	1,19 (1,18)	1,90 ; 1,90 (1,90 ; 1,92)
		hol	-151,2 (-159,0)	1,26 (1,23)	1,94 ; 1,97 ; 2,07 (1,93 ; 2,00 ; 2,04)

5.2.2 Carbonisatie en oxidatie van propere oppervlakken

Het afzetten van koolstof- en zuurstofatomen wordt onderzocht op zes verschillende sites, die samen met de respectievelijke carbonisatie- en oxidatie-energieën weergegeven zijn in Tabel 5.10. Op de bovenste rij kobaltatomen (weergegeven in blauw) wordt de top-sites gedefinieerd als de site bovenop een kobaltatoom, en de brug1-positie als de positie tussen twee kobaltatomen. In de trench (aangeduid in het groen) werden de brug2-positie en de holle site beschouwd, respectievelijk de positie tussen twee kobaltatomen en de site omringd door drie atomen uit de bovenste rij en één atoom uit de gracht. En tot slot zijn ook twee posities onder het oppervlak onderzocht, namelijk de SS1-positie (subsurface 1), in de kobaltlaag onder de brug1-positie, en de SS2-positie in de kobaltlaag onder de brug2-positie.

Tabel 5.10: Adsorptiesites voor atomair C en O en hun carbonisatie of oxidatie-energie voor Co(11 $\bar{2}$ 0). Het grijze atoom duidt de site aan waar het zuurstof- of koolstofatoom worden geplaatst.

positie		ΔE_{carb} kJ/molC	ΔE_{oxid} kJ/molO	positie		ΔE_{carb} kJ/molC	ΔE_{oxid} kJ/molO
1 atoom per eenheidscel							
	top	262,2	—		hol	-37,6	182,4
	brug1	155,7	27,1		SS1	-7,6	—
	brug2	123,0	987,5		SS2	-69,8	234,9
2 atomen per eenheidscel							
	brug2	-59,9	243,0		hol	-31,3	101,6
4 atomen per eenheidscel							
	gracht	-92,7	—				

Het afzetten van één **koolstof**atoom per eenheidscel is thermodynamisch enkel gunstig in de holle site en in de SS1- en SS2-sites onder het oppervlak. Wanneer per eenheidscel twee koolstofatomen op een brug2-positie geplaatst worden, dan schuiven de twee atomen naar elkaar toe, en vindt een stabilisering plaats (van 123,0 kJ/molC naar -59,9 kJ/molC). Twee atomen in de holle site hebben geen stabiliserend effect, omdat de tussenliggende kobaltatomen een mogelijke interactie tussen de koolstofatomen afschermen.

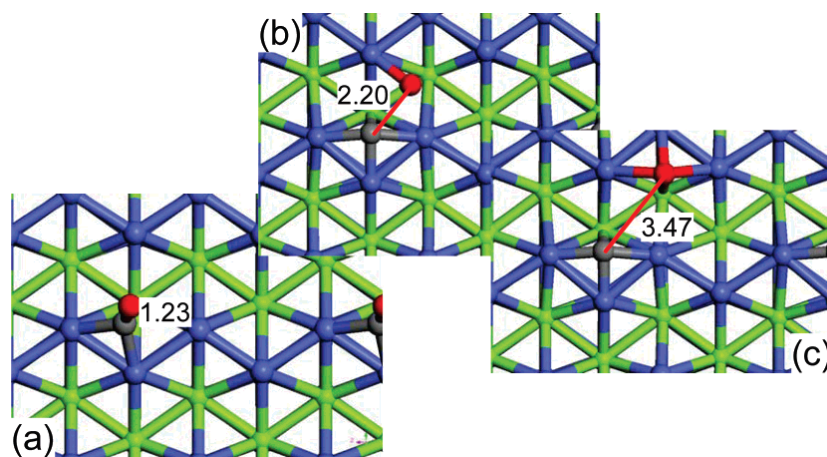
De koolstofstructuur met de meest negatieve carbonisatie-energie ontstaat wanneer 4 koolstofatomen de gracht volledig vullen. De bindingsafstand tussen twee koolstofatomen is hier tussen de 1,38 en 1,44 Å, vergelijkbaar met de afstand tussen twee atomen in grafeen (1,42 Å). De atomen in de grachten vormen als het ware een onderbroken grafeenstructuur, met een bijzondere stabiliteit tot gevolg.

De oxidatie-energie is op alle sites positief, dus is **oxidatie** van het Co(11 $\bar{2}$ 0)-oppervlak bij deze concentratie thermodynamisch niet gunstig. Wanneer het O-atoom aan de top-site wordt geadsorbeerd, springt het zelfs letterlijk weg van het oppervlak. De brug-positie op de bovenste rij kobaltatomen is het minst positief (dus het minst onstabiel) voor O-adsorptie. Het zuurstofatoom bevindt zich dus liefst niet in de gracht, maar aan de bovenste kobaltatomen.

Wanneer twee zuurstofatomen per eenheidscel in de gracht worden geplaatst, zijn de oxidatie-energieën lager dan wanneer er één atoom in de eenheidscel zit, elk atoom is op die manier dus minder onstabiel. De gracht volledig vullen met zuurstofatomen is niet mogelijk. Twee zuurstofatomen koppelen tot zuurstofgas en gaan onmiddellijk het vacuüm in, de andere twee kunnen zich niet meer stabiliseren.

5.2.3 Dissociatie van CO op propere oppervlakken

Het reactiepad voor CO-dissociatie op Co(11 $\bar{2}$ 0) vinden we bij Ge en Neurock^[27], en is weergegeven in Figuur 5.2. Het vertrekt bij CO uit de holle positie en dissocieert C en O in twee overstaande holle posities. De dissociatie-energie en -barrière worden gerapporteerd als 58,4 en 195 kJ/mol, dat is lager dan voor Co(0001).



Figuur 5.2: CO dissociatie op Co(11 $\bar{2}$ 0) (a) begintoestand met geadsorbeerd CO (b) transitietoestand (c) eindtoestand met geadsorbeerd C en O atoom (overgenomen uit^[27])

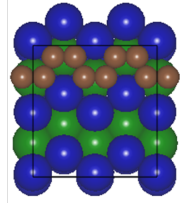
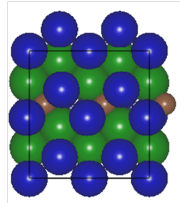
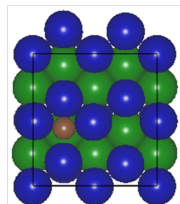
De lagere energie en barrière is toe te schrijven aan de verhoogde elektronendichtheid in de gracht. Over het algemeen is de elektronendichtheid rond trappen en defecten aan oppervlakken hoger, omdat de dichtheid minder stijl verloopt dan de knikken die op deze plaatsen in het oppervlak aanwezig zijn. De extra elektronendichtheid komt makkelijker terecht in het anti-bindende $2\pi^*$ -orbitaal, waardoor de CO-molecule reactiever is voor dissociatie.

Wanneer koolstofatomen aangebracht worden, speelt dus een dubbel effect: enerzijds is de elektronendichtheid in de gracht hoger dan op een dichtst gepakt oppervlak, anderzijds coördineren koolstofspecties een deel van die dichtheid rondom zich.

5.2.4 Keuze van koolstofspecties

Om de invloed te onderzoeken van koolstofspecties op de adsorptie en dissociatie van CO, worden drie verschillende situaties onderzocht, weergegeven in Tabel 5.11. De eenheidscel wordt tweemaal vergroot in elke richting van het oppervlak ten opzichte van Tabel 5.10 om dissociatie mogelijk te maken. Inspiratie voor de structuren halen we uit de kennis van de carbonisatie-energieën in Tabel 5.10.

Tabel 5.11: Drie bijzondere koolstofstructuren en hun stabiliteit (kJ/molC) voor Co(11 $\bar{2}$ 0): een slinger van 8 koolstofatomen in de gracht, 2 koolstofatomen op SS1 positie en 1 koolstofatoom op holle positie

		ΔE_{carb} kJ/mol
	gracht	-108,6
	2CSS1	-90,8
	Chol	-93,7

In een eerste situatie wordt één van de twee grachten in de eenheidscel gevuld met koolstof (aangeduid als ‘gracht’). In Tabel 5.11 kwam al naar voor dat dit een bijzonder stabiele koolstofstructuur is. Daarna wordt gekeken wat de invloed is van koolstofatomen op de SS1 positie (2CSS1). Tot slot wordt het effect onderzocht van atomair koolstof in de holle positie vlak naast de plaats waar CO dissocieert (1Chol).

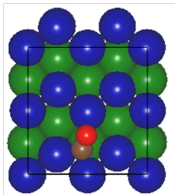
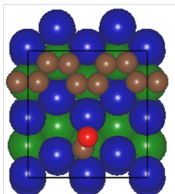
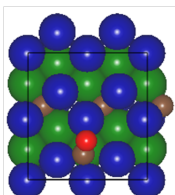
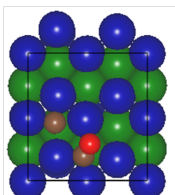
Merk op dat de stabiliteit van alle fragmenten is toegenomen door het verlagen van de oppervlakconcentratie (zie Tabel 5.10). Voor de volledig gevulde gracht vinden we hier -108,6 kJ/molC, terwijl dat in een 2x1 eenheidscel -92,5 kJ/molC was. Dat komt omdat de

bovenste rijen kobaltatomen zich hier enigszins kunnen openzetten, om zo de koolstofatomen meer plaats te geven. Met 2 koolstofatomen onder het oppervlak (-90,8 kJ/molC) is duidelijk te zien dat het koolstofatoom de twee bovenliggende kobaltatomen uit elkaar heeft geduwd, terwijl dat in de vorige situatie niet mogelijk was (-7,6 kJ/molC). En ook het koolstofatoom op holle positie wint aan stabiliteit wanneer de oppervlakconcentratie 4 keer verlaagd wordt (-93,7 kJ/mol versus -37,6 kJ/mol).

5.2.5 Invloed van koolstofspecies op de adsorptie van CO

De onderzochte koolstoffragmenten hebben een aanzienlijke invloed op zowel de adsorptie-energie als de eindgeometrie van CO, zoals te zien is in Tabel 5.12. De adsorptie-energie wijkt in het meest extreme geval 73% af van het propere oppervlak, dat is veel meer dan bij Co(0001). Wat de geometrie betreft zijn de verschillen vooral te zien in de afstand tussen zuurstof en het dichtstbijgelegen kobaltatoom, $d_{\text{Co-O}}$. De positie van het koolstofatoom (de $d_{\text{Co-C}}$ -afstanden) blijft min of meer gelijk.

Tabel 5.12: Invloed van koolstofspecies op de adsorptie van CO in de holle site voor Co(11 $\bar{2}$ 0), en de geometrische eigenschappen

oppervlak		$\Delta E_{ads,CO}$ kJ/mol	$d_{\text{C-O}}$ Å	$d_{\text{Co-C}}$ Å	$d_{\text{Co-O}}$ Å
	proper	-129,4	1,26	1,94 1,94 2,06	2,12
	gracht	-224,5	1,26	1,88 1,97 2,04	2,06
	2CSS1	-177,5	1,28	1,96 1,97 2,02	2,01
	Chol	-123,4	1,25	1,92 1,98 2,08	2,24

Het meest uitgesproken verschil in adsorptie-energie vinden we wanneer één van de twee grachten volledig gevuld is met koolstof, de adsorptie is hier 100 kJ/mol sterker. Ook met 2 koolstoffen onder het oppervlak vinden we een grotere adsorptie-energie. In beide gevallen is de Co-O-afstand lager, wat ook duidt op een sterkere interactie. Met een koolstofatoom in de naburige holle positie, wijkt de adsorptie-energie niet veel af van die op een proper oppervlak. Wel is de molecule weggedraaid van het koolstofatoom, waardoor de Co-O-afstand is toegenomen.

Op het propere oppervlak is de adsorptie-energie van CO in de holle positie 21,8 kJ/mol kleiner dan bij een bedekking die 4 maal zo hoog is. Dat kan enkel te wijten zijn aan de stabiliserende interacties van de CO-moleculen bij hoge bedekkingen. De oppervlakconcentratie heeft dus een aanzienlijke invloed op de adsorptie-energie.

Bij vergelijking van adsorptie-energieën van verschillende oppervlakken onderling moet ook steeds gecontroleerd worden of de oppervlakconcentratie wel dezelfde is. In de huidige eenheidscel is de afstand tussen 2 naburige CO-moleculen 8,09 Å, terwijl dat op Co(0001) 7,52 Å was. De oppervlakconcentraties zijn analoog en een vergelijking van de adsorptie-energie is dus mogelijk. Deze opmerking geldt ook wanneer dissociatie-energieën en -barrières vergeleken worden.

Er valt nog op dat de adsorptie-energie kleiner is op Co(11 $\bar{2}$ 0) dan op Co(0001) (-172,9 kJ/mol). De CO-molecule is minder sterk gebonden aan het meer open oppervlak.

5.2.6 Invloed van koolstofspecties op de dissociatie van CO

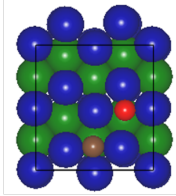
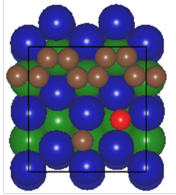
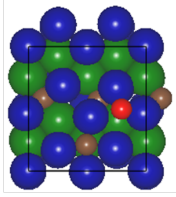
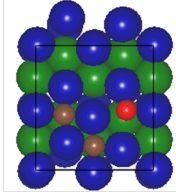
In Tabel 5.13 staan dissociatie-energieën weergegeven voor 4 verschillende situaties op Co(11 $\bar{2}$ 0). De dissociatie-barrières konden niet worden bepaald, om redenen die werden toegelicht in Paragraaf 4.5.

Voor het propere oppervlak wordt een dissociatie-energie van 28,8 kJ/mol gevonden, aanzienlijk lager dan de 94,5 kJ/mol op Co(0001). Deze lagere dissociatie-energie is een eerste reden waarom CO-dissociatie op een meer open oppervlak eenvoudiger is. Een tweede noodzakelijke voorwaarde daarvoor is een lagere activeringsenergie. Hiervoor moeten voor het open oppervlak transitietoestanden gevonden worden.

Wanneer één van de twee grachten volledig gevuld wordt met koolstofatomen, dan wordt de dissociatie-energie spectaculair hoog, namelijk 496 kJ/mol. Dat komt omdat de gracht waarin CO-dissociatie plaatsgrijpt ‘dichtgeknepen’ wordt door de koolstofslinger ernaast.

Met een koolstofatoom op SS1-positie is de invloed op de dissociatie-energie miniem. De energie van de eindtoestand ten opzichte van een CO-gasmolecule ligt in dit geval zelfs lager dan voor het propere oppervlak. De eindtoestand is dus stabielere dan op een proper oppervlak. Dat is allicht te wijten aan de vervorming van het oppervlak, waarbij het koolstofatoom vijfvoudig gecoördineerd wordt (in plaats van viervoudig op het propere oppervlak).

Tabel 5.13: Invloed van koolstofspecties op de dissociatie- en activeringsenergie voor Co(11 $\bar{2}$ 0). Wanneer één van de twee grachten gevuld is met koolstof neemt de dissociatie-energie toe. Voor de andere twee gevallen is te zien dat de energie van de eindtoestand lager is dan de CO-molecule in gasfase.

oppervlak		ΔE_0^{diss} kJ/mol	ΔE_0^\ddagger kJ/mol	$\Delta E_{0,app}^{diss}$ kJ/mol	$\Delta E_{0,app}^\ddagger$ kJ/mol
	proper	28,8 (58,4) ^[27]	—	-100,7	—
	gracht	496,0	—	271,5	—
	2CSS1	35,4	—	-142,1	—
	Chol	-27,2	—	-150,5	—

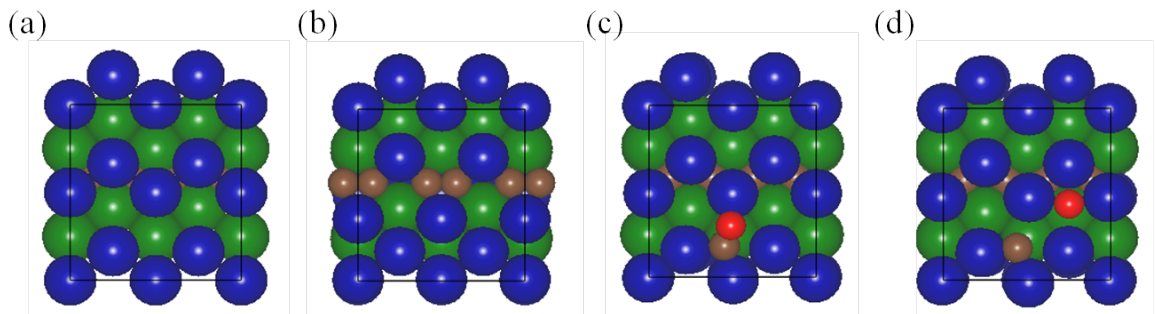
De laatste situatie, een koolstofatoom op de holle positie vlak naast waar de CO dissociatie doorgaat, geeft een nogal bizar resultaat. De reactie-energie daalt en wordt zelfs negatief, er komt dus netto energie vrij door dissociatie. Ook de apparente dissociatie-energie is groter, het is dus thermodynamisch gunstiger voor een CO-molecule om te dissociëren aan een oppervlak met al een koolstofatoom op holle positie.

Ook hier speelt de geometrie van het oppervlak een sleutelrol: vóór dissociatie liggen de Co-atomen langs weerszijden van de gracht 4,16 en 4,22 Å uit elkaar, na dissociatie is dat maar 3,83 en 3,88 Å meer. De kobaltatomen hebben zich rond de twee koolstofatomen geschikt. Ook hier is de vervorming gedreven door de hogere coördinatie die koolstof daarmee kan bereiken.

Door deze vervorming zijn de koolstofatomen hoger gecoördineerd en dus stabiel aan het oppervlak, maar daarmee ook minder beschikbaar voor verdere reacties, namelijk CH_x-hydrogenatie en C/C-koppeling. Het is dus mogelijk dat de CO-dissociatie voordelig is, maar de daarop-

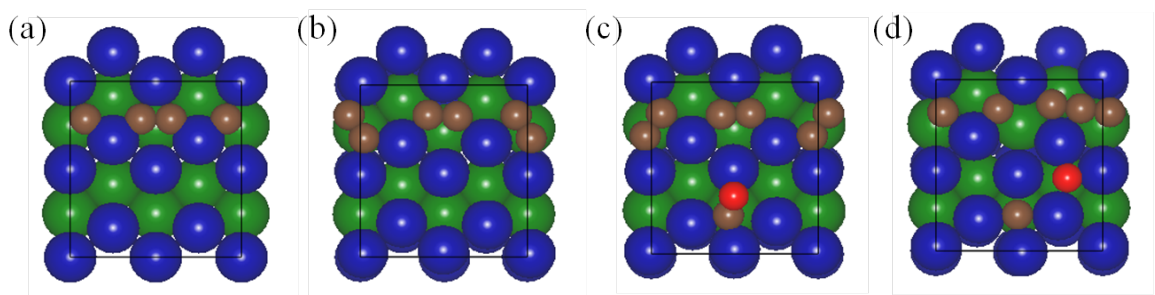
volgende reacties moeilijker doorgaan. Dit is een relevante vraag voor verder onderzoek, maar binnen het tijdsbestek van deze thesis kunnen we hier niet verder op ingaan.

Tijdens het beschouwen van vervuilingen zijn ook twee onverwachte situaties opgedoken. Eerst werd gekozen om per eenheidscel vier koolstofatomen op SS1-positie te zetten, in een slinger naast elkaar, zoals in Figuur 5.3 (a). Wanneer het oppervlak wordt leeggemaakt, dan springen de koolstofatomen uit hun positie onder het oppervlak weg en vervormen daarmee het oppervlak, zoals te zien in (b). De atomen blijken wel stabiel te zijn onder het oppervlak wanneer CO (c) of C en O (d) aan het oppervlak geadsorbeerd is.



Figuur 5.3: In (a) wordt de begingometrie van het type vervuiling weergegeven. Wanneer geen adatomen aan het oppervlak aanwezig zijn (b), dan zijn aaneengesloten SS2 posities niet stabiel voor koolstof. Bij geadsorbeerd CO (c) of gedissocieerd (d) CO is dat wel het geval.

Een tweede voorbeeld staat opgetekend in Figuur 5.4. Vier koolstofatomen werden aanvankelijk aangebracht in de gracht zoals in (a). Zoals te zien, verschilt hun geoptimaliseerde positie naargelang er niets (b), CO (c) of C en O (d) op het oppervlak aanwezig is.

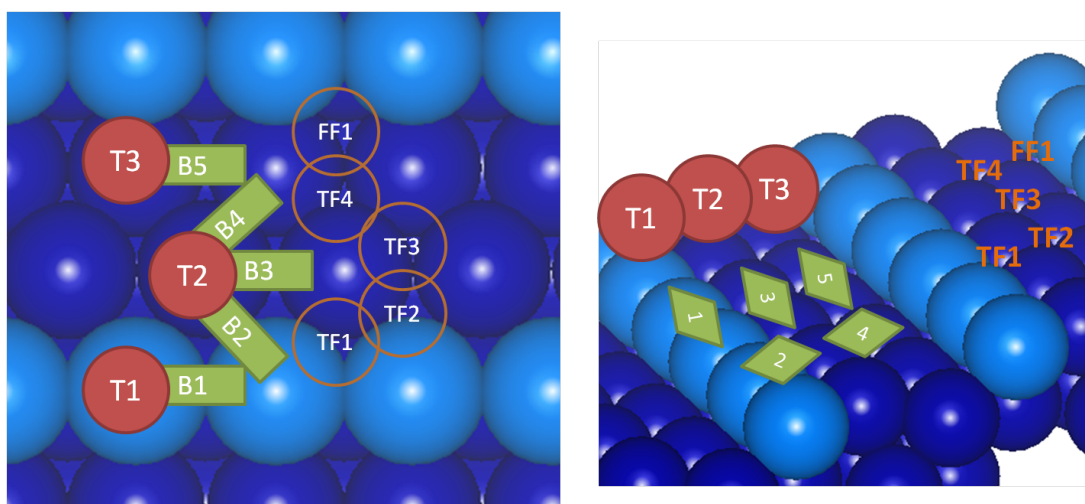


Figuur 5.4: De koolstofatomen in de gracht nemen andere posities aan voor elke situatie (a) begingometrie, (b) geoptimaliseerd proper oppervlak, (c) geadsorbeerd CO, (d) gedissocieerd CO

Deze observaties passen binnen de redenering van Teschner et al.^[53], die stelt dat niet alleen het oppervlak de reactie bepaalt, maar evengoed de reactie het oppervlak beïnvloed. Wat boven of op het oppervlak aanwezig is, heeft wel degelijk belang voor alles wat zich onder het oppervlak afspeelt.

5.3 Open fcc-oppervlak: Co(211)

Over het Co(211)-oppervlak is bijzonder weinig gekend, vandaar dat eerst alle mogelijke adsorptie-site onderzocht werden en dat voor C, O en CO. In Figuur 5.5 zijn de verschillende sites weergegeven, met de naam die we ze hier toekennen: 3 topsites (T= top), 5 brugsites (B=bridge), 4 drievoudige sites (TF= TreeFold) en één viervoudige site (FF= FourFold). Zoals vermeld is het Co(211) een opeenvolging van Co(111) terrassen, dat wordt in de Figuur benadrukt door het begin van een nieuw terras aan te duiden met lichtblauwe kobaltatomen.



Figuur 5.5: Verschillende posities op het Co(211)-oppervlak: 3 topsites (T= top), 5 brugsites (B=bridge), 4 drievoudige sites (TF= TreeFold) en één viervoudige site (FF= FourFold)

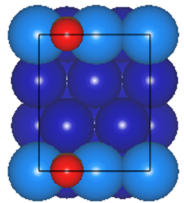
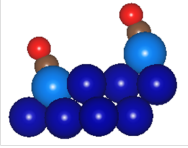
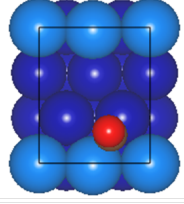
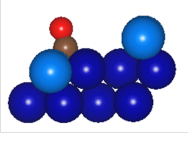
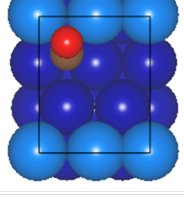

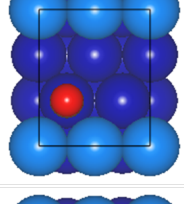
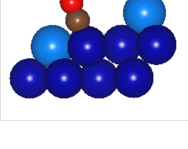
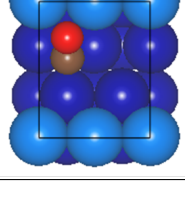
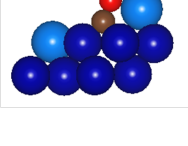
5.3.1 Adsorptie van CO op propere oppervlakken

In Tabel 5.14 zijn de meest stabiele posities voor CO-adsorptie weergegeven. Bij de brugposities heeft B1, op de rand van het terras, de grootste waarde voor de adsorptie-energie (-160,9 kJ/mol). Daarna volgen de B2- en B5-positie. Bij de B5-positie interageert de CO-molecule sterk met het terras. De C-O bindingsafstand is hier 1,31 Å, het C-atoom zit op 1,87 Å van de dichtste Co-atomen en het O-atoom zit op 2,06 Å van zijn dichtste kobaltburen. Op de andere twee brugposities, B3 en B4, is CO niet stabiel en schuift het in respectievelijk TF2 en TF3.

De T2-site is de meest gunstige top-positie, op T1 adsorbeert CO bij deze oppervlakteconcentratie niet. Op de T3-site mist CO de interacties die het wel heeft in de naburige B5 en TF4 positie.

De meest opmerkelijkste positie voor CO is de TF4 positie. De C-O-bindingsafstand is hier maar liefst 1,42 Å. Hoewel zonder dissociatie-energie en -barrière geen sluitende uitspraak kan worden gedaan, doet deze grote C-O-afstand vermoeden dat de dissociatie makkelijker zal verlopen dan op Co(111), waar de afstand maar 1,20 Å bedraagt. Voor TF3, TF1 en TF2 is de adsorptie-energie relatief laag.

Tabel 5.14: Adsorptie van CO (kJ/mol) op verschillende sites voor Co(211)

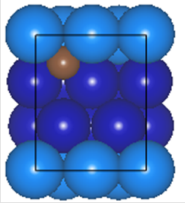
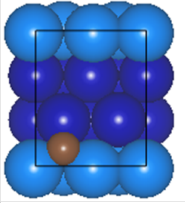
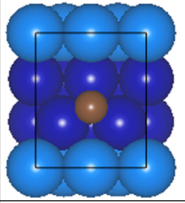
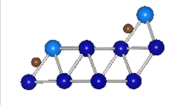
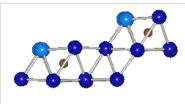
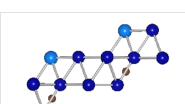
bovenaanzicht	zij aanzicht		$\Delta E_{ads,CO}$ kJ/mol	d_{C-O} Å	d_{Co-C} Å	d_{Co-O} Å
		B1	-160,9	1,19	1,87 1,87	
		B2	-155,6	1,21	1,88 1,93	
		B5	-149,8	1,31	1,87 1,87	2,06 2,06
		T2	-149,9	1,18	1,75	
		TF4	-152,7	1,42	1,90 2,11 2,15	2,41 2,44

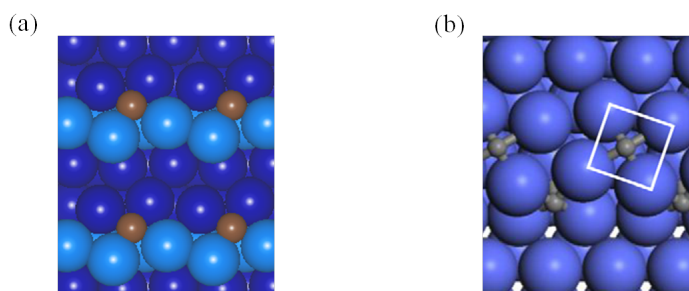
5.3.2 Carbonisatie en oxidatie van propere oppervlakken

Het gedrag van **koolstof**, zie Tabel 5.15, is hetzelfde als op alle andere oppervlakken: het bevindt zich op posities die zoveel mogelijk gecoördineerd zijn. Daarom is de viervoudige site (FF) het gunstigst, gevolgd door de drievoudige holtes (TF1, TF3, TF2 en TF4). De FF-, TF1- en TF3-positie zijn afgebeeld in het bovenste deel van Tabel 5.15. Op de brug- en top-posities zit koolstof niet stabiel. Het wint aan stabiliteit door in stabiele holtes te glijden (bijvoorbeeld van B3 in TF2 of van B5 in FF), of door het oppervlak drastisch te vervormen (vanuit B2).

De waargenomen vervorming vanuit de B2-positie (-101,7 kJ/molC) is vergelijkbaar met de klokreconstructie die gerapporteerd werd door Tan et al.^[3], zoals te zien in Figuur 5.6.

Tabel 5.15: Adsorptiesites voor atomair C en de adsorptie-energie voor Co(211)

positie (bovenaanzicht)		ΔE_{carb} kJ/molC
	FF	-172,2
	TF1	-95,3
	TF3	-80,8
positie (zijaanzicht)		ΔE_{carb} kJ/molC
	FF	-172,2
	SS1	-119,5
	SS2	-14,7

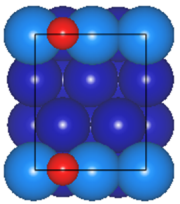
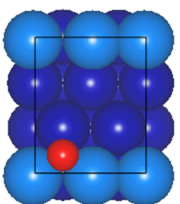
**Figuur 5.6:** (a) reconstructie van het Co(211)-oppervlak onder invloed van C op B2-positie (b) reconstructie van trap op het Co(111)-oppervlak (overgenomen uit [3])

De energie van de vier meest stabiele oppervlaktespecies komt relatief goed overeen met Ramirez-Caballero et al. (VASP, PBE-GGA, 400 eV, zelfde k-puntengrid, 0,01 eV/Å geometrische convergentie).^[48] Voor de FF-, TF1-, TF3- en TF2- verschillende carbonisatie-energieën respectievelijk 14, 6, 1 en 1 kJ/mol. Voor andere posities wijken de resultaten af: bij Ramirez-Caballero relaxeren de brug- en top-posities bijvoorbeeld naar drievoudige posities. Hier is dat niet het geval, maar worden positieve carbonisatie-energieën gevonden. Waarschijnlijk is dit verschil te wijten aan verschillende begingemetriën. Wij plaatsten het koolstofatoom initieel dicht bij het oppervlak, het is mogelijk dat wanneer voor een ‘lossere’ begingemetrie wordt gekozen, de atomen makkelijker relaxeren naar nabijgelegen holtes.

Ook posities onder het oppervlak kunnen bezet worden onder standaard FTS condities, maar ze zijn minder stabiel dan de viervoudige site aan de rand. Om ze eenvoudig weer te geven in het onderste deel van Tabel 5.15, werd gekozen voor een zijaanzicht van het oppervlak, met een bal-en-stok model. Wanneer vertrokken wordt uit de FF-positie (afbeelding bovenaan), dan kan SS1 bereikt worden door een translatie met één roosterafstand evenwijdig aan het bovenliggende terras (tweede afbeelding) en SS2 door een translatie met één roosterafstand rechts naar beneden (laatste afbeelding). De SS1-positie komt overeen met de octaëdrische holte in de eerste laag onder het terras en de SS2 met de octaëdrische holte in de tweede laag onder het terras. De SS1-site is het stabielst, meer posities onder het oppervlak werden niet onderzocht.

Wat de adsorptie van **zuurstof** betreft, zijn er maar twee posities waar de oxidatie-energie negatief is: de B1- en de T1-positie, zoals weergegeven in Tabel 5.16. Voor de andere posities is de oxidatie-energie sterk positief (tussen 92,3 en 568,6 kJ/molO).

Tabel 5.16: Oxidatie-energie (kJ/molO) op thermodynamisch gunstige sites voor Co(211): B1 en TF1

positie (bovenaanzicht)		ΔE_{oxid} kJ/molO
	B1	-17,8
	TF1	-44,7

5.3.3 Dissociatie van CO op propere oppervlakken

Voor de dissociatie van CO op Co(211) is in de literatuur geen reactiepad terug te vinden. Op rhodium, een transitietaal met fcc-kristalstructuur, wordt door Mavrikakis et al.^[68] wel een pad voorgesteld op het (211)-oppervlak. Koolstofmonoxide dissocieert uit de TF4-positie en het zuurstofatoom eindigt op de B1 positie.

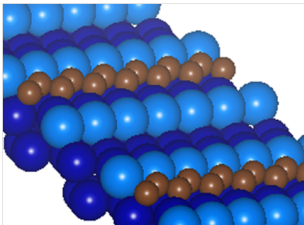
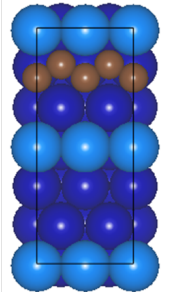
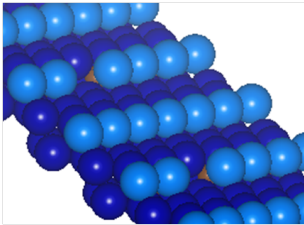
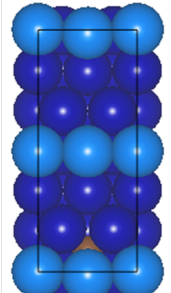
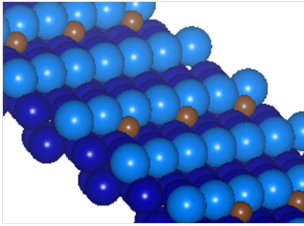
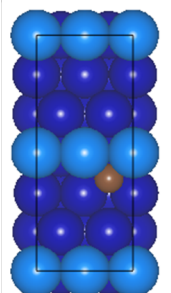
Ook op kobalt lijkt dat een aanvaardbaar reactiepad. De C-O-afstand in de TF4-positie is 1,42 Å, aanzienlijk langer dan de 1,16 Å op Co(111). Uit de literatuur is bekend dat dergelijke pregeactiveerde CO-moleculen aanleiding kunnen geven tot lage dissociatiebarrières^[66]. Ook de eindtoestand van de dissociatie is voldoende stabiel: de B1-positie heeft de meest negatieve oxidatie-energie en de adsorptie van koolstof in de TF4-holte is thermodynamisch gunstig (-138,2 kJ/molC).

5.3.4 Keuze van koolstofstructuren

De invloed van koolstofvervuiling wordt nagegaan aan de hand van 3 situaties, weergegeven in Tabel 5.17. In een eerste geval worden vier koolstofatomen aangebracht tegen de rand van het terras (4C). Daarnaast werd de situatie beschouwd van een koolstofatoom op SS2 positie (CSS2), onder het terras waar de CO-dissociatie op dat moment plaats vindt. Tot slot onderzoeken we welk effect een koolstofatoom op de FF-positie heeft, vlak naast het actieve centrum voor CO-dissociatie (CFF).

De carbonisatie-energieën voor koolstof op de SS2-positie en voor koolstof op de viervoudige positie zijn bij deze bedekking ongeveer 30 kJ/mol meer negatief dan bij een bedekking die twee keer hoger ligt (zoals in Tabel 5.15). Bij hogere bedekkingen zijn er dus aanzienlijke afstotende interacties.

Tabel 5.17: Drie bijzondere koolstofstructuren en hun stabiliteit (kJ/molC) voor Co(211)

		ΔE_{carb} kJ/mol
		4C -124,4
		CSS2 -90,3
		CFF -137,0

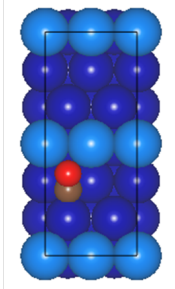
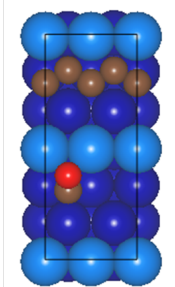
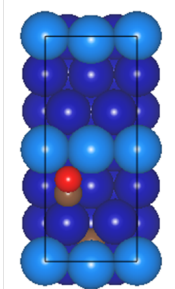
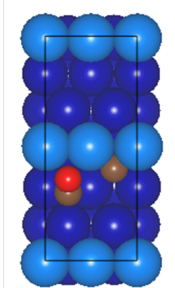
5.3.5 Invloed van koolstofspecies op de adsorptie van CO

De invloed van de koolstoffragmenten op de adsorptie van CO is weergegeven in Tabel 5.18. Een slinger koolstofatomen aan de rand van het terras of een koolstofaatom op de SS2-positie vergroot de adsorptie-energie voor CO. De molecule is dus sterker gebonden aan deze vervuilde oppervlakken. De C-O-afstand wordt voor deze gevallen ook kleiner. Het zuurstofaatom moet bij dissociatie een langere weg afleggen, wat doet vermoeden dat de dissociatie-barrière hoger zal zijn. Deze stelling moet wel gecontroleerd worden aan de hand van transitietoestandsenergieën.

Voor de slinger blijven de Co-C-afstanden ongeveer gelijk, de Co-O-afstanden nemen af. Wanneer koolstof op SS2-positie aanwezig is, dan wordt CO van de rand van het terras weggetrokken, zoals te zien in de Co-C- en Co-O-afstanden.

Met een koolstof in de nabijgelegen FF-site, kon geen stabiele toestand voor CO-adsorptie worden bepaald. Het is mogelijk dat er geen stabiele positie bestaat voor deze situatie door de afstotende interactie tussen het koolstofatoom en de CO-molecule. Verder onderzoek is nodig.

Tabel 5.18: Invloed van koolstofspecies op de adsorptie-energie op de TF4-site voor Co(211)

positie		$\Delta E_{ads,CO}$ kJ/mol	d_{C-O} Å	d_{Co-C} Å	d_{Co-O} Å
	proper	-126,6	1,38	1,75 1,96 1,96	2,33 2,33
	4C	-165,6	1,31	1,90 1,94 1,94	2,17 2,17
	CSS2	-175,9	1,25	1,81 2,10 2,11	2,38 2,40
	CFF	—	—	— — —	— —

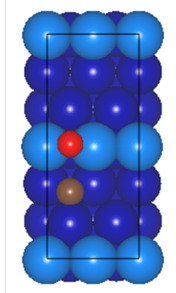
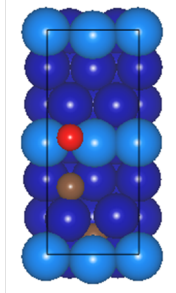
5.3.6 Invloed van koolstofspecties op de dissociatie van CO

Door convergentieproblemen konden slechts 2 dissociatie-energieën bepaald worden, voor het propere oppervlak en voor een oppervlak met koolstof op de SS2-positie. In Tabel 5.19 is te zien dat de dissociatie-energie voor het propere oppervlak lager is dan voor het propere Co(111)-oppervlak (99,5 kJ/mol), maar de apparente dissociatie-energie hoger is (-72,3 kJ/mol). Er is dus minder energie nodig om de CO-molecule te dissociëren, maar de eindtoestand is minder stabiel.

Voor de situatie met koolstof op SS2-positie verhoogt de dissociatie-energie ten opzichte van het propere oppervlak. De apparente dissociatie-energie is daarentegen lager, wat erop wijst dat de eindtoestand stabielier is dan op het propere Co(211)-oppervlak.

De andere situaties kunnen (nog) niet worden weergegeven door convergentieproblemen. Verder onderzoek is nodig om een uitspraak te kunnen doen over trends.

Tabel 5.19: Invloed van koolstofspecties op de dissociatie- en activeringsenergie voor Co(211). Verder onderzoek is aan de gang.

positie		ΔE_0^{diss} kJ/mol	ΔE_0^\ddagger kJ/mol	$\Delta E_{0,app}^{diss}$ kJ/mol	$\Delta E_{0,app}^\ddagger$ kJ/mol
	proper	64,8	—	-61,8	—
	CSS2	106,1	—	-69,8	—

5.4 Toekomstperspectieven

In deze paragraaf worden een aantal verder te onderzoeken pistes aangehaald: ideeën die tijdens het onderzoek naar boven kwamen, maar niet binnen het gegeven tijdsbestek konden worden uitgevoerd.

5.4.1 CH_x-hydrogenatie en C/C-koppeling

In dit werk hebben we ons toegelegd op de eerste stap in de FTS: de adsorptie en dissociatie van CO. Maar daarnaast zijn ook CH_x-hydrogenatie en C/C-koppeling noodzakelijk om lange koolstofketens te kunnen vormen. Het onderzoeken van deze reacties is dus een logische volgende stap voor verder onderzoek. In het bijzonder is het, zowel op propere als vervuilde oppervlakken, van cruciaal belang om een goede balans te houden tussen deze drie stappen (dissociatie-hydrogenatie-koppeling), om zo tot het gewenste productenspectrum te komen.

5.4.2 Meer open oppervlakken

De topologie speelt een sleutelrol in het vinden van paden voor een laaggeactiveerde CO-dissociatie. Hoewel het Co(11 $\bar{2}$ 0)- en Co(211)-oppervlak inderdaad een lagere reactiebarrière hebben dan hun dichtst gestapelde tegenhangers Co(0001) en Co(111), zijn de gevonden barrières nog altijd te hoog voor spontane CO-dissociatie: de energie van de transitietoestand ligt bij alle onderzochte oppervlakken hoger dan de energie van een CO-molecule in gasfase.

Verder onderzoek in de richting van spontane CO-dissociatie zal moeten gebeuren op andere oppervlakken, bijvoorbeeld Co(10 $\bar{1}$ 2), Co(11 $\bar{2}$ 4), Co(11 $\bar{2}$ 1), Co(10 $\bar{1}$ 0) etc. Op deze oppervlakken kan dan onderzocht worden of spontane dissociatie ook mogelijk is in de aanwezigheid van koolstoffragmenten. Of kan bepaald worden welke oppervlakken gevoeliger zijn dan andere voor de vervuiling met koolstof.

5.4.3 Interactie en vervorming

Wanneer de adsorptie van CO aan open oppervlakken onderzocht wordt, dan worden plaatselijke vervormingen van het oppervlak waargenomen. Het kan interessant zijn om de rol te onderzoeken van deze vervormingen bij processen zoals adsorptie en dissociatie van CO.

Door Scaranto et al.^[70] werd in maart 2011 een schema voorgesteld waar de bindingsenergie van een geadsorbeerde molecule op een efficiënte manier kan ontbonden worden in een vervormingsenergie en een interactie-energie. De vervormingsenergie kan verder gesplitst worden in de vervormingsenergie van het oppervlak en de vervormingsenergie van de geadsorbeerde molecule.

Er zijn verschillende redenen waarom deze opsplitsing interessant kan zijn. Ten eerste speelt de geometrische vervorming een significante rol bij de interactie tussen een molecule en het oppervlak. Daarnaast kunnen ook interacties met naburige moleculen makkelijker geëvalueerd worden. En in het algemeen zijn bij een afzonderlijke behandeling van de interactie- en vervormingsenergie de verschillende trends makkelijker zichtbaar.

5.4.4 Entropiebijdragen

In de resultaten werd nergens rekening gehouden met entropiebijdragen, hoewel die bij FTS-condities te verwachten zijn. Ook in de onderzochte literatuur worden deze correcties meestal achterwege gelaten en wordt gefocust op het rapporteren van barrières voor CO-dissociatie, hydrogenatie van CH_x en C/C-koppeling.

Wanneer steeds dezelfde reactie wordt beschouwd, bijvoorbeeld de dissociatie van CO op verschillende oppervlakken, kan geargumenteed worden dat de entropiebijdrage in alle gevallen ongeveer dezelfde zal zijn. Ook zonder entropie kunnen de reactiebarrières in dat geval vergeleken worden.

De situatie wordt ingewikkelder wanneer barrières van verschillende reacties met elkaar vergeleken worden. Hoewel dat volledig buiten het kader van dit onderzoek valt, kan het een interessante piste zijn om voor de verschillende reacties binnen het carbeenmechanisme, de invloed van de entropie te bekijken.

Tot slot merken we op dat de Fischer-Tropschsynthese entropisch ongunstig is. De reactie vertrekt van 2 waterstof- en 1 koolstofmonoxidemolecule en produceert één watermolecule en een weinig beweegelijke koolstofketen. Alleen al deze observatie doet vermoeden dat entropie wel degelijk een rol zal spelen.

5.4.5 Invloed van reactie op het oppervlak

In Paragraaf 3.5.4 werd geargumenteed dat het oppervlak de reactie bepaalt, maar evengoed de reactie het oppervlak beïnvloed.^[53] In dit werk zijn de koolstoffragmenten ad random geselecteerd en werd hun invloed bekeken op de dissociatie van CO. Maar hoe realistisch is het dat deze species zich aan het oppervlak bevinden wanneer daar CO-dissociatie doorgaat? Er kan onderzocht worden hoe sterk het oppervlak kan worden vervuild, of koolstof ook onder de tweede laag van het oppervlak kan diffunderen. En eens een realistisch beeld van het oppervlak onder FTS-condities ontstaat, kan de dissociatie van CO onderzocht worden voor deze situatie.

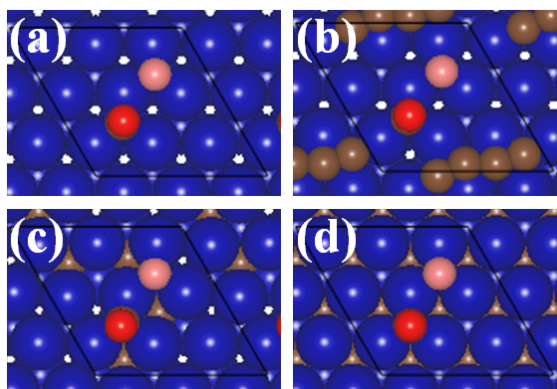
Hoofdstuk 6

Conclusies

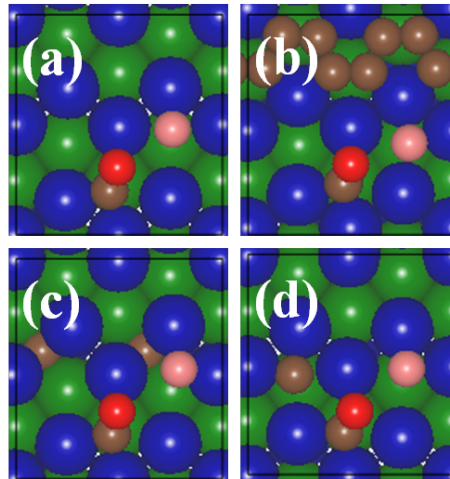
De doelstelling van deze thesis was het onderzoeken van de invloed van koolstofvervuiling op de adsorptie en dissociatie van CO. Dit is immers de eerste stap van de Fischer-Tropschsynthese binnen het carbeenmechanisme. Voor deze eerste stap is een lage dissociatiebarrière cruciaal om voldoende lange koolwaterstofketens te produceren.

Het onderzoek werd uitgevoerd met behulp van periodieke DFT-berekeningen. Deze theoretische aanpak laat toe om de deactivering door koolstof af te zonderen van andere deactiveringsmechanismes en om in te zoomen op de dissociatie van CO. Vier oppervlakken werden beschouwd, zowel dichtst gepakte als open oppervlakken, en voor elk van die vier oppervlakken werden drie verschillende koolstofspecties onderzocht.

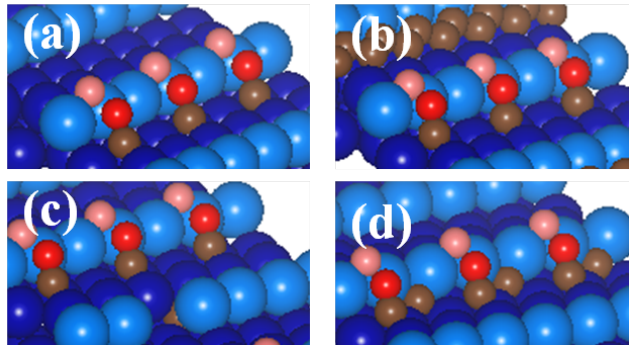
Het Co(0001)- en Co(111)-oppervlak en de beschouwde koolstofspecties zijn weergegeven in Figuur 6.1. Het Co(11 $\bar{2}$ 0)- en Co(211)-oppervlak zijn getoond in Figuur 6.2 en Figuur 6.3. In de figuren is zowel de geadsorbeerde als de gedissocieerde CO-molecule weergegeven. Het zuurstofatoom neemt daarom twee verschillende kleuran aan, rood voor het zuurstofatoom in CO, roze voor het gedissocieerde zuurstofatoom.



Figuur 6.1: Verschillende koolstofspecties voor Co(0001) en Co(111):(a) het propere oppervlak [proper] (b) slinger van 4 koolstofatomen op het oppervlak [4Copp] (c) 4 koolstofatomen onder het oppervlak [4CSS] (d) monolaag koolstofatomen onder het oppervlak [9CSS]. Kobaltatomen zijn blauw en koolstof is bruin. Het zuurstofatoom in CO is in het rood weergegeven, na dissociatie wordt het roze gekleurd.

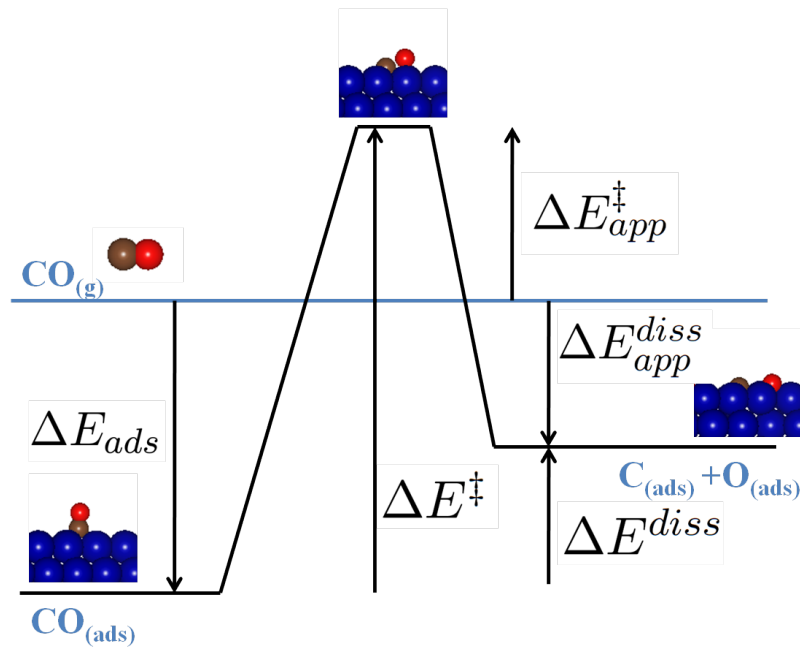


Figuur 6.2: Verschillende koolstofspecies voor Co(11 $\bar{2}$ 0): (a) het propere oppervlak [proper] (b) gracht gevuld met koolstofatomen [gracht] (c) koolstofatomen op 2 posities onder het oppervlak [2CSS] (d) koolstofaatom in de holle positie [Chol]. De groene bollen duiden de kobaltatomen van de gracht aan.



Figuur 6.3: Verschillende koolstofspecies voor Co(211): (a) het propere oppervlak [proper] (b) ketting van 4 koolstofatomen aan het trapje van het terras [4C] (c) koolstofaatom onder het oppervlak [CSS] (één koolstofaatom werd verwijderd om de positie van het koolstofaatom aan te duiden) (d) koolstofaatom in de viervoudige positie [CFF]. Het zijaanzicht een de lichtblauwe kobaltatomen aan de rand van het terras laten toe om de topologie van het oppervlak beter te zien.

De belangrijkste resultaten voor deze gevallen zijn samengevat in Tabel 6.1. Eerst wordt de carbonisatie-energie van het fragment weergegeven (ΔE_{carb}). Daarnaast staat de adsorptie-energie voor CO (ΔE_{ads}) samen met de C-O-bindingsafstand (d_{C-O}). Tot slot worden de dissociatie- en activeringsenergie (ΔE^\ddagger , ΔE_{app}^{diss}) gerapporteerd en aansluitend de energie van de transitietoestand en eindtoestand ten opzichte van een CO-molecule in vacuüm (ΔE_{app}^{diss} , ΔE_{app}^\ddagger). Ter herhaling zijn de definities van de verschillende energieën schematisch weergegeven in Figuur 6.4



Figuur 6.4: Schematische voorstelling van de verschillende gebruikte energieën voor de adsorptie en dissociatie van CO.

Om te beginnen zijn de carbonisatie-energieën van alle beschouwde fragmenten sterk negatief. Dat betekent dat het afzetten van koolstofspecies op en onder kobaltoppervlakken thermodynamisch gunstig is onder FTS-condities. De adsorptie-energieën op bevulde oppervlakken tonen aan dat deze koolstofspecies de aanpalende sites significant beïnvloeden. In de aanwezigheid van koolstof wordt de adsorptie-energie nog sterker negatief dan voor het propere oppervlak het geval is. De CO-moleculen zijn sterker geadsorbeerd aan het oppervlak waardoor geanticiperd kan worden dat ze minder reactief zijn voor dissociatie.

Bij het vergelijken van de dissociatie op de verschillende propere oppervlakken valt op dat de dissociatie minder endotherm is op $\text{Co}(11\bar{2}0)$ dan op $\text{Co}(0001)$, de dissociatie is dus thermodynamisch bevoordeeld op het meer open oppervlak. Ook bij fcc-kobalt is te zien dat minder energie nodig is voor dissociatie op $\text{Co}(211)$ dan op $\text{Co}(111)$, en de dissociatie dus makkelijker verloopt op het getrapte oppervlak.

Met koolstofspecies op het oppervlak is de dissociatie-energie meestal hoger, de dissociatie van de CO-molecule wordt dus bemoeilijkt. Ook de apparente dissociatie-energieën tonen aan dat de eindtoestand meestal minder stabiel is onder invloed van koolstof.

De reactiebarrières konden niet allemaal worden bepaald, maar voor $\text{Co}(0001)$ en $\text{Co}(111)$ is alvast duidelijk dat koolstofspecies de barrières verhogen, en de reactie naast thermodynamisch dus ook kinetisch wordt benadeeld. De hogere barrières dwingen nog meer om te kijken in de richting van meer open oppervlakken. Het onderzoek naar dat aspect is nog volop aan de gang.

De trends kunnen verklaard worden door de elektronendichtheid aan het oppervlak. Wanneer trappen, grachten of defecten in het oppervlak aanwezig zijn, dan is de elektronen-

dichtheid lokaal hoger, omdat de dichtheid minder stijl verloopt dan de topologie van het oppervlak. Deze verhoogde elektronendichtheid stelt meer elektronen ter beschikking voor de anti-bindende $2\pi^*$ -orbitaal van CO, met een makkelijkere dissociatie tot gevolg. Ook voor de gedissocieerde C- en O-atomen werkt een verhoogde elektronendichtheid stabiliserend, omdat de atomen dan makkelijker elektronen rondom zich kunnen coördineren.

Wanneer koolstofspecies binden aan het oppervlak, of zich coördineren onder het oppervlak, lokaliseren ze elektronen rondom zich. De elektronendichtheid aan het oppervlak verlaagt, de dissociatie verloopt moeilijker en de eindtoestand is minder stabiel.

In een industriële context duiden de gemaakte observaties erop dat het afzetten van koolstofspecies, en het daaraan gekoppelde reactiviteitsverlies, een reëel probleem is bij FTS. Dit type katalysatordeactivering onderdrukken kan de winst dus vergroten. Computatieve chemie kan op een gerichte wijze bijdragen in het onderzoek naar de relevante deactiveringsmechanismen en het ontwikkelen van methoden om ze tegen te gaan.

Tabel 6.1: Samenvattende tabel van carbonisatie-energieën, adsorptie-energieën en -afstanden, dissociatie-energieën en dissociatiebarrières. De * duiden erop dat de berekeningen nog liepen op het moment van het indienen van het indienen van dit werk.

	ΔE_{carb} kJ/molC	ΔE_{ads} kJ/mol	d_{C-O} Å	ΔE_{diss} kJ/mol	ΔE^\ddagger kJ/mol	ΔE_{app}^{diss} kJ/mol	ΔE_{app}^\ddagger kJ/mol
Co(0001)		-172,0	1,20	94,5	229,9	-77,5	57,9
+4Copp	-115,1	-155,4	1,19	162,0	235,1 *	6,6	79,6 *
+4CSS	-77,9	-197,2	1,17	124,4	259,3 *	-72,8	62,1 *
+9CSS	-53,3	-199,0	1,19	248,4	606,6 *	49,4	407,6 *
Co(1120)		-129,4	1,26	28,8	—	-100,7	—
+gracht	-108,6	-224,5	1,26	496,0	—	271,5	—
+2CSS	-90,8	-177,5	1,28	35,4	—	-142,1	—
+Chol	-93,7	-123,4	1,25	-27,2	—	-150,5	—
Co(111)		-171,9	1,20	99,5	227,7	-72,3	56,3
+4Copp	-114,9	-146,0	1,18	162,4	660,3 *	16,4	514,3 *
+4CSS	-89,1	-189,5	1,20	133,6	265,2 *	-55,9	75,7 *
+9CSS	-67,2	-147,3	1,19	249,4	292,1 *	102,1	144,8 *
Co(211)		-126,6	1,38	64,8	—	-61,8	—
+4C	-124,4	-165,6	1,31	—	—	—	—
+CSS2	-90,3	-175,9	1,25	106,1	—	-69,8	—
+CFF	-137,0	—	—	—	—	—	—

Bijlage A

Modelleren van het oppervlak

In deze thesis werd een kobaltoppervlak gemodelleerd door 6 lagen kobalt, waarvan de onderste twee worden vast gehouden om zo de kobaltbulk te simuleren. Boven het oppervlak wordt een voldoende groot vacuüm voorzien om interacties met de bovenliggende eenheidscel te vermijden. Deze aanpak vinden we terug op verschillende plaatsen in de literatuur, maar het verdient reflectie hoe realistisch de gemaakte benaderingen zijn.

In deze bijlage wordt ingegaan op hoe de kobaltpartikels er in werkelijkheid uitzien, en hoe ze kunnen gemodelleerd worden. Dat kan bijvoorbeeld aan de hand van klusters en van oppervlakteslabs. Van de verschillende mogelijkheden worden ook een aantal voor- en nadelen opgesomd.

A.1 Werkelijkheid

In de literatuur is te vinden dat de kleinste kobaltpartikels in een katalysator afmetingen hebben van 6 nm. Dat is de lengte van 24 kobaltatomen die achter elkaar worden geplaatst. Het is een interessante vraag hoe groot de ‘bulk’ in dergelijke partikels is. Anders geformuleerd, tot waar de invloed van het oppervlak voelbaar is in het deeltje. Tijdens onze berekeningen valt inderdaad op dat in de vier beweegbare lagen nog relatief veel speling zit. Het is dus mogelijk dat er in de kleinste nanopartikels gewoonweg geen bulk kan aangeduid worden.

In dit werk worden het Co(0001)- en Co(11 $\bar{2}$ 0)-oppervlak gemodelleerd, in de literatuur vinden we nog Co(10 $\bar{1}$ 2), Co(11 $\bar{2}$ 4) en Co(11 $\bar{2}$ 1) terug. Maar waar en hoe komen deze oppervlakken voor? Het is logisch dat we geen partikel kunnen opbouwen dat bestaat uit enkel dichtst gestapelde Co(0001)-oppervlakken, ook al heeft dit oppervlak de laagste oppervlakte-energie. Evenmin is het modelleren van oneindig uitgestrekte Co(11 $\bar{2}$ 0) oppervlakken realistisch.

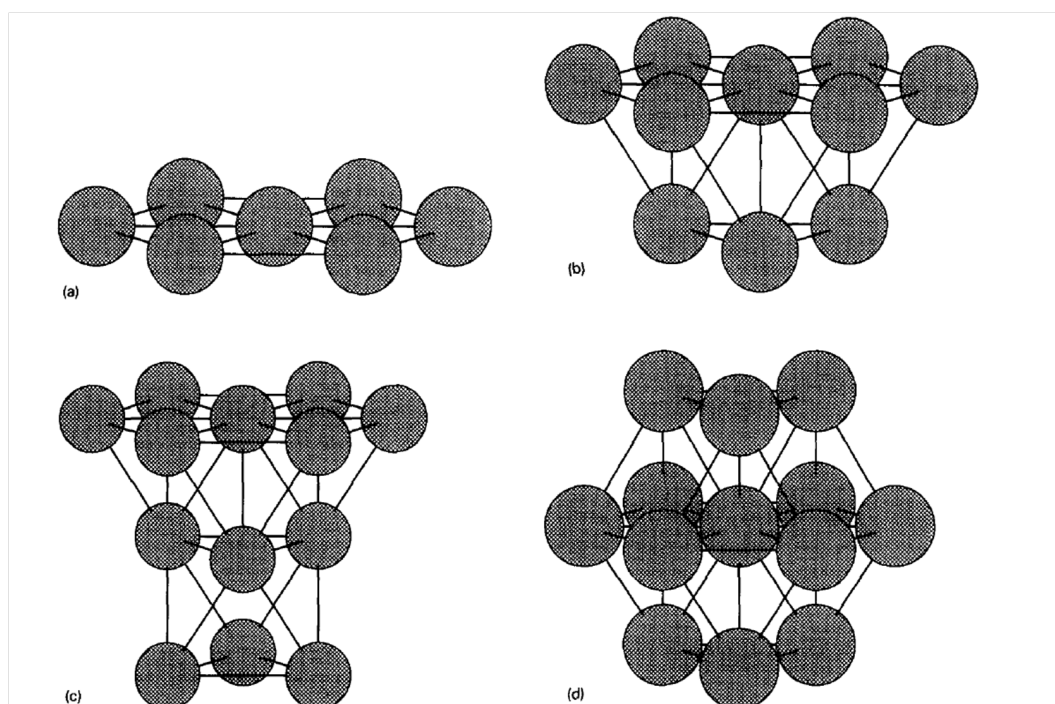
De vrije kristaloppervlakken van om het even welk metaalkristal zijn zo dat de vrije Gibbs energie van het hele partikel minimaal is. Het kristal neemt met andere woorden een vorm aan waarbij het de som van de oppervlakte-energieën probeert te minimaliseren. Dit principe wordt gebruikt voor de zogenaamde Wulff-constructie, waarbij voor elk aantal atomen (in theorie) de meest gunstige vorm, en dus de verschillende vlakken kunnen worden bepaald. Het mag duidelijk zijn dat dicht gepakte oppervlakken een groot deel van het partikel zullen

uitmaken. Maar de sites van de meer open oppervlakken komen vaak voor aan randen en overgangsvlakken.

Het is mogelijk om, door een uitgekiende keuze van het aantal atomen in het kristal, een bepaalde actieve site laten verschijnen in een katalysatorpartikel. Dit is een zeer belangrijke vaststelling voor de synthese van een zeer actieve katalysator.

A.2 Clusters

De eerste DFT-studies rond FTS^{[71], [72]} dateren van bij het prille begin van de computationele chemie, en gebeurden aan de hand van clusterberekeningen in vacuüm. In Figuur A.1 worden een aantal gebruikte clusters weergegeven.



Figuur A.1: Verschillende metaalclusters (overgenomen uit^[71]) (a) Ni₇-cluster (b) Ni_{7,3}-cluster (c) Ni_{7,3,3}-cluster (d) Ni₁₃-cluster

Ook wij hebben een aantal testberekeningen voor clusters in vacuüm uitgevoerd, maar hebben dat pad snel opgegeven. Het belangrijkste probleem is dat bij elk systeem een multipliciteit moet worden opgegeven. Maar wat is de multipliciteit van een cluster met 13 kobaltatomen? Hoeveel elektronen koppelen zich? En wat is het verschil als daar nu een CO-molecule of een C- en een O-atoom aan geadsorbeerd zijn?

De enige oplossing voor dat probleem is testen. Voor alle multipliciteiten tussen de extremen waarin alle elektronen gekoppeld of alle elektronen vrij zijn, moet in principe de energie worden berekend en de minimale energie worden bepaald. Vacuümberekeningen gebruiken om metallische systemen te beschrijven is dus zeker geen sinecure.

In principe zou een cluster ook kunnen beschreven worden in VASP, met een voldoende groot vacuüm rondom het deeltje. Deze methode zou dus heel wat rekeninspanning vergen. Bovendien zou het systeem eerst helemaal moeten gekalibreerd worden (zoals in Paragraaf 4.4).

Toch kunnen clusters waardevolle resultaten opleveren. In een nog te publiceren artikel^[65] wordt aangetoond dat de afmetingen van rhodium- en rutheniumpartikels een grote invloed hebben op de CO-dissociatie die doorgaat aan de B5-site in dat systeem.

A.3 Slabs

In Paragraaf 4.5 werd beredeneerd dat het symmetrisch maken van een oppervlak de rekentijd ongeveer kan halveren. Maar hoe kan de bulk in dat systeem gesimuleerd worden?

Eenzijds kan men de middelste rij(en) van het oppervlak vast zetten. Maar deze aanpak doet een deel van de winst in rekentijd teniet. Wanneer we langs beide kanten vier lagen willen relaxeren en twee lagen bulk willen aanhouden, dan komen we aan 10 lagen, en is het systeem amper kleiner dan wanneer het niet symmetrisch was.

Anderzijds kan men alle kobaltatomen laten relaxeren, en de bulk achterwege laten. Dan sparen we wel rekentijd, maar kunnen we nergens meer spreken over de bulk. En dat brengt ons dan weer terug bij één van de eerste vragen: is er in werkelijkheid wel ergens een bulk?

Bovendien verwachten we dat een deel van de fout zichzelf opheft: wanneer een CO-molecule geadsorbeerd wordt aan een proper oppervlak, dan kunnen alle atomen relaxeren bij zowel de begin- als de eindtoestand. Wanneer het energieverschil wordt bekeken, heft een deel van de fout zichzelf op.

Bibliografie

- [1] D. Leckel, *Energy & Fuels*, **2009**, *23*, 2342–2358.
- [2] H. Schulz, G. Schaub, M. Claeys, and T. Riedel, *Applied Catalysis a-General*, **1999**, *186*(1-2), 215–227.
- [3] K. F. Tan, J. Xu, J. Chang, A. Borgna, and M. Saeys, *Journal of Catalysis*, **2010**, *274*(2), 121–129.
- [4] J. C. W. Swart, L. M. Ciobîcă, R. A. van Santen, and E. van Steen, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*(33), 12899–12904.
- [5] M. Saeys, K. F. Tan, J. Chang, and A. Borgna, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2010**, *49*(21), 11098–11100.
- [6] J. Cheng, P. Hu, P. Ellis, S. French, G. Kelly, and C. M. Lok, *Surface Science*, **2009**, pages 2752–8.
- [7] M. Conturie; Synthetic fuels; In *Total Professeurs Associés*, Ghent, 2010.
- [8] Exxon Mobil, *Outlook for Energy - A view to 2030*; www.exxonmobil.com, 2010.
- [9] Shell, *Shell energy scenarios to 2050*; www.shell.com, 2008.
- [10] BP, *BP Energy Outlook 2030*; www.bp.com, 2011.
- [11] <http://www.fischer-tropsch.org/>, **2011**.
- [12] <http://www.un.org/>, **2011**.
- [13] Li Yong-Wang; Synfuels China and its Developments in advanced CTL Process Technologies; Technical report, **2007**.
- [14] <http://www.publiceye.ch/>, **2011**.
- [15] E. van Steen and M. Claeys, *Chemical Engineering & Technology*, **2008**, *31*(5), 655–666.
- [16] Matthias Rudloff; World’s first large scale BTL-facility; Technical report, **2009**.
- [17] K. De Wispelaere; *Ab initio studie naar de deactivering van zeoliet- en zeotypekatalysatoren in het MTO-proces*; Master thesis, Universiteit Gent, **2011**.

- [18] J. De Ridder; *Ab initio studie naar de invloed van de topologie en samenstelling van een zeolietkatalysator op de kinetiek van methyleringsreacties*; Master thesis, Universiteit Gent, **2011**.
- [19] M. K. Zhuo, K. F. Tan, A. Borgna, and M. Saeys, *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*(19), 8357–8365.
- [20] J. F. Shultz, W. K. Hall, B. Seligman, and R. B. Anderson, *Journal of the American Chemical Society*, **1955**, *77*(1), 213–221.
- [21] F.G Botes; *Kinetic and Selectivity Modelling of the Iron-Based Low-Temperature Fischer-Tropsch Synthesis*; PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, **2008**.
- [22] I. M. Ciobîcă, G. J. Kramer, Q. Ge, M. Neurock, and R. A. van Santen, *Journal of Catalysis*, **2002**, *212*(2), 136–144.
- [23] E. van Steen and H. Schulz, *Applied Catalysis a-General*, **1999**, *186*(1-2), 309–320.
- [24] H. Schulz and M. Claeys, *Applied Catalysis a-General*, **1999**, *186*(1-2), 91–107.
- [25] C. G. Visconti, E. Tronconi, L. Lietti, R. Zennaro, and P. Forzatti, *Chemical Engineering Science*, **2007**, *62*(18-20), 5338–5343.
- [26] X. Q. Gong, R. Raval, and P. Hu, *Journal of Chemical Physics*, **2005**, *122*(2).
- [27] Q. F. Ge and M. Neurock, *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, *110*(31), 15368–15380.
- [28] J. J. C. Geerlings, M. C. Zonneville, and C. P. M. Degroot, *Surface Science*, **1991**, *241*(3), 315–324.
- [29] S.G. Shetty, I. M. Ciobîcă, and R. A. van Santen, *xxx*, **xxx**.
- [30] H. H. Storch, N. Golumbic, and R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses.*; John Wiley & Sons, New York, 1951.
- [31] M. Ojeda, R. Nabar, A. U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, and E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, **2010**, *272*(2), 287–297.
- [32] O. R. Inderwildi, S. J. Jenkins, and D. A. King, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*(5), 1305–1307.
- [33] S. Shetty and R. A. van Santen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, *12*(24), 6330–6332.
- [34] Chun-Fang Huo, Li Yong-Wang, Wang Jianguo, and Jiao Haijun, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, pages 3840–8.
- [35] H. Pichler and H. Schulz, *Chemie Ingenieur Technik*, **1970**, *42*(18), 1162.
- [36] G. Blyholder and P. H. Emmett, *Journal of Physical Chemistry*, **1960**, *64*(4), 470–472.

- [37] A. Frennet, T. V. de Bocarme, J. M. Bastin, and N. Kruse, *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*(6), 2350–2359.
- [38] R. Pettit and R. Brady, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **1981**, *181*(MAR), 46–PETR.
- [39] J. Cheng, P. Hu, P. Ellis, S. French, G. Kelly, and C. M. Lok, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*(25), 9464–9473.
- [40] J. Gaube and H. F. Klein, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, **2008**, *283*(1-2), 60–68.
- [41] J. Gaube and H. F. Klein, *Applied Catalysis a-General*, **2010**, *374*(1-2), 120–125.
- [42] N. E. Tsakoumis, M. Ronning, O. Borg, E. Rytter, and A. Holmen, *Catalysis Today*, **2010**, *154*(3-4), 162–182.
- [43] A. M. Saib, D. J. Moodley, I. M. Ciobîcă, M. M. Hauman, B. H. Sigwebela, C. J. Weststrate, J. W. Niemantsverdriet, and J. van de Loosdrecht, *Catalysis Today*, **2010**, *154*(3-4), 271–282.
- [44] S. H. Ma, X. T. Zu, Z. Y. Jiao, and H. Y. Xiao, *European Physical Journal B*, **2008**, *61*(3), 319–324.
- [45] D. J. Moodley, J. van de Loosdrecht, A. M. Saib, M. J. Overett, A. K. Datye, and J. W. Niemantsverdriet, *Applied Catalysis a-General*, **2009**, *354*(1-2), 102–110.
- [46] J. C. W. Swart, E. van Steen, I. M. Ciobîcă, and R. A. van Santen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2009**, *11*(5), 803–807.
- [47] S. Riikonen, A. V. Krasheninnikov, and R. M. Nieminen, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, page 125459 (13 pp.).
- [48] Gustavo E. Ramírez-Caballero, Juan C. Burgos, and Perla B. Balbuena, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*(35), 15658–15666.
- [49] <http://nobelprize.org/>, **2011**.
- [50] I. M. Ciobîcă, R. A. van Santen, P. J. van Berge, and J. V. de Loosdrecht, *Surface Science*, **2008**, *602*(1), 17–27.
- [51] F. Tihay, G. Pourroy, M. Richard-Plouet, A. C. Roger, and A. Kiennemann, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, *206*(1), 29–42.
- [52] O. Ducreux, J. Lynch, B. Rebours, M. Roy, P. Chaumette, D. Sanfilippo F. Frusteri A. Vaccari A. Parmaliana, and Arena F; In situ characterisation of cobalt based fischer-tropsch catalysts : A new approach to the active phase; In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. Volume 119, pages 125–130. Elsevier, 1998.

- [53] D. Teschner, Z. Revay, J. Borsodi, M. Havecker, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, D. Milroy, S. D. Jackson, D. Torres, and P. Sautet, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2008**, *47*(48), 9274–9278.
- [54] G. Kresse, M. Marsman, and J. Furthmuller, *VASP the Guide*; 2009.
- [55] V. Van Speybroeck; Simulations and modeling on the Nanoscale (uit curriculum Master in de Ingenieurswetenschappen: Chemische Technologie); Universiteit Gent, 2010. .
- [56] K. Rijpstra; *Ab initio berekeningen van de vormingsenthalpie in het FeCr-systeem*; Master thesis, Universiteit Gent, **2010**.
- [57] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review B*, **1964**, *136*(3B), B864.
- [58] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Physical Review B*, **1976**, *13*(12), 5188–5192.
- [59] P. E. Blöchl, Dec , **1994**, *50*(24), 17953–17979.
- [60] G. Kresse and J. Furthmuller, *Computational Materials Science*, **1996**, *6*(1), 15–50.
- [61] G. Y. Sun, J. Kurti, P. Rajczy, M. Kertesz, J. Hafner, and G. Kresse, *Journal of Molecular Structure-Theochem*, **2003**, *624*, 37–45.
- [62] R. A. Dilanian and F. Izumi; VESTA (Visualization for Electronic and STructural Analysis), **2011**.
- [63] Philipp Haas, Fabien Tran, and Peter Blaha, *Physical Review B*, **2009**, *79*(8), 085104.
- [64] The University of Texas at Austin; <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/>, **2011**.
- [65] I.A.W. Filot, S.G. Shetty, R. A. van Santen, and E.M.J. Hensen; Size and site effects on the dissociation of co on rhodium surfaces, clusters and nanoparticles; In *NCCC*, Noordwijkerhout, 2011.
- [66] S. Shetty, A. P. J. Jansen, and R. A. van Santen, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*(36), 14027–14033.
- [67] Sharan Shetty, Antonius P. J. Jansen, and Rutger A. van Santen, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, *131*(36), 12874–12875.
- [68] M. Mavrikakis, M. Baumer, H. J. Freund, and J. K. Norskov, *Catalysis Letters*, **2002**, *81*(3-4), 153–156.
- [69] X. F. Ma, H. Y. Su, H. Q. Deng, and W. X. Li, *Catalysis Today*, **2010**, *160*(1), 228–233.
- [70] J. Scaranto, G. Mallia, and N. M. Harrison, *Computational Materials Science*, **2011**, *50*(7), 2080–2086.
- [71] H. Burghgraef, A. P. J. Jansen, and R. A. van Santen, *Surface Science*, **1995**, *324*(2-3), 345–356.
- [72] H. Burghgraef, A. P. J. Jansen, and R. A. van Santen, *Journal of Chemical Physics*, **1995**, *103*(15), 6562–6570.