



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO  
UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ

**Formiaattimolekyylin dissosiaation  
määrittäminen platina- ja rodiumpinnoilla laskennallisesti**

**Juuso Sääksvuori**  
**Pro gradu-tutkielma**  
**Fysikaalinen kemia/nanotiede**  
**Kemian laitos**  
**Jyväskylän yliopisto**  
**Kevät 2017**



## Tiivistelmä

Tutkielmassa käydään lyhyesti läpi laskennallisen kemian historiaa ja kuinka se on muodostanut suuren roolin tutkimuksissa. Lyhyt katsaus katalyyseihin historiaan tarjoaa lukijalle mahdollisuuden tarkastella kuinka nykypäivän teknologiaan on päästy, ja mistä kaikki alkoivat. Ilman katalyysejä ihmiskunta olisi edelleen hevosten päällä maaseudulla, joten on olennaista tietää millaisilla menetelmillä ja kuinka ihmiskunta on kehittynyt nykypäivän teknologiaan pohjautuvaan yhteiskuntaan. Historiallisen katsauksen ohella tutkielmassa perehdytään heterogeeniseen katalyysireaktioon, joista vesikaasun siirtoreaktio (WGS) on tarkastelun kohteena. WGS-reaktiota sovelletaan hyvin laajasti teollisissa prosesseissa, kuten ammoniakki-synteesissä ja reformointireaktioissa. WGS-reaktion tarkkaa reaktiomekanismia ei tunneta, joten tutkielmassa esitellään kolme yleisesti hyväksyttyä mekanismia: hapetus- ja pelkistys-, karboksyyli- ja formiaattimekanismit. Näistä kolmesta mekanismista keskityttiin formiaattimekanismiin, jonka todettiin löytyvän erikoistyön ohjaajan kokeellisen kollaboraattorini Leon Lefferts tutkimuksista.

Platina- ja rodiumpinnat voivat järjestyä eri rakenteisiin, joista tutkielmassa tarkasteltiin (111)-, (110)-, (100)- ja (211)-pintoja. WGS-reaktio määritettiin laskennallisesti käyttämällä tiheysfunktionaaliteoriaa, ja ASE-ympäristöä. Substraattien adsorptioiden määritysten ohella, määritettiin myös transitiometallipintojen elektroniset ominaisuudet d-vyökeskuksen energioiden avulla. Määritettyjä sitoutumisenergiat määritettiin d-vyökeskuksen energian funktiona, jonka avulla tarkasteltiin tuloksia. Etenkin Pt(211)-pinnan tapauksessa havaittiin, että energiavalli transiitotilaan oli suhteellisen korkea, mikä heijastaa siihen, että laskennassa on tapahtunut virhe. Muiden pintojen tapauksessa havaittiin, että Pt(111)-pinta omaa pienimmän energiavallin, ja täten se on tutkituista pinnoista energeettisesti edullisin WGS-reaktiota varten. Transitiometallien elektronisten ominaisuuksia tarkasteltiin, ja niiden sekä tulosten perusteella havaittiin, että rodiumpinnoille formiaatti sitoutuu energeettisesti edullisimmin, mikä oli ennustettavissa d-vyöteorian pohjalta. Formiaatin havaittiin sitoutuvan voimakkaiten (110)- ja (211)-pinnoille, joiden koordinaationumero oli pienin (seitsemän), mikä oli myös ennustettavissa d-vyöteorian pohjalta. Erikoistyö päätettiin jatkotutkimusten tarkasteluun, missä keskityttiin formiaatti- ja karboksyylimekanismien rajoittavien askelien määritykseen.

## Kiitokset

Haluaisin kiittää Karoliinaa Honkalaa tarjoamalla minulle mahdollisuuden tutustua laskennalliseen kemiaan ja työskentelemään hänen tutkimusryhmässään, aiheena *nanokatalyyysi metallipinnoilla*. Haluaisin myös kiittää kolleegaani Andrey Bazhenovia joka neuvoi asiantuntevasti kuinka lähestyä eri ongelmia. Kiitän myös CSC:tä heidän tarjoamastaan laskennallisesta ajastaan, sekä Jyväskylän yliopiston Nanoscience Centeriä joka tarjosi työskentelytilan kesäksi. Näiden lisäksi haluan kiittää Nanoscience Centeriä mahdollisuudesta osallistua elokuussa 2015 INASCON konferenssiin ja päästä esittelemään erikoistyötäni, sekä saamaan uusia kokemuksia ja oppeja muiden vastaavista töistä.

"Whether you want to uncover the secrets of the universe, or you want to pursue a career in the 21st century, basic computer programming is an essential skill to learn."

- *Stephen Hawking*

## Lyhenteet

<b>ASE</b> .....	Atomimallinnuksen ympäristö
<b>B</b> .....	Siltasitoutuminen (Bridge)
<b>BCC</b> .....	Tilakeskinen kuutio
<b>BE</b> .....	Sitoutumisenergia
<b>BFGS</b> .....	Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno
<b>CPU</b> .....	Keskusyksikkö
<b>DFT</b> .....	Tiheysfunktionaaliteoria
<b>DOS</b> .....	Tilatiheys
<b>FCC</b> .....	Kolmannen kerroksen aukko
<b>FS</b> .....	Lopputila
<b>GGA</b> .....	Yleistetty gradienttiapproksimaatio
<b>HCP</b> .....	Toisen kerroksen aukko
<b>HF</b> .....	Hartree-Fock
<b>HK</b> .....	Hohenberg ja Kohn
<b>IS</b> .....	Alkutila
<b>KS</b> .....	Kohn ja Sham
<b>XC</b> .....	Pitkä siltasitoutuminen (Long Bridge)
<b>LCAO</b> .....	Atomiorbitaalien lineaarikombinaatio
<b>LDA</b> .....	Lokaali tiheysapproksimaatio
<b>PBE</b> .....	Perdew, Burke ja Ernzerhof

**SB** ..... Lyhyt siltasitoutuminen (Short Bridge)

**SY** ..... Schrödingerin yhtälö

**T** ..... Huippu (Top)

**TS** ..... Siirtymätila

**WGSR** ..... Vesikaasun siirtoreaktio

**XC** ..... Vaihto- ja korrelaatio

# Sisältö

<b>I</b>	<b>Vesikaasun siirtoreaktion historiasta nykypäivään</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Katsaus reaktiokinetiikan historiaan</b>	<b>1</b>
1.1	Katalyysi-käsitteen kehitys . . . . .	1
1.2	Reaktiokinetiikan synty . . . . .	3
1.3	Nykypäivän katalyysitutkimus . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Katalyysireaktiot</b>	<b>9</b>
2.1	Adsorptio . . . . .	10
2.2	Diffuusio . . . . .	11
2.3	Dissosiaatio . . . . .	13
2.4	Homo- ja heterogeeniset katalyytit . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Vesikaasun siirtoreaktio</b>	<b>17</b>
3.1	Korkean ja matalan lämpötilan adiabaattiset prosessit . . . . .	19
3.2	Höyryreformointi . . . . .	21
3.3	Reaktiomekanismit . . . . .	24
3.3.1	Hapetus-pelkistysmekanismi . . . . .	25
3.3.2	Formiaattimekanismi . . . . .	26
3.3.3	Karboksyylimekanismi . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Katalyysitutkimuksen tulevaisuus</b>	<b>30</b>
<b>II</b>	<b>Laskennallinen osio</b>	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>Johdanto</b>	<b>32</b>
<b>6</b>	<b>Teoreettinen tarkastelu</b>	<b>34</b>
6.1	Tiheysfunktionaaliteoria . . . . .	34
6.1.1	Born-Oppenheimer approksimaatio . . . . .	35
6.1.2	Variaatiomenetelmä . . . . .	36

6.1.3	Hohenberg-Kohn-teoreemat . . . . .	37
6.1.4	Kohn-Sham-menetelmä . . . . .	39
6.1.5	Vaihto- ja korrelaatiofunktiot . . . . .	40
6.1.6	Rajoitukset . . . . .	42
6.1.7	D-vyökeskus . . . . .	43
6.2	Laskennalliset parametrit ja implementaatio . . . . .	49
6.2.1	PAW . . . . .	49
6.2.2	GPAW . . . . .	49
6.2.3	BFGS-algoritmi . . . . .	49
6.2.4	K-pisteet . . . . .	50
6.2.5	Alkeiskoppi . . . . .	50
6.2.6	Hila . . . . .	52
6.2.7	ASE-ympäristö . . . . .	53
6.2.8	NEB-menetelmä . . . . .	53
<b>7</b>	<b>Mallinnus ja tulokset</b>	<b>54</b>
7.1	Parametrien validointi . . . . .	54
7.2	Transitiometallien pinnat . . . . .	54
7.3	Molekyylien energiat . . . . .	56
7.3.1	Vetyatomin sitoutuminen transitiometallipinnalle . . . . .	57
7.4	Formiaatin adsorptio transitiometallipinnoille . . . . .	67
7.4.1	Tasomainen sitoutuminen . . . . .	69
7.4.2	Happi- ja vetyatomilla sitoutuminen . . . . .	70
7.4.3	Yhdellä happiatomilla sitoutuminen . . . . .	75
7.4.4	Kahdella happiatomilla sitoutuminen . . . . .	81
7.5	Transitiotilan määrittäminen . . . . .	91
7.6	Lopputilan määrittäminen . . . . .	94
<b>8</b>	<b>Analysointi</b>	<b>95</b>
<b>9</b>	<b>Tulevaisuuden näkymät</b>	<b>106</b>
<b>A</b>	<b>Python-skriptit</b>	<b>131</b>



A.1	Parametrien validointi . . . . .	131
A.2	Kaasufaasissa olevien molekyylien energiat . . . . .	132
A.3	Yksittäisen vetyatomien energian määrittäminen . . . . .	133
A.4	Puhtaan transitiometallipintojen energiat . . . . .	134
A.5	Substraatin sitoutuminen transitiometallin pinnalle . . . . .	135
A.6	Nudged Elastic Band . . . . .	136
A.7	Vetyatomien sitoutuminen transitiometallin pintaan . . . . .	138
A.8	Vibraatioiden määrittäminen . . . . .	139
<b>B</b>	<b>Tuloksia</b>	<b>140</b>
B.1	Parametrien validointi. . . . .	140
B.2	Puhtaiden transitiometallipintojen energiat . . . . .	141
B.3	Kaasufaasissa olevien molekyylien energiat . . . . .	142
B.4	Vetyatomien sitoutuminen transitiometallin pintaan . . . . .	143
B.5	WGS-reaktion lopputilojen energiat. . . . .	144

# Kuvat

1	Heterogeenisen katalyytitutkimuksen kehitys viimeisen 200 vuoden ajalta. Kuva on lainattu viitteestä [10]. . . . .	7
2	Ammoniakkisynteesin katalysoitu reaktiopolkku rutheniumin (001)- ja askelpinnalla. Reaktiokoordinaatiossa merkatut tähdet kuvastavat tyjiä pintoja, ja tähdellä varustetut yhdisteet ovat sitoutuneina pinnalle. Upotetuissa kuvissa on esitetty typpimolekyylin dissosiaatio terassi- ja askelpinnalla. Kuva on lainattu viitteestä [15]. . . . .	10
3	Yksittäinen atomi voi diffusoitua kiinteän materiaalin pinnalla a) hyppäämällä, b) liukumalla tai c) vaihtamalla paikkaa toisen atomin kanssa. Kuva on lainattu viitteestä [19]. . . . .	12
4	Havainnollistava STM-kuva kuinka adsorpoitunut happimolekyylili diffusioituu hyppäämällä sitoutumispaikasta toiseen ajan funktiona. Kuva on lainattu viitteestä [18]. . . . .	13
5	a) FIM-kuva kuinka Ir-atomi diffusioituu Ir(001)-1x1 pinnalla vaihtamalla atomin kanssa paikkaa b) FIM-kuva havainnollistettuna. Kuva on lainattu viitteestä [18]. . . . .	14
6	Kaaviokuva Petri Pihkon ryhmän kehittämästä katalyyttisestä reaktiopolusta. Reaktiopolkku koostuu kahdesta katalyyttistä: korkean enantioselektiivisyyden omaavasta enamiini katalyyttistä, sekä usean vetysidoksen muodostavasta katalyyttistä. Reaktiossa aldehydimelekyylili liittyi nitrometaaniin, muodostaen hyvin puhdasta lopputuotetta. Kuva on lainattu viitteestä [21]. . . . .	15
7	Poistuvan hiilimonoksidin konsentraatio reaktorin lämpötilan funktiona, kun katalyyttinä käytettiin kaupallista Sud-Chemie Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -katalyyttiä. Kuva on lainattu viitteestä [46]. . . . .	18
8	SEM-kuvat a) korkean lämpötilan, ja b) matalan lämpötilan katalyyttien pinnoista. Korkean lämpötilan katalyytti koostui pääosin 86-92 % rautaoksidista, 6-10 % kromioksidista, 0.1-2.0 % kromitrioksidista, ja 1.5-2.1 % kuparioksidista. Matalan lämpötilan katalyytti koostui 40-44 % kuparioksidista, 44-50 % sinkkioksidista, ja 7-13 % alumiinioksidista. Kuva on lainattu viitteestä [63]. . .	20

9	Reaktiolämpötilan vaikutus etanolin höyryreformointiin, kun kantajana toimi alumiinioksidi, ja katalyyttinä käytettiin Pd, Rh, Pt ja Rh. Kuva on lainattu viitteestä [86]. . . . .	23
10	Vesikaasun siirtoreaktion reaktiopolkujen kaaviokuvat. Kuva on lainattu viitteestä [104]. . . . .	24
11	Laskennallinen tutkimus, missä karboksyylin sitoutuminen Pt(111)-pinnalle on määritetty, kun hydroksidiryhmässä kiinni oleva vetyatomi osoittaa katalyytin pintaan kohden. Kuva on lainattu viitteestä [204]. . . . .	28
12	Kaaviokuva adsorbaatin s-elektronien ja transitiometallin d-elektronien välisen kemiallisen sidoksen muodostumisesta. Kuva on lainattu viitteestä [159]. . . . .	44
13	Kaaviokuva d-vyökeskuksen siirtymisestä kohti Fermitasoa. Kuva on lainattu viitteestä [160]. . . . .	45
14	GGA-funktionaalilla määritetyt platinapintojen d-vyökeskusten sijaintien erot. Selkeästi voidaan havaita d-vyökeskuksen siirtyvän kohti Fermitasoa, kun koordinaationumero pienenee. Erikoistyössä ei ole määritetty sykkyrää (1185)-pintaa, mutta vertailun vuoksi kyseisen pinnan koordinaationumero on 6. Kuva on lainattu viitteestä [163]. . . . .	46
15	D-vyökeskuksen muutokset transitiometallien (111)-pinnoilla. Vasemmassa sarakkeessa on listattu alla oleva metalli, kun ylhäällä olevassa sarakkeessa on listattu päällä oleva metalli. Kuva on lainattu viitteestä [164]. . . . .	47
16	Erikoistyössä käytetyt transitiometallipinnat, jotka ovat visualisoitu platinapinnoilla. . . . .	51
17	Askelmaisten (211)-pintojen visualisointi. . . . .	51
18	Kaaviokuva hilojen välisestä etäisyydestä, $h$ . Kuva on lainattu viitteestä [172]. . . . .	52
19	Havainnollistettu kuva NEB-menetelmästä. Kuvassa piste $R$ kuvastaa alkutilaa, ja piste $P$ lopputilaa. Kuva on lainattu viitteestä [176]. . . . .	53

20	Platinan optimoidut puhtaat pinnat. Numero 1 merkitsee atomin huipulla olevaa sitoutumiskohtaa, numero 2 aukkomaista sitoutumiskohtaa (hcp), numero 3 siltamaista sitoutumiskohtaa (Pt(110) pinnalla kyseessä on lyhyempi siltamainen sitoutumiskohta) ja numero 4 Pt(110) pinnalla pidempää siltamaista sitoutumiskohtaa ja Pt(111) pinnalla numero 4 on aukkomainen sitoutumiskohta kolmanteen atomikerrokseen (fcc). . . . .	55
21	Rodiumin optimoidut pinnat, missä numero merkinnät vastaavat platinapinnoilla esiintyviä sitoutumiskohtia. . . . .	55
22	Formiaattimolekyylin resonanssirakenne missä negatiivinen varaus eli ylimääräinen elektronipari siirtyy hiiliatomin kautta toiselle happiatomille. . . . .	57
23	Vetyatomin sitoutuminen Pt(111) pinnalle a) huippumaisesti, b) hcp-koloon, c) fcc-koloon, d) siltamaisesti. . . . .	58
24	Vetyatomin sitoutuminen Pt(110) pinnalle a) lyhyellä siltamaisella sitoutumisella b) huippumaisesti. . . . .	59
25	Vetyatomin sitoutuminen Pt(100) pinnalle a) huippumaisesti, b) siltamaisesti. . . . .	60
26	Vetyatomin sitoutuminen Pt(211) pinnalle a) siltamaisesti alaterassille, b) siltamaisesti askelkohtaan, c) platina-atomin päälle. . . . .	62
27	Formiaatin mahdolliset sitoutumisrakenteet transitiometallin pinnalla. Formiaatti voi sitoutua a) kahdella happiatomilla b) happi- ja vetyatomilla c) yhdellä happiatomilla d) tasomaisesti hiilellä, kahdella happiatomilla ja vedyllä transitiometallin pintaan. . . . .	68
28	Formiaatin tasomainen sitoutuminen Pt(111)-pinnalla. . . . .	69
29	Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomin välityksellä Pt(100)-pinnan hcp-koloon. . . . .	70
30	Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomin välityksellä Pt(110)-pintaan lyhyellä siltamaisella sitoutumisella. . . . .	71
31	Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomin välityksellä Pt(111)-pintaan siltamaisella sitoutumisella. . . . .	72
32	Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomin välityksellä Pt(211)-pintaan siltamaisella sitoutumisella. . . . .	72

33	Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomin välityksellä Rh(110)-pintaan lyhyellä siltamaisella sitoutumisella. . . . .	73
34	Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomin välityksellä Rh(111)-pintaan hcp-koloon. . . . .	74
35	Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomin välityksellä Rh(211)-pintaan siltamaisella sitoutumisella. . . . .	74
36	Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Pt(100)-pinnalle a) siltamaisesti, b) huipulle. . . . .	76
37	Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Pt(110)-pinnalle lyhyellä siltamaisella sitoutumisella. . . . .	76
38	Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Pt(111)-pinnalle siltamaisella sitoutumisella. . . . .	77
39	Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Pt(211)-pinnalle siltamaisella sitoutumisella. . . . .	77
40	Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Rh(100)-pinnalle a) siltamaisesti, b) hcp-koloon. . . . .	78
41	Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Rh(110)-pinnalle a) lyhyellä siltamaisesti, b) rodiumatomin huipulle. . . . .	78
42	Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Rh(111)-pinnalle a) rodiumatomin huipulle, b) siltamaisesti. . . . .	79
43	Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Rh(211)-pinnalle a) rodiumatomin huipulle, b) siltamaisesti. . . . .	80
44	Formiaatti sitoutuu Pt(100)-pinnalla siltamaisesti joko a) pystyyn, tai b) vinoon. . . . .	81
45	Formiaatti sitoutuu Pt(110)-pinnalla siltamaisesti joko a) lyhyesti, b) pitkästi, c) vinoon. . . . .	82
46	Formiaatti sitoutuu Pt(111)-pinnalla joko a) fcc-koloon, tai b) siltamaisesti. . . . .	84
47	Formiaatin sitoutuminen Pt(211)-pinnalle a) askelkohtaan vinoon, b) askelkohtaan vaakaan, tai c) alaterassille vinoon. . . . .	85
48	Formiaatti sitoutuu Rh(100)-pinnalla siltamaisesti joko a) vaakaan, tai b) vinoon. . . . .	86
49	Formiaatti sitoutuu Rh(110)-pinnalla siltamaisesti joko a) lyhyesti, b) pitkästi, c) vinoon. . . . .	88

50	Formiaatin sitoutuminen kahden happiatomin välityksellä Rh(111)-pinnalle a) hcp-koloon, b) siltamaisesti. . . . .	89
51	Formiaatin sitoutuminen Rh(211)-pinnalle a) askelkohtaan vinoon, b) askelkohtaan vaakaan, c) alaterassille vinoon. . . . .	90
52	Platinapinnoilla määritetyt transitiotilat. . . . .	93
53	Rodiumpinnoilla määritetyt transitiotilat. . . . .	93
54	Esimerkkikuva WGS-reaktion lopputilasta, kun katalyytin pintana toimii Rh(111). Vetyatomi on sitoutuneena katalyytin pintaan, kun hiilidioksidi on desorptoitunut. . . . .	94
55	Formiaattimolekyylin sitoutumisenergiat platinapinnoilla d-vyökeskuksen energian funktiona. Tuloksille määritettiin lineaarinen sovitus 0.97 korrelaatiolla. . .	97
56	Formiaattimolekyylin sitoutumisenergiat rodiumpinnoilla d-vyökeskuksen energian funktiona. Tuloksille määritettiin lineaarinen sovitus 0.80 korrelaatiolla. . .	98
57	Formiaatin sitoutumisenergia koordinaationumeron funktiona platina- ja rodiumpinnoilla. Koordinaationumeron ollessa seitsemän, pinnat olivat (211) ja (110), ja kun koordinaationumero oli kahdeksan, pintana oli (100), ja koordinaationumerolla yhdeksän, pinta oli (111) . . . . .	99
58	Vetyatomin sitoutumisenergiat d-vyökeskuksen energian funktiona. . . . .	100
59	Rodiumpintojen transiioenergiat d-vyökeskuksen energian funktiona. Korrelaatio 0.93 . . . . .	101
60	Platinapintojen transiioenergiat d-vyökeskuksen energian funktiona. Korrelaatio 0.78 . . . . .	101
61	Platinapintojen reaktiovallien energiat d-vyökeskuksen energian funktiona. Korrelaatio 0.66 . . . . .	102
62	Rodiumpintojen reaktiovallien energiat d-vyökeskuksen energian funktiona. Virheellisen (100)-pinnan takia lineaarista sovitusta ei voitu määrittää. . . . .	103
63	Formiaatin energieettisesti suotuisimpien sitoutumisien vertailu platina- ja rodiumpinnoilla. . . . .	104
64	WGS-reaktiopolku platinapinnoilla. . . . .	105
65	WGS-reaktiopolku rodiumpinnoilla. . . . .	105

## Taulukot

1	Erikoistyössä käytettyjen transitiometallipintojen koot, sekä niiden pinta-alat. . . . .	52
2	Erikoistyössä käytettyjen molekyylien sidospituudet verrattuina kirjallisuusarvoihin. . . . .	56
3	Erikoistyössä käytettyjen molekyylien sidoskulmat verrattuina kirjallisuusarvoihin. . . . .	56
4	Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomin sitoutuessa Pt(111)-pinnalle. . . . .	58
5	Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomin sitoutuessa Pt(110)-pinnalle. . . . .	60
6	Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomin sitoutuessa Pt(100)-pinnalle. . . . .	61
7	Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomin sitoutuessa Pt(211)-pinnalle. . . . .	62
8	Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomin sitoutuessa Rh(111)-pinnalle. . . . .	64
9	Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomin sitoutuessa Rh(110)-pinnalle. . . . .	65
10	Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomin sitoutuessa Rh(100)-pinnalle. . . . .	65
11	Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomin sitoutuessa Rh(211)-pinnalle. . . . .	66
12	Energeettisesti edullisimmat vetyatomin sitoutumiskohdat tutkittavien transitiometallien pinnoilla. . . . .	67
13	Konvergoituneiden sitoutumiskohtien sidospituudet- ja energiat, kun formiaatti adsorpoituu happi- ja vetyatomin välityksellä transitiometalleiden pinnoille. . . . .	75
14	Energeettisesti edullisimpien sitoutumiskohtien sidospituudet- ja energiat, kun formiaatti adsorpoituu happiatomin välityksellä transitiometalleiden pinnoille. Taulukossa siltamaisesti sitoutuneen formiaatin sidospituus on määritetty keskiarvona kahdesta sidospituudesta. . . . .	80

15	Energeettisesti edullisimpien sitoutumiskohtien sidospituudet- ja energiat, kun formiaatti adsorpoituu kahden happiatomin välityksellä transitiometalleiden pinnoille. Taulukossa siltamaisesti sitoutuneen formiaatin sidospituus on määritetty keskiarvona kahdesta sidospituudesta. . . . .	91
16	Platina- ja rodiumatomien transiitilojen tulokset. Taulukossa on esitetty transiitioenergia, energiavalli alkutilasta, hiili- ja vetyatomien sidospituus sidoksen katketessa, sekä imaginaarisen värähtelyn taajuus. . . . .	92
17	WGS-reaktion lopputilojen energiat transitiometallien pinnoilla. . . . .	95
18	Platina- ja rodiumatomien d-vyön keskusten energiat suhteutettuna Fermienergiaan. . . . .	96
19	Parametrien validointi. . . . .	140
20	Puhtaiden transitiometallipintojen energiat . . . . .	141
21	Kaasufaasissa olevien molekyylien energiat . . . . .	142
22	Vetyatomien sitoutuminen katalyytin pinnoille. . . . .	143
23	Vetyatomien sitoutuminen platinapinnoille. . . . .	144



## Osa I

# Vesikaasun siirtoreaktion historiasta nykypäivään

Laskennallinen kemia on kehittynyt vuosikymmenien aikana kokeellisen ja teoreettisen tutkimuksen soveltamiseen, joiden avulla voidaan toteuttaa erilaisia malleja, tai esimerkiksi tutkia uusia systeemejä. Laskennallisessa kemiassa tärkein menetelmä perustuu 1900-luvulla kehitettyyn tieteelliseen läpimurtoon: kvanttimekaniikkaan. Kvanttimekaniikkaa olivat kehittämässä joukko kuuluisia tutkijoita, kuten Bohr, Einstein, Heisenberg ja Schrödinger. Kvanttimekaniikan kehittämistä varten tarvittiin kuitenkin teoreettista osaamista kemiasta, jota oli jo aikaisemmin tutkittu. Tässä kappaleessa palaan historiassa hieman taaksepäin ja tarkastelen kuinka kemiassa olennaisina olevat reaktiokinetiikka ja katalyyysi ovat saaneet alkunsa.

## 1 Katsaus reaktiokinetiikan historiaan

Yhteiskunnassa yksi merkittävimmistä keksinnöistä on *katalyyysi*. Katalyyysin avulla ihmiskunta on siirtynyt maatilalta teollisuuteen, sillä katalyyysin avulla saadaan hyvinkin hitaat reaktiot tapahtumaan siedettävällä nopeudella. Tutkimuksen [1] mukaan jopa 90 % nykypäivän kemiallisista prosesseista käyttää vähintään yhdessä vaiheessa katalyyysiä, joten teollisuuden kannalta katalyyysien tunteminen on olennaista. Katalyyysin merkittävyyden vuoksi tutkielman alussa tutustuaan, kuinka katalyytit ovat kehittyneet historian saatossa, ja tutustutaan siihen oleellisena osana olevan reaktiokinetiikan historiaan. Koska kemian historian on varsin laaja, historian tutkimuskohteiksi valittiin reaktiokinetiikka, josta tarkasteltiin pääasiassa reaktioiden kertalukuja, sekä kokeellisia ja laskennallisia kineettisiä tutkimuksia vesikaasun siirtoreaktiosta.

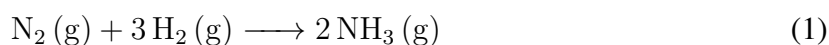
### 1.1 Katalyyysi-käsitteen kehitys

Katalyysitutkimuksen esi-isänä voidaan pitää ruotsalaista kemistiä Jöns Jacob Berzelius. Hän oli erikoistunut moderniin kemiaan ja fysiikkaan, keskittyen alkuaineiden tutkimiseen ja niiden atomi/molekyylipainojen määrittämiseen. Hänet muistetaan esimerkiksi piin, seleenin, to-

riumien ja ceriumien löytämisestä, sekä nykyisin käytettyjen alkuaineiden kemiallisten merkkien käyttöönotossa. Alkuainetutkimuksien ohella Berzelius paneutui kemiallisiin reaktioihin, erityisesti käymisprosessiin. Hän oivalsi, että reaktioissa jonkin muun, reaktioon suoranaisesti kuulumattoman aineen läsnäolo oli tarpeen. Hän antoi ilmiölle nimen katalyyssi. Berzeliuksen vaikuttava työ näkyy yhä näinä päivinä, sillä pohjoismaalainen katalyysiseura *The Nordic Catalysis Society* myöntää katalyysitutkimuksen parissa ansioituneelle tutkijalle Berzelius-palkinnon. [2, 3]

Berzelius ei suinkaan ollut ainoa kemisti, joka vaikutti merkittävästi katalyysitutkimuksen historiaan. Vuonna 1909 baltiansaksalainen Friedrich Wilhelm Ostwald sai tunnustusta työstään typpihapon kemiallisesta valmistuksesta Nobel-palkinnolla. Ostwald määrittäi kokeensa kuinka kemiallinen reaktio kiihtyy, kun siinä käytetään katalyyttiä. Katalyysitutkimuksen ohella Ostwald oli erikoistunut reaktiokinetiikan, termodynamiikan ja sähkökemian tutkimuksia. [4]

Teollisuuden kannalta merkittävä läpimurto koettiin vuonna 1908, kun saksalainen kemisti Fritz Haber havaitsi, että ammoniakkia voidaan valmistaa katalyyttisesti. Omissa tutkimuksissaan hän käytti katalyyttinä siirtymäalkuaineisiin kuuluvaa osmiumia. Innostuksen ammoniakkisynteesin valmistukseen Haber sai typpiongelmasta, jonka esitti englantilainen kemisti William Crookesin vuonna 1898. Hänen mukaansa ihmiskunnan on kehitettävä menetelmä jolla ilmakehän typpi saadaan muunnettua lannoitteeksi. Haber sai ratkaistua typpiongelman syntetisoimalla ammoniakkia vedystä ja typestä, tosin typen ja vedyn välinen reaktio huoneen lämpötilassa on hyvin hidas



Lämpötilan kohottaminen puolestaan siirtää reaktiota vastareaktion suuntaan, jolloin ammoniakkin saanto heikkenee. Haberin havaitseman katalyyysin jälkeen saksalainen insinööri Carl Bosch kehitti menetelmän jonka avulla ammoniakkisynteesi voitiin suorittaa korkeassa paineessa ja lämpötilassa. Haber ja Bosch yhdistivät havaintonsa ja vuonna 1913 he julkaisivat kuuluisan Haber–Bosch-menetelmän joka on edelleen käytössä teollisuudessa. Koska ammo-

niakkisynteesi on eksoterminen reaktio ( $\Delta H = - 45.9 \text{ kJ/mol}$  [5]), Le Chatelier'n periaatteen mukaan lämpötilan kasvattaminen vähentää ammoniakkin saantoa, jonka vuoksi saantoa parannetaan kohottamalla painetta. [6]

## 1.2 Reaktiokinetiikan synty

Katalyysitutkimuksessa olennaisena osana on reaktiokinetiikka, jonka ensimmäisen tutkimuksen suoritti saksalainen Carl Wenzel. Vuonna 1777 Wenzel teki tutkimuksia metallien liukenemisestä happoon. Hän järjesti metallit reaktionopeuden mukaan järjestykseen, ja vaihteli hapon konsentraatiota. Johtopäätöksenä hän havaitsi, että metallin liukenemisaika kaksinkertaisui konsentraation puoliintuessa.

Ensimmäisen perusteellisen kinetiikkatutkimuksen suoritti saksalainen Ludwig Ferdinand Wilhelmy. Hänen tutkimuksensa perustui sukroosin hydrolyysin määrittämiseen ja havaitsi vuonna 1850, että sukroosikonsentraatio pieneni, kun hapon konsentraatio pysyi samana reaktion ajan. 1800-luku oli reaktiokinetiikan kannalta murrosaikaa, joista tunnetuimpia tutkijoita olivat tanskalainen Jacobus Henricus van 't Hoff, ranskalainen Henri Louis Le Chatelier ja ruotsalainen Svante Arrhenius. Vuonna 1884 van't Hoff julkaisi kirjassaan *Etudes de dynamique chimique* mielipiteitään muiden saman aikakauden tutkijoiden tuloksista, sekä tarkasteli omia tuloksiaan. Teoksessaan hän esitteli kuuluisan teoriansa reaktiokinetiikan, reaktiomekanismien ja reaktionopeuden lämpötilariippuvuuksista. Muuttamalla reaktion lämpötilaa, hän havaitsi sen vaikuttavan myös reaktion tasapainotilaan. Ennen kuuluisaa le Chatelier'n periaatteen keksimistä, myös van't Hoff havaitsi, että lämpötilan kasvattaminen suosi endotermistä reaktiota. Van't Hoff esitti yhä edelleenkiin voimassa olevat yhtälöt

$$\frac{d\ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (2)$$

ja

$$\frac{d\ln(K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}, \quad (3)$$

minkä avulla voidaan määrittää tasapainovakion riippuvuus lämpötilasta. [2]

Van't Hoffin havainnoista innostuneena Le Chatelier'n kehitti nimeään kantavan periaatteen. Le Chatelier'n periaatteessa dynaamisessa tasapainossa olevaa systeemi ärsytetään ulkoisesti, joko muuttamalla painetta tai tilavuutta, lähtö- tai reaktiotuotteiden konsentraatiota tai lämpötilaa. Periaatteen mukaan systeemi pyrkii korjaamaan ulkoisesta ärsykkeestä johtuneen muutoksen siirtämällä kemiallista tasapainoa siten, että muutos saadaan minimoitua. Van't Hoffin havainto lämpötilan kasvattamisesta ja reaktion tasapainon siirtämisestä endotermiseen suuntaan, on yksi Le Chatelier'n periaatteen erikoistapauksista. [2]

Kolmas merkittävä reaktiokinetiikan tutkija, Arrhenius, perehtyi tarkastelemaan kuinka lämpötilan pienehkö muutos vaikutti merkittävästi reaktionopeuden kasvuun. Vuonna 1889 Arrhenius ehdotti Maxwellin havainnosta (molekyylien lukumäärän kasvusta lämpötilan kasvaessa), että kemialliseen reaktioon pystyvät osallistumaan vain tarpeeksi suuren energian omaavat molekyylit, joiden kokonaislukumäärä on hyvin pieni verrattuna molekyylien kokonaislukumäärään. Arrhenius esitti myös yhä nykyäänkin käytetyn yhtälönsä

$$k = A^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4)$$

missä tarkastellaan reaktiokertoimen ja absoluuttisen lämpötilan suhteen. Yhtälössä esiintyvät termit ovat: kaasuvakio ( $R$ ), lämpötilasta riippumaton taajuus- eli törmäystekijä ( $A$ ), sekä aktivoitumisenergia ( $E$ ). Arrhenius määritteli, että aktivoitumisenergia on kineettisen energian pienin määrä joka tarvitaan kemiallisen reaktion toteuttamiseen. Toisaalta, mitä korkeampi aktivoitumisenergia on, sitä enemmän reaktionopeus riippuu lämpötilasta. [2]

Reaktiokinetiikassa olennaista on tarkastella ajan kuluessa tapahtuvia kemiallisia reaktioita. Yksinkertaisessa tapauksessa voidaan tarkastella seuraavanlaista kemiallista reaktiota



missä kirjaimet  $A$  ja  $B$  kuvaavat kemiallisia lähtöaineita ja kirjaimet  $C$  ja  $D$  puolestaan reaktiotuotteita. Isojen kirjaimien edessä olevat pienet kirjaimet ovat näiden stoikiometrisiä kertoimia. Edellä esitetylle reaktiolle voidaan määrittää reaktionopeus kaavalla

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}, \quad (6)$$

missä derivaatan avulla määritetään pitoisuuden muutos ajan funktiona. Olennaista on havaita, että reaktionopeuden kaavassa lähtöaineilla on negatiivinen etumerkki, mikä johtuu siitä, että niiden pitoisuus vähenee ajan kuluessa. Päinvastoin tapahtuu reaktiotuotteilla, joiden pitoisuus kasvaa ajan kuluessa, jolloin niiden etumerkki on positiivinen. [7]

Kuten edellä havaittiin, reaktionopeus riippuu reaktioon osallistuvien aineiden konsentraatiosta. Konsentraation riippuvuutta reaktionopeuteen kuvataan reaktion kertaluvulla, joka määritellään kokeellisesti. Yksinkertaisimmissa tapauksissa reaktio kertaluku on joko nolla, yksi tai kaksi. Nollannen kertaluvun reaktiossa reaktionopeus ei riipu lähtöaineiden konsentraatioista, joista esimerkkinä ovat entsyymit. Entsyymeissä reagenssia on ylimäärin, joten entsyymi määrittelee reaktionopeuden reagenssien sijaan. Nollannen kertaluvun reaktiolle voidaan määrittää konsentraation muutos ajan kuluessa kaavalla

$$[A]_t = [A]_0 - kt, \quad (7)$$

missä termi  $[A]_t$  kuvaa pitoisuutta ajanhetkellä  $t$ ,  $[A]_0$  alkupitoisuutta ja  $k$  reaktion nopeusvakiota. [7]

Ensimmäisen kertaluvun reaktiota varten tarkastellaan yksinkertaista unimolekulaarista reaktiota



Unimolekulaariselle reaktiolle voidaan määrittää reaktionopeudeksi

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}. \quad (9)$$

Toisin kuin nollannen kertaluvun reaktiossa, ensimmäisen kertaluvun reaktiossa nopeus on lineaarisesti riippuvainen alkukonsentraatiosta, eli konsentraatiosta  $[A]$ . Tämän seurauksena edellä

esitetty yhtälö voidaan kirjoittaa muotoon

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A], \quad (10)$$

missä esitetään reaktionopeuden lineaarinen riippuvuus alkukonsentraatiosta sekä reaktion nopeusvakioista. Tarkastellaan seuraavaksi kuinka lähtöainetta kuluu ajan funktiona

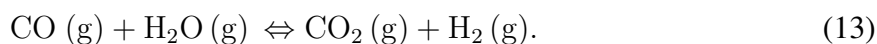
$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt, \quad (11)$$

josta voidaan integroimalla havaita, että konsentraatio pienenee eksponentiaalisesti

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}, \quad (12)$$

missä eksponenttifunktion jyrkkyyden määrää reaktionopeusvakio  $k$ . [7]

Reaktion kertaluvut, ja sitä kautta nopeusvakio, määritetään joko laskennallisesti tai kokeellisesti. Tästä esimerkkinä on erikoistyyssäni tutkimani vesikaasun siirtoreaktio



Kokeellisessa tutkimuksessa [8] määritettiin vesikaasun siirtoreaktiolle kineettiset parametrit käyttämällä kuparipohjaista katalyyttiä. Tutkimus suoritettiin 200 °C polttokennossa, missä vallitsi 1 atm paine, jonka kaasujen koostumus oli: 7 % CO, 8.5 % CO<sub>2</sub>, 22 % H<sub>2</sub>O, 37 % H<sub>2</sub>, ja 25 % Ar. Tutkimusryhmä määrittäi etenevän reaktion nopeuslaiksi

$$r = k[\text{CO}]^{0.8}[\text{H}_2\text{O}]^{0.8}[\text{CO}_2]^{-0.7}[\text{H}_2]^{-0.8}, \quad (14)$$

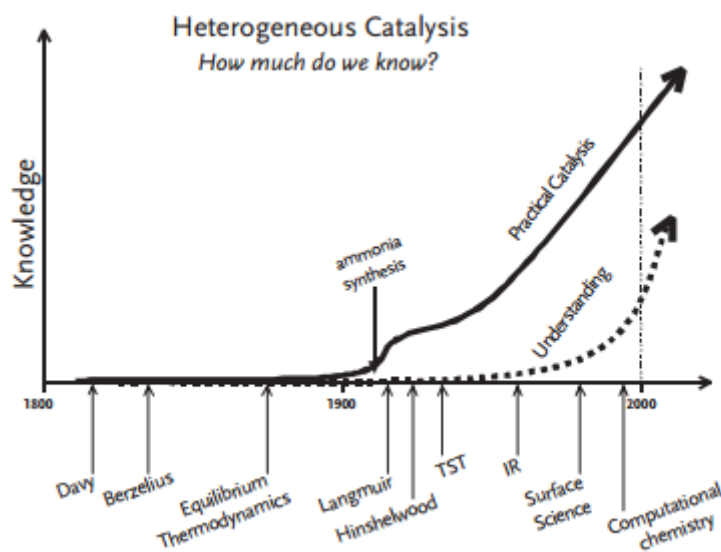
mistä voidaan määrittää reaktion kokonaiskertaluku. Koska vesikaasun siirtoreaktiossa koostuu useammasta lähtöaineesta, määritetään reaktion kokonaiskertaluku summaamalla osittaiskertaluvut yhteen. [7] Näin saadaan kyseisen tutkimuksen perusteella kokonaiskertaluvuksi 1.8. Hiilidioksidin sekä vetymolekyylin negatiiviset osittaiskertaluvut kuvastavat, että ne ovat reaktiotuotteita.

Kyseinen tutkimusryhmä julkaisi uuden kokeellisen tutkimuksen [9] muutama vuoden päästä edellisestä julkaisustaan. Uudessa julkaisussaan he määrittivät vesikaasun siirtoreaktion kinettiset parametrit käyttämällä platinapohjaista katalyyttiä, missä kantajana käytettiin ceriaa ja aluminaa. Kokeellinen tutkimus suoritettiin polttokennossa, jonka lämpötila vaihteli 180 ja 345 °C:een välillä, kun paine oli 1 atm. Kaasujen osapaineet olivat lähes vastaavat, kuin edellisessä tutkimuksessa: 6.8 % CO, 8.5 % CO<sub>2</sub>, 22 % H<sub>2</sub>O, 37.3 % H<sub>2</sub>, ja 25.4 % Ar. Tässä tutkimuksessa etenevän reaktion nopeuslaiksi määritettiin

$$r = k[\text{CO}]^{0.1}[\text{H}_2\text{O}]^{1.0}[\text{CO}_2]^{-0.1}[\text{H}_2]^{-0.5}, \quad (15)$$

jolloin osittaiskertalukujen, ja siten kokonaiskertaluvuksi, saatiin 1.1. Molemmissa tapauksissa voidaan todeta, että sekä hiilimonoksidin että hiilidioksidin kokonaiskertaluvut ovat hyvin lähellä arvoa nolla, jolloin niiden konsentraatiot eivät vaikuta merkittävästi reaktionopeuteen.

### 1.3 Nykypäivän katalyysitutkimus



Kuva 1: Heterogeenisen katalyysitutkimuksen kehitys viimeisen 200 vuoden ajalta. Kuva on lainattu viitteestä [10].

Kuten aikaisemmin todettiin, yhteiskunta ei toimisi tehokkaasti ilman katalyysejä. Katalyytit ovat kiinnostaneet tutkijoita jo parin sadan vuoden ajan ja sitä myötä erilaiset tekniikat ja menetöt ovat kehittyneet. Tieteelliselle tutkimukselle olennaista on ymmärtää ilmiö, jota tutki-

muksessa hyödynnetään ja sama pätee katalyysihin. Kuvassa 1 on esitetty kuinka katalyysien tutkimisen ymmärtäminen on kehittynyt vuosisatojen saatossa. Lähes sata vuotta katalyysien tietämys pysyi muuttumattomana, mutta ammoniakksynteesin keksimisen jälkeen alkoi huimous. Kuvaajasta näkyy myös selkeästi missä vaiheessa laskennallinen kemia on tullut mukaan.

Teknologia on kehittynyt huimasti ja nykypäivänä se tarjoaa uudenlaisia tutkimusmetodeja katalyysitutkimuksessa. Katalyysitutkimuksen kannalta olennaista on tarkastella pintakemiallisia ilmiötä ja tätä varten kokeellisten menetelmien rinnalle on noussut tieteellinen laskenta. Tieteellinen laskenta hyödyntää laskenta-algoritmeja, teorioita ja tietokoneresursseja, joiden avulla tutkija voi tarkastella pintakemiallisia prosesseja, jotka muuten olisivat äärimmäisen nopeita, tai niiden mittakaava olisi hyvin pieni havaittavaksi. Kokeellista menetelmää ei kuitenkaan ole missään nimessä syrjäytetty, vaan yleensä kokeellinen ja laskennallinen pintatutkimus täydentävät toisiaan. Kokeellisista menetelmistä varsinkin transmissioelektronimikroskopia on hyvin käytetty menetelmä. Laskennallisen tutkimuksen tuloksia voidaan tarkastella kyseisen mikroskopin avulla, sillä se tarjoaa mahdollisuuden selvittää metallihiukkasten kokojakauman jopa nanometrimittakaavassa katalyytin pinnalla. Syy miksi metallihiukkaskokojakauma kiinnostaa on se, että tutkimukset ovat osoittaneet kemiallisten reaktioiden tuottavan paremmalla saannolla spesifistä tuotetta, kun metallihiukkaskokojakauma on tietynlainen. [11]

Nykypäivän katalyysitutkimuksen kirjo on hyvin laaja, joihin sisältyy esimerkiksi nanoteknologiassa käytettävät hiilinanoputket. Hiilinanoputkitekniikka on kasvassa nousussa oleva trendi, sillä ensimmäisen kerran hiilinanoputkia valmistettiin vasta vuonna 1991 japanilaisen Sumio Iijimian toimesta. [12] Hiilinanoputkien sovellusmahdollisuudet ovat hyvin kattavat, mikä perustuu niiden fysikaalisiin ominaisuuksiin. Hiilinanoputket ovat elastisia, hyvin kevyitä, johtavat erinomaisesti lämpöä sekä sähköä. Ominaisuuksista erityisesti elektroniset ominaisuudet kiehtovat tutkijoita. Edellä mainitut ominaisuudet voidaan selittää hiilen elektronisen rakenteen ja sitoutumisen avulla.

Teknologian kehityksen myötä hiilinanoputkien soveltaminen varsinkin elektroniikassa on kasvanut roimasti ja sitä käytetään esimerkiksi nanojohtimissa, litiumakuissa, kaksikerroksi-

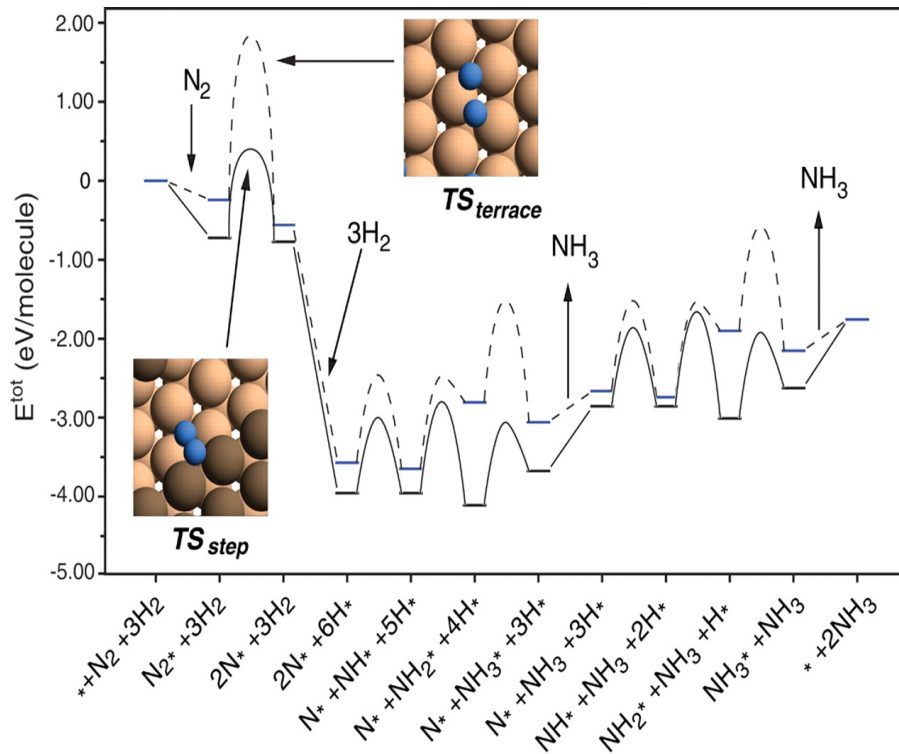


sissa kondensaattoreissa, polttokennoissa, vetyvarastoissa, aurinkokennoissa, diodeissa, sensoreissa, transistoreissa ja molekyylliseuloissa. Kuten aikaisemmin totesin, tällä hetkellä yhteiskunnassa pyritään tuottamaan vihreää polttoainetta, joista vetykaasu on yksi esimerkki. Vuonna 2014 Rutgersin yliopiston tutkijat kehittivät uudenlaisen menetelmän missä aikaisemmin platinana käytetty katalyytti elektrolyysissä voidaan korvata hiilinanoputkillalla. Tässä menetelmässä elektrolyysin avulla vesi hajotetaan sekä vedyksi että hapeksi, jolloin saadaan ympäristöystävällisesti tuotettua vetykaasua. Menetelmää parantaa vielä ominaisuus, että katalyytti toimii sekä happamassa että emäksisessä elektrolyytissä, joten potentiaalisia sovellusmahdollisuuksia löytyy. [13]

## 2 Katalyysireaktiot

Katalyytiksi kutsutaan ainetta jonka tehtävänä on nopeuttaa kemiallista reaktiota, ilman että se itse muuttuu reaktion aikana. Katalyytin toiminta perustuu sen kykyyn pienentää kemiallisen reaktion aktivointienergiaa ja täten muodostaa nopeammin reaktion lopputuotteet. Koska katalyytit eivät kulu kemiallisen reaktion aikana, niin määrä sekä lopussa että alussa ovat yhtä suuret. Katalyytin valinta on olennainen osa prosessia, sillä jokaiselle reaktiolle on spesifinen katalyytti. [7]

Katalyyttien ominaisuuksiin kuuluvat juurikin selektiivisyys, eli tietyn tuotteen muodostumisen suosimista. Tämän lisäksi katalyytiltä odotetaan nopeutta, eli ominaisuutta jonka avulla saadaan reaktio kulkemaan kohti tasapainoasemaa. Stabiilisuus on myös olennainen ominaisuus katalyyteillä, sekä prosessien tuotantokustannusten ja energiakulutusten alentaminen, katalyyttien avulla saadaan myös minimoitui sivutuotteiden määrä. [14]



Kuva 2: Ammoniakkisynteesin katalysoitu reaktiopolkku rutheriumin (001)- ja askelpinnalla. Reaktiokoordinaatiossa merkatur tähdet kuvastavat tyjiä pintoja, ja tähdellä varustetut yhdisteet ovat sitoutuneina pinnalle. Upotetuissa kuvissa on esitetty typpimolekyylin dissosiaatio terassi- ja askelpinnalla. Kuva on lainattu viitteestä [15].

Katalyyttien toiminnan kannalta olennaista on myös tarkastella kuinka substraatit vuorovaikuttavat katalyyttipinnan kanssa. Kuvassa 2 on esitetty kuinka vety- ja typpikaasusta saadaan muodostettua katalyyttisesti ammoniakkia. Tutkimuksessa määritettiin tiheysfunktionaaliteoriaa käyttäen ammoniakkisynteesi rutheriumin terassi- ja askelpinnoilla. Kuvasta havaitaan selkeästi ero kahden eri pinnan välillä.

## 2.1 Adsorptio

Adsorptio voidaan jakaa kahteen luokkaan riippuen kuinka voimakkaasti substraatti vuorovaikuttaa pinnan kanssa. Fysisorptiossa substraatin ja pinnan välille muodostuu vain Van der Waals vuorovaikutuksia, jolloin sitoutumisenergia on hyvin pieni (alle 0,3 eV). Koska kemiallista reaktiota ei tapahdu, niin fysisorptio on yleensä reversiibeliprosessi. Kemisorptiossa substraatti ja pinta vuorovaikuttavat hyvinkin voimakkaasti, jolloin seurauksena on kemiallinen reaktio. Kemiallisille reaktioille olennaista on sidosten katkeaminen ja uusien yhdisteiden muo-

dostuminen, joten kemisorptiossa sitoutumisenergia on huomattavasti suurempi kuin fysisorptiossa (yli 0,5 eV). Koska kemisorptiossa vaaditaan paljon enemmän energiaa aktioivuukseen, sitä pidetään hitaampana reaktiona kuin fysisorptiota. Adsorptiossa sitoutuneiden lähtöaineiden määrään vaikuttavat sekä katalyytin pinta, adsorboituvat yhdisteet, lämpötila sekä paine. Yleensä tarkastellaan tilannetta missä lämpötilan oletetaan pysyvän vakiona, jolloin adsorptio voidaan määrittää paineen funktiona, eli termodynaamisesti tällöin tarkastellaan *isotermistä adsorptiota*. [16, 17]

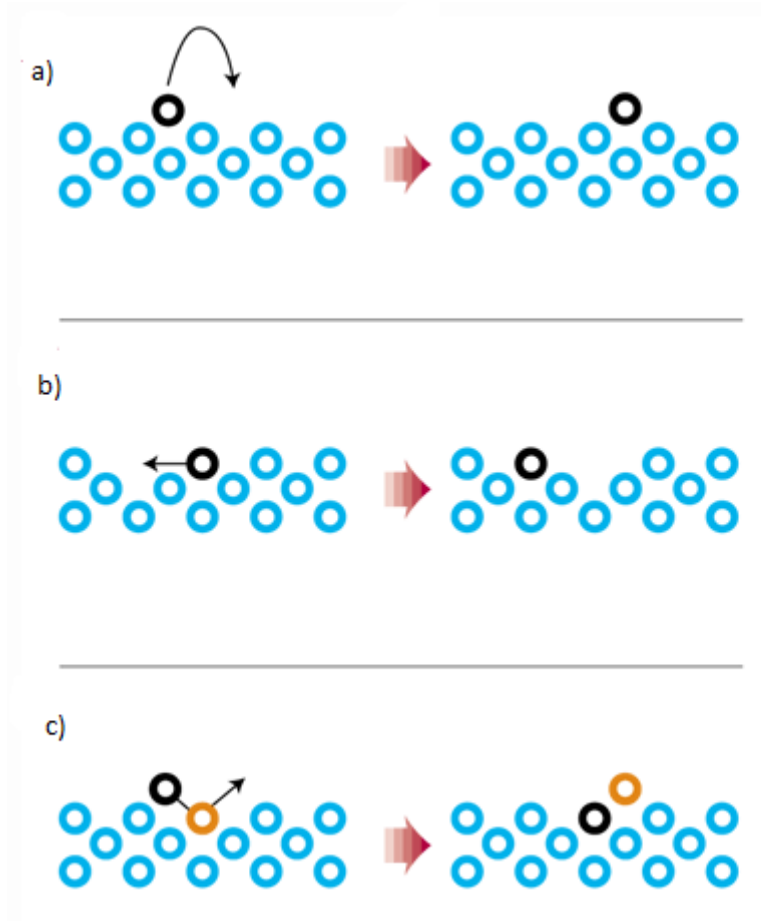
## 2.2 Diffuusio

Pintakemiassa olennaista on tarkastella kuinka atomi, molekyyli tai klusteri voi liikkua kiinteän materiaalin pinnalla, tällaista liikettä kutsutaan *diffuusioksi*. Diffuusio näyttelee merkittävää roolia katalyysireaktiossa, sillä ilman diffuusiota ei voi tapahtua katalyysireaktiota. Diffuusiolla yksittäinen atomi tai molekyyli voi diffusoitua metallipinnalla joko hyppäämällä, tunneloitumalla, vaihtamalla tai liukumalla. Edellä mainituista diffuusiomenetelmistä hyppääminen, vaihtaminen ja liukuminen esitettiin kuvassa 3.

Näistä neljästä yksinkertaisin mekanismi on hyppääminen, missä atomi siirtyy lämpöenergian seurauksena. Hyppimisellä tarkoitetaan diffuusiomenetelmää missä atomi siirtyy metallipintaa pitkin toisesta sitoutumiskohdasta toiseen hyppimällä. Suotuisten hyppäysten todennäköisyyttä voidaan tarkastella yhtälöllä

$$\phi = \nu e^{\frac{-E_{diff}}{k_B T}}, \quad (16)$$

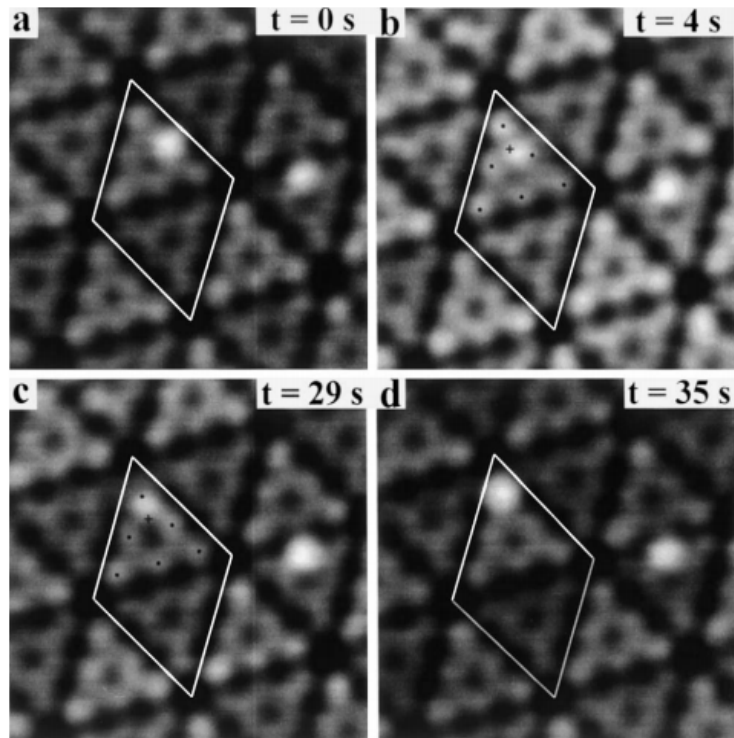
missä  $\nu$  on atomin tai molekyylin värähtelystä syntyvä taajuus,  $E_{diff}$  potentiaalienergia joka vaaditaan diffuusiota varten,  $T$  lämpötila ja  $k_b$  Boltzmannin vakio. Hyppäämistä varten atomin tulee ylittää satulapisteen potentiaalivallin, mikä koostuu atomin ja pinnan välisestä vuorovaikutuksesta. Mikäli lämpöenergia ylittää potentiaalienergia, atomi siirtyy seuraavalle lähimmälle sitoutumiskohdalle. [18] Kuvassa 4 on tunnelointimikroskoopin (STM) avulla tarkasteltu, kuinka happimolekyyli diffusoituu metallipinnalla hyppimällä.



Kuva 3: Yksittäinen atomi voi diffusoitua kiinteän materiaalin pinnalla a) hyppäämällä, b) liukumalla tai c) vaihtamalla paikkaa toisen atomin kanssa. Kuva on lainattu viitteestä [19].

Mikäli diffusoituvan atomin massa on hyvin pieni ja vuorovaikutus pinnan kanssa heikko, voi atomi kvanttimekaanisesti tunnetulla diffuusiiovallin läpi. Kun lämpötila on tarpeeksi alhainen, kaikki adsorboituneet atomit ovat niiden perusvärähdystilallaan, jolloin ne voivat tunnetulla. Toisaalta, mikäli lämpötila on hyvin suuri, niin lämpöenergia saa aikaan riittävän määrän energiaa jotta atomi voi ylittää potentiaalivallin. Tunnetullista on tutkittu esimerkiksi vetyatomin tapauksessa Cu(001)-pinnalla matalassa lämpötilassa (60 K), missä havaittiin lämpötilan laskemisen seurauksena tunnetullisilmiö. [20]

Kolmas vaihtoehto diffusiolle on paikan vaihtaminen vierekkäisen atomin kanssa mikä on havainnollistettu kuvassa 5. Tässä mekanismissa pinnalle sitoutunut atomi vuorovaikuttaa lähellä olevan pinta-atomin kanssa siten, että sitoutunut atomi siirtyy pinta-atomiksi, jolloin pinta-atomin siirtyä pois hilasta. Kun pinta-atomin siirtyä pois hilasta, se vuorovaikuttaa pinnan



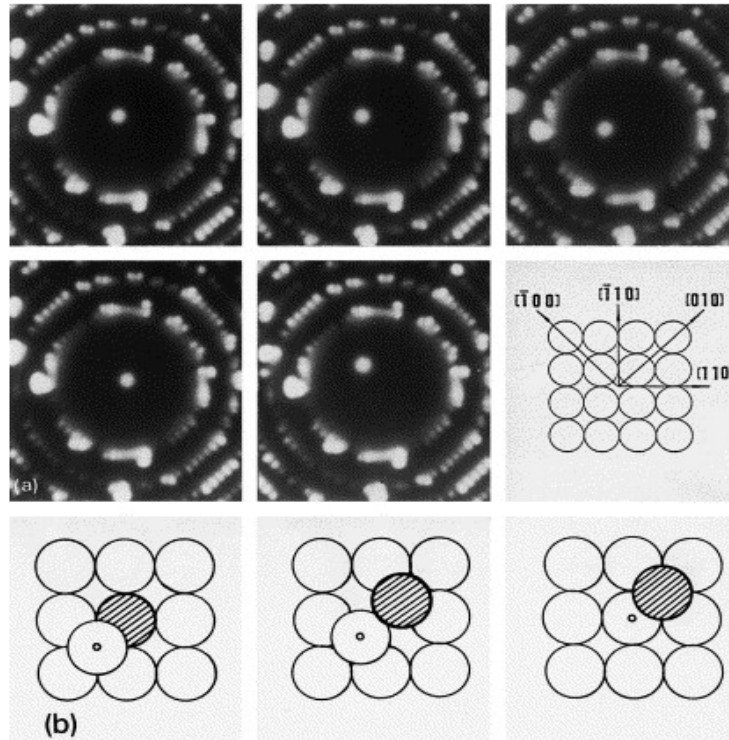
Kuva 4: Havainnollistava STM-kuva kuinka adsorpoitunut happimolekyyli diffusioituu hyp-päämällä sitoutumispaikasta toiseen ajan funktiona. Kuva on lainattu viitteestä [18].

kanssa, mutta ei enää ole osa hilaa. Tällainen diffuusio on varsin yleistä esimerkiksi platina-atomeilla nikkeli- tai platinapinnalla. Kuvassa 5 havaitaan kuinka iridiumatomi vaihtaa paikkaa iridiumpinta-atomien kanssa, jota kutsutaan *itseisdiffuusioksi*. [18]

Kuten kuvista 5 ja 4 havaitaan, atomin diffuusiota voidaan tarkastella teoreettisen tarkas-telun lisäksi visuaalisesti. STM on erittäin kätevä menetelmä tarkastella katalyytin pintaa ja havainnoida millaisia atomeja pinnalta löytyy, sekä mistä. STM perustuu kvanttimekaaniseen tunnelointiin joka saadaan aikaiseksi tunnustelemalla pintaa heikolla sähkövirralla ohuen mitta-kärjen avulla.

### 2.3 Dissosiaatio

Dissosiaation tarkoituksena on katkaista molekyylin sisäisiä sidoksia, jonka jälkeen muodostu-neet atomit tai molekyylit diffusoituvat katalyytin vaikutuksesta ja reagoivat uusien yhdisteiden kanssa. Omassa erikoistyössäni tarkastelin kuinka formiaattimolekyyli dissosioituu katalyytin pinnalla. Formiaattimolekyyli on muurahaishapon ioninen muoto:  $\text{HCOO}^-$ . Formiaattimole-

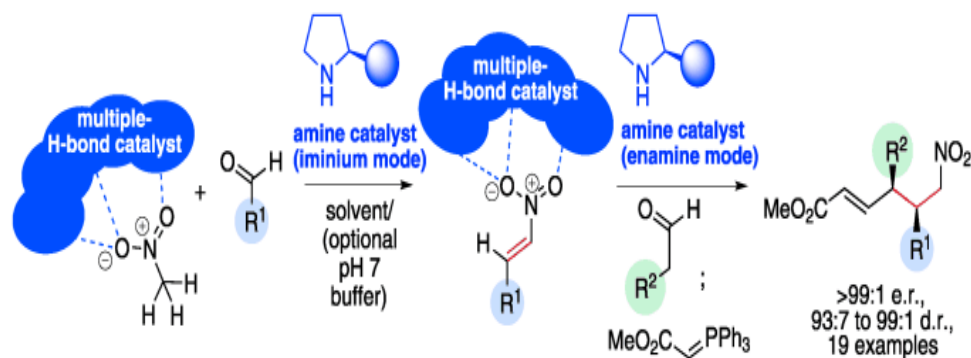


Kuva 5: a) FIM-kuva kuinka Ir-atomi diffusoituu Ir(001)-1x1 pinnalla vaihtamalla atomin kanssa paikkaa b) FIM-kuva havainnollistettuna. Kuva on lainattu viitteestä [18].

kyylin dissosioituessa siinä oleva hiili-vety-sidos katkeaa, jolloin irronnut vetyatomi adsorptioituu katalyytin pinnalle ja jäljelle jäänyt hiilidioksidi desorptioituu pinnasta. Desorptio on vastakohta adsorptiolle, eli kyseessä on prosessi missä pinnalle sitoutuneet atomit tai molekyylit vapautuvat.

## 2.4 Homo- ja heterogeeniset katalyytit

Katalyytit voidaan jaotella karkeasti kahteen luokkaan: heterogeenisiin katalyytteihin, joista esimerkkinä ovat kantajatuettut metallinanopartikkelit, sekä homogeenisiin katalyytteihin, joista puolestaan esimerkkinä ovat yksittäiset metalliatomit, entsyymit ja organokatalyytit. Heterogeeniset katalyytit ovat teollisuudessa eniten käytettyjä, koska ne voidaan helposti erottaa tuotteista ja kierrättää. Näiden kahden luokan ero perustuu sennä missä faasissa katalyytti on suhteessa reagoiviin aineisiin. Mikäli sekä katalyytti että reagoivat aineet ovat samassa faasissa (esimerkiksi kiinteitä), kutsutaan tätä homogeeniseksi katalyysireaktioksi. Toisaalta, jos katalyytti ja reagoivat aineet ovat eri faasissa (esimerkiksi nesteessä ja kiinteässä), tällöin kyseessä on heterogeeninen katalyysireaktio. [14]



Kuva 6: Kaaviokuva Petri Pihkon ryhmän kehittämästä katalyyttisestä reaktiopolusta. Reaktiopolku koostuu kahdesta katalyyttistä: korkean enantioselektiivisyyden omaavasta enamiini katalyyttistä, sekä usean vetysidoksen muodostavasta katalyyttistä. Reaktiossa aldehydimolekyyli liittyi nitrometaaniin, muodostaen hyvin puhdasta lopputuotetta. Kuva on lainattu viitteestä [21].

Katalyytit voivat käytännössä koostua mistä tahansa faasista, eli joko kaasusta, nesteestä tai kiinteästä. Teknologiassa käytetään varsin yleisesti joko neste tai kiinteän aineiden pintoja. Teknologiassa katalyysiprosessit ovat olennainen osa kustannusten laskemisessa, joten on hyvin tärkeää valita katalyytti jonka aktiivisuus on varmistettu kemiallisessa prosessissa. Teollisuudessa edellä mainittujen katalyyttien ominaisuuksien lisäksi siltä odotetaan regeneroitavuutta, valikoituvuutta, kustannuksellisesti halpaa hintaa, turvallisuutta sekä kierrättämisen mahdollisuutta. Katalyytin tehokkuudesta on oiva esimerkki Jyväskylän yliopiston professorin Petri Pihkon ryhmän julkaisema tutkimus [21] katalyyttisestä reaktiopolusta. Pihkon ryhmä määrittäi synteettisen katalyytin, missä aldehydimolekyyli liittyi nitrometaaniin, muodostaen hyvin puhdasta lopputuotetta. Tämä reaktiopolku on esitetty kuvassa 6. Ryhmä onnistui yltämään jopa 99,96 % enantioselektiivisyyteen. Puhtaus ei kuitenkaan ollut ainoa merkittävä osa katalyysireaktiota, sillä he onnistuivat nopeuttamaan reaktiota jopa 50-kertaisesti: aiemmin vastaavanlainen reaktio tapahtui vuorokaudessa, mutta katalyytin avulla reaktio saatiin nopeutettua puoleen tuntiin. [21]

Homogeenisen katalyysireaktioiden suurin ongelma on samassa faasissa olevien aineiden vaikea erotettavuus, vaikka reaktiomekanismin säätely on paremmin hallittavissa kuin heterogeenisessä katalyysireaktiossa. [7] Tämä ongelma tulee vastaan, kun reaktiotuotteita erotetaan,

esimerkiksi tislaamalla mikä vaatii suuren lämpötilan, ellei reaktiotuote ole helposti haihtuva. Heterogeeniseen katalyysireaktioon verrattuna homogeeninen katalyysireaktio tarjoaa kuitenkin myös lukemattomia määriä hyötyjä, joista esimerkkinä katalyytin mahdollisuus sitoa reagoivat aineet erilaisiin aktiivisiin kohtiin, mikä perustuu siihen, että katalyytti on yleensä liuotettu metallikompleksi. [22]

Homogeenista katalyysireaktiota hyödynnetään esimerkiksi hydrosyanaatiossa, hydroamiinaatiossa, asymmetrisessä synteessissä, hydrogenaatiossa, polymerisaatiossa, oligomerisaatiossa ja tyydyttymättömien yhdisteiden reaktioissa, joissa yleensä hapot ja emäkset toimivat katalyytteinä. Biologiassa homogeenisia katalyyttejä ovat proteiineista koostuvat entsyymit joiden toimintaan ja teoriaan en tässä tutkimuksessa tutustu.

Heterogeeninen katalyytti koostuu pääosin kolmesta osasta: aktiivisesta aineesta, kantajasta, sekä promoottorista. Aktiivisena komponentin tarkoituksena on toimia katalyytin aktiivisena osana ja siinä käytetään usein materiaalina metalleja tai puolijohdekomponentteja. Kantaja-aineina käytetään voidaan käyttää esimerkiksi titaanidioksidia [23–26], ceriumdioksidia (ceria) [27–29] tai zirkoniumsiliikaattia (zirkonia) [30–32]. Näistä kolmesta ceria pelkistyy hyvin helposti ja sitä käytetään varsinkin lasien valmistuksessa, sekä hapetusreaktioissa. Kantaja-aineen tarkoituksena on tukea aktiivista ainetta tarjoamalla sille korkean ominaispinta-alan, sekä tasaisen jakautumisen. Kantaja-aineelle ominaista on mekaaninen kestävyys, sekä stabiilisuus halutuissa reaktio-olosuhteissa. Katalyyttien kolmas osa, eli promoottori, toimii katalyytissä lisäaineena parantamaan esimerkiksi katalyytin aktiivisuutta tai selektiivisyyttä.

Kahden substraatin välisessä katalyysireaktiossa on kaksi vallitsevaa mekanismia joilla katalyysireaktio voi tapahtua: Langmuir-Hinshelwood- ja Rideal-Eley-mekanismit. Langmuir-Hinshelwood-mekanismissa molemmat substraatit sitoutuvat aluksi katalyytin pintaan jossa ne diffusoituvat pinnalla ja lopulta reagoivat keskenään. Vuorovaikutus saa aikaan kemiallisen reaktion missä muodostuu lopullinen tuote joka desorptioituu pinnalta. Rideal-Eley-mekanismissa toinen substraateista sitoutuu katalyytin pintaan. Sitoutumaton substraatti vuorovaikuttaa sitoutuneen substraatin kanssa ja irroittaa tämän katalyytipinnalta muodostaen uuden yhdisteen. Näistä kahdesta mekanismista Langmuir-Hinshelwood on havaittu olevan Weinbergin mu-



kaan suosituimpi pintareaktioissa. [33]

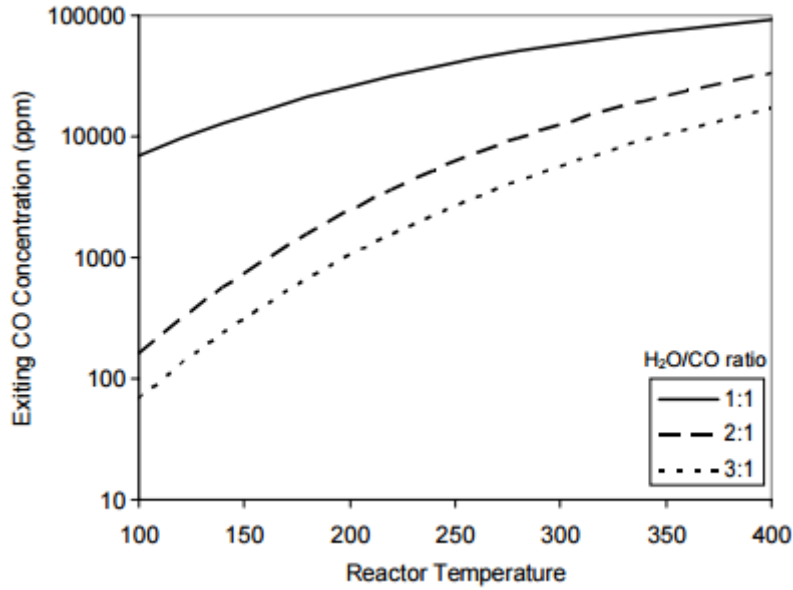
### 3 Vesikaasun siirtoreaktio

Tieteen ja teknologian kehittyessä ihmiskunta on kohdannut seuraavan askarruttavan kysymyksen: kuinka vähentää fossiilisten polttoaineiden käyttöä energiantuotannossa. Nykyään vetytalous on saavuttanut suuren suosion, sillä sen käyttö polttoaineena on huomattavasti puhtaampaa kuin mikään entisistä fossiilisista polttoaineista. Vetyä poltettaessa muodostuu pääosin vettä ja hiilidioksidia jotka kummatkaan eivät ole saasteellisia. Vaikka vety on kolmanneksi [34] yleisin alkuaine maakuoressa, niin sitä ei voida kerätä yksinkertaisilla menetelmillä, kuten esimerkiksi hiiltä tai öljyä, joita myös käytetään polttoaineina. [35]

Vedyn tuottaminen on ollut viime aikoina hyvin merkittävässä roolissa tutkijoiden keskuudessa, ja eräs potentiaalinen ratkaisumenetelmä on vesikaasun siirtoreaktio (WGS) [35–42]. WGS-reaktio on eksoterminen reaktio ( $\Delta H = -41,2 \text{ kJ/mol}$  [42]), missä hiilimonoksidi reagoi veden kanssa katalyyttisesti muodostaen hiilidioksidia ja vetykaasua reaktioyhtälön 13 mukaisesti. Näin ollen, WGS-reaktion pääasiallinen tarkoitus on kasvattaa  $\text{H}_2/\text{CO}$  kaasusynteesin moolisuhdetta, ja samalla poistaa myrkyllistä hiilimonoksidia. [43, 44]

Koska reaktiossa ei esiinny kaasujen tilavuuden muutosta lähtö- ja lopputuotteiden välillä, Le Chatelier'n periaatteen mukaisesti reaktio on riippumaton paineen muutoksesta. [45] Le Chatelier'n periaatteen mukaisesti lämpötilan laskeminen siirtää kemiallista tasapainotilaa eksotermiseen suuntaan, eli WGS-reaktion tapauksessa reaktiotuotteiden puolelle. Teollisuudessa tämä ei kuitenkaan ole aina kannattavinta, sillä matala lämpötila vaatii korkean paineen ja sitä kautta pienemmän tilavuuden, joten massatuotannon kannalta tämä ei ole suotavaa.

Termodynaamisten ominaisuuksien ja suhteiden [46–48] avulla vesikaasun siirtoreaktiolle



Kuva 7: Poistuvan hiilimonoksidin konsentraatio reaktorin lämpötilan funktiona, kun katalyyttinä käytettiin kaupallista Sud-Chemie Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyyttiä. Kuva on lainattu viitteenstä [46].

voidaan määrittää tasapainovakion lauseke

$$\ln(K_{eq}) = \frac{5693.5}{T} + 1.0077\ln(T) + 5.44 \cdot 10^{-4}T - 1.125 \cdot 10^{-7}T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13.148, \quad (17)$$

mikä voidaan edelleen sieventää yksinkertaisempaan muotoon

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right), \quad (18)$$

missä termi  $K_{eq}$  vastaa tasapainovakiota, ja  $T$  lämpötilaa. Tutkimuksessa [46] vesikaasun siirto-reaktion parametrit määritettiin käyttämällä kaupallista Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyyttiä, jolloin havaittiin, että tasapainovakio saa arvon 210 lämpötilassa 200 °C, ja arvon 38.8 lämpötilassa 300 °C. Koska vesikaasun siirtoreaktiossa tasapainovakion lauseke määritellään

$$K_{eq} \cong \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{H_2O}P_{CO}}, \quad (19)$$

voidaan todeta, että mitä enemmän hiilimonoksidia poistetaan, sitä korkeampi lämpötila tarvitaan. Tämä havainnollistettiin kuvan 7 avulla, missä vesikaasun siirtoreaktio oli määritetty 1 atm paineessa, vaihtelemalla veden ja hiilimonoksidin molisuhteita.

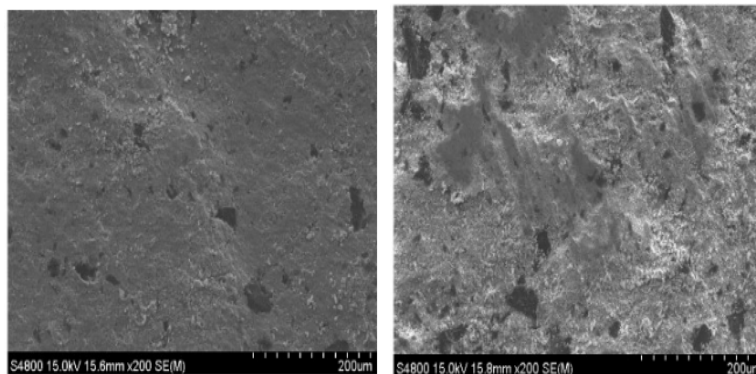
### 3.1 Korkean ja matalan lämpötilan adiabaattiset prosessit

Vesikaasun siirtoreaktio toteutetaan teollisuudessa kahdessa adiabaattisessa vaiheessa: korkeassa- ja matalassa lämpötilassa. Korkealla lämpötilalla tarkoitetaan tässä tapauksessa noin 350-500 °C välistä lämpötilaa, kun puolestaan matalalla lämpötilalla tarkoitetaan noin 150-250 °C välistä lämpötilaa. [46, 47, 49–54]. Ensimmäisessä, eli korkean lämpötilan prosessissa (HTS) yleensä käytetään katalyyttinä rauta- ja/tai kromi-pohjaisia katalyyttejä. [29, 55, 56]. Tästä esimerkkeinä ovat yleisesti katalyyttinä käytetyt magnetiitti ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ja hematiitti ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Rauta- ja kromiyhdisteiden muodostamaa katalyyttiä voidaan käyttää HTC-prosessissa, jolloin rautayhdistettä on yleensä huomattavasti (n. 55 %) enemmän kuin kromipohjaisia (n. 6 %). [57]. HTS-prosessin tarkoituksena on muuttaa suurin osa hiilimonoksidista reaktiotuotteiksi. Prosessi kohtaa tietysti pisteessä termodynaamisen rajan, jonka seurauksena saavutetaan tasapainotilanne.

Rhodesin ryhmän tekemessä tutkimuksessa [58] tarkasteltiin millainen vaikutus kuparipromoottorilla on korkean lämpötilan prosessissa. Tutkimusryhmä vertaili kuinka reaktionopeus sekä aktivaatioenergia vaihtelivat, kun katalyytteinä käytettiin kuparipromoottorilla varustettua  $\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$  ja  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Reaktio-olosuhteina käytettiin lämpötilaväliä 380-450 °C, ja 1 bar painetta, missä kaasujen koostumuksena oli 22.5 %  $\text{H}_2$ , 5.4 %  $\text{CO}$ , 3.6 %  $\text{CO}_2$ , 55 % vesihöyryä, ja 13.5 %  $\text{N}_2$ . Heidän tutkimuksensa osoitti aktivaatioenergian laskevan huomattavasti, kun kuparioksidi toimi promoottorina. Ilman kuparioksidia aktivaatioenergiaksi määritettiin noin 118 kJ/mol, kun vastaava energia kuparioksidin kanssa oli noin 75 kJ/mol.

Toisessa tarkasteltavassa tutkimuksessa [59] määritettiin vesikaasun siirtoreaktion kinetiikkaa, kun katalyytteinä käytettiin kahta kaupallista katalyyttiä: HTC1 ja HTC2. HTC1-katalyytin prosentuaalinen koostumus oli noin 80-90 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 8-13 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ja 1-2 %  $\text{CuO}$ . HTC2-katalyytissä puolestaan koostumuksena oli 80-95 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5-10 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ja 1-5 %  $\text{CuO}$ . Prosessi suoritettiin 1 atm paineessa, missä lämpötila oli 450 °C. Tutkimusryhmä havaitsi, että aktivoitumisenergia vaihteli kyseisten katalyyttien välillä, siten että HTC1-katalyytin aktivoitumisenergia oli 111 kJ/mol, kun puolestaan HTC2-katalyytin aktivoitumisenergia oli 88 kJ/mol.

Matalamman lämpötilan teollisessa prosessissa (LTH) käytetään usein sinkkioksidin, kuparioksidin sekä alumiinioksidin seosta, missä kupari- ja sinkkioksidit ovat stabiileja LTH:n reaktio-olosuhteissa. [52, 54, 60–62] Kuparioksidin tarkoituksena on toimia katalyytin aktiivisena osana, ja sinkkioksidin tarkoituksena on suojella kuparioksidia esimerkiksi myrkyllisiltä rikkiyhdisteiltä. Katalyytin yhdisteiden prosentuaalinen koostumus vaihtelee valmistajan mukaan, mutta yleisesti teollisuudessa käytetään suhteita missä kupari- ja sinkkioksidia on hieman enemmän kuin alumiinioksidia. LHT-prosessin hyötynä on, että matalassa lämpötilassa sivutuotteiden määrä vähenee, joten sille on ominaista selektiivisyys. LHT-prosessi saavutetaan hiilimonoksidin poistokonsentraatioksi noin 0.1 %, mikä on teollisuudessa toivottava määrä. LHT-prosessissa yleisesti käytetty  $ZnO/CuO/Al_3O_4$  voidaan korvata esimerkiksi transitiometallipohjaisilla katalyyteillä, joiden kanssa käytetään kantajamateriaaleja, kuten aikaisemmin määritettyä zirkoniaa. LHT-prosessissa usein käytetty kuparipohjainen katalyytti voidaan korvata esimerkiksi stabiileilla ja inerteilla jalometalleilla, kuten platinalla ja rodiumilla, joita erikoistyössä käytettiin katalyytin pintana.



(a) HTS

(b) LTH

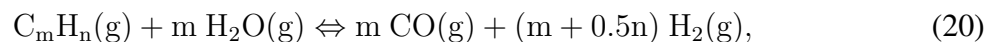
Kuva 8: SEM-kuvat a) korkean lämpötilan, ja b) matalan lämpötilan katalyyttien pinnoista. Korkean lämpötilan katalyytti koostui pääosin 86-92 % rautaoksidista, 6-10 % kromioksidista, 0.1-2.0 % kromitrioksidista, ja 1.5-2.1 % kuparioksidista. Matalan lämpötilan katalyytti koostui 40-44 % kuparioksidista, 44-50 % sinkkioksidista, ja 7-13 % alumiinioksidista. Kuva on lainattu viitteestä [63].

Matalan ja korkean lämpötilan katalyyttien pintoja tarkasteltiin tutkimuksessa [63]. Tutkimuksen tarkoituksena oli kokeellisesti määrittää hiilimonoksidin hajoamista, ja vedyntuotantoa WGS-reaktion avulla, kun katalyytteinä käytettiin kaupallisissa prosesseissa hyödynnettä-

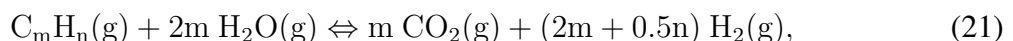
viä katalyyttejä. Korkean lämpötilan katalyytti pääosin koostui 86-92 % rautaoksidista, 6-10 % kromioksidista, 0.1-2.0 % kromitrioksidista, ja 1.5-2.1 % kuparioksidista. Matalan lämpötilan katalyytti puolestaan pääosin koostui 40-44 % kuparioksidista, 44-50 % sinkkioksidista, ja 7-13 % alumiinioksidista. Kuvasta 8 havaitaan selkeästi ero matalan ja korkean katalyytin pinnan välillä. Korkeamman lämpötilan katalyytin pinnalla hiukkasten määrä on suurempi, kuin matalamman lämpötilan.

### 3.2 Höyryreformointi

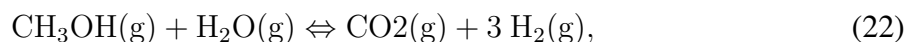
Yleisesti reformointi voidaan jakaa kahteen menetelmään: höyryreformointiin ja autotermiseen reformointiin. WGS-reaktio liittyy olennaisena osana höyryreformointiin, joten tarkastellaan tätä tarkemmin. Höyryreformoinnissa hiilivety, vesihöyry, ja/tai happi reagoivat muodostaen vetyä ja hiilimonoksidia. WGS-reaktio osallistuu kyseiseen prosessiin puhdistamalla prosessista muodostuva hiilimonoksidi katalyyttisesti. Höyryreformointi on tällä hetkellä yksi tutkituimmista, ja samalla myös edullisimmista vedyntuotantotavoista. Sen etuuksina ovat yksinkertaiset ja edulliset prosessiolosuhteet, sekä reagenssit. Höyryreformoinnissa käytetty hiilivety on yleensä joko maakaasua, kevyitä hiilivetyjä (esimerkiksi metaani), tai metanolia. [64–70] Hiilivedyn höyryreformoinnille voidaan kirjoittaa reaktioyhtälöt



ja



missä merkinnät  $m$  ja  $n$  kuvaavat hiilivedyissä olevien hiili- ja vetyatomien lukumäärää. Reaktiosta 20 havaitaan muodostuvan hiilimonoksidia, mikä saadaan pelkistettyä WGS-reaktiolla. Metanolin reformointi puolestaan tapahtuu reaktioyhtälön



mukaisesti. Termodynaamisesti tarkasteltuna esimerkiksi metaanin höyryreformointi on vahvasti endoterminen (+ 206 kJ/mol [71]), kuten myös etanolin (+ 256 kJ/mol [72]).

Prosessit suoritetaan tyypillisesti suhteellisen korkeassa lämpötilassa (n. 700-1 000 °C), jolloin paine pysyy maltillisena, tyypillisesti 3-25 bar. Termodynamiikan mukaisesti korkeampi lämpötila parantaisi hiilivedyn hajoamista, mutta tällöin paine nousisi, mikä puolestaan siirtäisi prosessia käänteiseen suuntaan. [73] Käytettäessä nikkielipohjaisia katalyyttejä kohdataan ongelma, kun hajotetaan kevyitä hiilivetyjä. Tällöin muodostuu koksia, joka kyseisessä prosessissa ei ole toivottu. Koksin muodostumista voidaan estää käyttämällä katalyyttinä aktiivisia metalleja, kuten jalo- tai transitiometalleita. [74–78] Kaupallisissa prosesseissa kohdataan kuitenkin ongelma käytettäessä kyseisiä aktiivisia metalleita, sillä ne ovat kalliita.

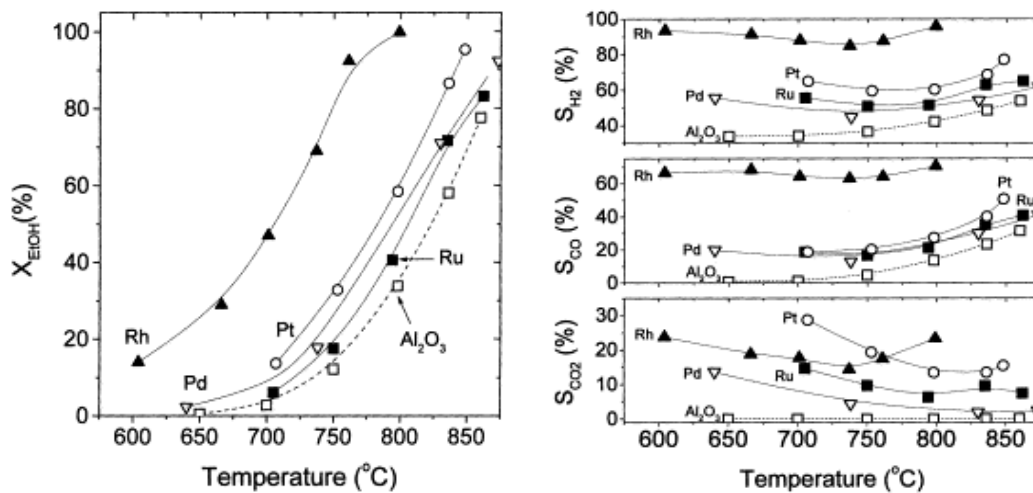
Metanolin ja hiilivetyjen reformoinnin ohella yksi merkittävimmistä vihreän kemian edistäjistä, on biomassasta tuotetun etanolin käyttö vedyntuotannossa. Etanolin avulla tuotetun vedyn tehokkaisuus ominaisuuksiin kuuluvat sen suhteellisen suuri vedyn määrä, myrkyttömyys, ja turvallinen säilytys sekä käsittely. Vihreän kemian suosimana, etanoli on uusiutuva polttoaine, mikä ei kasvata kasvihuoneilmötä. [79–81] Etanolin reformointi kuitenkin tuottaa suuren määrän hiilimonoksidia, mikä ei ole haluttua. Kuten hiilivetyjen ja metanolin tapauksessa, myös etanolin reformoinnissa käytetään WGS-reaktiota, mikä pelkistää muodostuneen hiilimonoksidin. Etanolin reformoinnille voidaan kirjoittaa osittaisreaktiot



Reaktioyhtälössä 23 primäärinen alkoholi, eli etanoli, hapetetaan aldehydiksi (etanaaliksi), jolloin muodostuu vetykaasua. Muodostunut etanaali voidaan hajottaa edelleen metaaniksi sekä hiilimonoksidiksi, missä muodostunut metaani reagoi katalyyttisesti veden kanssa, jolloin saadaan aikaiseksi hiilimonoksidia sekä vetykaasua. Reaktioyhtälöissä 24 ja 25 muodostuneet hiilimonoksidit voidaan pelkistää WGS-reaktion avulla 26.

Vedyntuotantoa etanolista höyryreformoinnilla, katalyyttisellä osittaishapetuksella tai au-

totermisellä reformoinnilla on tutkittu laajasti. [82–88] Kuten aikaisemmin mainitsin, höyryreformoinnissa käytetään usein esimerkiksi nikkeli- tai kuparipohjaisia katalyyttejä niiden ominaisuuksia takia. Sivureaktioiden (esimerkiksi koxsinin muodostumisen) vähentämiseksi katalyyttien tutkimus on herättänyt mielenkiintoa tutkijoiden keskuudessa. Kuten WGS-reaktiossa, myös etanolin reformoinnissa on perehdytty jalo- ja siirtymämetallien käyttöön katalyyttinä. Tällaisia katalyyttejä ovat erikoistyössä tutkitut rodium ja platina, joiden aktiivisuutta katalyyttinä etanolin reformoinnissa on tutkittu laajasti. [86, 89–92]

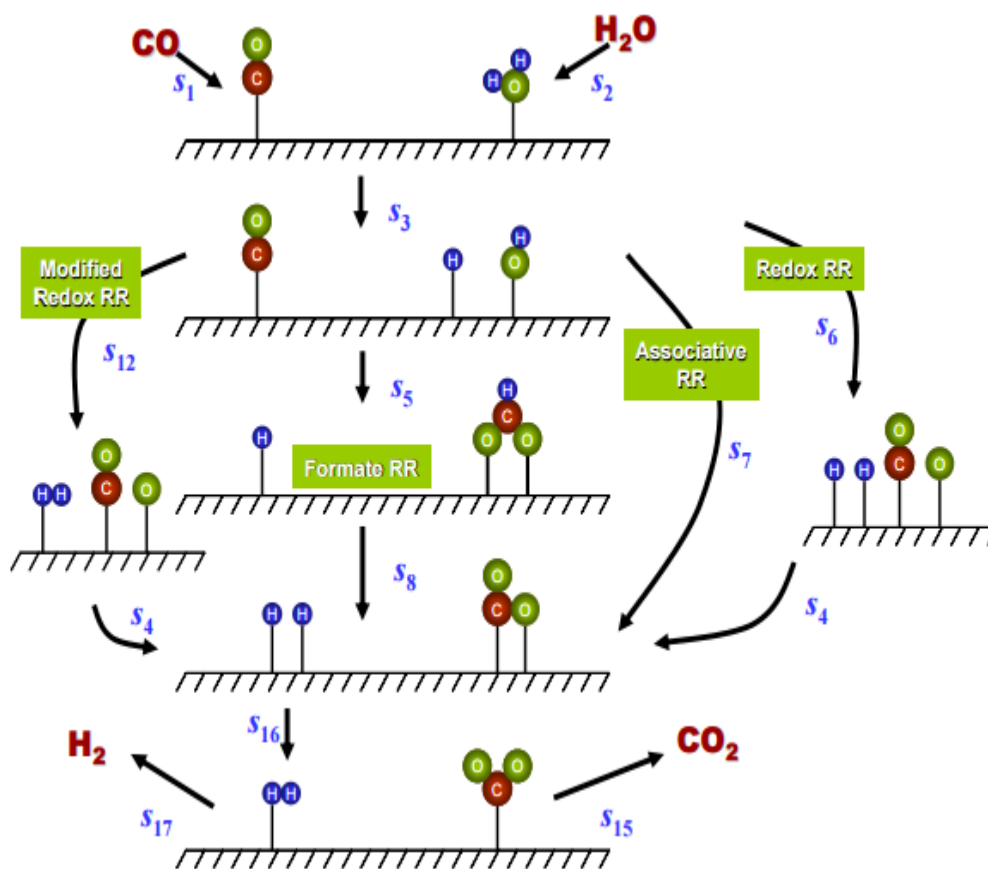


Kuva 9: Reaktiolämpötilan vaikutus etanolin höyryreformointiin, kun kantajana toimi alumiinioksidi, ja katalyyttinä käytettiin Pd, Rh, Pt ja Rh. Kuva on lainattu viitteestä [86].

Etanolin reformointiin perehdyttiin tarkemmin kokeellisen tutkimuksen [86] avulla. Tutkimuksessa selvitettiin kuinka metallikatalyytti vaikuttaa etanolin höyryreformointiin lämpötilan vaihdella 600 - 850 °C välillä. Tutkimuksessa käytettiin kantajina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO ja  $\text{TiO}_2$ , metallikuorman vaihdella 0-5 massaprosentin välillä. Kuvasta 9 havaittiin tutkimuksen tuloksen, minkä mukaan käytettäessä rodiumia katalyyttinä, aktiivisuus oli korkein, ja samalla myös vedyntuotannon selektiivisyys. Etanolin reformoinnin, ja vedyntuotannon, havaittiin parantuvan tutkitulla lämpötilavälillä, kun rodiumin prosentuaalista määrää kantajamateriaalin pinnalla kasvatettiin. Vastaava kasvu havaittiin myös muilla katalyyteillä, tosin niiden aktiivisuudet eivät olleet yhtä tehokkaat, kuin rodiumin. Tutkimuksessa määritettiin kuinka metallien prosentuaalinen osuus vaikuttaa vedyntuotantoon, ja havaittiin, että mitä suurempi määrä katalyyttistä metallia on, sitä tehokkaampi vedyntuotanto saadaan. Havainto oli odotettua, sillä

katalyytin lisäämisen seurauksena suurempi osa lähtöaineista reagoi katalyyttisesti. Tosin, tietyssä pisteessä saavutetaan raja, jolloin katalyytin lisääminen ei vaikuta reaktionopeuteen ja sitä kautta reaktiotuotteiden tuotantoon. Edellä esitetty tutkimusryhmän havainto ilmenee esimerkiksi, kun rodiumia oli 0.5 massaprosenttia, määritettiin vedyn absorptio olevan alumiinioksidin pinnalla  $0.337 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Vastaavasti, kun prosenttiosuus kasvatettiin 1.0, absorptio kasvoi arvoon  $0.491 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ja kun prosenttiosuus kasvatettiin 2.0, absorptio oli jo  $1.087 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

### 3.3 Reaktiomekanismit



Kuva 10: Vesikaasun siirtoreaktion reaktiopolkujen kaaviokuvat. Kuva on lainattu viitteestä [104].

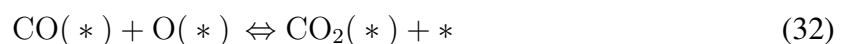
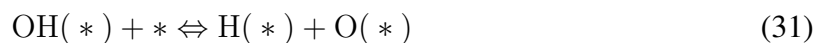
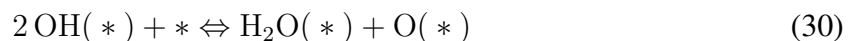
Kuten edellisessä kappaleessa todettiin, WGS-reaktiolla on merkittävä rooli erilaisissa prosesseissa. Tästä syystä monet tutkijat ovat pyrkineet tutkimaan reaktiomekanismeja, joiden avulla voidaan tuottaa kustannustehokkaasti vetykaasua. Tutkimuksien tarkoituksena on määrittää reaktiopolku, mikä tuottaa energeettisesti edullisimmalla tavalla vetykaasua. Tutkimukset



ovat osoittaneet, että vesikaasun siirtoreaktio voi tapahtua lukuisilla eri mekanismeilla, joista neljä tutkituinta mekanismia ovat: hapetus-pelkistysmekanismi [39, 50, 93–98], formiaattimekanismi [50, 98–101], liitännäismekanismi [45, 102, 103], ja viimeisimpänä karbonaattimekanismi [95, 96]. Kuvassa 10 on esitelty edellä lueteltuista mekanismeista kolme ensimmäistä.

### 3.3.1 Hapetus-pelkistysmekanismi

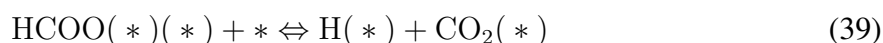
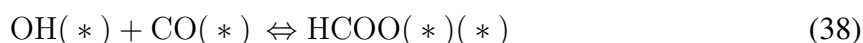
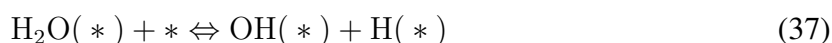
Hapetus-pelkistysmekanismin alussa sekä hiilimonoksidi että vesi adsorpoituvat katalyytin pinnalle, missä veden autoprotolyysin avulla hiilimonoksidi hapettuu muodostaen hiilidioksidia. [50] Hapetus-pelkistysmekanismin osittaisreaktiot on esitetty alla, missä tähti kuvastaa katalyytin pintaa. Mikäli substraatti on adsorpoitunut katalyytin pintaan, merkattiin tähti sulkuihin substraatin perään.



Tarkastellaan hapetus-pelkistys-mekanismia sekä kuvan 10 että edellä esitettyjen reaktioyhtälöiden avulla. Mekanismissa ensimmäisenä sekä hiilimonoksidi että vesi adsorpoituvat katalyytin pinnalle. Adsorpoitunut vesi dissosioituu, jolloin reaktioyhtälöiden (29-31) perusteella katalyytin pinnalle adsorpoituu sekä atomaarinen vety että happi. Katalyytin pinnalla adsorpoitunut hiilimonoksidi hapettuu atomaarisen hapen avulla, muodostaen hiilidioksidia. Atomaarinen vety uudelleenjärjestyy, muodostaen vetymolekyylin. Lopulta katalyytin pinnalle adsorpoituneet vetymolekyyli ja hiilidioksidi desorptioituvat pinnalta.

### 3.3.2 Formiaattimekanismi

Olennainen ero hapetus-pelkistys- ja formiaattimekanismin välillä on hiilidioksidin muodostuminen. Kuten edellisessä kappaleessa havaittiin, hapetus-pelkistys-mekanismissa hiilidioksidi muodostuu ilman välituotetta, toisin kuin formiaattimekanismissa. [98]

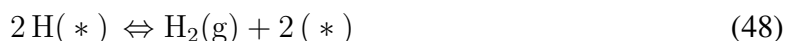
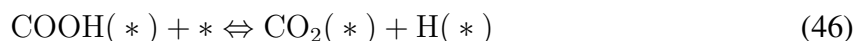
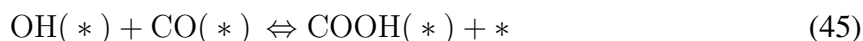
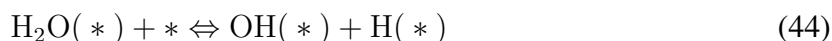


Veden hajotessa  $\text{H}^+$ - ja  $\text{OH}^-$ -ioneiksi, hiilimonoksidi reagoi hydroksidi-ionin kanssa muodostaen välituotteen, eli formiaatti-ionin ( $\text{HCOO}^-$ ). Muodostunut formiaatti-ioni dissosioituu tämän jälkeen hiilidioksidiksi joka vapautuu katalyytin pinnasta, jolloin pinnalle jää sitoutuneena  $\text{H}^+$ -ioni. Pinnalle sitoutunut  $\text{H}^+$ -ioni uudellenjärjestyy vetymolekyyliksi, kuten hapetus-pelkistys-mekanismissa, ja lopulta desorptioituu katalyytin pinnalta vetykaasuna.

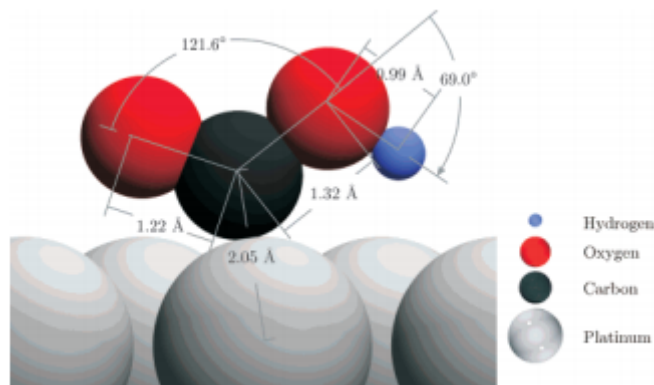
WGS-tutkimuksessa ei tiedetä tarkalleen kummalla mekanismilla reaktio tapahtuu, mutta pintakemialliset analyysit [105–108] puoltavat hyvin vahvasti formiaattimekanismia, jonka takia tässä erikoistyössä tarkastellaan kyseistä mekanismia. Oikean reaktiomekanismin tietäminen on hankalaa, mikä havaittiin esimerkiksi tutkimuksessa [109]. Tutkimuksessa todettiin, että WGS-reaktio suosii hapetus-pelkistysmenetelmää, kun pintana käytetään Cu(100) [110], mutta kun pinta vaihdetaan Cu(111), havaittiin formiaattimekanismin dominoivan [111, 112].

### 3.3.3 Karboksyylimekanismi

Karboksyylimekanismi on lähes samantapainen, kuin formiaattimekanismi. Alla olevissa reaktioyhtälöissä esitettiin kuinka vesikaasun siirtoreaktio voi tapahtua, kun välituotteena muodostuu karboksyyliä, eli muurahaishappoa.



Kuten formiaattimekanismissa, myös karboksyylimekanismissa aluksi vesi hajoaa, muodostaen hydroksidi-ionin ja vetyatomin, mikä adsorpoituu katalyytin pinnalle. Muodostunut hydroksidi-ioni reagoi hiilimonoksidin, muodostaen karboksyylivälituotteen, mikä lopulta dissosioituu hiilidioksidiksi, sekä vetyatomiksi. Muodostunut vetyatomi uudelleenjärjestyy vety-molekyyliksi, joka hiilidioksidin tavoin desorptioituu katalyytin pinnalta. Eräs merkittävä ero formiaatti- ja karboksyylimekanismien välillä on välituotteen rakenne, sekä kuinka se adsorpoituu katalyytin pinnalle. Edellä esitetyissä reaktioyhtälöissä havaitaan, että formiaatti sitoutuu kahdella sidoksella (merkattiin tähdellä substraatin perään), kun karboksyyli muodostaa vain yhden sidoksen. Eroavaisuus voidaan selittää formiaatin ja karboksyylin välisen rakenteen erolla: formiaatissa hiiliatomiin on kiinnittynyt sekä kaksi happiatomia että vety-molekyyli, jolloin happiatomien välillä muodostuu delokalisoitunut kaksoissidos. Tämä antaa formiaatille mahdollisuuden muodostaa molemmilla happiatomilla sidos katalyytin pintaan. Karboksyyli puolestaan muodostuu hiiliatomista, mihin on kiinnittynyt yksi happiatomi kaksoissidoksella, ja hydroksyyli-ryhmä. Näin ollen karboksyyli ei voi muodostaa molemmilla happiatomilla sidosta pinnan kanssa, vaan muodostaa sidoksen hiiliatomin välityksellä, mikä on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11: Laskennallinen tutkimus, missä karboksyylin sitoutuminen Pt(111)-pinnalle on määritetty, kun hydroksidirymässä kiinni oleva vetyatomi osoittaa katalyytin pintaan kohden. Kuva on lainattu viitteestä [204].

Edellä esitetty kuva on lainattu sekä laskennallisesta että kokeellisesta tutkimuksesta [204], missä tiheysfunktionaaliteoriaa (GGA-PW91-funktionaalina) käyttäen tarkasteltiin formiaatti- ja karboksyylimekanismien eroa Pt(111)-pinnalla. Kokeellisessa tutkimuksessa aktivaatioenergiaa määritettiin 250-300 °C, kun katalyyttinä käytettiin platinaa, ja kantajana alumiinioksidia. Tutkimuksen tulos osoitti, että karboksyyli adsorpoituu voimakkaammin (-2.44 eV) Pt(111)-pinnalle, kuin formiaatti (-2.31 eV). Tutkimuksessa todettiin hiilimonoksidin ja hydroksidi-ionin adsorptiogeometrian Pt(111)-pinnalla haittaavan formiaatin muodostusta. Formiaatti ei voi muodostua hiilimonoksidista ja hydroksidi-ionista yhdellä siirtymällä, sillä hiilimonoksidi sitoutuu hiiliatomin välityksellä katalyytin pinnalle, mutta formiaatin todettiin sitoutuvan happiatomien avulla. Tämä johtaa tilanteeseen, että hiilimonoksidin tulee aluksi kääntyä ja vaihtaa orientaatiotaan, ennen kuin formiaatti voi muodostua. Kääntymisen lisäksi hydroksyylin O-H-sidoksen tulee katketa, ja muodostaa uudet C-O- ja C-H-sidokset. Tutkimuksessa todettiin, että sekä kääntymisen että sidoksen katkeaminen ja muodostuminen eivät voi tapahtua samanaikaisesti.

Samaisessa tutkimuksessa todettiin tiheysfunktionaaliteorian osoittavan, että formiaatti voi kuitenkin muodostua joko hiilidioksidista ja vetyatomista, hiilidioksidista ja hydroksidi-ionista tai hiilidioksidista ja vedestä. He päätyivät tulokseen, että formiaatti toimii vesikaasun siirto-reaktiossa sivustakatsojana, eli ei suoraan välituotteena. Näin ollen tutkimuksessa perehdyttiin tarkemmin karboksyylimekanismiin, minkä todettiin muodostuvan suoraan hiilimonoksidista

sekä hydroksidi-ionista, mikä puolestaan suoraan hajoaa hiilidioksidiksi ja vedyksi. Verrattuna formiaattiin, karboksyyli muodostaa sidoksen hiiliatomilla, joten sen ei tarvitse erikseen kääntyä ja muuttaa orientaatiota, kuten formiaatin todettiin tekevän. [204] Vastaavasti, matalassa lämpötilassa tehdyssä TPR-tutkimuksessa havaittiin karboksyylimekanismin dominoivan, kun katalyyttinä käytettiin platinaa. [113]

Kokeellisessa DRIFTS-tutkimuksessa [114] määritettiin mahdolliset vesikaasun siirtoreaktion mekanismit, kun katalyyttinä käytettiin platinapintaa, ja kantajana  $ZrO_2$ . Tutkimuksessa todettiin, että useat tutkimusryhmät ovat pyrkineet selvittämään kumpi formiaatti- ja karboksyylimekanismeista tapahtuu. Selvittämistä varten tutkijat ovat turvautuneet esimerkiksi isotooppihin perustuviin tutkimuksiin, sekä FT-IR-spektroskopiaan. Osa kokeellisista tutkimuksista ovat havainneet formiaattimekanismin dominoivan eteenpäin tapahtuvaa vesikaasun siirtoreaktiota [115–118], kun taas karboksyylimekanismin on havaittu dominoivan sekä eteenpäin [119] että taaksepäin tapahtuvaa vesikaasun siirtoreaktiota [120]. Heidän tutkimuksessaan havaittiin sekä formiaatin että karboksyylin löytyvän katalyytin pinnalta.

Mielenkiintoisessa kokeellisessa tutkimuksessa [121] määritettiin millainen vaikutus platinahiukkasen koolla on vesikaasun siirtoreaktioon, kun katalyyttinä käytettiin  $Pt/CeO_2$ , missä metallin massaprosentti vaihteli 0.1-2.0 välillä. Tutkimus suoritettiin 300 °C lämpötilassa, ja analysointi suoritettiin DRIFTS-menetelmällä. Tutkimuksen tarkoituksena oli myös määrittää mikä reaktiomekanismeista tapahtuu kyseisissä reaktio-olosuhteissa. Tutkimuksessa todettiin hapetus-pelkistysmekanismit dominoivan kyseisessä reaktio-olosuhteissa. Toinen havainto oli, että kun platinahiukkasen koko kasvaa kolmesta nanometristä kahdeksaan nanometriin, tai vastaavasti platinan 0.6 massaprosenttia 2.0 massaprosenttiin, pintakonsentraatio heikkeni.

Kantajamateriaalilla on suuri vaikutus vesikaasun siirtoreaktion aktiivisuuteen, mitä kokeellisessa tutkimuksessa tarkasteltiin. XPS ja XANES analyysien avulla tutkimusryhmä määritteli millainen vaikutus  $CeO_2$ ,  $TiO_2$  ja näiden yhdistelmällä on platinakatalyyttiin. Tutkimuksessa esiteltiin näiden lisäksi  $ZrO_2$ -, sekä  $CeO_2$ - $ZrO_2$ -kantajalla varustettuja platinakatalyytin tutkimuksia, mutta tutkimusryhmä totesi  $CeO_2$  ja  $TiO_2$  kantajien olevan lupaavimmat kandidaatit vesikaasun siirtoreaktiota varten, erityisesti  $CeO_2$  kantajalla varustettua platinakatalyyti-

tiä on tutkittu laajasti. Tutkimuksessa havaittiin  $\text{CeO}_2$  ja  $\text{TiO}_2$  yhdistelmän osoittavan parempaa aktiivisuutta, kuin yksittäiset kantajat. Tämän lisäksi kantajien muodostam yhdistelmä tarjosi paremman stabiilisuuden, kun reaktiolämpötila nostettiin yli  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Vaikka ceria-kantajaa on tutkittu laajasti matalan lämpötilan prosesseissa, niin myös zirkonia-kantajan on havaittu olevan merkittävä vesikaasun siirtoreaktiossa. Kokeellisessa tutkimuksessa [123] määritettiin DRIFTS-analyysin avulla vesikaasun siirtoreaktio platinakatalyytillä, kun kantajana toimi sekä yksin zirkonia että natriumulla avustettu zirkonia. Tulokset osoittivat, että natriumin avustuksella formiaatin dissosiaatio tapahtui helpommin. Tutkimuksessa todettiin myös, että formiaatimekanismin rajoittava askel on C-H-sidoksen katkeaminen. [123]

## 4 Katalyytitutkimuksen tulevaisuus

Vihreän kemian tavoitteena on minimoida ympäristölle haitallisten aineiden käyttöä ja syntyä. Minimoimisen takia onkin pyritty kehittämään modernin kemian tutkimusta yhä enemmän ympäristöystävällisempään suuntaan, jota varten katalyytitutkimus on olennainen tutkimuskohde. Vety on lähes täydellinen reagenssi polttokennoissa, kun tuotetaan sähköä, mutta sekä sen tuottaminen että varastoiminen ovat tuottaneet hankaluuksia. Tällä hetkellä vety tuotetaan pääosin fossiillisista polttoaineista (kuten maakaasusta), jolloin sivutuotteena muodostuu hiilidioksidia. Koska tarkoituksena olisi tuottaa puhdasta polttoainetta, tarvitaan katalyyttisesti tapahtuvaa vedyn muodostumista. Tulevaisuudessa tarkoituksena on, että vedystä tulee käytetyin polttoaine, jolloin sen muuttaminen sähköksi polttokennoissa tuottaa ainoastaan vettä sivutuotteena.

Toinen erikoistyössä esitelty prosessi, jonka tutkimukseen tulisi keskittyä, on etanolin höyryreformointi. Etanolin höyryreformointi on erinomainen vaihtoehto, jonka tarkoituksena on etanolin hajotessa muodostaa mahdollisimman paljon vety- ja hiilidioksidikaasua spesiifin katalyytin läsnäollessa. [135–138] Etanolin höyryreformoinnissa kohdataan ongelma, sillä reaktiopolku riippuu hyvin vahvasti käytetystä katalyytistä. Näihin reaktiopolkuihin kuuluvat esimerkiksi etanolin dehydraatio etyleeniksi ja vedeksi, missä etyleeni polymerisaation seurauksena muodostuu koksia. [139] Muita reaktiopolkuja ovat muun muassa etanolin hajoaminen metaaniksi [140], dehydrogenaatio asetaldehydiksi [141] tai reformointi synteetikaasuksi [141].

Jotta prosessista saadaan mahdollisimman suuri hyöty, tarvitaan valtava kehitys selektiivisessä katalyyttitutkimuksessa.

Katalyyttitutkimuksen suurimmat haasteet voidaan jakaa tieteellisiin, ekonomisiin, energiaan ja ympäristöön liittyviin haasteisiin. Tieteellisillä haasteilla tarkoitetaan uusien katalyyttien suunnitteluun, valmistukseen ja optimointiin liittyviä ongelmia. Onnistuneen ja toimivan katalyytin saamiseksi tulee myös tuntea katalyytin aktiivisuus ja selektiivisyys molekyylitasolla, jotta sitä voidaan soveltaa halutussa prosessissa. Yksi merkittävistä haasteista on teknologian siirtäminen akateemiselta tasolta teollisuuteen, sillä akateemisessa tutkimuksessa saataan hyödyntää esimerkiksi turhan kalliita materiaaleja, joita teollisuudessa ei käytetä. Tärkeää olisi siis perehtyä materiaalien tutkimiseen, joita teollisuus voisi hyödyntää. Näiden lisäksi katalyyttitutkimuksen haasteena on kehittää mahdollisimman korkean suoritustehon omaava katalyytti, jota voidaan karakterisoida käyttämällä fysikaalisia ja kemiallisia tekniikoita.

## Osa II

# Laskennallinen osio

## 5 Johdanto

Laskennallinen kemia on saanut hiljalleen tärkeän roolin tieteen kehityksessä. Tämän avulla voidaan mallintaa uusia lääkeainemolekyylejä, tutustua tarkemmin luonnossa tapahtuviin ilmiöihin, sekä parantamaan teollisuudessa käytettyjä menetelmiä, kuten ammoniakkisynteesiä. Laskennallisen kemian avulla voidaan tarkastella molekyyლისysteemin energetiikkaa eli määrittää esimerkiksi molekyylin minimienergia, kineettinen energia, potentiaalienergia sekä tarkastella molekyylin rakenteen ja sen energian välistä yhteyttä.

Laskennalliseen kemian olennaisesti liittyvän tiheysfunktionaaliteorian kehittäjä Walter Kohn sai arvostetun Nobelin [142] palkinnon vuonna 1998 John Poplen kanssa. Kohn lisäksi mainittakoot, että vuonna 2013 tutkijat Martin Karplusin, Michael Levittin ja Arieh Warshelin kehittivät uudenlaisen lähestymistavan laskennalliseen kemiaan. Lähestymistapaa on tarkasteltu artikkelissa *Development of Multiscale Models for Complex Chemical Systems* [143] missä nobelistit esittelevät klassisen fysiikan ja kvanttimekaniikkaan pohjautuvan menetelmän, jonka ansiosta pystymme mallintamaan monimutkaisia prosesseja, kuten kasvien fotosynteesiä [144] tai entsyymien katalyysireaktioiden tehokkuutta [145]. Tämä tarjoaa suuren edun varsinkin teollisuuden puolella, koska tämän tapaisen mallinnuksen avulla voidaan minimoida kokeellisesti aiheutuvat kustannukset ja mahdolliset turvallisuus toimenpiteet ovat tarpeettomia.

Klassisen mekaniikan avulla voidaan laskea tehokkaasti yksinkertaisia ja isoja molekyylejä, mutta kemiallisia reaktioita ei voida simuloida sen avulla. Kvanttimekaniikassa puolestaan vaaditaan valtava määrä CPU:ta, jolloin saadaan tarkasti määritettyä kemialliset reaktiot, mutta ongelmana on, että sitä voidaan käyttää vain pieniin molekyyleihin. Yhdistämällä molemmista parhaimmat puolet, saadaan Nobelin arvoinen lähestymistapa. Lähestymistavan avulla syste-



mille voidaan määrittää kokonaisenergia yhtälöllä

$$E_{\text{kok}} = E_{\text{QM}} + E_{\text{MM}} + E_{\text{QM/MM}}, \quad (49)$$

missä vasemmalta oikealle termit ovat kvanttimekaanisesti määritetty ominaiseenergia, klassisella mekaniikalla määritetty energia ja viimeisenä kvanttimekaniikan ja klassisen fysiikan vuorovaikuttama energia, joka on yhtälön hankalin osa. [146] Tätä termiä varten tarvitaan laskennallisia metodeja, kuten DFT tai HF. Klassisen mekaniikan osa voidaan määrittää tilanteesta riippuen voimakenttien avulla, ja kvanttimekaniikan termi Hamiltonin operaattorilla mikä saadaan selvitettyä esimerkiksi semiempiirisillä tai *ab initio*-menetelmillä. [147]

Laskennallinen kemia voidaan jakaa sekä *ab initio*-menetelmiin että klassiseen molekyyli-dynamiikkaan. *Ab initio*-menetelmän tarkoituksena on ratkaista mahdollisimman tarkasti Schrödingerin yhtälö

$$\hat{H}\psi = \left[ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{i,k}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{i,j}} + \sum_{k<l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{k,l}} \right] \psi = E\psi \quad (50)$$

missä indeksit  $i$  ja  $j$  kuvastavat elektroneja, ja merkinnät  $k$  ja  $l$  ytimiä. Matemaattiset symbolit ovat  $m_e$  elektronin massa,  $\hbar$  Diracin vakio (Planckin vakio jaettuna arvolla  $2\pi$ ),  $m_k$  ytimen massa,  $\nabla^2$  Laplacen operaattori,  $e$  elektronin varaus,  $Z$  järjestysnumero ja  $r$  kahden partikkelin välinen etäisyys. Vasemmalta oikealle mentäessä termit ovat elektronien kineettinen energia, ytimien kineettinen energia, elektronin ja ytimen välistä attraktiivista vuorovaikutusta, ja neljäs sekä viides elektronien ja ytimien keskinäistä repulsiivista vuorovaikutusta. [147]

Laplacen operaattorin avulla voidaan määrittää vektorimaisia funktioita jotka ovat hyvin yleisiä kvanttimekaniikassa. Laplacen operaattori voidaan kirjoittaa auki sekä karteesisessa että pallokoordinaatistossa, joten yksinkertaisuuden vuoksi tarkastellaan operaattoria vain karteesisessa koordinaatistossa

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}. \quad (51)$$

Tärkeää on huomata, että edellä mainitulla yhtälöllä ratkaistaan perustilan energia, joka ei ole

riippuvainen ajasta. Aikariippuvaa Schrödingerin yhtälöä voidaan verratta esimerkiksi klassiseen fysiikkaan perustuvaan Maxwellin yhtälöön sähkömagnetismissa, aikariippuva Schrödingerin yhtälö luo kvanttimekaanisen teorian perusolettamuksen. [148]

## 6 Teoreettinen tarkastelu

*Ab initio*-menetelmät voidaan jakaa kahteen päätyyppin: aaltofunktiomenetelmään, jotka perustuvat Hartee-Fock-teoriaan (HF), ja tiheysfunktionaaliformalismiin (DFT). Näiden kahden menetelmän eroavaisuus selittyy sillä kuinka niiden avulla ratkaistaan monielektronisia aaltofunktioita. [147] Erikoistyössäni käytän DFT:tä, joten keskityn tarkastelemaan vain sitä, sen kehittymistä, mihin se pohjautuu, mitä sillä voidaan määrittää ja millaisia laskennallisia parametrejä käytin.

### 6.1 Tiheysfunktionaaliteoria

Viimeisen 30 vuoden aikana tiheysfunktionaaliteorian käyttö tieteellisessä tutkimuksessa on kasvanut räjähdysmäisesti. Vuonna 1986 julkaistiin likimain 50 artikkelia missä avainsanana olivat *density functional theory*. Tästä kymmenen vuotta eteenpäin artikkeleiden määrä kasvoi 1100 artikkeliin ja tästä vielä kymmenen vuotta eteenpäin määrä oli jo 5600. Suosio perustuu siihen, että tieteen kehittyessä tutkijat ovat huomanneet kuinka tehokas ja tärkeä menetelmä tiheysfunktionaaliteoria on. Tiheysfunktionaaliteoriaa voidaan soveltaa niin kemian, fysiikan, materiaalitieteen, geologian ja tekniikan aloilla. [148]

Tiheysfunktionaaliteoria pohjautuu Hohenberin ja Kohin (HK) teoreemiin [149], joita käsitellään tarkemmin kappaleessa 6.1.3. Yleisesti *ab-initio*-menetelmät pyrkivät ratkaisemaan aaltofunktion  $N$ :n elektronin systeemille. Tällaisissa tapauksissa aaltofunktio määritetään  $4N$ -muuttujan avulla, joissa huomioidaan sekä elektronien paikka- ja spinkoordinaatit. Tästä huomataan, että tilanne hankaloituu huomattavasti, kun elektronien lukumäärä kasvaa. DFT:ssä ongelma vältetään tarkastelemalla vain kolmea paikan muuttujaa  $(x,y,z)$ , joiden avulla voidaan määrittää haluttu elektronitiheys. [147]

Elektronitiheys  $\rho(r)$  määrittää elektronien kokonaismäärän, kun se integroidaan elektronien tiheyden yli

$$N = \int \rho(r) dr. \quad (52)$$

Edellä esitetystä yhtälöstä voidaan todeta, että se lähestyy eksponentiaalisesti nollaa suurilla etäisyyksillä atomeista. Tiheysfunktionaaliteorian vahvuus voidaan havaita myös kyseisestä yhtälöstä, sillä elektronitiheydellä on saman verran muuttujia systeemin koosta riippumatta.

Elektronitiheyden lisäksi DFT ottaa huomioon elektronien korrelaatioilmiöt joita käsitellään kappaleessa 6.1.5 eikä ole laskennallisesti yhtä haastava kuin esimerkiksi HF. Koska vaihtoja korrelaatiofunktionaaleja ei tunneta tarkasti, tulee ne approksimoida. Approksimaatioiden ongelmana on heikkojen dispersiovuorovaikutusten puuttuminen, jotka tulee määrittää esimerkiksi semiempiirisesti, koska kyseiset vuorovaikutukset dominoivat, kun elektronitiheyden eivät limittäydy päällekkäin. Oikeanlaisen korrelaatiofunktionaaliapproksimaation löytäminen on täten suuressa suosiossa niin orgaanisten laskennallisten kemistien kuin kiinteän olomuodon laskennallisten fyysikkojen keskuudessa. [150]

### 6.1.1 Born-Oppenheimer approksimaatio

Tarkastellaan tarkemmin atomia yhtälön 50 avulla. Atomeissa elektronien massa on huomattavasti kevyempi kuin ytimen massa joka johtaa ilmiöön missä elektronit liikkuvat niin suurella nopeudella ytimeen verrattuna ettei ydin kerkeä reagoimaan elektronien liikkeeseen. Ilmiötä voidaan tarkastella esimerkiksi vetyatomn ( $^1\text{H}$ ) avulla, jonka ytimen massa on noin 1800 kertaa suurempi kuin elektronin massa [151]. Yleensä vastaava ero on kymmentuhansien luokkaa, kuten hiilellä, jolla ero on 20000 [151]. Liike-energian perusteella voidaan todeta, että ydin liikkuu huomattavasti hitaammin kuin elektronit, jolloin approksimoidaan, että ytimet eivät huomaa elektronien liikettä. Tätä approksimaatiota kutsutaan *Born-Oppenheimer*-approksimaatioksi. Approksimaatiossa oletetaan ytimien pysyvän paikoillaan, jolloin ydinten kineettinen energia on nolla ja potentiaalienergia pysyy lähes vakiona ydin-ydinvuorovaikutuksen takia. Elektroninen Hamiltonin operaattori saa muodon

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (53)$$

jonka avulla voidaan ratkaista SY (50) elektroneille

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e. \quad (54)$$

Ytimille voidaan määrittää repulsiivinen Coulombin energia

$$E_N = \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}}. \quad (55)$$

Systeemin kokonaisenergia saadaan summaamalla ytimen ja elektronin ominaisenergiat

$$E_{\text{kok}} = E_e + E_N. \quad (56)$$

### 6.1.2 Variaatiomenetelmä

Fysikaalisesti mielekästä on pyrkiä selvittämään Schrödingerin yhtälön stabiileimmat eli pienimmän energian omaavat tilat. Nämä tilat voidaan approksimoida variaatiomenetelmän avulla. Variaatiomenetelmä voidaan kirjoittaa Hamiltonin odotusarvojen avulla muotoon

$$\langle \psi_y | \hat{H} | \psi_y \rangle = E_y \geq E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle, \quad (57)$$

missä  $\psi_y$  on yriteaaltofunktio ja  $\psi_0$  perustilan aaltofunktio. Koska kyseessä on perustilan approksimaatio, jolloin virittyneet tilat ovat vain approksimaatioita perustilasta johdetuista aaltofunktioista, mikä johtaa tarkkuuden kärsimiseen. [147] Yriteaaltofunktio voidaan määrittää Rayleigh-Ritz variaatiomenetelmällä

$$\psi_y = \sum_i c_i \psi_i, \quad (58)$$

missä  $c_i$  ovat varioitavia parametrejä ja  $\psi_i$  kantafunktioita. Variaatiomenetelmän tarkoituksena on siis selvittää energian minimiä, jolloin mitä pienempi energia saadaan, sitä paremmin se vastaa oikean perustilan energiaa, ja täten myös yriteaaltofunktio lähestyy oikean perustilan

aaltofunktiota.

### 6.1.3 Hohenberg-Kohn-teoreemat

Vuonna 1927 Llewellyn Thomas ja Enrico Fermi kehittivät vain paria vuotta Schrödingerin yhtälön keksimisen jälkeen alkeellisen menetelmän tiheysfunktionaaliteoriasta. Thomas-Fermi menetelmäksi kutsutulla teorialla ei ole modernissa tiheysfunktionaaliteoriassa juurikaan käyttöä, mutta historiallisesti se on merkittävä. Thomas-Fermi menetelmä oli ensimmäinen teoria jonka avulla systeemin energia voitiin lausua ainoastaan elektronitiheyksien avulla, jolloin aaltofunktioiden tuomia dimensioita ei tarvittu. Thomas-Fermi menetelmän mukaan systeemin kokonaisenergia elektronitiheyden mukaan voidaan kirjoittaa muotoon

$$E_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (59)$$

missä ensimmäinen termi on elektroneiden kineettinen energia joka perustuu homogeeniseen, vakio tiheydeltään olevaan elektronikaasuun. Kaksi muuta termiä ovat klassisesti määritetyt ytimien ja elektronien välinen attraktiivinen potentiaali ja elektronien keskinäinen repulsiivinen potentiaali. [151] Thomas-Fermi menetelmä ratkaiseminen perustuu varioimalla perustilan energiaa, tosin ratkaisussa on suuri ongelma, sillä vaihto- ja korrelaatioenergiaa ei huomioida lainkaan.

Moderni tiheysfunktionaaliteoria sai muotonsa, kun Pierre Hohenberg ja Walter Kohn kehittivät Thomas-Fermi menetelmästä parannetun teorian. Hohenberg ja Kohn julkaisivat vuonna 1964 artikkelin, missä he esittelivät kaksi kuuluisinta teoreemaansa. [149] Ensimmäisen teoreemaan mukaan *mille tahansa systeemissä jossa vuorovaikuttavat elektronit ovat ulkoisessa potentiaalissa, ulkoinen potentiaali on yksikäsitteisesti määritetty perustilan tiheyden avulla.* Teoreema voidaan todistaa *reductio ad absurdum*, kun tarkastellaan kahta erillaista ulkoista potentiaalia,  $V_a$  ja  $V_b$ , joiden perustilan elektronitiheys on sama. Hamiltonian operaattorit ovat vastaavasti  $H_a$  ja  $H_b$ . Variaatiomenetelmän perusteella voidaan määrittää Hamiltonian,  $H_a$ , odotusarvo

$$E_{0,a} < \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a | \psi_{0,b} \rangle, \quad (60)$$

mikä voidaan edelleen kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} E_{0,a} &< \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a + \hat{H}_b - \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle \\ &< \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a - \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle + \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle \\ &< \langle \psi_{0,b} | V_a - V_b | \psi_{0,b} \rangle + E_{0,b} \\ &< \int [V_a(\vec{r}') - V_b(\vec{r}')] \rho_0(\vec{r}') d(\vec{r}') + E_{0,b}, \end{aligned} \quad (61)$$

missä viimeinen rivi tehtiin oletuksen nojalla, että perustilan elektronitiheys määrää ulkoisen potentiaalin. Koska ulkoiset potentiaalit olivat mielivaltaiset eikä niitä ole erikseen määritelty, jolloin niiden ja energioiden alaindeksit voidaan vaihtaa keskenään, jolloin tulokseksi saadaan

$$E_{0,b} < \int [V_b(\vec{r}') - V_a(\vec{r}')] \rho_0(\vec{r}') d(\vec{r}') + E_{0,a}. \quad (62)$$

Yhdistämällä edellä määritetyt yhtälöt ja järjestelmät termit, saadaan tulokseksi

$$\begin{aligned} E_{0,a} + E_{0,b} &< \int [V_b(\vec{r}') - V_a(\vec{r}')] \rho_0(\vec{r}') d(\vec{r}') + E_{0,a} \\ &+ \int [V_a(\vec{r}') - V_b(\vec{r}')] \rho_0(\vec{r}') d(\vec{r}') + E_{0,b} \\ &< \int [V_b(\vec{r}') - V_a(\vec{r}')] \rho_0(\vec{r}') d(\vec{r}') \\ &+ \int [V_a(\vec{r}') - V_b(\vec{r}')] \rho_0(\vec{r}') d(\vec{r}') + E_{0,a} + E_{0,b} \\ &< \int [V_b(\vec{r}') - V_a(\vec{r}') + V_a(\vec{r}') - V_b(\vec{r}')] \rho_0(\vec{r}') d(\vec{r}') + E_{0,a} + E_{0,b} \\ &< E_{0,a} + E_{0,b}, \end{aligned} \quad (63)$$

mistä huomataan, että tulos on mahdoton, sillä kahden saman energian summan on oltava yhtä suuria keskenään. Tulos todistaa, että ei voi olla olemassa kahta erilaista ulkoista potentiaalia jotka johtavat samaan perustilan elektronitiheyteen, toisin sanoen, perustilan elektronitiheys määrää yksikäsitteisesti ulkoisen potentiaalin. [147] Hohenberg-Kohnin ensimmäinen

teoreema ei kuitenkaan määrittele kuinka funktionaali määritellään, joten sitä varten tarvitaan Hohenberg-Kohnin toista teoreemaa jonka mukaan *elektronitiheys joka minimoi energiafunktionaalin, antaa oikean aaltofunktion perustilan energialle*. Perustilan kokonaisenergiafunktionaali saadaan selville variaatiomenetelmällä käyttämällä yriteaaltofunktiota, muistaen kuitenkin, että aaltofunktio voidaan lausua elektronitiheydellä. [148] Perustilan energian on oltava pienempi tai yhtä suuri kuin variaatiomenetelmällä ratkaistu energia, joka voidaan lausua matemaattisesti

$$\langle \psi_y | \hat{H}_y | \psi_y \rangle = E_y \geq E_0. \quad (64)$$

Käytännössä tämä tarkoittaa, että valitsemalla eri elektronitiheyksiä ja vertailemalla niitä perustilan energiaan, saadaan halutulla tarkkuudella approksimaatio. Ongelma tulee kuitenkin vastaan, kun systeemin koko kasvaa, jolloin odotusarvon määrittäminen vaikeutuu. Tällöin on valittava tietty raja jonka jälkeen tulos hyväksytään sillä muutoin ratkaisu vie hyvin paljon aikaa tarkkuuteen nähden. [147]

#### 6.1.4 Kohn-Sham-menetelmä

Hohenberg-Kohn teoreemien avulla ei voida määrittää teoreettisesti elektronitiheyttä, joten tätä varten tarvitaan Walter Kohnin ja Lu Jeu Shamin vuonna 1965 kehittämää Kohn-Sham-menetelmää. [152] Kohn-Sham-menetelmä soveltaa Hohenberg-Kohn teoreemia, missä kokonaisenergiafunktionaali määritellään yhtälöllä

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int [V_e(\vec{r}) + U_e(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho], \quad (65)$$

missä termit vasemmalta oikealle ovat elektronien kineettinen energia, jossa ei huomioida elektronien välistä vuorovaikutusta, Coulombin vuorovaikutus elektronien välillä, joka sisältää elektronien itseisvuorovaikutuksen, ytimien aiheuttama potentiaali ja viimeisenä terminä on vaihto- ja korrelaatiofunktionaali, joka sisältää mahdollisia energiakontribuutioita joita ei muissa termeissä otettu huomioon. [153]

Kohn-Sham-menetelmän perusoletuksena on, että vuorovaikutuksellisen systeemin perus-

tilan elektronitiheys määritetään olevan sama, kuin vuorovaikutuksettoman systeemin, missä elektronit kokevat efektiivisen potentiaalin. Perustilan elektronitiheys voidaan määrittää miehittyjen Kohn-Sham-orbitaalien avulla

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\alpha_i(\mathbf{r})|^2. \quad (66)$$

Yhtälössä esiintyvät orbitaalit voidaan ratkaista numeerisesti iteraation avulla, tai ne voidaan ilmaista kantafunktioiden avulla. Iterointia varten käytetään variaatioperiaatetta, mikä esiteltiin aikaisemmin erikoistyössä.

### 6.1.5 Vaihto- ja korrelaatiofunktiot

Aaltofunktiomenetelmissä tarkoituksena on parantaa aaltofunktion tarkkuutta, minkä johdosta lähestytään systemaattisesti Schrödingerin yhtälön ratkaisua. Tiheysfunktionaalimenetelmät eroavat aaltofunktiomenetelmistä siten, että niissä pyritään approksimoida kokonaisenergiafunktionaalia. Kokonaisenergiafunktionaalin eksaktia ratkaisua varten tulisi tietää vaihto- ja korrelaatiofunktionaalien muoto. Tarkastellaan yhtälössä 65 esiintyvää termiä  $E_{xc}$  eli vaihto- ja korrelaatiofunktionaalia

$$E_{xc}[\rho(\vec{r}')] = \int \rho(\vec{r}') \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}')] d(\vec{r}'), \quad (67)$$

missä termi  $\varepsilon_{xc}$  määrää energiatihedyyden. Energiatiheys määritellään aina vaihto- ja korrelaatiofunktionaalien summana, eli

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}')] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r}')] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r}')]. \quad (68)$$

Tiheysfunktionaalien suurin ongelma tulee vastaan, kun elektronikorrelaatio approksimoidaan. Approksimointia varten asetetaan mahdollisia reunaehtoja joita sen tulee toteuttaa. Yleisiä vaihto- ja korrelaatiofunktionaalien approksimaatioita ovat paikallistiheysapproksimaatio (LDA), yleistetty gradienttiapproksimaatio (GGA), hybridifunktionaalit, ja van der Waals- funktionaalit. Tarkastellaan hieman tarkemmin kahta ensimmäistä approksimaatiota, eli GGA- ja LDA-approksimaatioita. [154]



Näistä kahdesta LDA:ta pidetään yksinkertaisempänä approksimaationa. LDA:ssa sananmukaisesti oletetaan elektronikaasun olevan homogeeninen, mikä ei päde luonnolliseen systeemiin. [155] LDA:n oletukseen kuuluu, että elektronitiheyksien muutokset ovat lähes vakioita, joten varsinkin molekyylien kannalta tällainen approksimaatio ei toimi. Todellisissa kemiallisissa systeemeissä LDA tuottaa siis energiaan suuren virheen. [147] LDA epäonnistuu energiatilan määrittämisessä, mutta sitä voidaan käyttää esimerkiksi kiinteän olomuodon fysiikassa, missä sen avulla voidaan karkeasti mallintaa metalleja. [151]

LDA perustuu oletukseen missä vaihto- ja korrelaatioenergian epälokaalit efektit jätetään huomioimatta. Efektien huomioimatta jättämisen myötä vaihto- ja korrelaatiofunktionaalin osat voidaan erottaa toisistaan ja määrittellä näiden osien summana. [147] Tällöin LDA voidaan kirjoittaa matemaattisesti:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (69)$$

missä

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]. \quad (70)$$

Edellä esitettyssä yhtälössä olevan vaihto-osan energia voidaan selvittää, mutta ongelma tulee vastaan korrelaatio-osassa, jonka analyttistä ratkaisua ei ole. Ongelman korjaamista varten voidaan yhtälöön 69 lisätä elektronitiheyden gradientti, jolloin saadaan muodostettua GGA-funktionaali. [156]

Erikoistyössäni käytin GGA:ta vaihto- ja korrelaatiofunktionaalina. GGA funktionaalin erikoisuutena on huomioda epähomogeenisuus gradienttikorjauksen avulla. Koska GGA on sovel-lus LDA:sta, voidaan GGA:lle kirjoittaa approksimaatioksi

$$\epsilon_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] + \Delta\epsilon_{xc} \left[ \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \right]. \quad (71)$$

Yhtälössä esiintyvä termi  $\nabla$ , eli gradientti, on matemaattinen differentiaalioperaattori, mikä pitää sisällään osittaisderivaattoja eri muuttujien suhteen. GGA-funktionaali tarjoaa siis paremman tarkkuuden verrattuna LDA-funktionaaliin. Tarkkuutta voidaan vielä parantaa lisäämällä

korkeampia derivaattoja. Tällaisia korkeammasta derivaatasta koostuvia funktionaaleja kutsutaan meta-GGA-funktionaaleiksi. [157]

### 6.1.6 Rajoitukset

Tiheysfunktionaaliteoriaa käyttäessä on tärkeää muistaa, että sen avulla saatu ratkaisu ei ole eksaktiratkaisu Schrödingerin yhtälöstä, sillä Hohenberg-Kohnin teoreema sisältää Hamiltonin operaattorin tai sitä vastaavan energiafunktionaalin jonka tarkkaa muotoa ei tunneta. Tiheysfunktionaaliteoria ei myöskään kykene ratkaisemaan elektronisia viritystiloja, sillä Hohenberg-Kohnin teoreema ratkaisee energian vain perustiloille. Elektronisia viritystiloja voidaan yrittää ennustaa käyttämällä erilaisia funktionaaleja, mutta teoreettisesti tulokset eivät ole päteviä. Funktionaalien lisäksi viritystilat voidaan määrittää aikariippuvalla tiheysfunktionaaliteorialla (TDDFT). Mikäli viritystilat haluttaisiin selvittää, tulisi turvautua joko aikariippuvaiseen HF-teoriaan tai CIS-metodiin (Configuration Interaction Singles), mutta niitä ei tässä erikoistyössä käsitellä. [148]

Toinen missä tiheysfunktionaaliteorian tarkkuus kärsii on vyöaukkojen määrittäminen eristeissä ja puolijohdeissa. Paulin kieltoäännön mukaisesti elektronit täyttävät energiatasoja matalimmasta alkaen, kun kaikki energiatasot on täytetty, saavutetaan HOMO. Mikäli seuraava vapaa elektroninen tila on vain infitesimaalisen energian päässä, sanotaan materiaalin olevan metalli, jonka vyöaukon tiheysfunktionaaliteoria kykenee approksimoimaan sopivalla tarkkuudella. Mikäli elektroninen tila on kuitenkin energeettisesti kauempana, on materiaali joko puolijohde tai eriste. [148]

Koska tiheysfunktionaaliteoriassa aaltofunktiot korvataan tiheysfunktionaaleilla, kohdataan ongelmia, kun määritellään van der Waalsin vuorovaikutuksia. Van der Waalsin vuorovaikutuksissa elektronit korreloivat pitkällä kantamalla, joiden approksimointia varten tarvitaan korkeatasoisia metodeja jotka pohjautuvat aaltofunktioihin. [148]

Kuten kaikissa laskennallisissa metodeissa, myös tiheysfunktionaaliteoriassa tulee pohtia laskennallista tehokkuutta, eli millainen systeemi on järkevä määrittää. Tieteen kehittyessä nykypäivän teorioihin asti, voidaan todeta, että pienet, noin kymmenen atomin kokoiset systeemit

ovat suhteellisen helppoja mallintaa. Kun atomien määrä lähestyy sataa, aletaan puhumaan jo haastavista systeemeistä ja kun saavutetaan tuhannen atomin määrä, kohdataan tietokoneresurssien haaste. Tuhannen atomin kohdalla laskennalliselta metodilta vaaditaan supertehokkaita tietokoneita. Joten mitä pienempi systeemi mallinnettavana on, sitä paremman tuloksen se antaa. [148]

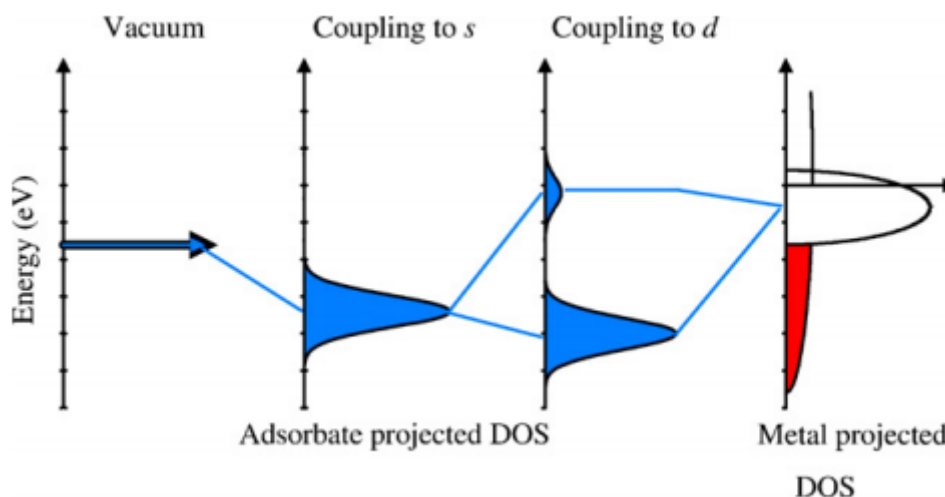
### 6.1.7 D-vyökeskus

Transitiometallien ominaisuuksien perustavanlaatuisista tutkimuksista varten voidaan käyttää d-vyöteoriaa. D-vyöteorian pioneerina voidaan pitää Hammerin ryhmän vuonna 1995 kehittämää Hammer-Norskovin mallia. [158] He tutkivat kuinka hiilimonoksidin kemisorptio korreloi hiilimonoksidin elektronisia tiloja, ja huomasivat adsorptioenergian suuruuden riippuvan d-vyökeskuksesta mikä oli suhteutettuna Fermitasoon. Hammerin ryhmä jatkoi hiilimonoksidin tutkimista, ja määrittivät metallipinnan koordinaationumerolla olevan suora yhteys d-vyökeskukseen, mikä oli suhteutettuna Fermitasoon. [158]

D-vyömallissa tarkastellaan pinnan ja substraatin välistä sitoutumista yhtälöllä

$$\Delta E = \Delta E_0 + \Delta E_d, \quad (72)$$

missä termi  $\Delta E_0$  on määritetty sitoutuneen adsorbaatin s-elektronien sitoutumisenergiaksi, ja termi  $\Delta E_d$  on määritetty transitiometallin d-elektronien vuorovaikutuksesta. Yhdistämällä s- ja d-elektronit, saadaan aikaiseksi kahden-asteleinen malli, minkä kaaviokuva on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12: Kaaviokuva adsorbaatin s-elektronien ja transitiometallin d-elektronien välisen kemiallisen sidoksen muodostumisesta. Kuva on lainattu viitteestä [159].

D-vyökeskusteoriassa oletetaan termin  $\Delta E_0$  olevan riippumaton metallista. Oletus on järjekenkäypä, sillä transitiometallien s-vyöt ovat leveitä, sekä puoliksi miehittyjä. Toisaalta, approksimaatio ei aina toimi, sillä esimerkiksi kun metallihiukkasen koko pienenee, sp-tasot eivät enää muodosta jatkuvaa spektriä. [160]

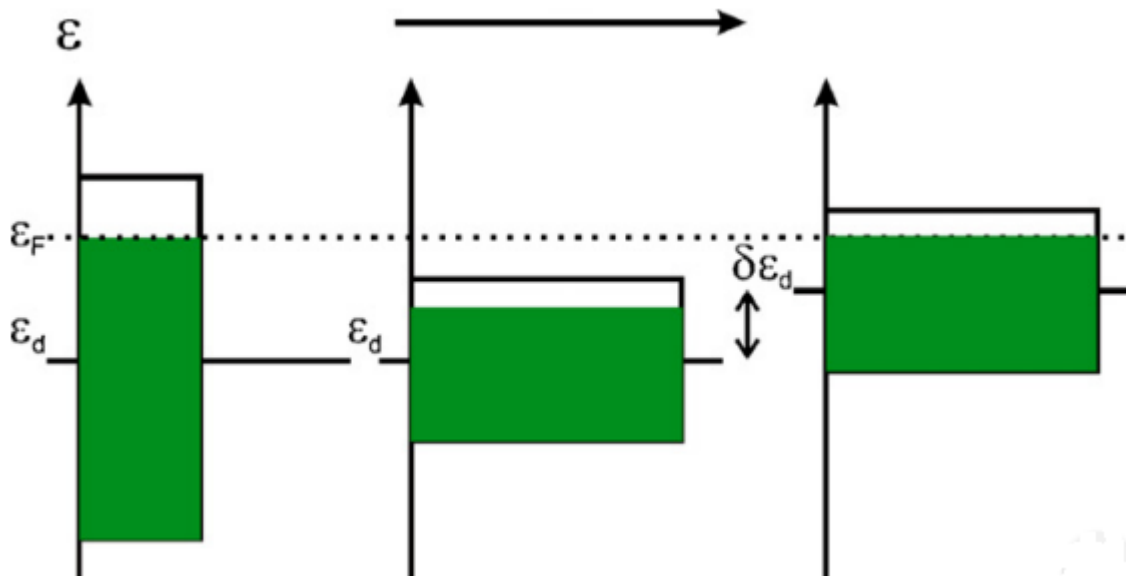
Adsorptioenergialle voidaan määrittää yhtälö

$$E_d = -2(1 - f) \frac{V^2}{|\varepsilon_d - \varepsilon_a|} + 2(1 + f)\alpha V^2, \quad (73)$$

missä termi  $f$  kuvastaa metallivyön täyttymistä,  $V$  Hamiltonin matriisielementtiä, mikä määrittää metallin d-vyön ja adsorbaatin orbitaalien kytkennän,  $\varepsilon_d$  d-vyökeskusta,  $\varepsilon_a$  adsorbaatin orbitaalien energiaa, ja viimeisenä termi  $\alpha$  on metallista riippumaton vakio.

Edellä esitetystä yhtälöstä voidaan todeta adsorbaatin sitoutuvan katalyytin pinnalle vahvemmin, kun pinta-atomien d-vyökeskuksen energia on lähempänä Fermitasoa. Kyseisen ilmiön totesivat myös Hammer ja Norskov, jotka havaitsivat adsorptioenergian olevan lineaarisesti riippuvan d-vyökeskuksen energiasta. Tämä havainto voidaan selittää transitiometallien sp- ja d-vyöiden avulla, sillä transitiometallien sp-vyö pysyy muuttumattomana adsorptiossa, kun puolestaan d-vyön rakenteella on havaittu olevan dominoiva vaikutus reaktiivisuuteen. [161] Toisaalta, laskennallinen tutkimus [162], missä vetyatomin sitoutuminen määritet-

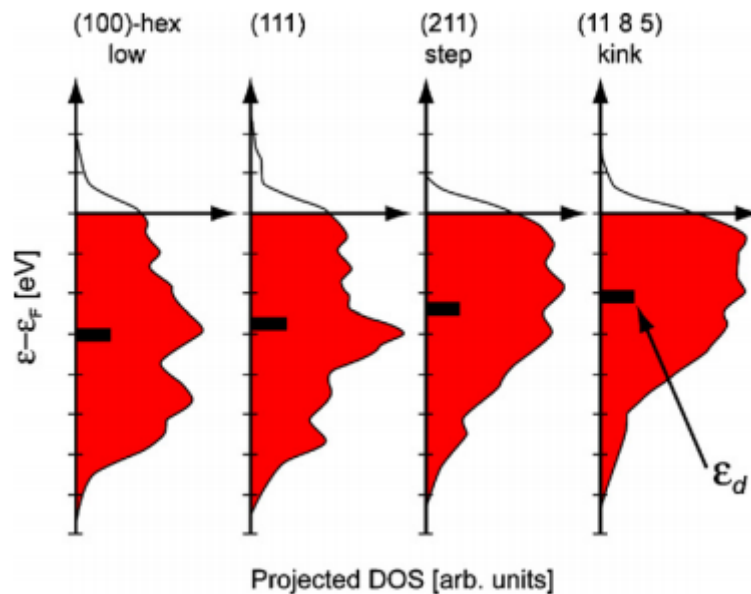
tiin palladiumin ja hopean muodostamassa seoksessa, osoitti päinvastaista käyttäymistä. Tutkimuksen tulokset osoittivat siis vetyatomien sitoutuvan heikommin katalyytin pintaan, kun d-vyökeskus siirtyi kohti Fermitasoa (d-vyökeskuksen siirtyminen on esitetty kuvassa 13). Tutkimuksessa havainto selitettiin transitiometallin sp-vyön ja vetyatomien välisellä vuorovaikutuksen vaihtelulla. Havaintoa verrattiin erikoistyössä määritetyn vetyatomien sitoutumisenergian ja d-vyökeskuksen väliseen korrelaatioon, mistä enemmän tulosten analysoinnin yhteydessä.



Kuva 13: Kaaviokuva d-vyökeskuksen siirtymisestä kohti Fermitasoa. Kuva on lainattu viitteestä [160].

D-vyökeskuksen sijainti riippuu ensinnäkin metallipinnan rakenteesta, näin ollen siis koordinaationumerosta. Koordinaationumerolla voidaan määrittää kuinka tiheästi metallipinta on rakentunut, eli kuinka monta ns. naapuriatomia tietyllä atomilla on. Erikoistyössäni käyttämistä pinnoista tiivimmin pakkautunut pinta on (111), minkä koordinaationumero on 9. Toiseksi tiivimmin pakkautunut pinta on (100), minkä koordinaationumero on 8. (110) ja askelpintainen (211) omaavat koordinaationumeron 7, ja täten ovat löyhimminkin pakkautuneita. Kuvassa 14 on havainnollistettu laskennallisessa tutkimuksessa [163] saatujen platinpintojen d-vyökeskusten eroa. Olennaista kuvassa on tarkastella kuinka d-vyökeskus siirtyy kohti Fermitasoa koordinaationumeron pienentyessä, mikä puolestaan johtaa edellä mainittuun käyttäytymiseen, eli adsorbaatti sitoutuu sitä vahvemmin mitä lähempänä Fermitasoa pinta on. Kuvan, sekä edellisten

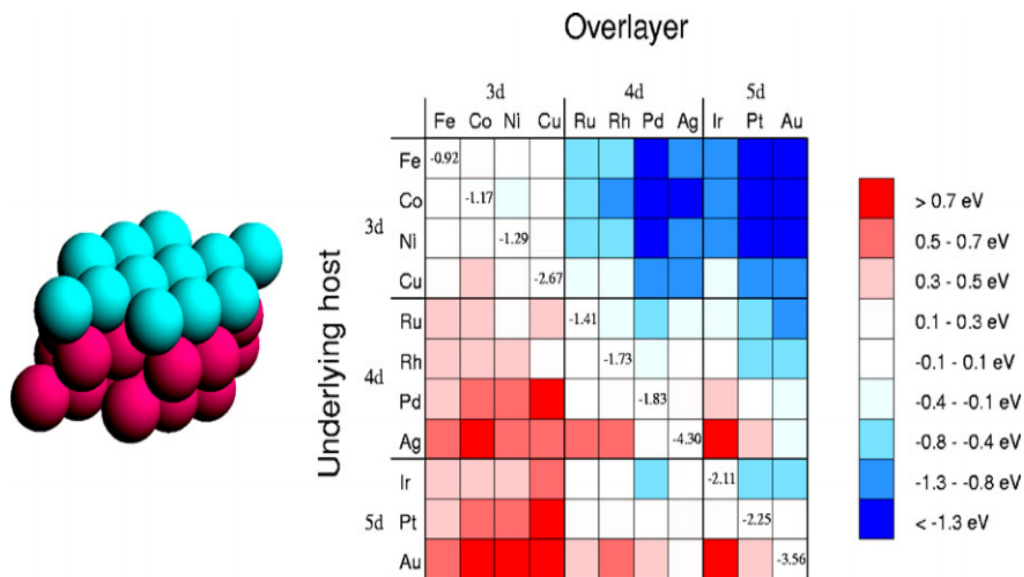
päätelmien perusteella, voidaan olettaa adsorbaatin sitoutuvan erikoistyössä käytetyistä pinnoista vahvimmin joko (211)- tai (110)-pintaan, sillä näiden koordinaationumerot ovat pienimmät. Julkaisussa [160] todettiin näiden kahden pinnan välillä askelmaisen pinnan sitovan vahvemmin kuin tasaisen (110)-pinnan. Näiden jälkeen adsorbaatin tulisi sitoutua (100)-pinnalle ja heikoiten (111)-pinnalle.



Kuva 14: GGA-funktionaalilla määritetyt platinapintojen d-vyökeskusten sijaintien erot. Selkeästi voidaan havaita d-vyökeskuksen siirtyvän kohti Fermitasoa, kun koordinaationumero pienenee. Erikoistyössä ei ole määritetty sykkyrää (11 8 5)-pintaa, mutta vertailun vuoksi kyseisen pinnan koordinaationumero on 6. Kuva on lainattu viitteestä [163].

Koordinaationumeron lisäksi d-vyökeskukseen vaikuttaa olennaisesti transitiometallin rakenne. Transitiometallien rakenteessa mitä korkeammalla energialla d-vyöt ovat suhteessa korkeimpaan miehitettyyn tilaan, sitä voimakkaampi adsorptio on. Transitiometallien adsorptioeroja on tarkasteltu laskennallisessa tutkimuksessa [161], missä tutkittaviksi pinnoiksi valittiin (110)-pinnat. Tutkimuksessa todettiin formiaatin sitoutuvan lyhyellä siltamaisella sitoutumisella energiajärjestyksellä  $\text{Au}(110) < \text{Ag}(110) < \text{Cu}(110) < \text{Pd}(110) < \text{Pt}(110) < \text{Ni}(110) < \text{Rh}(110)$ . Tutkimuksessa määritettiin siis formiaatin adsorptio erikoistyössä esiintyville platina- ja rodiumpinnoille, joten tutkimuksen nojalla voidaan olettaa formiaatin sitoutuvan voimakkaammin rodiumpinnalle.

Pintakemian tutkimuksen kannalta olennaista on ymmärtää metallipintojen ominaisuuksia, mitkä vaikuttavat näiden reaktiivisuuteen. Metallipinnat eivät koostu ainoastaan yksittäisistä metallipinnoista, vaan erilaisten metallien muodostamia seoksia voidaan valmistaa, ja näiden ominaisuuksia voidaan määrittää laskennallisesti. Reaktiivisuuteen liittyy olennaisesti tässä kappaleessa keskusteltu d-vyökeskus, mitä voidaan siirtää ylös tai alas, lisäämällä halutun metallikerroksen päälle toinen metalli.



Kuva 15: D-vyökeskuksen muutokset transitiometallien (111)-pinnoilla. Vasemmassa sarakkeessa on listattu alla oleva metalli, kun ylhäällä olevassa sarakkeessa on listattu päällä oleva metalli. Kuva on lainattu viitteestä [164].

Kuvassa 15 on esitelty kuinka metalliseos voidaan muodostaa: punaisella värillä on esitetty alla oleva metalli, kun taas sinisellä värillä päälimmäinen metalli. Laskennallisessa tutkimuksessa [164] määritettiin kuinka d-vyökeskus siirtyy, kun alla olevan metallin päälle sijoitetaan toinen metalli. Kuvassa havaitaan, että mitä sinisempi metalliseos on, sitä alemmas d-vyökeskus siirtyy, ja näin ollen sitä heikommin adsorbaatti kiinnittyy. Esimerkkinä voidaan tarkastella erikoistyössä käytettyä platinaa, mikä kuuluu 5d-ryhmään. Mikäli platinakerros asetetaan raudan, koboltin, nikkelin, kuparin, rubiumin, rodium tai iridiumin päälle, saadaan muodostettua metalliseos, minkä d-vyökeskus on siirtynyt alaspäin. Substraatin heikkoa sitoutumista voidaan hyödyntää esimerkiksi, kun halutaan poistaa hiilimonoksidia. Toinen esimerkki on päinvastainen, eli voidaan tehostaa substraatin sitoutumista, mikä vaatii d-vyökeskuksen siirtymistä ylöspäin kohti Fermitasoa. Samaisesta kuvasta havaitaan, että asetet-

taessa 3d-ryhmän metallit 4d- ja 5d-ryhmän metallien päälle, saadaan d-vyökeskus siirrettyä kohti Fermitasoa. [160]

D-vyöteoriaa varten tutustuttiin Norskovin julkaisemaan artikkeliin [160], missä keskityttiin erityisesti platinapintoihin. Vertailemalla aikaisempii tutkimuksiin, artikkelissa määritettiin d-vyökeskuksen olevan Pt(100)-pinnalla -2.60 eV, Pt(111)-pinnalla -2.75 eV, ja Pt(211)-pinnalla -2.30 eV. Vastaavasti laskennallisessa tutkimuksessa [165] Hammerin ja Norskovin tutkimusryhmä määrittivät hiilimonoksidin kemisorption eri metallien pinnoilla käyttämällä tiheysfunktionaaliteoriaa, missä funktionaaliski valittiin GGA. Erikoistyon kannalta olennainen arvo oli Pt(111)-pinnan d-vyökeskus, mikä määritettiin tutkimuksessa olevan -2.75 eV, mikä vastasi edellisessä artikkelissa määritettyä arvoa.

(110)-pintojen d-vyökeskuksia varten tarkasteltiin laskennallista tutkimusta [161], missä formiaatin adsorptioenergian ja elektronien ominaisuuksien välistä suhdetta tarkasteltiin. Laskenta suoritettiin käyttämällä tiheysfunktionaaliteoriaa, kun funktionaalina toimi vertailukelpoinen PBE-funktionaali. Tutkimuksessa formiaatin adsorptioenergiaksi määritettiin Pt(110)-pinnalla -1.42 eV, ja vastaavasti Rh(110)-pinnalla -1.73 eV. Formiaatin adsorptioenergian ohella d-vyökeskuksen energian vertailu oli olennaista, ja tutkimuksessa Pt(110)-pinnalle arvoksi saatiin -2.25 eV, ja Rh(110)-pinnalle vastaavasti -1.73 eV.

Rh(111)-pinnan d-vyökeskuksen vertailua varten tutustuttiin julkaisuun [166], missä rakenteellisia, elektronien ominaisuuksia ja adsorptiota tutkittiin Rh(111)-pinnalla. Laskennallinen tutkimus suoritettiin käyttämällä tiheysfunktionaaliteoriaa, kun funktionaalina toimi vertailukelpoinen PBE-funktionaali. Tutkimuksessa määritettiin Rh(111)-pinnan d-vyökeskuksen olevan -1.92 eV. Viimeisenä tutustuttiin laskennalliseen tutkimukseen, missä tarkasteltiin rodium- ja palladiumpintojen elektronisia ominaisuuksia. Laskennassa käytettiin tiheysfunktionaaliteoriaa, ja funktionaalina vertailukelpoista PW91-funktionaalia. Tutkimuksessa määritettiin Rh(100)-pinnalle d-vyökeskukseksi -1.22 eV, ja Rh(211)-pinnalle -1.15 eV. [167]



## 6.2 Laskennalliset parametrit ja implementaatio

### 6.2.1 PAW

PAW-menetelmä (engl. Projected Augmented-Wave [168]) on tiheysfunktionaaliteoriassa käytetty projektorilla parannettu aaltomenetelmä, jonka kehitti Blöchl vuonna 1994. PAW-menetelmässä suoritetaan lineaarimuunnos pseudoaaltofunktioista oikeaan aaltofunktioon, joka sisältää kaikki elektronit. Muunnos tarjoaa mahdollisuuden suorittaa laskut kevyemmällä pseudoaaltofunktioilla, jonka jälkeen lineaarimuunnoksella pseudoaaltofunktioista saadaan oikea aaltofunktio. Menetelmälle olennaista on myös *frozen-core*-approksimaatio missä valenssielektronien ei anneta virittyä, jolloin voidaan laskea valenssielektronit ja kuoritilat erikseen. Seuraavassa kappaleessa esiteltävä GPAW-ohjelmisto perustuu edellä esitettyyn PAW-menetelmään. [169]

### 6.2.2 GPAW

GPAW [170] on tiheysfunktionaaliteoriaan ja Python-kieleen pohjautuva menetelmä, mikä käyttää PAW:ja kuvastamaan sisimpiä elektroneja. GPAW perustuu tasaväliseen reaaliavaruuden hilaan, jonka avulla voidaan määrittää systeemille esimerkiksi kokonaisenergia, optimoida rakenteita, määrittää magneettisia momenteja ja ratkaista ajasta riippuvia tiheysfunktionaaliteorian laskuja. GPAW käyttää laajaa kirjoa vaihto- ja korrelaatiofunktioista, joista yleisimmät ovat LDA ja GGA, mutta esimerkiksi meta-GGA, hybridifunktionaalit ja van der Waals funktionaalit ovat myös käytettyjä, kun tarkastellaan molekyylien välisiä heikkoja voimia. Erikoistyössäni käytin PAW-ohjelmistosta versiota 0.10.0 ja funktionaali toimi PBE [156].

### 6.2.3 BFGS-algoritmi

Rakenteiden optimoimista varten tarvitaan algoritmi jonka tarkoituksena on määrittää minimiarvo funktiolle. Erikoistyössäni käytin kvasi-Newton menetelmää perustuvaa BFGS-algoritmia (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno [171]). Kvasi-Newton menetelmä kuuluu sekanttimenetelmiin joiden tarkoituksena on määrittää vaikeasti ratkaistava Hessen matriisi jonka ratkaisuun esimerkiksi tiheysfunktionaaliteorian vibraatioanalyysit perustuvat. [148] Erikoistyössäni asetin konvergointirajaksi  $0.05 \text{ eV/\text{Å}}$ .

## 6.2.4 K-pisteet

Metallien pakkautumisen ohella määriteltiin metalleille olennainen, äärellinen, reaaliavaruudessa oleva Bravaisin hila. Tiheysfunktionaaliteoriaa varten tarvitaan käänteisavaruudessa oleva hila, jonka diskreettejä pisteitä kutsutaan *k-pisteiksi*. Hilan ollessa periodinen, voidaan Schrödingerin yhtälölle muodostaa approksimatiivinen ratkaisu käyttämällä Fourier muunnokseen perustuvaa Blochin teoremaa

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}), \quad (74)$$

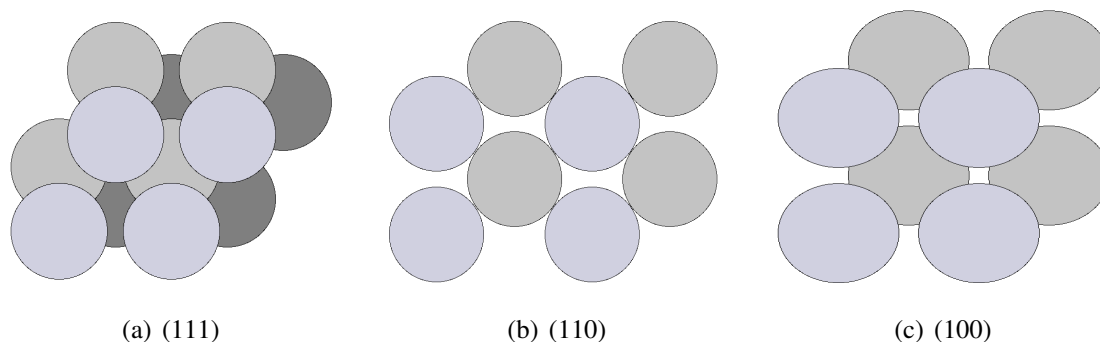
missä  $u_{\mathbf{k}}$  on periodinen potentiaali.

Koska Brilloulin alue pätee vain periodisille systeemeille, kuten pinnoille ja bulkeille, ei sitä voida käyttää molekyyille ja klustereille, toisin sanottuna tällöin **k**-pisteet ovat  $1 \times 1 \times 1$ . **K**-pisteitä kasvattaessa laskennan tarkkuus kasvaa, mutta myös käytettävä koneajan määrä kasvaa. Tästä syystä olennaista on määrittää, kuinka tarkan tuloksen systeemille haluaa. Käytetyimmät **k**-pisteet vaihtelevat kahden ja kymmenen välillä. [148]

## 6.2.5 Alkeiskoppi

Metalleita käytetään usein katalyysissä, joten niiden ymmärtäminen katalyyseiden kannalta on olennaista. Metallien käyttö katalyysissä perustuu niiden kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Metalleilla, kuten muillakin kiteisillä materiaaleilla, on aina tietynlainen hila, joka määrää kuinka atomit ovat järjestäytyneet. Tällaista hilaa voidaan mallintaa matemaattisesti *Bravaisin* hilan avulla, joka perustuu symmetriaoppeihin.

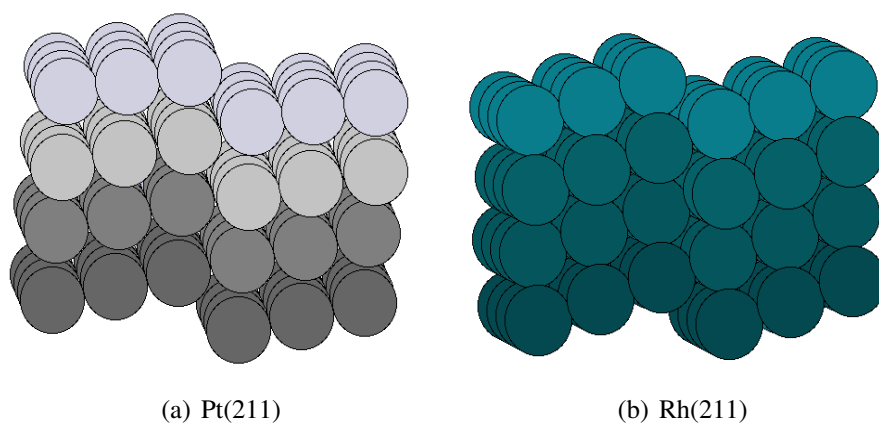
Bravaisin hilan avulla voidaan määrittää metalleille erilaiset kiderakenteet ja tarkastella niiden tärkeintä ominaisuutta eli kuinka monta prosenttia metalliatomit täyttävät hilakuutiosta. Mitä suurempi tilavuusprosentti on sitä tehokkaammin metallihila on pakkautunut. Erikoistyössäni käytin pintakeskisesti pakkautuneita metalleita rodiumia ja platinaa. Metallien pakkautumisessa tärkeää on huomioida kuinka monta prosenttia metalliatomit täyttävät kuutiosta. Pinta- ja tilakeskeiset kuutiolliset pakkautumiset täyttävät suunnilleen 74 % kuutiosta, kun puolestaan heksagoninen pakkautuminen täyttää vain 68 %. [10]



Kuva 16: Erikoistyössä käytetyt transitiometallipinnat, jotka ovat visualisoitu platinapinnoilla.

Kuvassa 16 on esitetty erikoistyössä käyttämäni pintojen rakenteet. Jotta kerrosten vaihtumista on helpompi seurata, niin mitä alempana kerros on, sitä tummemmin se on visualisoitu. Rakenteista voidaan havaita, että (100)- ja (110)-pinnat toistavat ABAB-rakennetta, eli joka toinen kerros on sama. (111)-pinnoilla puolestaan toistuu ABCABC-rakenne, eli joka kolmas pinta on sama.

(211)-pinnat ovat rakenteeltaan hieman erilaisia verrattuna (111), (110) ja (100) pintoihin, koska niillä on sekä (100)-askelmainen että (111)-terassi kohdat. (211)-pinta on esitetty molemmille transitiometallipinnoille kuvassa 17.



Kuva 17: Askelmaisten (211)-pintojen visualisointi.

Taulukkoon 1 on listattu erikoistyössä käytettyjen transitiometallipintojen koot, sekä niiden pinta-alat. Tuloksista havaitaan, että suurimman pinta-alan omaa (110)-pinta, mikä voidaan

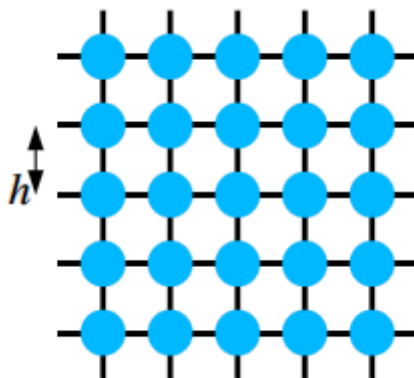
havaita myös kuvasta 16. Pienimmän pinta-alan puolestaan omaa (111)-pinta, mikä on myös havaittavissa kuvasta 16.

Taulukko 1: Erikoistyössä käytettyjen transitiometallipintojen koot, sekä niiden pinta-alat.

Pinta	x (Å)	y (Å)	z (Å)	A (Å <sup>2</sup> )
Pt(111)	5.63	4.88	26.90	27.48
Pt(110)	7.97	5.63	24.23	44.87
Pt(100)	5.63	5.63	25.97	31.70
Pt(211)	8.77	4.30	26.81	37.71
Rh(111)	5.46	4.73	26.69	25.83
Rh(110)	7.72	5.45	24.09	42.08
Rh(100)	5.46	5.46	25.79	29.82
Rh(211)	8.49	4.17	26.54	35.41

### 6.2.6 Hila

Laskennassa käytetyt aaltofunktiot, elektronitiheydet ja potentiaalit voidaan esittää hilojen avulla. Muuttamalla hilojen välistä etäisyyttä ( $h$ ), saadaan tuloksen tarkkuutta muutettua. Hilojen välillä tarkoitetaan, kuinka tiheästi laskennassa määritetään pisteitä. Mitä pienempi hilojen väli on, sitä tarkempi tuloksesta tulee. Kuvassa 18 on esitetty mitä hilavakiolla tarkoitetaan.



Kuva 18: Kaaviokuva hilojen välisestä etäisyydestä,  $h$ . Kuva on lainattu viitteestä [172].

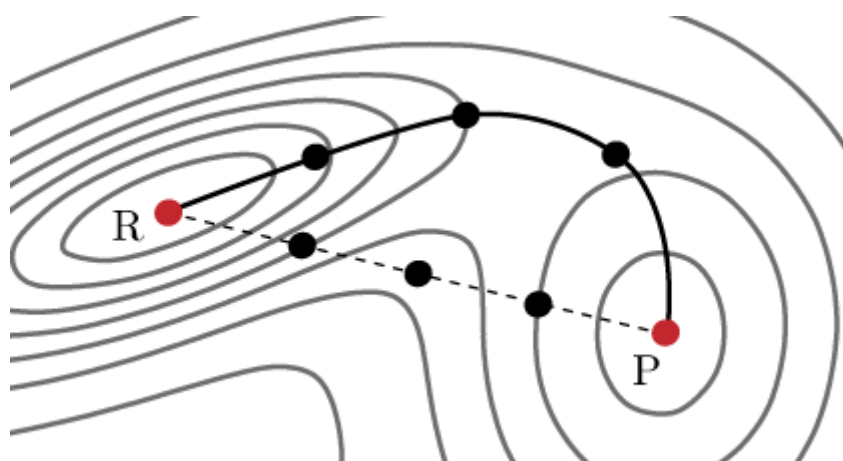
Hilojen väliä määrittäessä on kuitenkin pidettävä mielessä, että laskettavat pisteet ovat myös molekyylin tai metallipinnan ulkopuolella, toisin sanottuna tyhjiössä. Yleisesti hilojen välinä käytetään 0.2 Å [170], jonka myös erikoistyössäni määritin sopivaksi. Määritys on esitetty kappaleessa 7.1.

### 6.2.7 ASE-ympäristö

ASE-ympäristö on graafinen käyttöliittymä joka mahdollistaa molekyylien ja metallipintojen visualisoinnin, muokkauksen ja analyysin. Erikoistyössäni määritin molekyylien ja metallipintojen alkuarvaukset ja tarkastelin niiden rakenteita, kuten sidospituuksia ja vibraatioita ASE-ympäristön avulla. Mallinnuksessa muodostuu usein kymmeniä .traj-tiedostoja joita voidaan elokuvamaisesti tarkastella ASE-ympäristössä ja havaita kuinka esimerkiksi adsorpoitunut formiaattimolekyyli relaksoituu transitiometallipinnalla. Erikoistyössäni käytin ASE-ympäristöstä versiota 3.9.1. [173]

### 6.2.8 NEB-menetelmä

Laskennallisessa kemian mielenkiinto kohdistuu usein siirtymien määrittämiseen eri tilojen välillä, joista esimerkkeinä ovat diffuusiosta tapahtuvat siirtymät tai kemiallisessa reaktiossa siirtymätilat. Klassisten liikeyhtälöiden avulla voidaan kuvata atomien liikettä, mutta tämä on laskennallisesti hyvin raskasta, sillä esimerkiksi alhaisen energiavallin (0,5 eV) omaavan siirtymän simulaatioaika lähestyisi tuhansia vuosia. [174] Tämä ongelma voidaan ratkaista siirtymätilateorian avulla. Siirtymätilateoria pohjautuu Born-Oppenheimer approksimaatioon, ja myös oletukseen, että siirtymä on kyllin hidas, jolloin lähtöaineet ovat Boltzmann-jakautuneet. Tämä tarkoittaa, että kun lähtöaineet ovat siirtyneet lopputuotteiksi, ne eivät ylitä siirtymätilapintaa, eli ne eivät enää palaa lähtötilaan. [175]



Kuva 19: Havainnollistettu kuva NEB-menetelmästä. Kuvassa piste *R* kuvastaa alkutilaa, ja piste *P* lopputilaa. Kuva on lainattu viitteestä [176].

Siirtymätilaa varten pyritään selvittämään pienimmän energian polku, mikä yhdistää alku- ja lopputilan. Tämä on esitetty kuvassa 19. Minimienenergiapolun löytämistä varten on kehitetty lukuisia menetelmiä, joista yksi käytetty menetelmä on selvittää siirtymätila peräkkäisten kuvien menetelmällä. Tällaista menetelmää kutsutaan *Nudged Elastic Band- menetelmäksi* (NEB). NEB-menetelmässä määritetään tarkasteltavalle systeemille alku- ja lopputila joiden välille oletetaan satulapisteen asettuvan. Tilojen välille määritetään tietyn verran tiloja (kuvia) jotka NEB-menetelmä pyrkii määrittämään. Mitä enemmän tiloja valitaan, sitä tarkempi menetelmä on, mutta vaatii laskennallisesti enemmän tehoja. Menetelmän avulla saavutetaan satulapiste missä energia on korkeimmillaan, jolloin jousivoima on nolla, toisin kuin muiden tilojen välillä. [175]

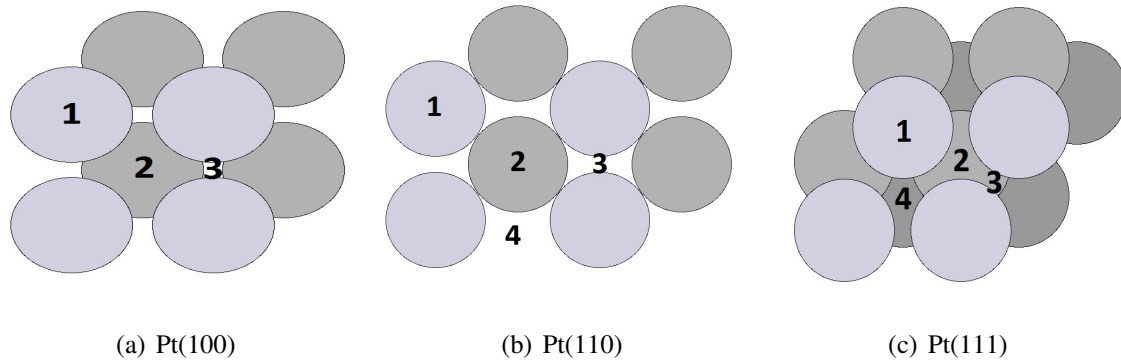
## 7 Mallinnus ja tulokset

### 7.1 Parametrien validointi

Erikoistyö aloitettiin määrittämällä energeettisesti ja koneajallisesti otollisimmat parametrien arvot **k**-pisteille ja hilavälille. Määrittäminen suoritettiin silmukkaan perustuvalla koodilla joka on esitetty liitteessä A.1. Parametrit määritettiin laskemalla puhtaan Pt(111)-pinnan energia, vertailemalla eri parametreilla käytettyjen energioita keskenään. Tulokset on esitetty liitteessä , joiden perusteella **k**-pisteiksi valittiin (6x6x1) ja hilojen väliksi 0,20 Å.

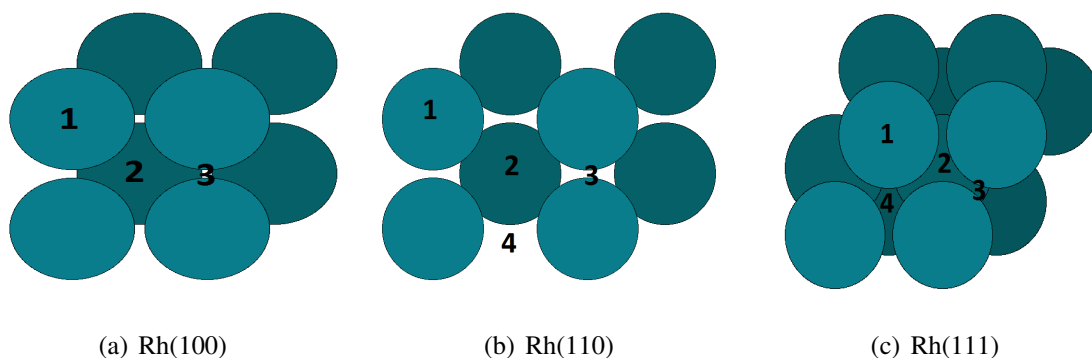
### 7.2 Transitiometallien pinnat

Puhtaiden transitiometallien rakenteet määritettiin koodin A.4 avulla, ja näiden energiat on listattu liitteessä B.2. Substraatin sitoutumisen kannalta on olennaista määrittää mahdolliset kohdat mihin se voi sitoutua. Tutkimassani WGS-reaktiopolussa katalyytin pinnalle sitoutuu alkutilassa formiaattimolekyylä ja lopputilassa oletuksena oli, että vetyatomi on ainoastaan sitoutuneena katalyytin pinnalle. Sitoutumiskohdat on esitetty kuvassa 20 käyttämällä katalyytin pintana platinaa.



Kuva 20: Platinan optimoidut puhtaat pinnat. Numero 1 merkitsee atomin huipulla olevaa sitoutumiskohtaa, numero 2 aukkomaista sitoutumiskohtaa (hcp), numero 3 siltamaista sitoutumiskohtaa (Pt(110) pinnalla kyseessä on lyhyempi siltamainen sitoutumiskohta) ja numero 4 Pt(110) pinnalla pidempää siltamaista sitoutumiskohtaa ja Pt(111) pinnalla numero 4 on aukkomainen sitoutumiskohta kolmanteen atomikerrokseen (fcc).

Rodiumpinnoille suoritettiin vastaavanlainen laskenta, jonka tuloksena saadut puhtaat rodiumpinnat on esitetty kuvassa 21.



Kuva 21: Rodiumin optimoidut pinnat, missä numero merkinnät vastaavat platinapinnoilla esiintyviä sitoutumiskohtia.

Substraatti voi adsorboitua katalyytin pinnalla olevaan koloon. Hiloissa (110) ja (100) havaitaan vain yksi kolo (hcp), johon substraatti voi asettua. Hcp-kolossa substraatti muodostaa vuorovaikutuksen pinta-atomien kanssa, asettuen toisen kerroksen päällä olevaan koloon. (111)-pinnalla havaitaan hcp-kolon lisäksi myös toinen kolo, mihin substraatti asettuu kolmannen kerroksen päälle. Tätä sitoutumiskohtaa merkataan fcc-koloksi.

Kolojen lisäksi substraatti voi sitoutua myös pinta-atomin huipulle, tai siltamaisesti kahden pinta-atomin välille. Sitoutuessaan pinta-atomien välillä, havaitaan poikkeus (110)-pinnalla.

Kuvista 20 ja 21 havaitaan, että substraatin sitoutuessaan kohtaan 4, pinta-atomien välinen etäisyys on pidempi kuin sitoutuessaan kohtaan 3. Tällöin substraatti sitoutuu joko pitkällä (LB) tai lyhyellä (SB) siltasitoutumisella, jotka sananmukaisesti eroavat toisistaan sillä, kuinka pitkä metalliatomien etäisyys on, joihin substraatti sitoutuu.

### 7.3 Molekyyliden energiat

Erikoistyössä käytettiin formiaatti-, vesi-, hiilimonoksidi-, hiilidioksidi- ja vetymolekyylejä sekä vetyatomia. Molekyyliden energiat määritettiin liitteen A.2 olevan koodin avulla, jolla määritettiin molekyyliden sidospituudet- ja kulmat, jotka ovat esitetty taulukoissa 2 ja 3.

Taulukkojen 2 ja 3 arvoista voidaan todeta, että tulokset ovat hyvin lähellä toisiaan, mikä oli odotettavissa yksinkertaisilla molekyyleillä. Siduskulmien- ja pituuksien lisäksi molekyyliden energiat määritettiin kaasufaasissa, ja on esitetty liitteessä B.3. Huomioitavaa on, että vetyatomin energia on määritetty vetymolekyylistä jakamalla kyseinen energia kahdella.

Taulukko 2: Erikoistyössä käytettyjen molekyyliden sidospituudet verrattuina kirjallisuusarvoihin.

Molekyyli	Sidos	Sidospituus (Å)	Kirjallisuusarvo (Å)
H <sub>2</sub>	H-H	0,75	0,741 [177]
CO	C-O	1,14	1,1282 [178]
CO <sub>2</sub>	C-O	1,17	1,1621 [179]
H <sub>2</sub> O	H-O	0,97	0,959 [180]
H <sub>2</sub> O	H-H	1,53	1,5144 [180]
HCOO	C-H	1,11	1,128 [181]
HCOO	C-O	1,27	1,262 [181]

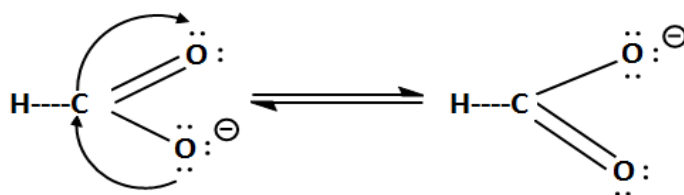
Taulukko 3: Erikoistyössä käytettyjen molekyyliden siduskulmat verrattuina kirjallisuusarvoihin.

Molekyyli	Sidos	Siduskulma (°)	Kirjallisuusarvo (°)
H <sub>2</sub> O	H-O-H	103,9	104,5 [180]
HCOO	O-C-O	130,1	130,2 [181]

Formiaatin resonanssirakenne on esitetty kuvassa 22, mikä selittää, että formiaatilla molemmat happi-hiili sidospituudet ovat yhtä suuret. Toinen happiatomeista on negatiivisesti va-



rautunut, ja muodostaa yksinkertaisen sidoksen hiiliatomin kanssa, kun toinen happiatomeista on muodostanut kaksoissidoksen hiiliatomin kanssa.



Kuva 22: Formiaattimolekyylin resonanssirakenne missä negatiivinen varaus eli ylimääräinen elektronipari siirtyy hiiliatomin kautta toiselle happiatomille.

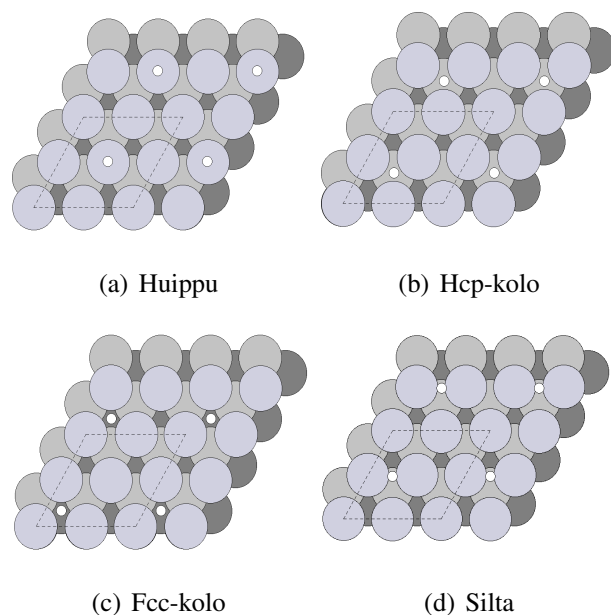
Vesikaasun siirtoreaktion lopputuotteissa vetyatomi on sitoutuneena transitiometallin pintaan ja hiilidioksidi on irtoutunut pinnasta. Koska hiilidioksidi desorptioituu transitiometallipinnasta, voidaan sen energiana käyttää kaasufaasissa olevan hiilidioksidin energiaa. Vetyatomin energiaa ei voida määrittää kaasufaasissa olevasta vetymolekyylistä, koska se on sitoutuneena transitiometallipintaan.

### 7.3.1 Vetyatomin sitoutuminen transitiometallipinnalle

Erikoistyössä vetyatomin, sekä formiaatin sitoutumisenergiat määritettiin yhtälöllä

$$E_{ads} = E_{\text{substraatti+pinta}} - E_{\text{substraatti}} - E_{\text{pinta}}, \quad (75)$$

missä  $E_{ads}$  on sitoutumisenergia,  $E_{\text{substraatti+pinta}}$  energia joka on saatu, kun substraatti on adsorpoitunut transitiometallipinnalle,  $E_{\text{substraatti}}$  kaasufaasissa olevan substraatti energia ja  $E_{\text{pinta}}$  puhtaan transitiometallipinnan energia. Vetyatomin tapauksessa kaasufaasissa olevan substraatin energia selvitetään laskemalla vetymolekyylin energia, ja jakamalla se kahdella. Tällä menetelmällä vetyatomin energiaksi saatiin likimain - 3.37 eV, mutta osa tutkimuksista joihin tulen viittaamaan vetyatomin adsorption tarkastelussa, määrittivät vetyatomin energian ilman vetymolekyylä. Tällä tavalla vetyatomille määritettiin energiaksi - 1.07 eV, jolloin energiaeroksi saadaan likimain 2.3 eV. Koska sitoutumisenergia lasketaan puhtaasti yhteen- ja vähennyslaskujen avulla, voidaan vertailussa hyödyntää energiaeroa ja vertailla näin tulosten yhtenevyyttä.



Kuva 23: Vetyatomin sitoutuminen Pt(111) pinnalle a) huippumaisesti, b) hcp-koloon, c) fcc-koloon, d) siltamaisesti.

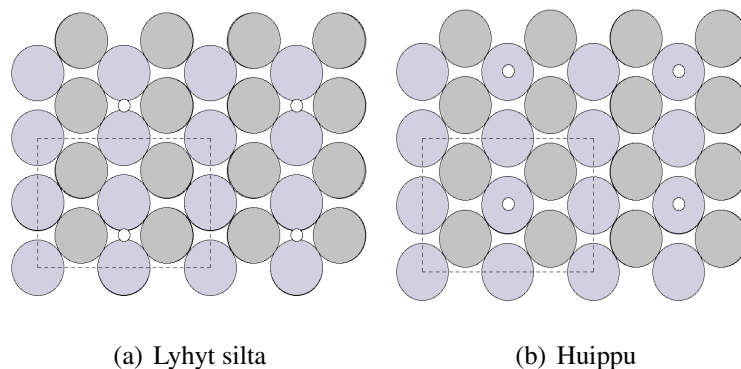
Ensimmäisenä vetyatomin adsorptiota tarkasteltiin Pt(111)-pinnalla, mikä on havainnollistettu kuvassa 23. Vetyatomin sitoutuminen määritettiin käyttämällä koodia mikä on esitetty liitteessä A.5. Adsorpoituneen vetyatomin energiat on esitetty liitteessä B.4, joiden perusteella taulukkoon 4 koottiin vetyatomin sitoutumisenergiat, sekä sidospituudet platina- ja vetyatomien välillä. Kun vetyatomi sitoutuu hcp- tai fcc-kolon päälle, se muodostaa sidoksen useampaan pinta-atomiin. Tulevissa taulukoissa on esitetty sidospituus välin avulla, se tarkoittaa, että vetyatomi sitoutuu sillä välillä useampaan eri pinta-atomiin.

Taulukko 4: Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomin sitoutuessa Pt(111)-pinnalle.

Sitoutumiskohta	Sidospituus (Å)	BE (eV)	Kirjallisuudessa esitetty laskennallinen tulos (eV) [182]
Huippu	1.56	- 0.42	-0.43
Hcp-kolo	1.86-1.90	- 0.43	-0.39
Fcc-kolo	1.86-1.88	- 0.47	-0.43
Silta	1.76-1.77	- 0.42	-0.40

Taulukosta voidaan todeta, että energeettisesti edullisin sitoutumiskohta on fcc-kolon päällä. Tulosta verrattiin aikasempaan tutkimukseen [182], missä laskenta suoritettiin käyttämäl-

lä tiheysfunktionaaliteoriaa. Laskennassa platinapinta määritettiin kolmen kerroksen paksuudeksi, jossa platina-atomin välinen etäisyys oli 2.83 Å ja funktionaalina käytettiin GGA:han pohjautuvaa PW91-funktionaalia, mikä vastasi erikoistyössä käytettyä PBE-funktionaalia. Tulokset korreloivat keskenään hyvin, mikä oli odotettua. Pientä poikkeamaa arvoissa on, mikä selittyy esimerkiksi pinta-atomin relaxoinnilla, sillä vertailtavassa tutkimuksessa relaxoitiin ainoastaan sitoutumiseen osallistuvat pinta-atomit. Tutkimuksessa verrattiin laskennassa saatuja sidospituuksia, ja sitoutumisia kokeellisesti määritettyihin tuloksiin. Vetyatomin sitoutuminen Pt(111)-pinnalla määritettiin käyttämällä erilaisia spektroskooppeja, kuten EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), HREELS (High resolution electron energy loss spectroscopy), ja erilaisia pinta-analyysimenetelmiä, kuten HAS (Helium Atom Scattering) ja LERS (Low Energy Recoil Scattering). Kokeelliset tulokset osoittivat, että fcc- ja hcp- koloissa vety- ja pinta-atomin välinen etäisyys oli likimain 1.8-1.9 Å, mikä vastaa laskennallisesti määritettyä tulosta.



Kuva 24: Vetyatomin sitoutuminen Pt(110) pinnalle a) lyhyellä siltamaisella sitoutumisella b) huippumaisesti.

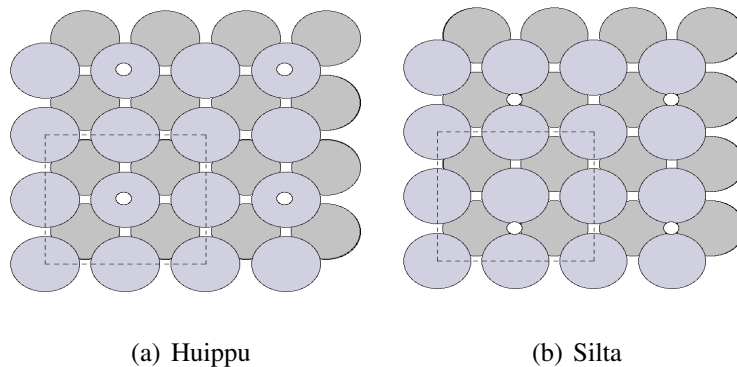
Pt(110)-pinnalta saatiin määritettyä kaksi mahdollista sitoutumista: lyhyt siltasitoutuminen ja pinta-atomin huipulle sitoutuminen (kuva 24). Näistä kahdesta sitoutumisesta, lyhyt siltamainen sitoutuminen oli hieman energettisesti edullisempaa, mikä voidaan todeta taulukon 5 tuloksista.

Taulukko 5: Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomien sitoutuessa Pt(110)-pinnalle.

Sitoutumiskohta	Sidospituus (Å)	BE (eV)	Vertailtava BE (eV) [183]
Huippu	1.56	- 0.56	- 0.52
Lyhyt silta	1.74-1.76	- 0.60	- 0.57

Määritettyjä sitoutumisenergioita verrattiin tutkimukseen [183], missä tarkasteltiin kuinka vetyatomi, sekä alkaalimetallikationit adsorpoituvat Pt(111), Pt(110) ja Pt(100) pinnoille. Tutkimuksessa havaittiin, että vetyatomi voi sitoutua yhteensä neljään eri sitoutumiskohtaan Pt(110)-pinnalla: platina-atomin huipulle, hcp-koloon, sekä kahdella eri siltamaisella tavalla. Erikoistyyssä määritettiin vetyatomien adsorpoitumiset sekä platina-atomin huipulle että lyhyemmällä siltasitoutumisella. Tutkimuksessa hcp-kolon sitoutumisenergiaksi määritettiin - 0.02 eV ja pitkälle siltamaiselle sitoutumiselle - 0.2 eV, joten molemmat sitoutumiskohdat ovat selvästi energeettisesti epäedullisia, mikä selittää minkä takia niitä ei saatu määritettyä erikoistyyssä. Sitoutumisenergioiden arvot erikoistyyssä sekä tutkimuksessa vastaavat pitkälti toisiinsa, mikä oli odotettavissa, sillä myös tutkimuksessa laskennassa käytettiin tiheysfunktionaliteoriaa. Tutkimuksessa approksimaationa toimi myös GGA, ja funktionaalina PW91, mikä vastasi erikoistyyssä käytettyä PBE-funktionaalia. Eroavaisuutta muodostui myös  $\mathbf{k}$ -pisteissä, sillä tutkimuksessa käytettiin hieman tarkempaa laskentaa, kun  $\mathbf{k}$ -pisteinä oli (9x9x1).

Kuvassa 25 on visualisoitu kuinka vetyatomi sitoutuu Pt(100)-pinnalle. Sitoutuessaan hcp-koloon, vetyatomi pyrki siirtymään pienen koonsa vuoksi siltamaiseen sitoutumiseen, jonka seurauksena ainoastaan siltamainen ja platina-atomin huipulle sitoutuneen vetyatomien sitoutumisenergiat sekä sidospituudet määritettiin.



Kuva 25: Vetyatomien sitoutuminen Pt(100) pinnalle a) huippumaisesti, b) siltamaisesti.

Taulukkoon 6 koottiin liitteessä B.4 olevien energioiden avulla sitoumisenergiat. Optimoituista rakenteista määritettiin sidospituudet, joiden perusteella todettiin siltamaisen sitoutumisen olevan energeettisesti edullisin sitoutumispaikka.

Taulukko 6: Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomin sitoutuessa Pt(100)-pinnalle.

Sitoutumiskohta	Sidospituus (Å)	BE (eV)	Vertailtava BE (eV) [184]
Huippu	1.56	- 0.42	- 0.46
Silta	1.76	- 0.68	- 0.72

Määritettyjä tuloksia vertailtiin aikaisempaan tutkimukseen [173], missä laskenta suoritettiin myös käyttämällä tiheysfunktionaaliteoriaa. Tutkimuksessa käytettiin GGA-approksimaatiota, kun funktionaalina oli PBE96, mikä erosi erikoistyössä käytetystä PBE-funktionaalista. Eroavaisuus erikoistyössä käytettyihin parametreihin oli **k**-pisteissä, mitkä tutkimuksessa valittiin olevan (5x5x1). Tutkimuksessa vertailtiin kuinka vetyatomien sitoutuminen muuttuu, kun siirrytään platinapinnoilta platinaklustereihin. Toisin kuin erikoistyössä, tutkimuksessa määritettiin hcp-koloon adsorpoituneen vetyatomien sitoutumisenergiaksi - 0.35 eV, mikä on tutkimuksen mukaan sitoutumiskohdista energeettisesti epäedullisin. Tutkimus on yhtä mieltä omien tuloksien kanssa, eli lyhyellä siltasitoutumisella saavutetaan vetyatomille energeettisesti edullisin sitoutuminen Pt(110)-pinnalla. Verrattuna Pt(111)-pintaan, sekä erikoistyössä että tutkimuksessa havaittiin vetyatomien sitoutuvan energeettisesti edullisemmin Pt(100)-pinnalle siltamaisen sitoutumiskohtaan.

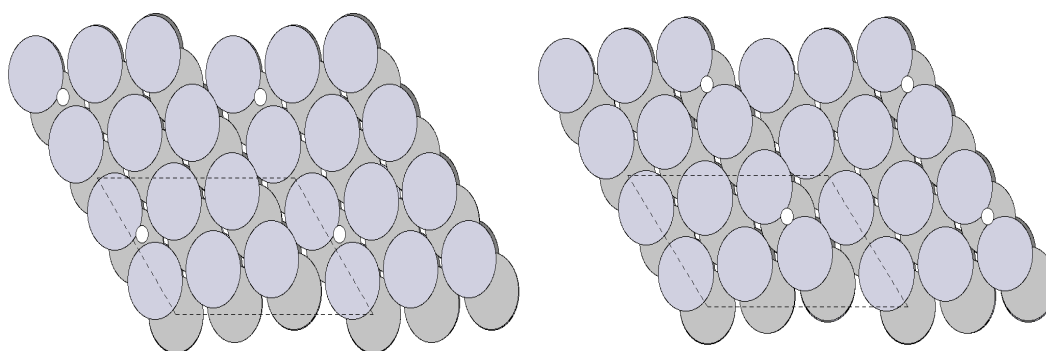
Vetyatomien pienen atomisäteen takia sille määritettiin yhteensä seitsemän eri sitoutumiskohtaa (211)-transitiometallipinnoilla. Adsorptio määritettiin, kun se sitoutui terassille siltamaisesti sekä poikittain että vinottain, terassille huippumaisesti ja hcp-koloon. Askelkohdassa vetyatomia tarkasteltiin, kun se sitoutui siltamaisesti, huippumaisesti ja hcp-koloon.

Vetyatomi konvergoitui haluttuun energiarajaan, ja alkuperäiseen sitoutumiskohtaan, yhteensä kolmessa eri kohdassa, jotka ovat esitetty sekä päältä että sivusta kuvassa 26. Kohdissa a ja b vetyatomi on sitoutunut askelkohtaan siltamaisesti, c ja d kohdassa platina-atomin päälle, ja viimeisenä e sekä f kohdassa vetyatomi on sitoutunut alaterassille siltamaisesti. Määritettyjen

sitoutumiskohtien energiat, sekä sidospituudet on esitetty taulukossa 7 vertailtavien tutkimusten tuloksien kanssa.

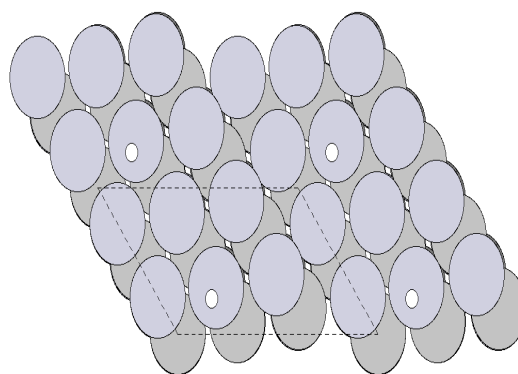
Taulukko 7: Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomien sitoutuessa Pt(211)-pinnalle.

Sitoutumiskohta	Sidospituus (Å)	BE (eV)	Vertailtava BE (eV)
Silta askelkohdassa	1.76	- 0.61	- 0.67 [36], -0.60 [185]
Huippu	1.57	- 0.42	- 0.42 [185]
Silta alaterassilla	1.76	- 0.27	N/A



(a) Siltamaisesti alaterassilla

(b) Siltamaisesti askelkohdassa



(c) Platina-atomin päällä

Kuva 26: Vetyatomien sitoutuminen Pt(211) pinnalle a) siltamaisesti alaterassille, b) siltamaisesti askelkohtaan, c) platina-atomin päälle.

Vertailtavana tutkimuksena oli vetykaasun valmistus muurahaishapon hajoamisesta Ni(211)-, Pd(211)- ja Pt(211)-pinnoilla. Tutkimuksessa laskenta suoritettiin käyttäällä tiheysfunktio-

naaliteoriaan perustuvaa VASP-ohjelmaa. Vaihto- ja korrelaatiofunktionaaleina käytettiin PBE:tä, eli samaa kuin erikoistyössä, ja myös approksimaatio, eli GGA, oli sama. Suurin eroavaisuus erikoistyön parametreihin oli  $k$ -pisteiden välillä, mikä vertailtavassa tutkimuksessa oli  $(2 \times 2 \times 1)$ , joten tulokset eroavat hieman toisistaan. Tutkimuksessa määritettiin stabiileimmaksi sitoutumiskohdaksi vastaava kuin erikoistyössä, jolle sitoutumisenergiaksi määritettiin  $-0.67$  eV, mikä vastaa lähes erikoistyön tulosta. Tutkimuksessa todettiin, että saatu tulos täsmää aikaisemmin raportoituihin tuloksiin [185–187].

Toisessa vertailtavassa tutkimuksessa määritettiin ammoniakkin hajoamista Pt(100)-, Pt(111)- ja Pt(211)-pinoilla, mihin edeltävä tutkimus viittasi. Ammoniakin hajoaminen määritettiin käyttämällä samoja ohjelmia ja parametrejä kuin edeltävässä tutkimuksessa, joten sitoutumisenergiat täsmäävät hyvin erikoistyön tulosten kanssa. Tutkimuksessa havaitaan samanlainen vetyatomin käyttäytyminen Pt(211)-pinnalla, kuin erikoistyössä: vetyatomi pyrki uudelleenjärjestymään joko platina-atomin huipulle tai siltamaiseen sitoutumiskohtaan, kun se asetettiin joko fcc- tai hcp-koloon. Tuloksista havaittiin, että vetyatomi adsorpoituu stabiileimmin askelkohtaan siltamaisesti.

Rodiumpinnoille suoritettiin vastaavanlainen tarkastelu, mutta niiden visualisointia ei erikoistyöhön liitetty. Adsorptiokohtien analysointi kuitenkin suoritettiin vertailemalla määritettyjä sitoutumisenergioita vastaavanlaisiin tutkimuksiin. Rh(111)-pinnalla määritettiin yhteensä kolme sitoutumiskohtaa, joihin vetyatomi adsorpoitui. Siltamaisesti sitoutunut vetyatomi konvergoitui hcp-koloon, joten siltamaista sitoutumiskohtaa ei määritetty. Määritettyjen sitoutumiskohtien sidospituudet- ja energiat on esitetty vertailtavien tutkimuksien kanssa taulukossa 8.

Taulukko 8: Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomien sitoutuessa Rh(111)-pinnalle.

Sitoutumiskohta	Sidospituus (Å)	BE (eV)	Vertailtava BE (eV)
Huippu	1.54	- 0.22	- 0.27 [188]
Hcp-kolo	1.92	- 0.49	- 0.45 [188]
Fcc-kolo	1.86	- 0.51	- 0.49 [188] , - 0.51 [189]

Määritettyjä tuloksia vertailtiin kahteen tutkimukseen [188,189], joista ensimmäisessä [188] tutkittiin kuinka eri atomit ja molekyylit adsorpoituvat Rh(111)-pinnalle. Tutkimuksessa atomeista tutkittiin vedyn, hapen, typen, rikin ja hiilen adsorpoitumista, ja molekyyleinä määritettävänä olivat typpikaasu, hiilimonoksidi ja typpimonoksidi. Näiden lisäksi adsorptio määritettiin myös metyyli- ja hydroksyyliiradikaaleille. Laskenta suoritettiin käyttämällä tiheysfunktio-naaliteoriaan pohjautuvaa Dacapo-ohjelmaa, missä approksimaationa käytettiin sekä PW91- että RPBE-funktioaaleja. Koska erikoistyön tulokset ovat vertailukelpoisia PW91-funktioaalien kanssa, vertailtiin kyseisen funktionaalien antamia tuloksia. Tutkimuksessa todettiin, että vetyatomi sitoutuu parhaiten fcc-koloon, mikä todettiin myös erikoistyössä. Energoissa on havaittavissa pientä eroavaisuutta, mikä saattaa selittyä tutkimuksessa käytetyllä Dacapo-ohjelmalla. Toisin kuin erikoistyössä, tutkimuksessa määritettiin siltamaisesti adsorpotuneelle vetyatomille sitoutumisenergiaksi - 0.38 eV.

Toisessa vertailtavassa tutkimuksessa [189] tarkasteltiin kuinka vetyatomi adsorpoituu eri transitiometallipinnoille. Tutkimuksessa käytettiin myös Dacapo-ohjelmaa, mutta tässä tutkimuksessa määritetty sitoutumisenergia täsmäsi erikoistyön tuloksen kanssa. Tutkimuksessa listattiin energeettisesti edullisimmat sitoutumiskohdat, ja todettiin, että vetyatomien sitoutuu Rh(111)-pinnalla sitoutumisenergialla - 0.51 eV fcc-koloon, mikä oli täysin sama havainto kuin erikoistyössä. Tutkimuksessa määritettiin sidospituudeksi 1.85 Å vety- ja pinta-atomien välillä, mikä täsmää erikoistyössä määritettyyn sidospituuteen. Kahden tutkimuksen lisäksi vetyatomien adsorpoitumista Rh(111)-pinnalla tarkasteltiin kokeellisten tulosten pohjalta. Tutkimuksessa [190] määritettiin vetyatomien värähtelyspektri käyttämällä EELS:ä, minkä tuloksena havaittiin, että vetyatomi sitoutuu parhaiten fcc-koloon.



Taulukko 9: Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomin sitoutuessa Rh(110)-pinnalle.

Sitoutumiskohta	Sidospituus (Å)	BE (eV)
Huippu	1.58	- 0.13
Hcp-kolo	1.86	- 0.34
Silta	1.75	- 0.36

Rh(110)-pinnalla havaittiin kolme mahdollista adsorptiota, joissa vetyatomi sitoutui joko rodiumatomin huipulle, hcp-koloon tai siltamaisesti kahden rodiumatomin välille. Kyseisten adsorptioiden energiat esitettiin taulukossa 9. Tulosten perusteella vetyatomi adsorpoituu energettisesti edullisimmin siltamaisesti, tosin hcp-koloon sitoutunut vetyatomin energia poikkeava vain minimaalisesti siltamaisesta. Kyseiselle pinnalla pyrittiin selvittämään vertailtavaa tutkimusta, mutta tuloksetta. Lähin vertailtava tutkimus [191] löydettiin, missä vetyatomin adsorpoituminen määritettiin LEED:ä käyttäen rekonstruoidulla Rh(110)-pinnalla. Tulos osoitti, että vetyatomi sitoutui 1.86 Å sidospituudella hcp-koloon, minkä sidospituus vastaa erikoistyössä määritettyä arvoa.

Taulukko 10: Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomin sitoutuessa Rh(100)-pinnalle.

Sitoutumiskohta	Sidospituus (Å)	BE (eV)	Vertailtava BE (eV)
Huippu	1.58	- 0.25	- 0.17 [192]
Hcp-kolo	2.01	- 0.53	- 0.58 [189], - 0.56 [192]
Silta	1.76	- 0.56	- 0.55 [192]

Rh(100)-pinnalla määritettiin kolmelle mahdolliselle vetyatomin sitoutumiskohdalle vastaavat sitoutumisenergiat, jotka on esitetty vertailtavien tutkimuksien tulosten kanssa taulukossa 10. Ensimmäisessä vertailtavassa tutkimuksessa [192] määritettiin kuinka vetyatomi adsorpoituu Rh(100)- ja Pd(100)-pinnoille. Tutkimuksessa tarkasteltiin energettistä eroavaisuutta, kun tiheysfunktionaaliteoriassa käytetään joko LDA, PB-GGC tai PW-GGC funktionaaleja. Tulokset vastaavat hyvin pitkälti erikoistyössä määritettyjä tuloksia, tosin huippumaisesti adsorpoituneen vetyatomin energia heittää hieman enemmän. Tutkimuksessa todettiin, että vetyato-

mi adsorpoituu energieettisesti edullisimmin hcp-koloon, mikä poikkeaa erikoistyössä todetusta sitoutumiskohdasta. Toisaalta, energiaero on hyvin pieni hcp-kolon ja siltamaisesti sitoutumisen välillä, joten kyseessä saattaa olla systemaattinen virhe. Toista tutkimusta [189] tarkasteltiin vetyatomien adsorpoituessa Rh(111)-pinnalle. Tutkimuksessa todettiin myös hcp-kolon olevan energieettisesti edullisin sitoutumiskohta vetyatomille Rh(100)-pinnalla, missä määritetty sidospituus (2.01 Å) vety- ja pinta-atomien välillä täsmää erikoistyössä määritettyyn sidospituuteen.

Taulukko 11: Sitoutumisenergian ja sidospituuksien arvot vetyatomien sitoutuessa Rh(211)-pinnalle.

Sitoutumiskohta	Sidospituus (Å)	BE (eV)	Vertailtava BE (eV)
Silta askelkohdassa	1.76	- 0.56	- 0.57 [193], - 0.52 [194]
Huippu	1.82	- 0.40	N/A
Silta alaterassilla	1.78	- 0.28	N/A

Rh(211)-pinnalla havaittiin samanlainen käyttäytyminen vetyatomien adsorpoituessa, kuin Pt(211)-pinnalla: vetyatomi pyrki uudelleenjärjestymään hcp- ja fcc-koloista joko siltamaiseen sitoutumiseen tai rodiumatomien pinnalle. Saatuja sitoutumisenergioita verrattiin tutkimukseen [193], missä etanolin hajoaminen Rh(211)-pinnalla määritettiin. Tutkimuksessa käytettiin VASP-ohjelmaa, sekä samoja parametrejä kuin erikoistyössä, poislukien  $\mathbf{k}$ -pisteet, mitkä tutkimuksessa olivat (8x8x1). Tutkimuksessa ei erikseen määritelty sitoutumisenergioita epästabiileimmille kohdille, vaan todettiin, että vetyatomien adsorpoituu stabiileimmin askelkohdassa siltamaisesti sitoutumisenergialla - 0.57 eV. Tulos vastaa hyvin erikoistyössä määritettyä tulosta, ja tämän lisäksi tutkimuksessa sidospituudeksi vety- ja rodiumatomien välillä määritettiin noin 1.76 Å, mikä on vastaava tulos kuin erikoistyössä.

Toisessa vertailtavassa tutkimuksessa [194] määritettiin etanolin synteesi Rh(211)-pinnalla, missä laskenta suoritettiin käyttämällä VASP-ohjelmaa, sekä samoja parametrejä kuin erikoistyössä. Vertailtavassa tutkimuksessa eroavaisuutta havaittiin  $\mathbf{k}$ -pisteiden valinnassa, sillä vertailtavassa tutkimuksessa käytettiin  $\mathbf{k}$ -pisteinä (4x4x1). Tutkimuksessa määritettiin vedyn adsorpoituvan energieettisesti edullisimmin askelkohdassa siltamaisesti, kun rodium- ja vetyatomien välinen sidospituus oli 1.77 Å, ja sitoutumisenergia -0.52 eV, mitkä vastaavat hyvin eri-

koistyon tuloksia. Tuloksista voidaan todeta, että vetyatomi sitoutuu stabiileimmin askelkoh-  
taan siltamaisesti.

Edellä määritetyistä vetyatomien adsorptioista koottiin taulukko 12, mihin listattiin energeet-  
tisesti edullisimmat sitoutumiskohdat vertailutuloksineen.

Taulukko 12: Energeettisesti edullisimmat vetyatomien sitoutumiskohdat tutkittavien transi-  
tiometallien pinnoilla.

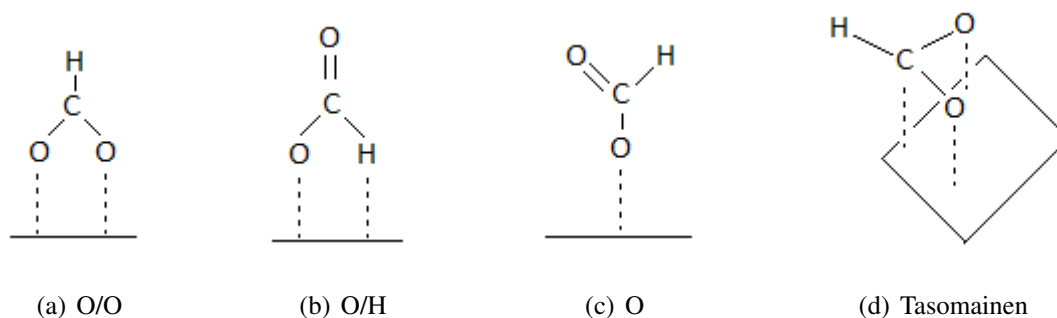
Pinta	Sitoutumiskohta	Sidospituus (Å)	BE (eV)	Vertailtava BE (eV)
Pt(100)	Silta	1.76	-0.68	-0.72 [184]
Pt(110)	Lyhyt silta	1.75	-0.60	-0.57 [183]
Pt(111)	Fcc-kolo	1.87	-0.47	-0.43 [182]
Pt(211)	Askelkohdassa silta	1.76	-0.61	-0.67 [36], -0.60 [185]
Rh(100)	Silta	2.01	-0.56	-0.55 [192]
Rh(110)	Lyhyt silta	1.75	-0.36	N/A
Rh(111)	Fcc-kolo	1.86	-0.51	-0.49 [188], -0.51 [189]
Rh(211)	Askelkohdassa silta	1.76	-0.56	-0.57 [193], -0.52 [183]

Taulukon tuloksista havaittiin yhteneväisyyttä pintojen keskuudessa: (100)-pinnoilla ener-  
geettisesti edullisin sitoutumiskohta sekä platina- että rodium- pinnalla oli siltamainen sitou-  
tuminen, kun (110)-pinnalla energeettisesti edullisimmaksi sitoutumiskohdaksi määritettiin ly-  
hyt siltamainen sitoutuminen, (111)-pinnalla fcc-kolo ja (211)-pinnalla askelkohtaan siltamai-  
nen sitoutuminen. Vertailtavien tutkimusten perusteella, vetyatomien adsorpoitumista on tutkittu  
hyvin kattavasti, sillä ainoastaan Rh(110)-pinnalle ei löydetty vertailtavaa sitoutumisenergiaa.  
Tosin kyseiselle pinnalle löydettiin tutkimus missä vetyatomien adsorptio määritettiin kokeelli-  
sesti.

## 7.4 Formiaatin adsorptio transiometallipinnoille

Pintakemian tutkimusmenetelmät ovat kehittyneet vuosien saatossa yhä tehokkaammiksi, ja  
nykyään näiden avulla voidaan määrittää hyvinkin tarkasti kuinka esimerkiksi tietty substraati  
adsorpoituu katalyytin pinnalle. Kappaleessa 3.3 esitettiin kuinka WGS-reaktio voi tapah-  
tua joko hapetus-pelkistys-, karboksyyli- tai formiaattimekanismilla. Erikoistyyssä määritettiin

vesikaasun siirtoreaktio käyttämällä formiaattimekanismia. Koska formiaatti koostuu vedystä, hiilestä ja kahdesta hapesta, on sillä yhteensä neljä mahdollista sitoutumisrakennetta. Formiaatti voi sitoutua joko kahdella happiatomilla, happi- ja vetyatomilla, yhdellä happiatomilla tai tasomaisesti, jolloin sitoutumiseen osallistuvat kaikki atomit, poislukien vety. Nämä sitoutumisrakenteet on esitetty kuvassa 27.



Kuva 27: Formiaatin mahdolliset sitoutumisrakenteet transitiometallin pinnalla. Formiaatti voi sitoutua a) kahdella happiatomilla b) happi- ja vetyatomilla c) yhdellä happiatomilla d) tasomaisesti hiilellä, kahdella happiatomilla ja vedyllä transitiometallin pintaan.

Formiaatin sitoutumista on tutkittu hyvin kattavasti eri pintakemiallisilla analyysimenetelmillä, kuten XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) [195], HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) [196–198], FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) [108, 199, 200], ja DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) [105–107]. WGS:n mekanismi riippuu siitä mitä metallia ja kantajaa käytetään. Yleisesti ottaen tutkijat puoltavat WGS:n tapahtuvan joko hapetus-pelkistys- tai formiaattimekanismilla, joita edellisissä viitteissä tutkittiin. Koska erikoistyössä määritetään formiaattimekanismi platina- ja rodiumpinnoille, on olennaista tarkastella kokeellisia tuloksia kyseisiltä pinnoilta. Formiaattimekanismin yhtenä kulmakivenä on määrittää millä edellä mainituista adsorptiorakenteista formiaatti sitoutuu, ja jos se sitoutuu useammalla sitoutumisrakenteella, niin mikä niistä on energeettisesti edullisin.

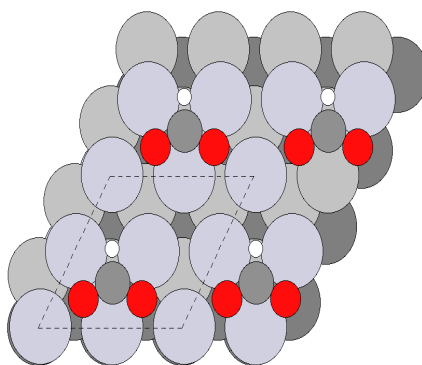
Kokeelliset tulokset [201–203] ovat osoittaneet, että formiaatti muodostuu WGS-reaktiossa välituotteena. Toisaalta, osa tutkimuksista [204,205,210] osoittavat, että formiaatti toimii WGS-reaktiossa ainoastaan sivusta seuraajana, jolloin reaktiossa olennaisena osana on karboksyyli,

mikä tarjoaa uudenlaisen reaktiomekanismin. Erikoistyössä kuitenkin tarkastellaan formiaattimekanismia, ja määritetään kuinka se tapahtuu platina- ja rodiumpinnoilla.

Kokeelliset määritykset platina- ja rodiumpinnoille [107,206–208] osoittavat, että formiaatti sitoutuu joko yhdellä happiatomilla, tai kahdella happiatomilla katalyytin pinnalle. Suotuisimmaksi sitoutumiskohdaksi tutkimuksissa väitettiin olevan siltamaisesti sitoutuminen. Formiaatin sitoutuminen yhden happiatomin välityksellä vaikuttaa kuitenkin energeettisesti epäedulliselta, sillä esimerkiksi tutkimuksessa [37] pyrittiin määrittämään kyseinen sitoutuminen, mutta formiaatti uudelleenjärjestyi sitoutumaan kahden happiatomin välityksellä. Toisaalta, tutkimuksessa [210] kyseinen sitoutuminen saatiin määritettiin, joten erikoistyössä määritettiin myös kyseinen sitoutuminen.

#### 7.4.1 Tasomainen sitoutuminen

Tasomaisessa sitoutumisessa formiaatti on horisontaalisesti katalyytin pintaa kohden, jolloin molemmat happiatomit, sekä hiiliatomi vuorovaikuttavat katalyyttipinnan kanssa. Koska happi- ja hiiliatomit ovat atomisäteeltään huomattavasti vetyatomia suurempia, ei vetyatomi kykene vuorovaikuttamaan katalyyttipinnan kanssa.



Kuva 28: Formiaatin tasomainen sitoutuminen Pt(111)-pinnalla.

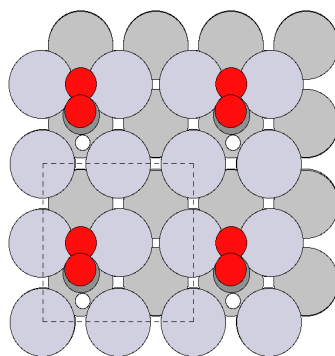
Tasomaisen sitoutuminen on visualisoitu kuvassa 28, missä formiaatti on asetettu tasomaisesti Pt(111)-pinnalle. Vastaavaisuudessa kuvat esitetään z-suunnasta, jolloin katalyytin pinnalla tapahtuvat pintakemialliset ilmiöt hahmottuvat paremmin. Tasomaisen sitoutumisen todettiin olevan energeettisesti hyvin epäsuotuisa platinapinnoilla, sillä formiaatti ei yhdelläkään pinnalla asettunut tasomaiseen sitoutumiseen optimoinnin jälkeen. Optimoinnin tuloksena ha-

vaittiin, että formiaatti pyrki siltamaiseen sitoutumiseen kahden platina-atomin välille, paitsi (211)-pinnalla missä hiilidioksidi karkasi pinnalta, jolloin vetyatomi adsorpoitui platina-atomin huipulle.

Vastaavanlailla tutkittiin formiaatin tasomaista sitoutumista rodiumpinnoilla. Rodiumpinnoilla havaittiin vastaavanlainen ilmiö kuin platinapinnoilla. Formiaatti pyrki saavuttamaan siltamasta sitoutumista rodiumpinnoille, mutta energia ei täysin konvergoitunut, joten siltamaisen sitoutumisen sidospituuksia tai sitoutumisenergioita ei voitu määrittää rodiumpinnoille. Tulos vaikuttaa järkevältä, sillä edellä lueteltujen kokeellisten raporttien perusteella, yhdessäkään ei mainittu formiaatin suosivan tasomaista sitoutumista.

#### 7.4.2 Happi- ja vetyatomilla sitoutuminen

Toinen vaihtoehto formiaatin sitoutumiselle transitiometallipinnalle on sitoutuminen happi- ja vetyatomien välityksellä. Tutkimus aloitettiin Pt(100)-pinnalla, missä sitoutuminen saattoi tapahtua joko platina-atomin huipulla, kahden platina-atomin välillä tai platina-atomien kolossa. Alkuarvauksessa pyrittiin sitoutumiskohtaan, missä sekä happi- että vetyatomit sitoutuvat platinapintaan. Ongelmaksi koitui vetyatomi, jonka pisin mahdollinen sidospituus platinapinnan kanssa oli hyvin pieni, jolloin hiiliatomi saattoi myös osallistua sitoutumiseen, minkä ei haluttu tapahtuvan.

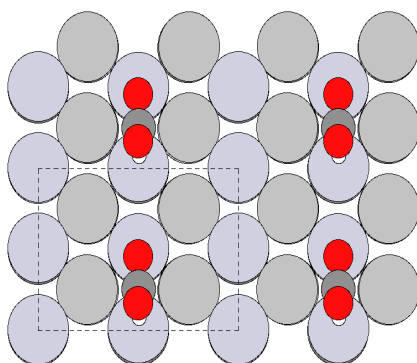


Kuva 29: Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomien välityksellä Pt(100)-pinnan hcp-koloon.

Kolmesta mahdollisesta sitoutumiskohdasta ainoastaan hcp-koloon sitoutuneen formiaatin sitoutumisenergia saatiin konvergoitumaan, saatu sitoutuminen on esitetty kuvassa 29. Sekä silt-

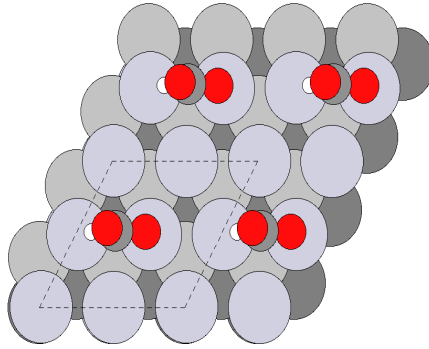
tamaisesti että platina-atomin huipulle sitoutuneet formiaatit konvergoituvat muuhun sitoutumiseen. Siltamaisesti sitoutunut formiaatti pyrki muodostamaan kahden happiatomin välityksellä siltamaisen sitoutumisen platina-atomien välille, ja huipulle sitoutunut formiaatti muodosti yhdellä happiatomilla sidoksen platina-atomin kanssa, sitoutuen siis huipulle. Formiaatti sitoutui hcp-koloon sitoutumisenergialla  $-1.76$  eV, kun sidospituus Pt-O oli  $2.16$  Å, ja Pt-H  $1.91$  Å. Tulokset koottiin myöhemmin esitettyyn taulukoon 13.

Pt(110)-pinnalla formiaatti sitoutui ainoastaan lyhyeseen siltamaiseen sitoutumiseen energialla  $-2.29$  eV. Lyhyt siltamainen sitoutuminen on esitetty kuvassa 30, missä platina- ja happiatomin sidospituus on  $2.10$  Å, platina- ja vetyatomien välinen sidospituus  $1.72$  Å. Pitkässä siltamaisessa sitoutumisessa hiilidioksidi karkasi pinnalta, jättäen vetyatomien platinapinnalle. Platina-atomin huipulle sijoitettu formiaatti pyrki muodostamaan lyhyen siltamaisen sitoutumisen kahdella happiatomilla, vastaavasti tapahtui myös hcp-koloon asetetulle formiaatille.



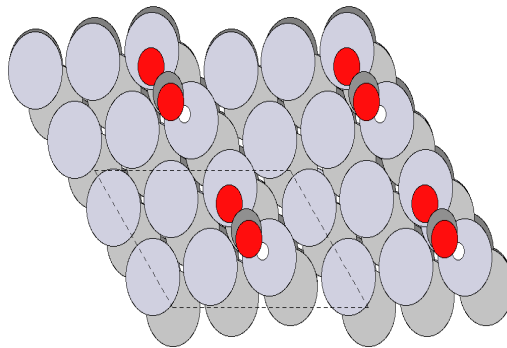
Kuva 30: Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomien välityksellä Pt(110)-pintaan lyhyellä siltamaisella sitoutumisella.

Pt(111)-pinnalla määritettiin formiaatin sitoutuminen ainoastaan siltamaisesti ( $-1.30$  eV). Huippumaisessa sitoutumisessa formiaatti konvergoitui kahden happiatomin välityksellä siltamaiseen muotoon, kuten myös hcp- ja fcc-koloissa. Kuvassa 31 on esitetty kuinka formiaatti sitoutuu happi- ja vetyatomien välityksellä siltamaisesti Pt(111)-pinnalle, missä happi- ja platina-atomin sidospituudeksi määritettiin  $2.08$  Å, ja vety- ja platina-atomin sidospituudeksi  $1.89$  Å.



Kuva 31: Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomien välityksellä Pt(111)-pintaan siltamaisella sitoutumisella.

Pt(211)-pinnalla sitoutumista tarkasteltiin huippu, silta ja hcp-kolon sitoutumiskohdissa, joista ainoastaan siltamainen sitoutuminen konvergoitui energialla  $-2.63$  eV. Platina-atomin huipulle, sekä hcp-koloon asetetut formiaatit pyrkivät uudelleenjärjestymään, ja muodostivat yhdellä happiatomilla sidoksen platina-atomin huipulle. Optimoitu siltamainen sitoutuminen on esitetty kuvassa 32, missä happi- ja platina-atomin väliseksi sidospituudeksi määritettiin  $2.04$  Å, ja vety- ja platina-atomin väliseksi sidospituudeksi  $1.84$  Å.

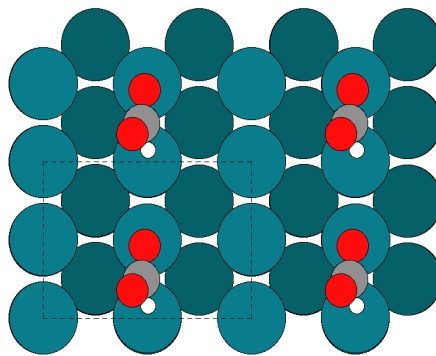


Kuva 32: Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomien välityksellä Pt(211)-pintaan siltamaisella sitoutumisella.

Rh(100)-pinnalla määritettiin, että formiaatti ei konvergoitunut missään sitoutumiskohdassaan haluttuun kohtaan. Rodiumatomin huipulle, sekä hcp-koloon asetetut formiaatit pyrkivät sitoutumaan yhden happiatomin välityksellä rodiumatomin huipulle. Siltamaiseen sitoutumiskohtaan asetettu formiaatti konvergoitui siltamaiseen sitoutumiseen, mutta ainoastaan yhden happiatomin välityksellä, mikä tässä tarkastelussa ei ollut tarkoituksena.

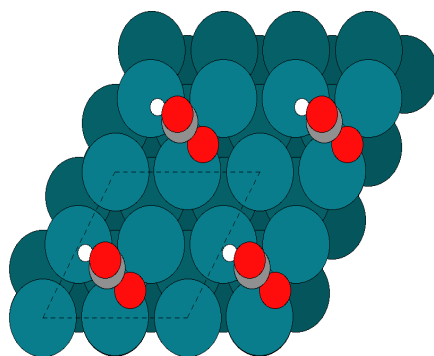


Rh(110)-pinnalla määritettiin vain yksi konvergoitunut ( $-2.50$  eV) sitoutuminen, mikä oli lyhyellä sillalla sitoutunut formiaatti. Rodiumatomin huipulle asetettu formiaatti pyrki muodostamaan sidoksen yhden happiatomin välityksellä rodiumatomin huipulle. Hcp-koloon asetettu formiaatti pyrki hakeutumaan lyhyeen siltamaiseen sitoutumiseen kahden happiatomin välityksellä. Pitkään siltamaiseen sitoutumiseen asetettu formiaatti dissosioitui, jolloin hiilidioksidi karkasi ja vetyatomi adsorpoitui rodiumatomin pinnalle. Lyhyt siltamainen sitoutuminen on esitetty kuvassa 33, missä rodium- ja vetyatomin välinen sidospituus on  $1.84$  Å, ja happi- ja rodiumatomin välinen sidospituus  $2.06$  Å.



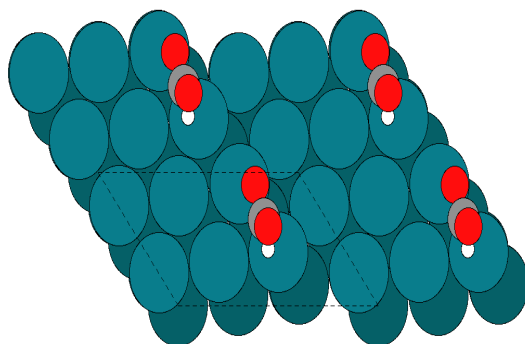
Kuva 33: Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomin välityksellä Rh(110)-pintaan lyhyellä siltamaisella sitoutumisella.

Rh(111)-pinnalla määritettiin ainoastaan yksi konvergoitunut sitoutumiskohta, joka esitettiin kuvassa 34. Formiaatti sitoutui kyseiseen kohtaan  $-2.18$  eV, kun rodium- ja vetyatomin välinen sidospituus on  $1.91$  Å, ja happi- ja rodiumatomin välinen sidospituus  $2.15$  Å. Rodiumatomin huipulle asetettu formiaatti hakeutui sitoutumaan yhden happiatomin välityksellä rodiumatomin pinnalle, fcc-koloon asetettu puolestaan konvergoitui siltamaiseen sitoutumiseen kahden happiatomin välityksellä, ja siltamaisesti asetettu formiaatti hakeutui sitoutumaan siltamaiseen muotoon, mutta ainoastaan yhden happiatomin välityksellä.



Kuva 34: Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomien välityksellä Rh(111)-pintaan hcp-koloon.

Viimeisenä tarkasteltiin formiaatin sitoutumista happi- ja vetyatomien välityksellä Rh(211)-pinnalle. Sitoutuessaan ( $-2.81$  eV) siltamaisesti rodiumpinnalle, vety- ja rodiumatomien väliseksi sidospituudeksi määritettiin  $1.89$  Å, kun happi- ja rodiumatomien välinen sidospituus oli  $2.05$  Å. Kyseinen sitoutuminen on esitetty kuvassa 35. Rodiumatomien huipulle asetettu formiaatti konvergoitui siltamaisesti rodiumatomien välille yhdellä happiatomilla. Sama tulos havaittiin myös, kun formiaatti asetettiin hcp-koloon, jolloin formiaatti konvergoitui siltamaiseen sitoutumiseen yhden happiatomien välityksellä.



Kuva 35: Formiaatin adsorpoituminen happi- ja vetyatomien välityksellä Rh(211)-pintaan siltamaisella sitoutumisella.

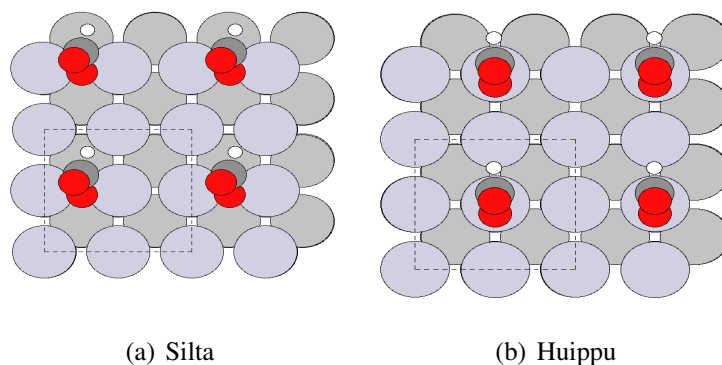
Taulukkoon 13 koottiin sitoutumiskohdat, kun formiaatti adsorpoitui transitiometallien pinnoille happi- ja vetyatomien välityksellä. Tuloksista havaittiin, että formiaatti ei adsorpoitunut useaan sitoutumiskohtaan transitiometallin pinnoilla, joten tulosten perusteella vaikuttaisi siltä, että sitoutuminen happi- ja vetyatomien välityksellä ei ole energettisesti edullisin.

Taulukko 13: Konvergoituneiden sitoutumiskohtien sidospituudet- ja energiat, kun formiaatti adsorpoituu happi- ja vetyatomin välityksellä transitiometalleiden pinnoille.

Pinta	Sitoutumiskohta	M-O (Å)	M-H (Å)	BE (eV)
Pt(100)	Hcp-kolo	2.16	1.91	-1.76
Pt(110)	Lyhyt silta	2.10	1.72	-2.29
Pt(111)	Hcp-kolo	2.08	1.89	-1.30
Pt(211)	Silta	2.16	1.91	-2.63
Pt(211)	Hcp-kolo	2.04	1.84	-2.63
Rh(110)	Lyhyt silta	2.06	1.84	-2.50
Rh(111)	Hcp-kolo	2.15	1.91	-2.18
Rh(211)	Hcp-kolo	2.05	1.89	-2.81

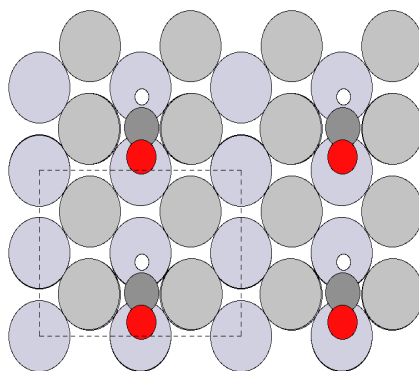
### 7.4.3 Yhdellä happiatomilla sitoutuminen

Formiaatin kolmas mahdollinen adsorptiotapa katalyytin pinnalle on sitoutuminen ainoastaan yhden happiatomin välityksellä. Tutkimus aloitettiin Pt(100)-pinnalta, missä havaittiin kaksi konvergoitunutta sitoutumiskohtaa: platina-atomin huipulle sekä siltamaisesti sitoutunut formiaatti. Hcp-koloon sitoutunut formiaatti pyrki hakeutumaan sitoutumaan siltamaisesti yhden happiatomin välityksellä. Platina-atomin huipulle formiaatti sitoutui yhden happiatomin välityksellä, kun sidospituus oli 2.02 Å ja sitoutumisenergia -1.65 eV. Sitoutuessaan siltamaisesti kahden platina-atomin välillä, sidospituuksiksi määritettiin 2.13 Å ja 2.17 Å, kun sitoutumisenergia oli -1.77 eV. Kyseiset sitoutumiskohdat on esitetty kuvassa 36. Tuloksista voidaan todeta, että formiaatti sitoutui energeettisesti edullisimmin siltamaisesti Pt(100)-pinnalla yhden happiatomin välityksellä.



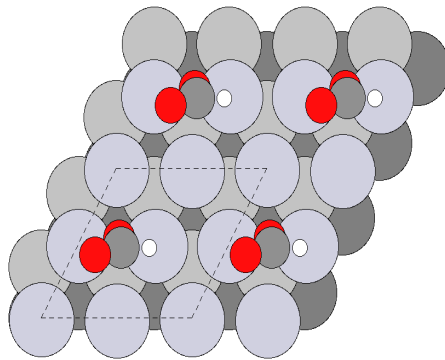
Kuva 36: Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Pt(100)-pinnalle a) siltamaisesti, b) huipulle.

Pt(110)-pinnalla havaittiin ainoastaan yksi konvergoitunut adsorptio, kun formiaatti sitoutui lyhyellä siltamaisella sitoutumisella. Sitoutuessaan pitkällä siltamaisella sitoutumisella, hcp-koloon tai platina-atomin huipulle, formiaatti pyrki hakeutumaan lyhyeen siltamaiseen sitoutumiseen. Lyhyessä siltamaisessa sitoutumisessa formiaatti sitoutui platina-atomin välille 2.18 Å ja 2.14 Å sidospituuksilla, kun sitoutumisenergia oli -1.94 eV. Kyseinen adsorptio on esitetty kuvassa 37.



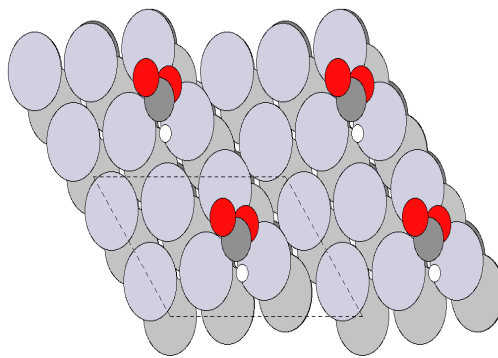
Kuva 37: Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Pt(110)-pinnalle lyhyellä siltamaisella sitoutumisella.

Pt(111)-pinnalla havaittiin vastaavanlainen käyttäytyminen, kuin Pt(110)-pinnalla formiaatin adsorpoituessa yhdellä happiatomilla. Platina-atomin huipulle, ja hcp- sekä fcc-koloon adsorpoitunut formiaatti hakeutui siltamaiseen sitoutumiseen, sen ollessa ainoa konvergoitunut sitoutumiskohta. Formiaatti sitoutui siltamaisesti 2.27 Å ja 2.17 Å sidospituuksilla platinaatomien välille, kun sitoutumisenergia oli -1.66 eV. Adsorptio on esitetty kuvassa 38.



Kuva 38: Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Pt(111)-pinnalle siltamaisella sitoutumisella.

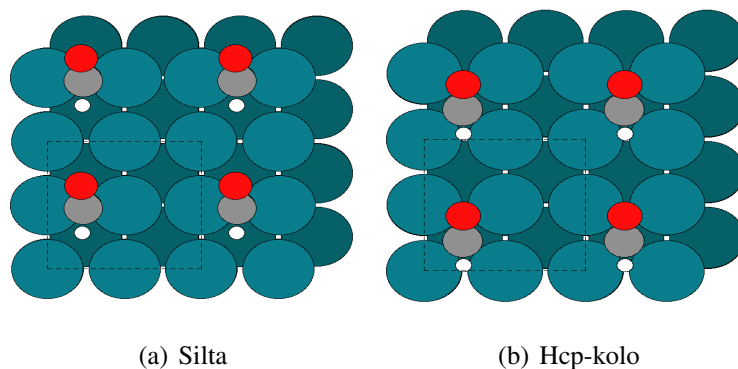
Pt(211)-pinnalla havaittiin, että formiaatin adsorpoituessa platina-atomin huipulle yhdellä happiatomilla, se pyrki siirtymään siltamaiseen sitoutumiseen. Hcp-koloon adsorpoitunut formiaatti puolestaan hakeutui platina-atomin huipulle. Ainoa konvergoitunut adsorptio oli, kun formiaatti sitoutui siltamaisesti 2.12 Å ja 2.14 Å sidospituuksilla kahden platina-atomin välille, sitoutumisenergian ollessa -2.71 eV. Konvergoitunut adsorptio on esitetty kuvassa 39.



Kuva 39: Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Pt(211)-pinnalle siltamaisella sitoutumisella.

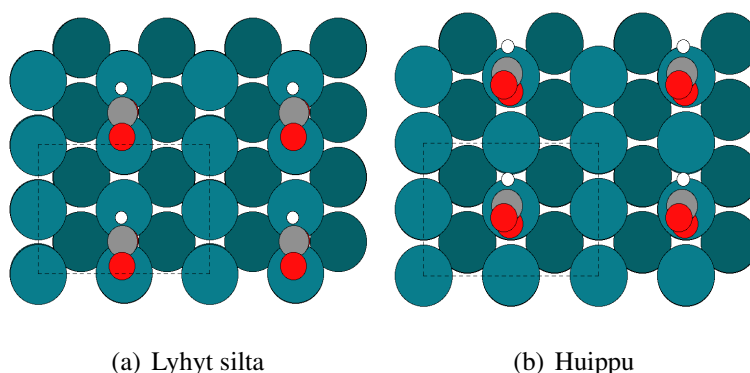
Rh(100)-pinnalla ainoastaan rodiumatomin huipulle sitoutunut formiaatti ei konvergoitunut, vaan hakeutui yhden happiatomin välityksellä siltamaiseen sitoutumiseen. Formiaatin havaittiin sitoutuvan siltamaisesti, kun sidospituudet rodiumatomeihin olivat 2.13 Å ja 2.11 Å, ja sitoutumisenergia oli -2.10 eV. Toinen konvergoitunut sitoutumiskohta oli hcp-kolo, missä sidospituus rodiumatomeihin vaihteli 2.25 Å ja 2.59 Å välillä, sitoutumisenergian ollessa -2.19

eV, mikä oli energeettisesti edullisempi. Kyseiset adsorptiot on esitetty kuvassa 40.



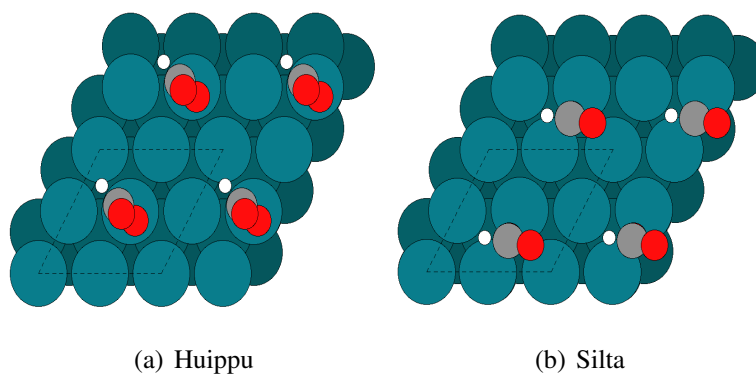
Kuva 40: Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Rh(100)-pinnalle a) siltamaisesti, b) hcp-koloon.

Rh(110)-pinnalla havaittiin myös kaksi konvergoitunutta adsorptiota: lyhyt siltamainen sitoutuminen, ja rodiumatomin huipulle adsorpoitunut formiaatti. Sitoutuessaan pitkällä siltamaisella sitoutumisella, formiaatti hakeutui stabiilimpaan kohtaan, mikä tässä tapauksessa oli lyhyt siltamainen sitoutuminen. Myös sitoutuessaan hcp-koloon, formiaatti hakeutui vastaavaan lyhyeen siltamaiseen sitoutumiseen. Lyhyessä siltamaisessa sitoutumisessa happi- ja rodiumatomien väliseksi sidospituuksiksi määritettiin  $2.14 \text{ \AA}$  ja  $2.13 \text{ \AA}$ , kun sitoutumisenergia oli  $-2.48 \text{ eV}$ . Sitoutuessaan  $1.99 \text{ \AA}$  sidospituudella rodiumatomin huipulle, formiaatin sitoutumisenergiaksi määritettiin  $-2.23 \text{ eV}$ , mikä on energeettisesti epäedullisempi kuin formiaatin lyhyt siltamainen sitoutuminen rodiumatomien välille. Kyseiset adsorptiot on esitetty kuvassa 41.



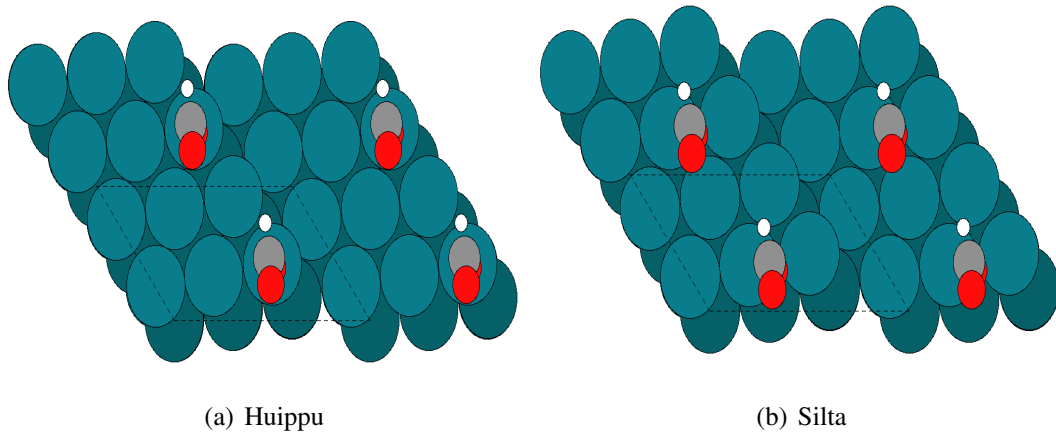
Kuva 41: Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Rh(110)-pinnalle a) lyhyellä siltamaisesti, b) rodiumatomin huipulle.

Formiaatti hakeutui siltamaiseen sitoutumiseen Rh(111)-pinnalla, kun se asetettiin hcp- tai fcc-koloon. Radiumatomien huipulle formiaatti adsorpoitui sidospituudella 2.02 Å, ja sitoutumisenergialla -2.07 eV. Toinen konvergoitunut adsorptio havaittiin, kun formiaatti sitoutui kahden radiumatomien välille siltamaisesti sidospituuksilla 2.16 Å ja 2.30 Å, kun sitoutumisenergia oli -2.29 eV. Näistä kahdesta adsorptiosta siltamaisesti sitoutunut havaittiin olevan hieman energettisesti edullisempi. Kyseiset adsorptiot on esitetty kuvassa 42.



Kuva 42: Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Rh(111)-pinnalle a) radiumatomien huipulle, b) siltamaisesti.

Viimeisenä tarkasteltiin kuinka formiaatti sitoutui yhdellä happiatomilla Rh(211)-pinnalle. Kyseisellä pinnalla ainoastaan hcp-koloon adsorpoitunut formiaatti ei konvergoitunut, vaan hakeutui siltamaiseen sitoutumiseen. Radiumatomien huipulle formiaatti sitoutui 1.97 Å sidospituudella, ja sitoutumisenergialla -2.51 eV. Siltamaisesti sitoutuessaan formiaatin happiatomi muodosti 2.14 Å ja 2.35 Å sidospituudet radiumatomien välille, kun sitoutumisenergia oli -2.31 eV. Tuloksista havaittiin, että Rh(211)-pinnalla formiaatti sitoutuu yhden happiatomin välityksellä energettisesti edullisimmin radiumatomien huipulle. Kyseiset adsorptiot on esitetty kuvassa 43.



Kuva 43: Formiaatin sitoutuminen yhdellä happiatomilla Rh(211)-pinnalle a) rodiumatomin huipulle, b) siltamaisesti.

Taulukkoon 14 koottiin laskettujen transitiometallipintojen energieettisesti edullisimmat adsorptiot. Energieettisesti edullisimmissa sitoutumiskohdista havaitaan erilaisia variaatioita, eli esimerkiksi (100)-pinnalla platinan tapauksessa energieettisesti edullisimmaksi sitoutumiskohdaksi määritettiin siltamainen sitoutuminen, kun puolestaan rodiumpinnalla se oli hcp-kolo.

Taulukko 14: Energieettisesti edullisimpien sitoutumiskohtien sidospituudet- ja energiat, kun formiaatti adsorpoituu happiatomin välityksellä transitiometalleiden pinnoille. Taulukossa siltamaisesti sitoutuneen formiaatin sidospituus on määritetty keskiarvona kahdesta sidospituudesta.

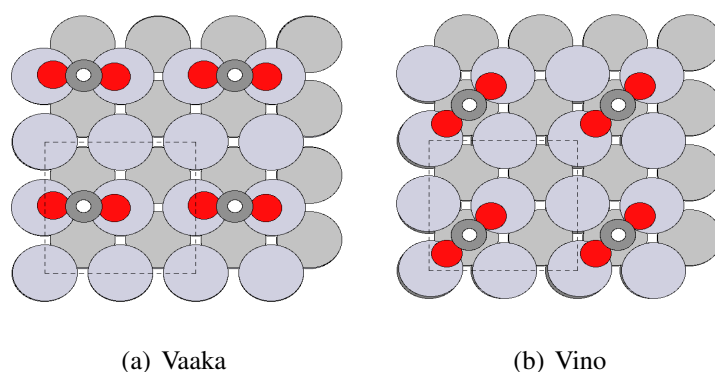
Pinta	Sitoutumiskohta	M-O (Å)	BE (eV)
Pt(100)	Silta	2.15	-1.77
Pt(110)	Lyhyt silta	2.16	-1.94
Pt(111)	Silta	2.22	-1.66
Pt(211)	Silta	2.13	-2.71
Rh(100)	Hcp-kolo	2.42	-2.19
Rh(110)	Lyhyt silta	2.14	-2.48
Rh(111)	Hcp-kolo	2.23	-2.29
Rh(211)	Huippu	1.97	-2.51



#### 7.4.4 Kahdella happiatomilla sitoutuminen

Formiaatin hypoteettisesti oletetuista sitoutumistapa oli kahden happiatomin välityksellä sitoutuminen katalyytin pinnalle. Sitoutumistapaa tutkittiin ja havaittiin, että useat tutkimukset [35, 37, 209, 210] olivat todenneet kyseisen sitoutumistavan olevan energeettisesti suotuisin. Erikoistyössä tarkasteltiin siltamaisesti sitoutumisen ohella myös mahdolliset muut sitoutumiskohdat, kuten edellisissäkin kappaleissa.

Tutkimus aloitettiin tarkastelemalla formiaatin adsorptiota Pt(100)-pinnalle, missä havaittiin platina-atomin huipulle sitoutuneen formiaatin hakeutuvan vaakatasossa olevaan siltamaiseen sitoutumiseen. Hcp-koloon asetettu formiaatti pyrki hakeutumaan vinoon siltamaiseen sitoutumiseen, joten kumpikaan kyseisistä sitoutumiskohdista ei ollut suotuisa. Siltamaista sitoutumista varten tarkasteltiin kahden suuntaista sitoutumista: vaaka- ja vinosuunnassa, joiden konvergoituneet sitoutumiset esitettiin kuvassa 44. Geometrian takia formiaatti voi sitoutua myös pystysuunnassa, jolloin kyseinen adsorptio vastaa vaakamaista adsorptiota.

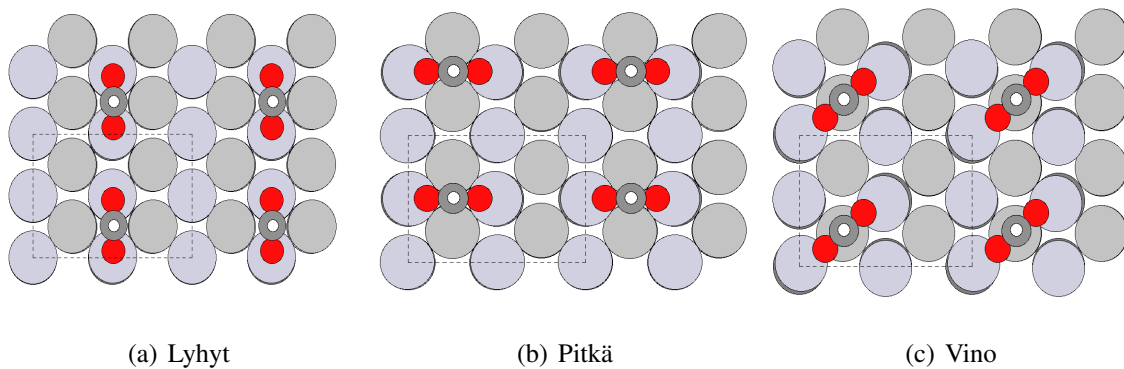


Kuva 44: Formiaatti sitoutuu Pt(100)-pinnalla siltamaisesti joko a) pystyyn, tai b) vinoon.

Vinomaisessa sitoutumisessa platina-atomien etäisyydeksi määritettiin  $3.90 \text{ \AA}$ , ja sitoutumisenergiaksi  $-2.15 \text{ eV}$ . Happi- ja platina-atomien välisiksi sidospituuksiksi määritettiin  $2.22 \text{ \AA}$  ja  $2.13 \text{ \AA}$ . Vaakamaisessa sitoutumisessa platina-atomien etäisyydeksi määritettiin  $2.91 \text{ \AA}$ , ja happi-platina-atomien välisiksi sidospituuksiksi  $2.12 \text{ \AA}$  sekä  $2.11 \text{ \AA}$ . Sitoutumisenergiaksi määritettiin  $-2.55 \text{ eV}$ , mitä verrattiin vastaavanlaisen tutkimukseen [211], jossa määritettiin muurahaishapon dissositaatio eri transitiometallipinnoilla. Tutkimuksessa laskenta suoritettiin käyttämällä tiheysfunktionaaliteoriaa, missä vaihto- ja korrelaatiofunktioita käytettiin DACA-

POa, ja approksimaationa PW91-GGA. Tulosten eroavaisuutta muodostui  $k$ -pisteiden valinnassa, sillä vertailtavassa tutkimuksessa  $k$ -pisteiksi valittiin  $(4 \times 4 \times 1)$ . Tutkimuksessa määritettiin formiaatin sitoutuvan energeettisesti edullisimmin siltamaisesti sitoutumisenergian ollessa  $-2.58$  eV, mikä on hyvin lähellä erikoistyössä määritettyä tulosta. Tuloksista voidaan todeta, että formiaatti sitoutuu energeettisesti edullisemmin vaakamaisesti, mitä selittää platina-atomien etäisyys.

Formiaatin adsorpoituessa Pt(110)-pinnalla hcp-koloon tai platina-atomien huipulle, havaittiin sen hakeutuvan vaakatasossa olevaan siltamaiseen sitoutumiseen, joten konvergoitunut sitoutuminen saatiin määritettyä ainoastaan siltamaisesti sitoutuneelle formiaatille. Pt(110)-pinnalla havaittiin olevan sekä pitkä, lyhyt että vino siltamainen sitoutuminen, mitkä on esitetty kuvassa 45.



Kuva 45: Formiaatti sitoutuu Pt(110)-pinnalla siltamaisesti joko a) lyhyesti, b) pitkästi, c) vinoon.

Pitkässä siltamaisessa sitoutumisessa platina-atomien väliseksi etäisyydeksi määritettiin  $2.78$  Å, kun lyhyessä vastaava etäisyys oli  $3.82$  Å ja vinomaisessa  $4.58$  Å. Koska vinomaisessa sitoutumisessa platina-atomien välinen etäisyys on lähes puolet suurempi kuin lyhyessä sitoutumisessa, ei se ole energeettisesti edullista. Sidospituuksiksi happi- ja platina-atomien välillä määritettiin lyhyessä olevan  $2.09$  Å, pitkässä  $2.25$  Å ja  $2.13$  Å, ja vinossa  $2.10$  Å ja  $2.11$  Å. Sitoutumisenergioiksi määritettiin lyhyelle  $-3.09$  eV, pitkälle  $-2.10$  eV, ja vinolle  $-2.81$  eV. Tuloksista havaittiin, että lyhyt siltamainen sitoutuminen on huomattavasti energeettisesti edullisempi kuin muut sitoutumistavat, mikä voidaan selittää geometrian avulla. Vertailemalla platina-atomien välisiä etäisyyksiä, havaittiin lyhyessä siltamaisessa sitoutumisessa atomien

olevan hyvin lähellä toisiaan, jolloin formiaatti voi stabiilisti sitoutua.

Pt(110)-pinnalle adsorpoitunutta formiaattia verrattiin tutkimukseen [161], missä määritettiin formiaatin adsorptioenergian ja elektronisten ominaisuuksien yhteyttä. Tutkittavina transitiometalleina olivat Pd(110), Pt(110), Ni(110), Rh(110), Fe(100), ja Mo(100). Tutkimuksessa laskenta suoritettiin käyttämällä tiheysfunktionaaliteoriaan pohjautuvaa STATE-ohjelmaa (Simulation Tool for Atom Technology), minkä tutkijat totesivat toimivan erinomaisesti puolijohdeiden ja transitiometallien adsorptioenergioiden määrittämisessä. Vaihto- ja korrelaatiofunktionaalina käytettiin erikoistyyssäkin käytettyä PBE:tä, ja  $\mathbf{k}$ -pisteiksi valittiin (4x6x1), mikä eroaa hieman erikoistyyssä valituista. Tutkimuksessa määritetyt adsorptioenergiat määritettiin yhtälöllä

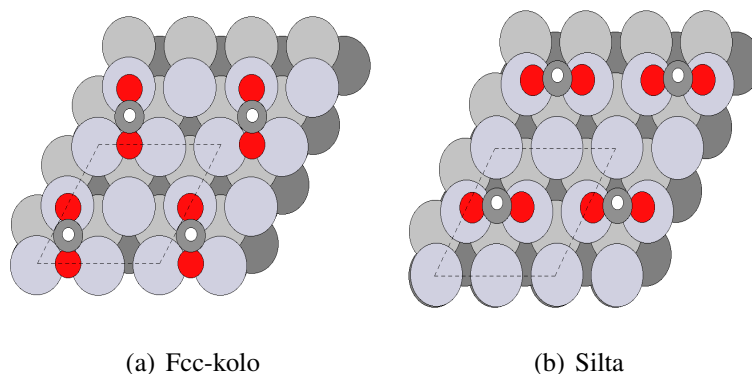
$$Q = E_{M+HCOO} - E_M - E_{CO_2} - \frac{1}{2}H_2, \quad (76)$$

mikä eroaa erikoistyyssä käytetystä sitoutumisenergiasta yhtälöstä. Toisaalta, erikoistyyssä on määritetty yhtälössä adsorptioyhtälöön olevat termit, eli formiaatin sitoutuminen transitiometallin pinnalle, puhtaan transitiometallipinnan, ja kaasufaasissa olevien hiilidioksidin ja vetymolekyylin energiat. Edellä esitetyn yhtälön perusteella, erikoistyyssä formiaation adsorptioenergiaksi Pt(110)-pinnalla määritettiin -1.42 eV, mikä vastaa täysin tutkimuksessa määritettyä adsorptioenergiaa.

Tutkimuksessa havaittiin samanlainen johtopäätös (110)-pinnoilla kuin erikoistyyssä: formiaatti sitoutuu energeettisesti edullisimmin kahdella happiatomilla lyhyellä siltamaisella sitoutumisella transitiometallin pinnalle, minkä syystä tutkimuksessa määritettiin ainoastaan kyseiset adsorptiot. Tutkimuksessa todettiin, että mitä pienempi formiaation adsorptioenergia on, sitä helpommin formiaatti hajoaa. Tulosten perusteella formiaatin adsorptioenergioiden järjestykseksi saatiin Pd(110) < Pt(110) < Ni(110) < Rh(110) < Fe(100) < Mo(100), mikä vastaa kokeellisesti määritettyjä tuloksia. [212]

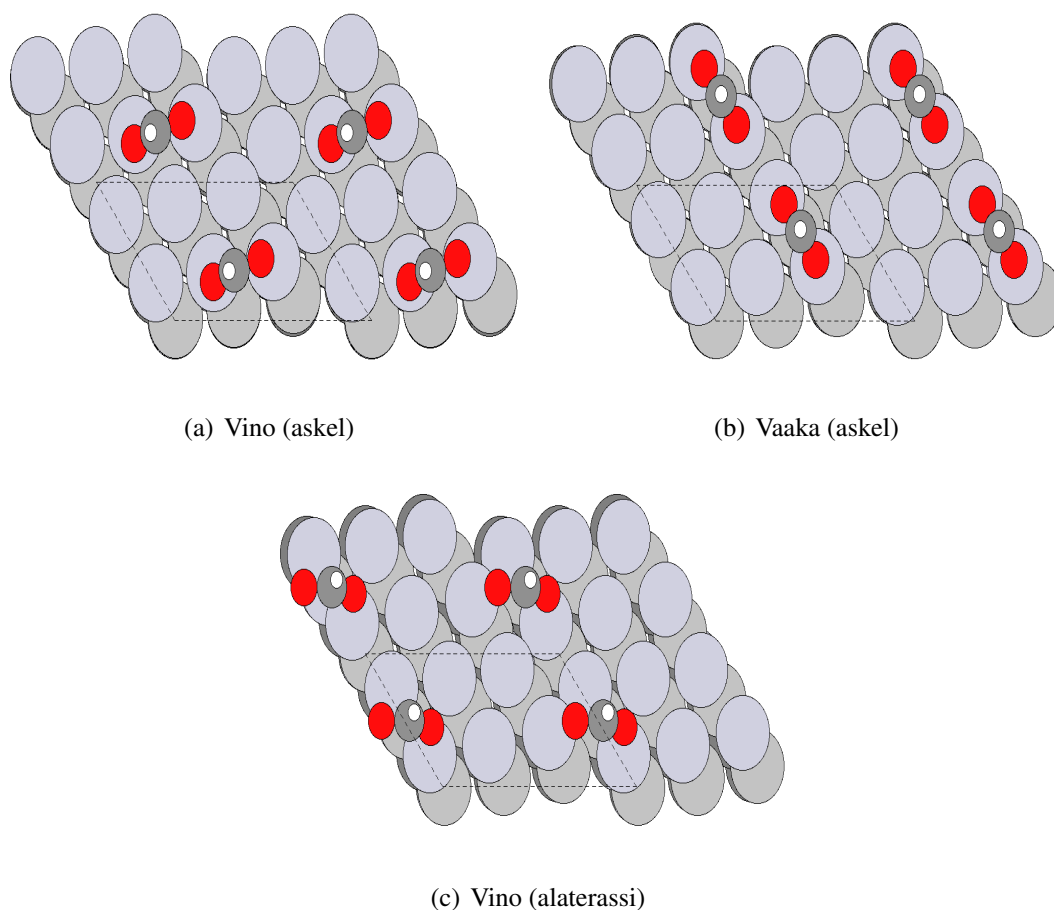
Pt(111)-pinnalla havaittiin, että formiaatti pyrki hakeutumaan hcp-kolosta ja platina-atomin huipulta siltamaiseen sitoutumiseen, jolloin konvergoituneet sitoutumiset olivat fcc-koloon ja siltamaisesti sitoutumiset. Pt(111)-pinnan geometrian takia formiaatin siltamaisen sitoutumisen

variaatioita ei ole kuin yksi. Kuvassa 46 on esitetty kuinka formiaatti adsorpoituu joko fcc-koloon tai siltamaisesti.



Kuva 46: Formiaatti sitoutuu Pt(111)-pinnalla joko a) fcc-koloon, tai b) siltamaisesti.

Sitoutuessaan fcc-koloon, platina-atomien väliseksi etäisyyden määritettiin olevan 2.82 Å, ja happi-platina-atomien välisen sidospituuden vaihtelevan 2.10 Å ja 2.61 Å välillä. Fcc-koloon adsorpoituneen formiaatin sitoutumisenergiaksi määritettiin -2.24 eV. Formiaatin sitoutuessa siltamaisesti, platina-atomien väliseksi etäisyydeksi määritettiin myös 2.82 Å, ja happi-platina-atomien väliseksi sidospituudeksi 2.15 Å ja 2.14 Å. Sitoutumisenergiaksi siltamaiselle sitoutumiselle määritettiin -2.58 eV. Tulosta verrattiin vastaavanlaiseen tutkimukseen [213], missä määritettiin WGS-reaktio transitiometallien pinnoilla. Tutkimuksessa laskenta suoritettiin DFT-teoriaan pohjautuvaa VASP-ohjelmaa, missä vaihto- ja korrelaatiofunktionaaliksi valittiin erikoistyyssäkin käytetty PBE, ja approksimaationa toimi PW91-GGA. Tutkimuksessa määritettiin, että formiaatti adsorpoituu stabiileimmin siltamaisesti -2.61 eV sitoutumisenergialla, mikä vastaa erikoistyyssä määritettyä energiaa.



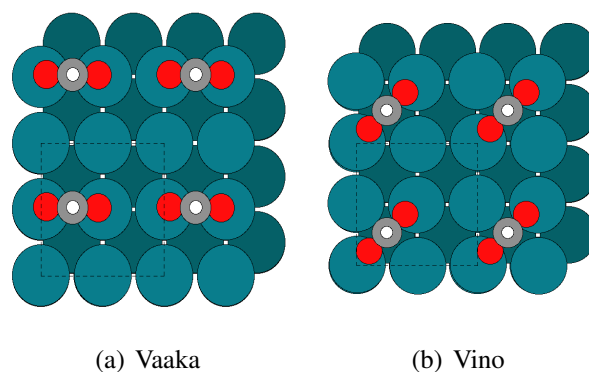
Kuva 47: Formiaatin sitoutuminen Pt(211)-pinnalle a) askelkohtaan vinoon, b) askelkohtaan vaakaan, tai c) alaterassille vinoon.

Pt(211)-pinnalla havaittiin sekä hcp-koloon että platina-atomin huipulle adsorpoituneen formiaatin hakeutuvan siltamaiseen sitoutumiseen. Siltamaisissa sitoutumisissa havaittiin kolmen sitoutumiskohdan konvergoituvan, jotka esitettiin kuvassa 47. Alaterassilla vinottain sitoutuneen formiaatin platina-atomien välistä etäisyyttä ei saatu järkevästi määritettyä. Sen sijaan askelkohdassa vinottain sitoutuneen formiaatin platina-atomien etäisyydeksi määritettiin  $2.76 \text{ \AA}$ , ja vaakatasossa  $2.83 \text{ \AA}$ . Happi-platina-atomien väliseksi sidospituudeksi määritettiin alaterassilla olevan  $2.12 \text{ \AA}$ , ja askelkohdassa vinossa olevan  $2.09 \text{ \AA}$  ja vaakatasossa  $2.17 \text{ \AA}$  sekä  $2.11 \text{ \AA}$ . Sitoutumisenergioiksi määritettiin vastaavasti  $-2.18 \text{ eV}$  (alaterassilla),  $-2.98 \text{ eV}$  (vinosti askelkohdassa) ja  $-3.49 \text{ eV}$  (vaakatasossa askelkohdassa). Tuloksista voidaan todeta, että formiaatti sitoutuu energeettisesti edullisimmin askelkohdassa vaakatasoon.

Tuloksia verrattiin tutkimukseen [38] missä WGS-reaktio määritettiin Pt(211)-pinnalla käyt-

tämällä tiheysfunktionaaliteoriaan pohjautuvaa SIESTA-ohjelmaa. Laskenta suoritettiin käyttämällä approksimaationa GGA:ta, kun vaihto- ja korrelaatiofunktionaalina toimi PBE. Eroavaisuutta erikoistyyön parametreihin muodostui  $k$ -pisteistä, sillä tutkimuksessa  $k$ -pisteiksi valittiin  $(3 \times 4 \times 1)$ . Tutkimuksessa havaittiin, että formiaatti adsorpoituu siltamaisesti askelkohtaan, kuten erikoistyyössäkin todettiin. Tutkimuksessa sitoumisenergiaksi määritettiin  $-3.08$  eV, mikä poikkeaa erikoistyyössä määritetystä tuloksesta. Samassa tutkimuksessa määritettiin myös sitoutumisenergia Pt(111)-pinnalle, mille sitoutumisenergiaksi määritettiin  $-2.42$  eV. Tutkimuksen tulos eroaa erikoistyyössä määritetystä tuloksesta ( $-2.58$  eV). Toisaalta, tutkimuksessa määritettiin myös vetyatomien adsorpoituminen sekä Pt(111)- että Pt(211)-pinnalle, joille määritettiin sitoutumisenergioiksi  $-0.49$  eV ja  $-0.65$  eV. Pt(111)-pinnalle määritetty vetyatomien sitoutumisenergia vastaa erikoistyyössä määritettyä energiaa ( $-0.47$  eV), kuten myös Pt(211)-pinnalle määritetty ( $-0.61$  eV).

Rh(100)-pinnalla havaittiin, että hcp-koloon sekä rodiumatomien huipulle asetettu formiaatti pyrki hakeutumaan siltamaiseen sitoutumiseen, joten tarkastelu kohdistettiin yksinomaan siltamaiseen sitoutumiseen. Kuten Pt(100)-pinnalla, myös Rh(100)-pinnalla havaittiin kaksi mahdollista siltamaista sitoutumista: vaaka- ja vinotasossa olevat sitoutumiset. Vaakasuunnassa osallistuvien rodiumatomien välinen etäisyys oli  $2.77$  Å, kun vinomaisessa sitoutumisessa vastaavaksi etäisyydeksi määritettiin  $3.77$  Å. Nämä sitoutumiset esitettiin kuvassa 48.



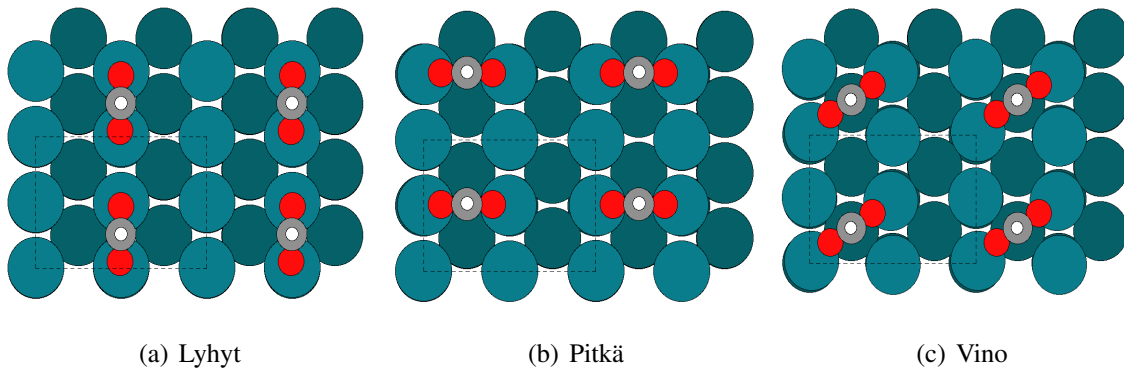
Kuva 48: Formiaatti sitoutuu Rh(100)-pinnalla siltamaisesti joko a) vaakaan, tai b) vinoon.

Energeettisesti edullisempaa siltamaista sitoutumista varten näiden sidospituudet ja sitoutumisenergiat määritettiin. Vaakatasossa olevassa sitoutumisessa sidospituuksiksi määritettiin  $2.12$  Å ja  $2.10$  Å, kun vinotasossa vastaavat olivat  $2.16$  Å ja  $2.12$  Å. Sitoutumisenergian mää-

ritettiin olevan vaakatasossa  $-3.02$  eV, kun se oli vinotasossa  $-2.78$  eV, joten tuloksista voidaan päätellä, että formiaatti suosii Rh(100)-pinnalla vaakatasossa olevaa siltamaista sitoutumista.

Tuloksia verrattiin tutkimukseen [211], missä määritettiin transitiometallien trendi muura-haishapon hajotessa. Vastaa tutkimusta hyödynnettiin myös Pt(100)-pinnalle adsorpoituneen formiaatin tapauksessa, joten tutkimukseen ei perehdytä uudestaan. Pt(100)-pinnalla sitoutumisenergiat vastasivat hyvin toisiaan, mutta Rh(100)-pinnalla havaittiin eroavaisuutta. Tutkimuksessa sitoutumisenergiaksi määritettiin  $-3.24$  eV, mikä eroaa noin  $0.2$  eV verran erikoistyössä määritetystä sitoutumisenergiasta. Ero ei ole dramaattisen suuri, ja luultavimmin selittyy tutkimuksessa käytetystä DACAPO-ohjelmasta, sillä tutkimuksessa käytetty PW91-GGA-funktionaali on vertailukelpoinen erikoistyössä käytetyn funktionaalin kanssa. Johtopäätös kuitenkin vastaa erikoistyössä määritettyä havaintoa, eli formiaatti adsorpoituu energetisesti edullisimmin siltamaisesti (100)-pinnoille. Tutkimuksen tulosten yhdenmukaisuutta erikoistyöhön verrattiin myös vetyatomien sitoutuessa (100)-pinnoille. Tutkimuksessa Pt(111)-pinnalle adsorpoituneen vetyatomien sitoutumisenergiaksi määritettiin  $-0.40$  eV, mikä vastaa erikoistyössä määritettyä sitoutumisenergiaa ( $-0.47$  eV). Vastaavasti Pt(100)-pinnalle määritettiin tutkimuksessa  $-0.61$  eV, mikä vastaa täysin erikoistyössä määritettyä sitoutumisenergiaa ( $-0.61$  eV). Tutkimuksessa määritettiin Rh(111)-pinnalle sitoutumisenergiaksi  $-0.52$  eV, kun erikoistyössä vastaava energia oli  $-0.51$  eV, ja Rh(100)-pinnalla vastaavat arvot olivat sekä tutkimuksessa että erikoistyössä  $-0.56$  eV. Johtopäätöksenä todettiin, että laskennassa on saattanut joko tutkimuksessa tai erikoistyössä syntyä virhettä.

Rh(110)-pinnalla havaittiin, että ainoastaan siltamaisesti sitoutunut formiaatti konvergoitui haluttuun sitoutumiseen. Rh(110)-pinnalla määritettiin kolme mahdollista siltamaista sitoutumista: lyhyt, pitkä ja vino, joiden konvergoituneet adsorptiot esitettiin kuvassa 49.

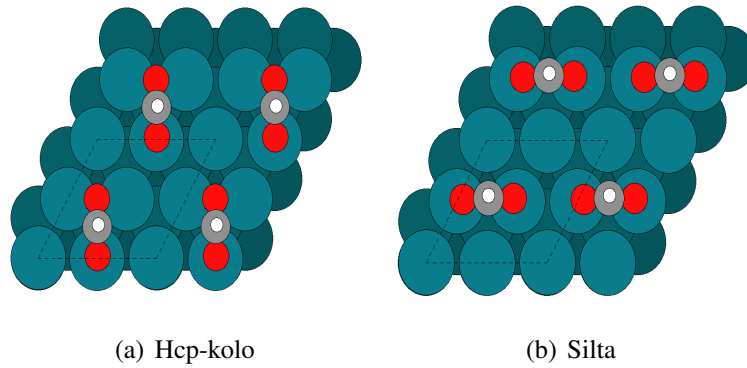


Kuva 49: Formiaatti sitoutuu Rh(110)-pinnalla siltamaisesti joko a) lyhyesti, b) pitkästi, c) vinoon.

Energeettisesti edullisimman sitoutumisen määrittämistä varten laskettiin rodiumatomien väliset etäisyydet, joka oli lyhyessä 2.70 Å, pitkässä 3.71 Å ja vinossa 4.46 Å. Rodiumatomien välinen etäisyys vaihteli huomattavasti sitoutumiskohtien kesken, mikä näkyi myös sitoutumisenergioissa, jotka olivat lyhyelle -3.45 eV, pitkälle -3.24 eV ja vinolle -2.70 eV. Lyhyelle siltamaiselle sitoutumiselle määritettiin happi- ja rodiumatomien väliseksi sidospituudeksi 2.09 Å ja 2.09 Å, pitkälle 2.11 Å sekä 2.10 Å, ja vinolle 2.90 Å sekä 2.14 Å. Tulosten perusteella havaittiin, että kuten Pt(110)-pinnalla, myös Rh(110)-pinnalla vinomainen sitoutuminen on ehdottomasti epäsuotuisin. Lyhyt- ja pitkäsitoutumiset puolestaan ovat suhteellisen lähellä toisaan, mutta kuten Pt(110)-pinnalla, myös Rh(110)-pinnalla lyhyempi sitoutuminen stabiloi formiaatin rakennetta paremmin, jolloin se on myös energetisesti edullisin sitoutumiskohta. [161]

Poiketen muista rodiumpinnoista, Rh(111)-pinnalla havaittiin siltamaisen sitoutumisen ohella myös konvergoitunut adsorptio, kun formiaatti sitoutui hcp-koloon. Sitoutuessaan hcp-koloon, määritettiin happi- ja rodiumatomien sidospituudeksi 2.40 Å ja 2.13 Å, kun sitoutumisenergia oli -2.78 eV. Kuten Pt(111)-pinnalta, myös Rh(111)-pinnalta määritettiin vain yksi siltamainen sitoutuminen. Siltamaisessa sitoutumisessa happi- ja rodiumatomien väliseksi sidospituudeksi määritettiin 2.13 Å ja 2.12 Å, kun sitoutumisenergia oli -3.04 eV. Sekä hcp-koloon että siltamaisesti sitoutuneen formiaatin konvergoituneet adsorptiot esitettiin kuvassa 50.

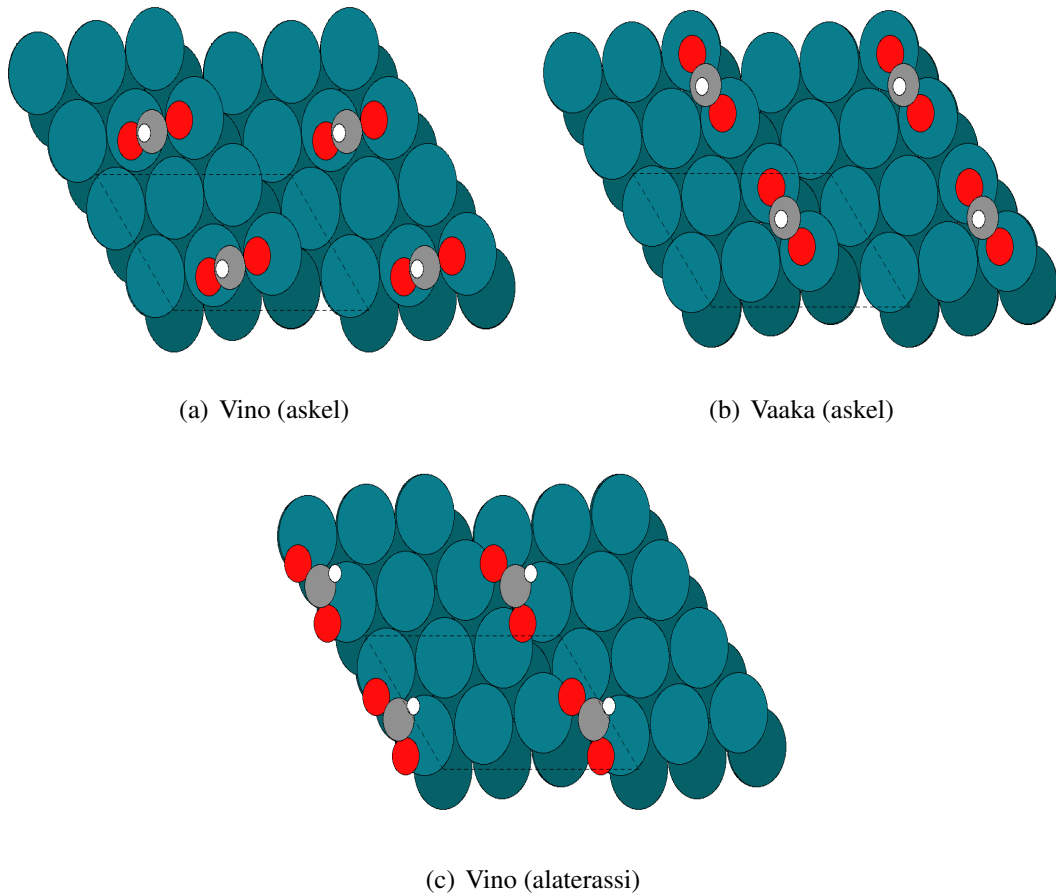




Kuva 50: Formiaatin sitoutuminen kahden happiatomin välityksellä Rh(111)-pinnalle a) hcp-koloon, b) siltamaisesti.

Määritettyä tulosta verrattiin vastaavanlaiseen tutkimukseen [213], mikä esiteltiin aikaisemmin Pt(111)-pinnan yhteydessä. Tutkimuksessa määritettiin energeettisesti edullisimmaksi sitoutumiseksi siltamainen sitoutuminen, ja tälle sitoutumisenergiaksi -3.08 eV, mikä vastaa erikoistyössä määritettyä tulosta.

Rh(211)-pinnalla havaittiin ainoastaan siltamaisten sitoutumisen konvergoituvan, joten tutkimus keskitettiin niihin. Siltamaisista sitoutumisista havaittiin kolmen eri kohdan konvergoituvan: askelkohtaan vaaka- ja vinotasossa sekä alaterassilla vinotasossa, joiden konvergoituneet adsorptiot esitettiin kuvassa 51.



Kuva 51: Formiaatin sitoutuminen Rh(211)-pinnalle a) askelkohtaan vinoon, b) askelkohtaan vaakaan, c) alaterassille vinoon.

Rh(211)-pinnalla vaakamaisesti askelkohdalle sitoutuneen formiaatin rodiumatomien väliseksi etäisyydeksi määritettiin  $2.70 \text{ \AA}$  ja vinomaisesti sitoutuneen  $2.68 \text{ \AA}$ . Kuten platinapinnalla, myös rodiumpinnalla alaterassille vinomaisesti sitoutuneen formiaatin rodiumatomien välistä etäisyyttä ei saatu määritettyä järkevästi. Rodiumatomien etäisyyksien lisäksi määritettiin happi- ja rodiumatomien väliset sidospituudet, sekä sitoutumisenergiat. Askelkohdassa vaakatasossa sitoutuneelle formiaatille määritettiin sidospituuksiksi  $2.12 \text{ \AA}$  ja  $2.07 \text{ \AA}$ , sekä sitoutumisenergiaksi  $-3.71 \text{ eV}$ . Askelkohdassa vinotasossa sitoutuneelle formiaatille vastaavasti sidospituuksiksi määritettiin  $2.13 \text{ \AA}$  sekä  $2.12 \text{ \AA}$ , ja sitoutumisenergiaksi  $-3.37 \text{ eV}$ . Alaterassilla vinotasolla arvoiksi saatiin  $2.17 \text{ \AA}$  sekä  $2.08 \text{ \AA}$ , ja sitoutumisenergiaksi  $-3.51 \text{ eV}$ . Tuloksista havaittiin, että myös Rh(211)-pinnalla vaakamaisesti askelpinnalle sitoutunut formiaatti antaa energeettisesti edullisimman sitoutumiskohdan.

Taulukko 15: Energeettisesti edullisimpien sitoutumiskohtien sidospituudet- ja energiat, kun formiaatti adsorpoituu kahden happiatomin välityksellä transitiometalleiden pinnoille. Taulukossa siltamaisesti sitoutuneen formiaatin sidospituus on määritetty keskiarvona kahdesta sidospituudesta.

Pinta	Sitoutumiskohta	M-O (Å)	BE (eV)	Vertailtava BE (eV)
Pt(100)	Silta	2.12	-2.55	-2.58 [211]
Pt(110)	Lyhyt silta	2.09	-3.09	N/A
Pt(111)	Silta	2.15	-2.58	-2.61 [213]
Pt(211)	Silta	2.14	-3.49	N/A
Rh(100)	Silta	2.09	-3.45	N/A
Rh(110)	Lyhyt silta	2.09	-3.45	N/A
Rh(111)	Silta	2.12	-3.04	-3.08 [213]
Rh(211)	Silta	2.10	-3.71	N/A

## 7.5 Transitiotilan määrittäminen

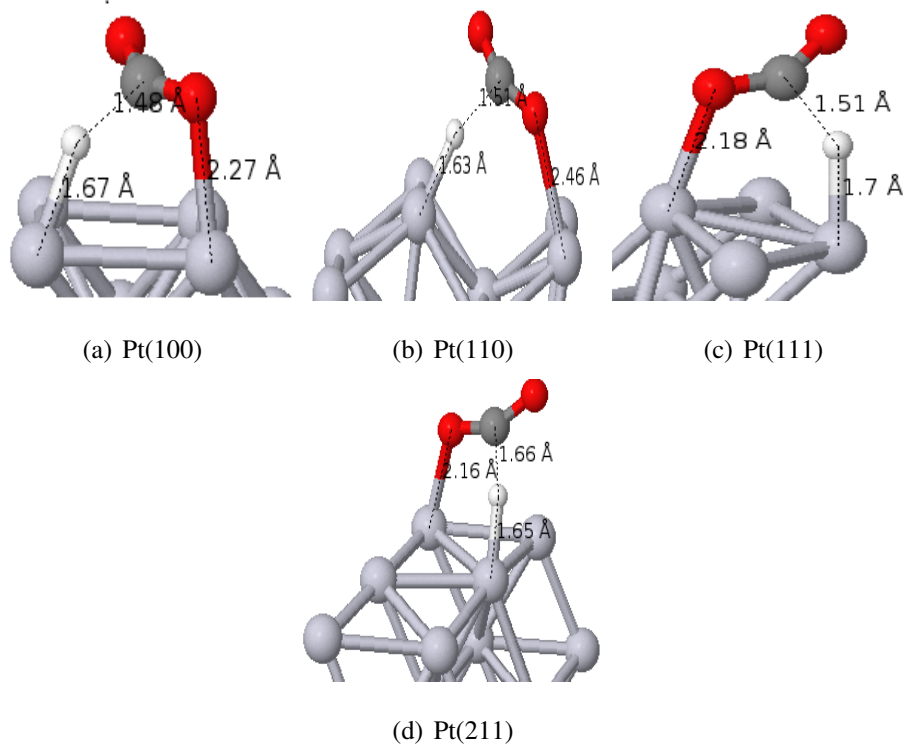
Transitiotilan määrittämisen suorittiin käyttämällä NEB-menetelmää. NEB-menetelmä on esitetty aikaisemmin kappaleessa 6.2.8, missä todettiin menetelmän tarvitsevan sekä alku- että lopputilan. Erikoistyössä alkutilaksi määritettiin formiaatin sitoutuminen katalyytin pinnalle energeettisesti edullisimmalla tavalla, mikä oli siltamainen sitoutuminen. Lopputilaksi valittiin edellisessä kappaleessa määritetty rakenne, missä vetyatomin on adsorpoitunut katalyytin pinnalle, ja hiilidioksidimolekyylillä on desorptioitunut pinnalta. Transitiotilaa määrittäessä alku- ja lopputilojen välissä olevien kuvien määrää vaihdeltiin kolmen ja seitsemän välillä, sillä tarkoituksena oli saada mahdollisimman tarkka tulos transitiotilasta minkä edellytyksenä oli, että energia oli konvergoitunut halutun 0.05 eV:n alapuolelle.

Formiaatin dissosiaatiossa molekyylillä kääntyy vertikaaliseen asentoon, jossa vetyatomi adsorpoituu pinnalle. Dissosiaatiossa hiili- ja vetyatomin välinen sidos katkeaa, minkä pituus selvitettiin erikoistyössä. Taulukkoon 16 koottiin transitiotilojen tulokset, missä *TE* tarkoittaa transitiotilan energiaa. *TE* määritettiin kuten sitoutumisenergia, eli laskennallisesti määritetystä transitiotilan energiasta vähennettiin puhtaan katalyytipinnan ja kaasufaasissa olevan formiaatin energiat. Energiavalli määritettiin energiaerona alku- ja transitiotilojen välillä.

Taulukko 16: Platina- ja rodiumatomien transiitilojen tulokset. Taulukossa on esitetty transiitioenergia, energiavalli alkutilasta, hiili- ja vetyatomien sidospituus sidoksen katketessa, sekä imaginaarisen värähtelyn taajuus.

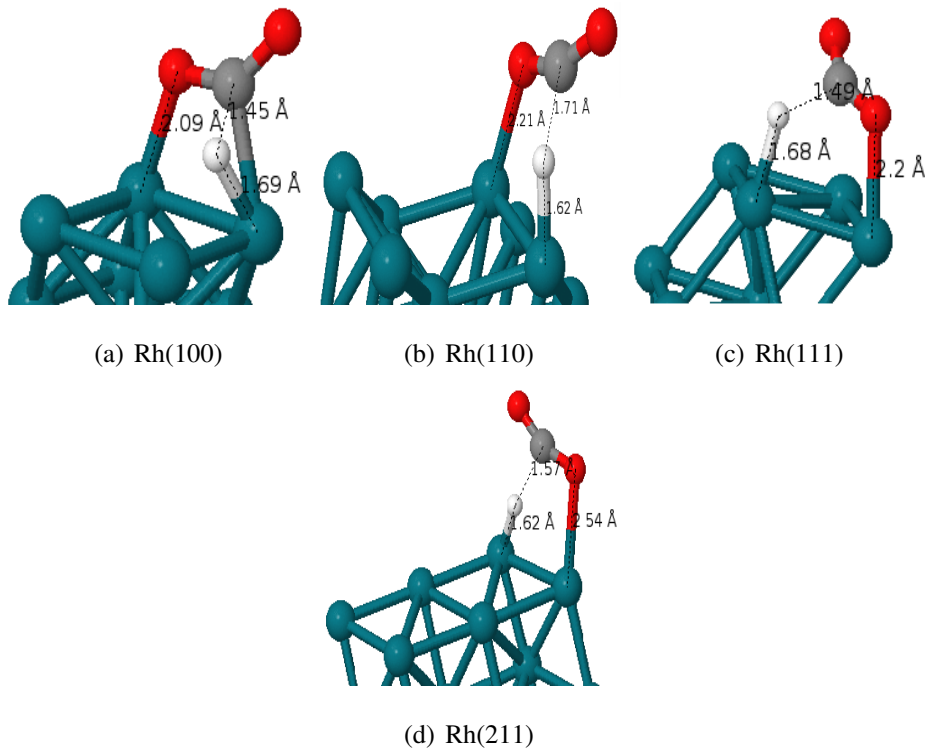
Pinta	TE (eV)	Energiavalli (eV)	C-H (Å)	Taajuus (cm <sup>-1</sup> )
Pt(100)	-1.59	0.95	1.48	421.9i
Pt(110)	-2.19	0.90	1.51	144.0i
Pt(111)	-1.84	0.73	1.51	528.9i
Pt(211)	-2.16	1.33	1.64	323.1i
Rh(100)	-2.29	0.71	1.46	437.8i
Rh(110)	-2.47	0.97	1.51	437.8i
Rh(111)	-2.07	0.97	1.49	502.4i
Rh(211)	-2.58	0.79	1.58	228.0i

Kuvasta 52 havaitaan, kuinka formiaatissa oleva hiili-vety-sidos venyy ja lähestyy dissoziaatorajaa. Tässä vaiheessa vety kiinnittyy platinapinnalle, jolloin jäljelle jäänyt hiilidioksidi desorptioituu platinapinnasta. Tästä seuraava reaktiovaihe olisi reaktion lopputila, missä vetyatomi on yksittäin adsorpoitunut platinapinnalle ja hiilidioksidi on irronnut platinapinnasta kokonaan.



Kuva 52: Platinapinnoilla määritetyt transiitotilat.

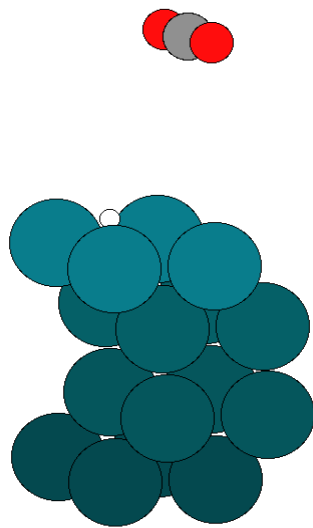
Kuvassa 53 on esitetty rodiumpinnoilla havaitut transiitotilat, joissa havaittiin vastaavanlainen ilmiö kuin platinapinnoilla. Formiaattimolekyylä hajoaa siten, että vetyatomi sitoutuu ainoastaan rodiumpinnoille, jolloin hiili-vety-sidos katkeaa ja tällöin hiilidioksidi irtoaa rodiumpinnasta.



Kuva 53: Rodiumpinnoilla määritetyt transitiotilat.

## 7.6 Lopputilan määrittäminen

Aikaisemmissa kappaleissa esitettyjen tutkimusten perusteella tiedettiin, että WGS-reaktio päättyy tilaan, missä vetyatomi on adsorboitunut katalyytin pinnalle ja hiilidioksidimolekyylin puolestaan irronnut siitä. Esimerkki lopputilan rakenteesta esitettiin kuvassa 54, missä Rh(111)-pinnalle havaittiin vetyatomin sitoutuneen, ja hiilidioksidimolekyylin karanneen pinnalta.



Kuva 54: Esimerkkikuva WGS-reaktion lopputilasta, kun katalyytin pintana toimii Rh(111). Vetyatomi on sitoutuneena katalyytin pintaan, kun hiilidioksidi on desorptioitunut.

Lopputilan sitoutumisenergia määritettiin, kun vetyatomi sitoutui katalyytin pinnalle, mistä erotettiin puhtaan katalyytipinnan energia. Saadut tulokset esitettiin taulukossa 17.

Taulukko 17: WGS-reaktion lopputilojen energiat transitiometallien pinnoilla.

Pinta	BE (eV)
Pt(100)	-3.97
Pt(110)	-3.96
Pt(111)	-3.84
Pt(211)	-3.97
Rh(100)	-3.93
Rh(110)	-3.72
Rh(111)	-3.88
Rh(211)	-3.86

## 8 Analysointi

Analysointia varten määritettiin platina- ja rodiumpintojen d-vyökeskukset suhteutettuna Fermienergiaan. D-vyökeskusten energiat laskettiin, kun huomioitiin ainoastaan pintakerroksen

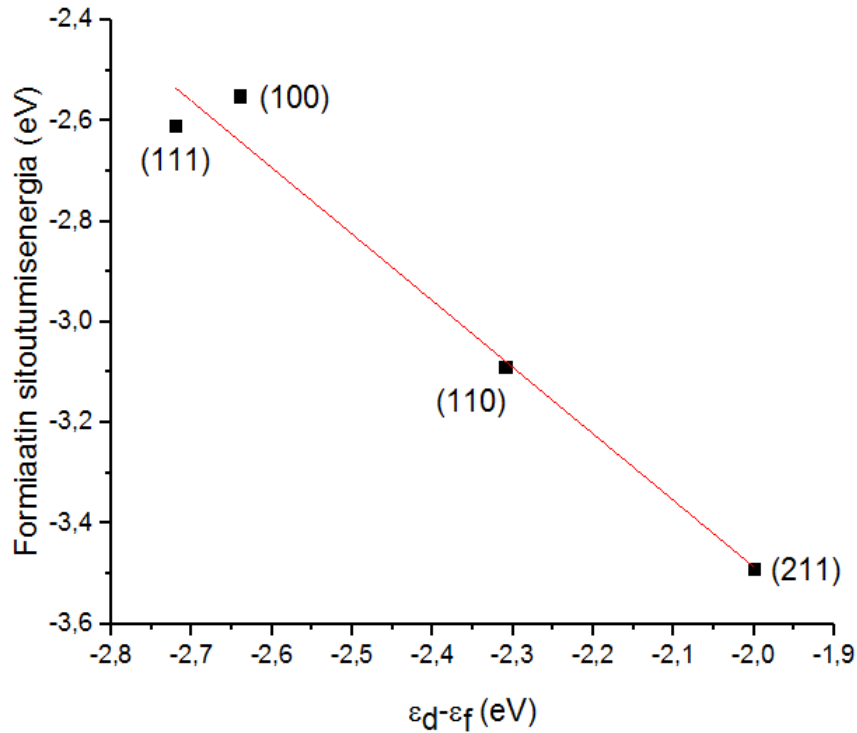
atomit, poikkeuksena askellmaiset pinnat, missä otettiin laskentaan ainoastaan askelman reunan atomit. Tuloksia verrattiin kirjallisuusarvoihin, mitkä esiteltiin aikaisemmin erikoistyössä. Saadut tulokset esitettiin taulukossa 18 vertailtavien laskennallisten tulosten kanssa. Taulukosta havaitaan tulosten olevan hyvin lähellä toisiaan, etenkin platinapinnoilla.

Taulukko 18: Platina- ja rodiumatomien d-vyön keskusten energiat suhteutettuna Fermienergiin.

Pinta	D-vyön keskuksen energia (eV)	Vertailtava laskennallinen tulos (eV)
Pt(100)	-2.64	-2.60 [160]
Pt(110)	-2.31	-2.25 [161]
Pt(111)	-2.72	-2.75 [160, 165]
Pt(211)	-2.00	-2.06 [217]
Rh(100)	-1.67	-1.22 [167]
Rh(110)	-1.52	-1.73 [161]
Rh(111)	-1.85	-1.92 [166]
Rh(211)	-1.20	-1.15 [167]

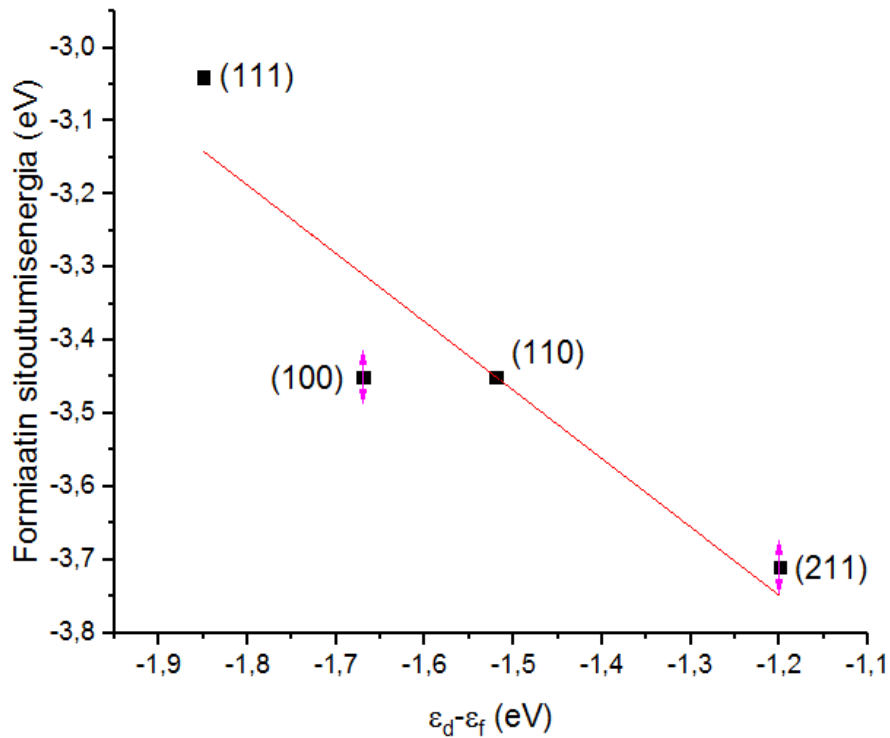
Formiaatin sitoutumisenergiaa tarkasteltiin d-vyökeskuksen energian funktiona platinapinnoilla kuvassa 55. Formiaatin sitoutumisenergian ja d-vyökeskuksen energian välille määritettiin lineaarinen sovitus, jonka korrelaatioksi saatiin 0.97, mikä havaitaan vastaavasta kuvasta. Kappaleessa 6.1.7 esiteltiin d-vyöteoriaa, missä todettiin koordinaationumerolla olevan vaikutusta d-vyökeskuksen siirtymiseen, ja sitä kautta adsorption voimakkuuteen. Kuvasta 55 havaitaan selkeästi askellmaisen (211)-pinnan omaavan vahvimman adsorption, mikä oli ennustettavissa d-vyöteorian pohjalta. (110)-pinnan koordinaationumero on vastaavasti myös 7, joten adsorptio on voimakkaampi kyseiselle pinnalle, kuin (111)- tai (100)-pinnoille. Näin ollen platinapinnoilla formiaatin sitoutumisenergian vahvuusjärjestykseksi saatiin (211) < (110) < (111) < (100).





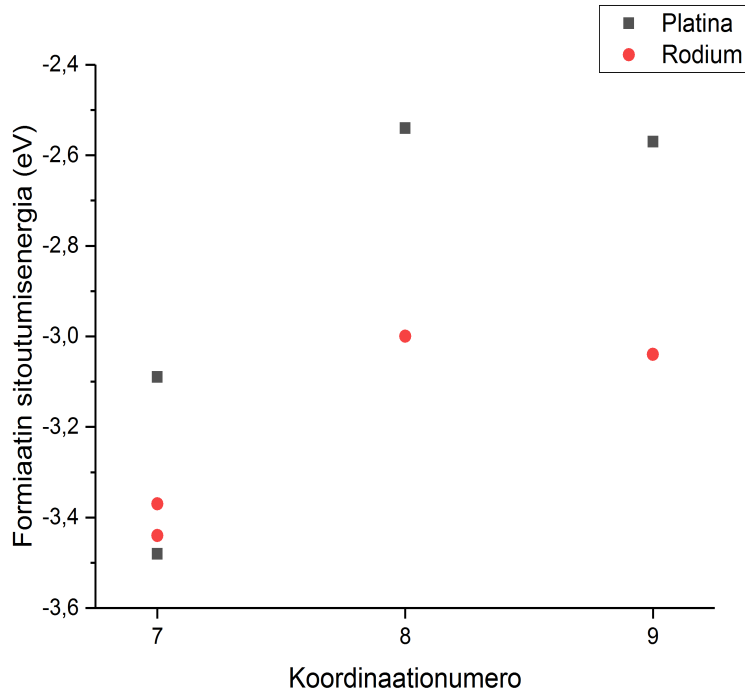
Kuva 55: Formiaattimolekyylin sitoutumisenergiat platinapinnoilla d-vyökeskuksen energian funktiona. Tuloksille määritettiin lineaarinen sovitus 0.97 korrelaatiolla.

Vastaavanlainen analyysi suoritettiin rodiumpinnoille, missä formiaatin sitoutumisenergiaa tarkasteltiin d-vyökeskuksen energian funktiona rodiumpinnoilla. Kuvasta 62 havaitaan lineaarinen korrelaatio (0.80) formiaatin sitoutumisenergian ja d-vyökeskuksen energian välillä. Määritetystä sovituksesta havaitaan (100)-pinnan sitoutumisenergian olevan liian voimakas, sillä d-vyöteorian mukaan (110)-pinnan tulisi sitoa formiaatti voimakkaammin. Muilla pinnoilla sitoutumisenergian voimakkuus noudattaa d-vyöteoriaa, jolloin formiaatin sitoutumisenergian vahvuusjärjestykseksi saatiin  $(211) < (110) = (100) < (111)$ .



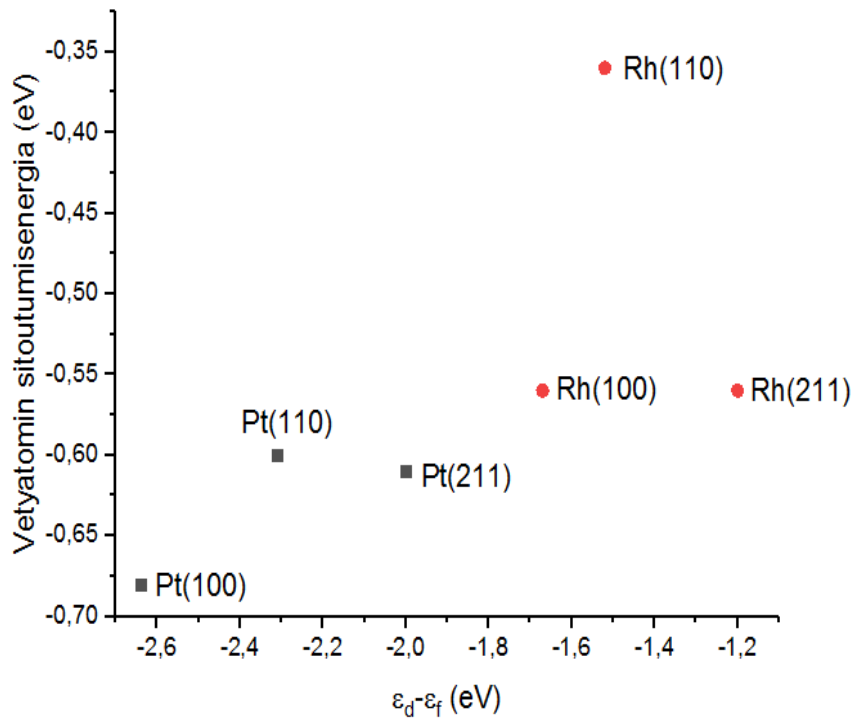
Kuva 56: Formiaattimolekyylin sitoutumisenergiat rodiumpinnoilla d-vyökeskuksen energian funktiona. Tuloksille määritettiin lineaarinen sovitus 0.80 korrelaatiolla.

D-vyöteorian mukaan koordinaationumero vaikuttaa d-vyökeskuksen siirtymiseen ja sitä kautta adsorption voimakkuuteen, eli mitä pienempi koordinaationumero on, sitä vahvemmin substraatin tulisi sitoutua pinnalle. Formiaatin sitoutumisenergiaa tarkasteltiin koordinaationumeron funktiona, mikä esitettiin kuvassa 57. Kuvasta havaitaan kuinka koordinaationumeron ollessa seitsemän, formiaatti sitoutuu voimakkaimmin platina- ja rodiumpinnoille. Koordinaationumeron kasvaessa kahdeksaan ja yhdeksään, formiaatin sitoutumisenergia heikkenee, mikä oli ennustettavissa d-vyöteorian mukaisesti.



Kuva 57: Formiaatin sitoutumisenergia koordinaationumeron funktiona platina- ja rodiumpinnoilla. Koordinaationumeron ollessa seitsemän, pinnat olivat (211) ja (110), ja kun koordinaationumero oli kahdeksan, pintana oli (100), ja koordinaationumerolla yhdeksän, pinta oli (111)

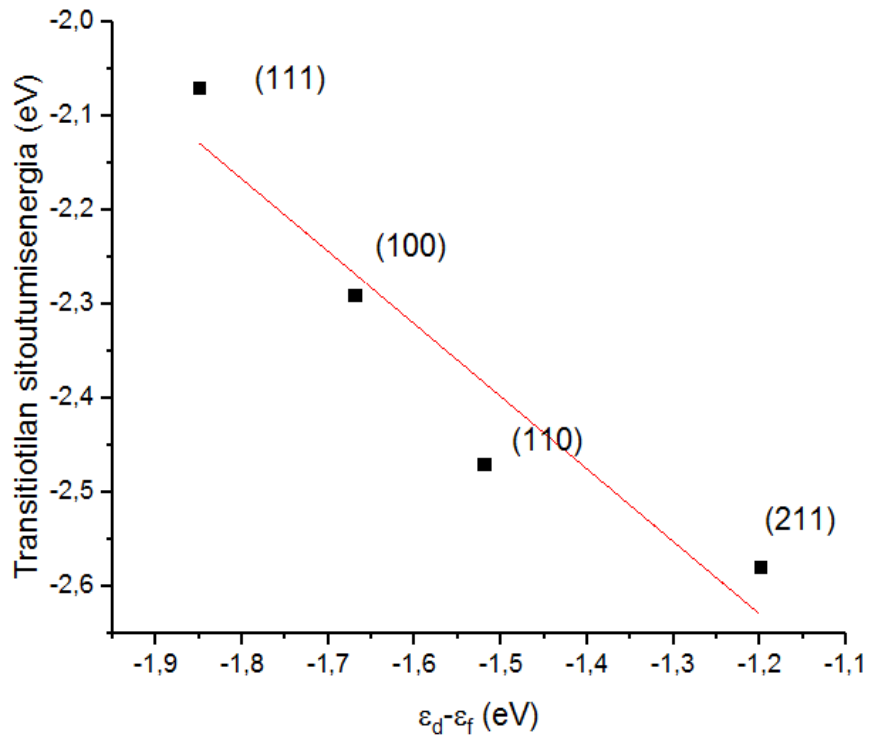
Vetyatomin sitoutumisenergian tapauksessa energioiden järjestykseksi saatiin platinapinnoilla  $Pt(100) < Pt(211) < Pt(110)$ , kun vastaava järjestys rodiumpinnoilla oli  $Rh(100) < Rh(211) < Rh(110)$ . Vetyatomi sitoutui kaikilla transitiometallipinnoilla siltamaisesti, paitsi (111)-pinnoilla, jossa se sitoutui fcc-koloon. Koska vetyatomi sitoutui (111)-pinnalla fcc-koloon, sen adsorptio-geometria muuttui, mikä puolestaan vaikuttaa sitoutumiseen ja näin ollen sitä ei voitu verrata siltamaisesti sitoutumisiin.



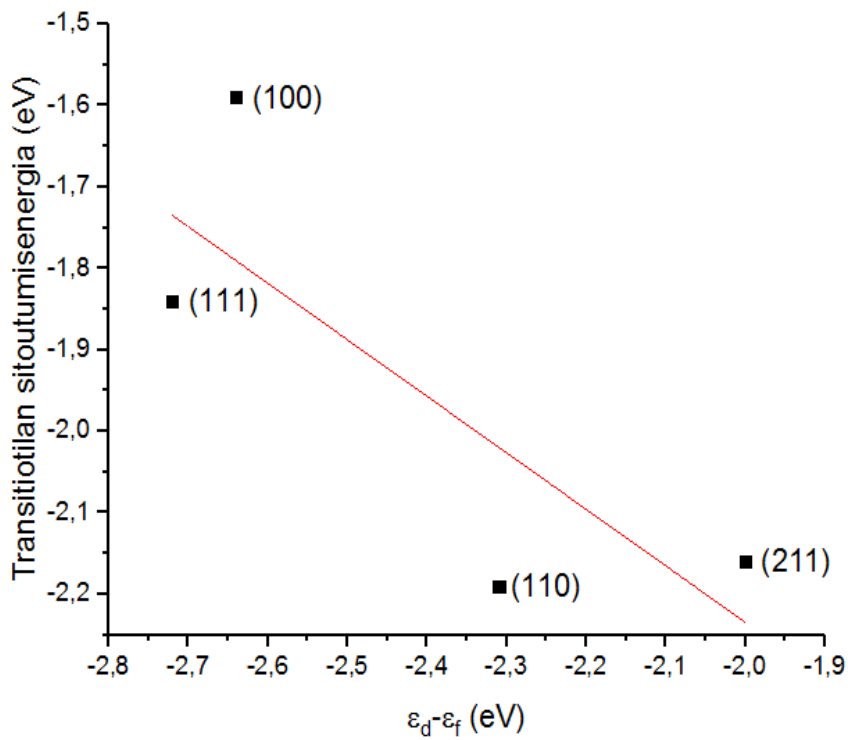
Kuva 58: Vetyatomin sitoutumisenergiat d-vyökeskuksen energian funktiona.

Kappaleessa 6.1.7 esiteltiin laskennallinen tutkimus [162], missä havaittiin vetyatomin sitoutuvan heikoiten pinnalle, minkä koordinaationumero oli suurin, eli päinvastoin kuin muiden substraattien tapauksessa. Erikoistyyssä määritetty sitoutumisvoimakkuuden järjestys vastaa samanlaista havaintoa, kuin vertailtavassa tutkimuksessa: koordinaationumeron kasvaessa vetyatomi adsorpoituu voimakkaammin.

Reaktiopulun transitiotilan sitoutumisenergiaa (transitioenergiaa) tarkasteltiin d-vyökeskuksen energian funktiona kuvissa 59 ja 60. Kuvista havaitaan rodiumpinnoilla korrelaation olevan hyvä (0.93), kun puolestaan platinapinnoilla korrelaatio on heikonlainen (0.78). Transitioenergiat noudattavat rodiumpinnoilla d-vyöteoriaan, sillä adsorptio on voimakkain (211)-pinnalla, jonka jälkeen (110), (100) ja (111). Vastaavasti platinapinnoilla havaitaan suurtakin poikkeavuutta, sillä d-vyöteorian mukaan (211)-pinnan tulisi sitoa substraatti voimakkaimmin, mikä platinapintojen tapauksessa ei toteudu, sillä (110)-pinta sitoo hieman voimakkaammin kuin (211)-pinta. Tämän lisäksi (100)- ja (111)-pintojen sitoutumisten voimakkuudet tulisi olla toistepäin.

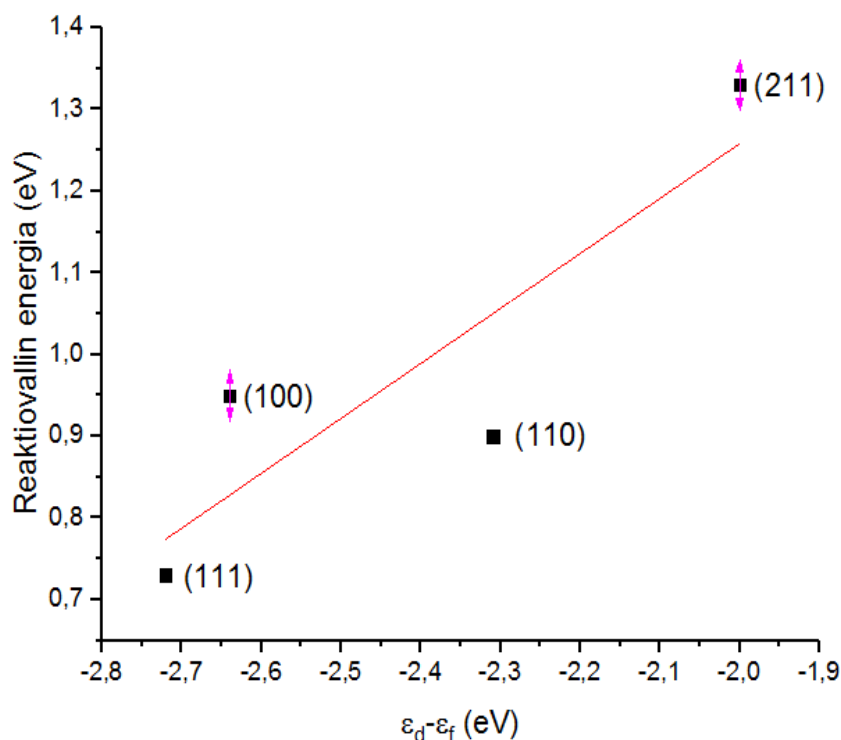


Kuva 59: Rodiumpintojen transiioenergiat d-vyökeskuksen energian funktiona. Korrelaatio 0.93



Kuva 60: Platinapintojen transiioenergiat d-vyökeskuksen energian funktiona. Korrelaatio 0.78

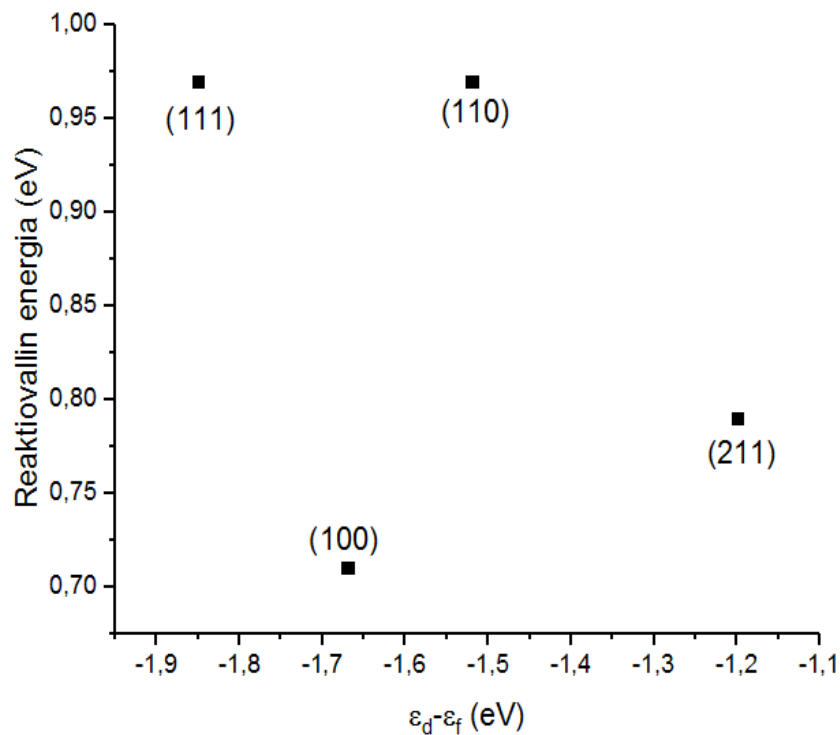
Koska transiatioenergioissa havaittiin virhettä, näkyi se myös reaktiovallin energiassa. Platinapintojen reaktiovallin energiaa tarkasteltiin d-vyökeskuksen energian funktiona kuvassa 61. Määritetyille tuloksille suoritettiin lineaarinen sovitus korrelaatiolla 0.66, mistä havaitaan suuri virhe (211)-pinnan tapauksessa. (211)-pinnan reaktiovallin tulisi olla määritetyistä pinnoista matalin, joten erikoistyössä epäonnistuttiin reaktiovallin määrittämisessä. Määritetyn lineaarisen sovituksen tulisi olla laskeva, mikä olisi oikein mikäli (211)-pinnan reaktiovalli olisi pienempi tai mikäli se suljetaan pois tarkastelusta. Muiden pintojen kohdalla energiavallin suuruusjärjestykseksi saatiin  $(100) > (110) > (111)$ .



Kuva 61: Platinapintojen reaktiovallien energiat d-vyökeskuksen energian funktiona. Korrelaatio 0.66

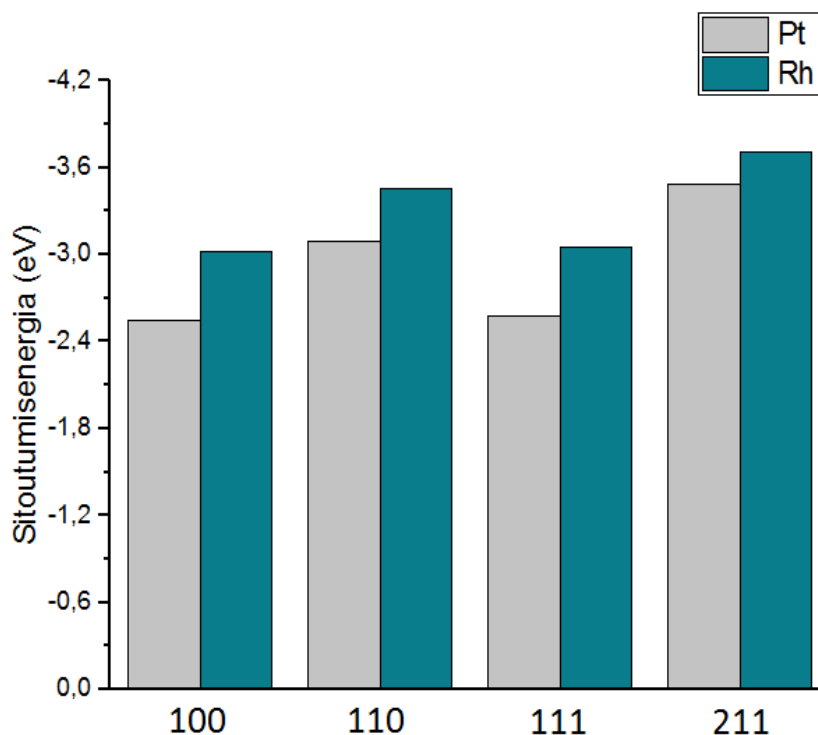
Vastaavanlainen analyysi suoritettiin rodiumpinnoille, kuin platinapinnoille, mikä esitettiin kuvassa 62. Toisin kuin Pt(211)-pinnan tapauksessa, Rh(211)-pinnalle määritettiin suhteellisen pieni energiavalli, mikä vaikuttaa uskottavalta. Tuloksissa havaittiin poikkeavuutta platinapintoihin nähden, sillä Rh(100)-pinnan energiavalli määritettiin matalimmaksi, kun Pt(100)-pinnan energiavalli oli platinapinnoilla suurin. Energiavallin virhe havaittiin formiaatin sitoutumisenergiassa kuvan 62 perusteella. Virheellisen (100)-pinnan reaktiovallin takia rodiumpinnalle ei voitu määrittää lineaarista sovitusta. Mikäli (100)-pintaa ei huomioida, reaktioval-

lin suuruusjärjestykseksi määritettiin rodiumpinnoilla  $(211) > (110) > (111)$ , missä  $(110)$ - ja  $(111)$ -pintojen reaktiovallit olivat likimain yhtä suuret.



Kuva 62: Rodiumpintojen reaktiovallien energiat d-vyökeskuksen energian funktiona. Virheellisen  $(100)$ -pinnan takia lineaarista sovitusta ei voitu määrittää.

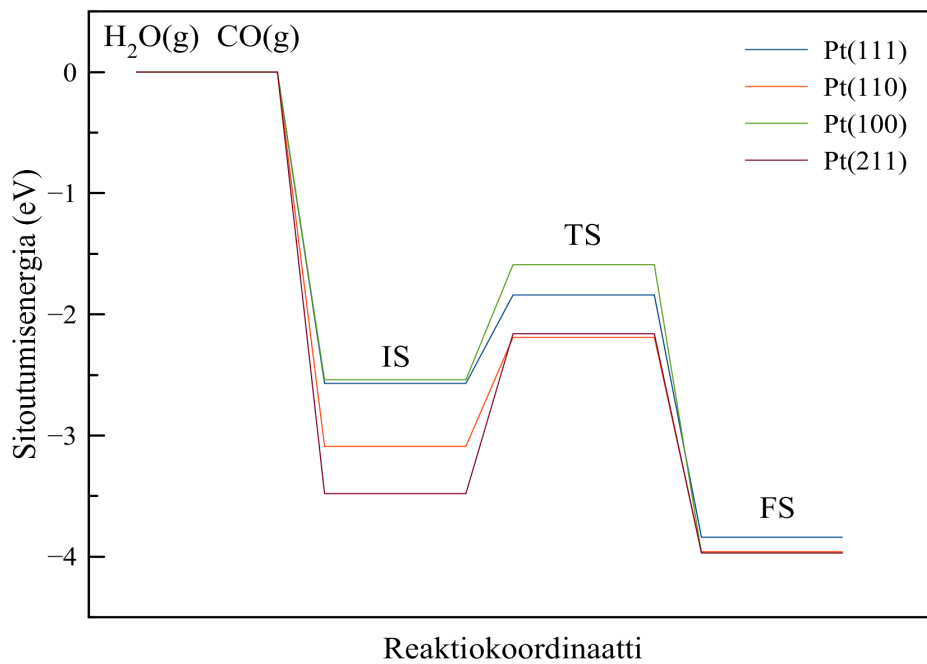
Erikoistyössä tarkasteltiin kuinka formiaatin sitoutumisenergia vaihtelee sekä transitiometallin sitoutumiskohtien että eri transitiometallien välillä. Kaaviossa 63 on esitetty kuinka formiaatin sitoutumisenergia vaihtelee platina- ja rodiumpintojen välillä. Kaaviossa esiintyvät sitoutumisenergiat ovat transitiometallien energeettisesti suotuisimmat sitoutumiskohdat, eli formiaatin siltamaiset adsorptiot katalyytin pinnalle. Kaaviosta, sekä aikaisemmista tuloksista havaitaan, että rodiumpinnalle adsorpoitunut formiaatti sitoutuu vahvemmin, kuin platinapinnalle, mikä vastaa d-vyöteoriassa oletettua käyttäytymistä.



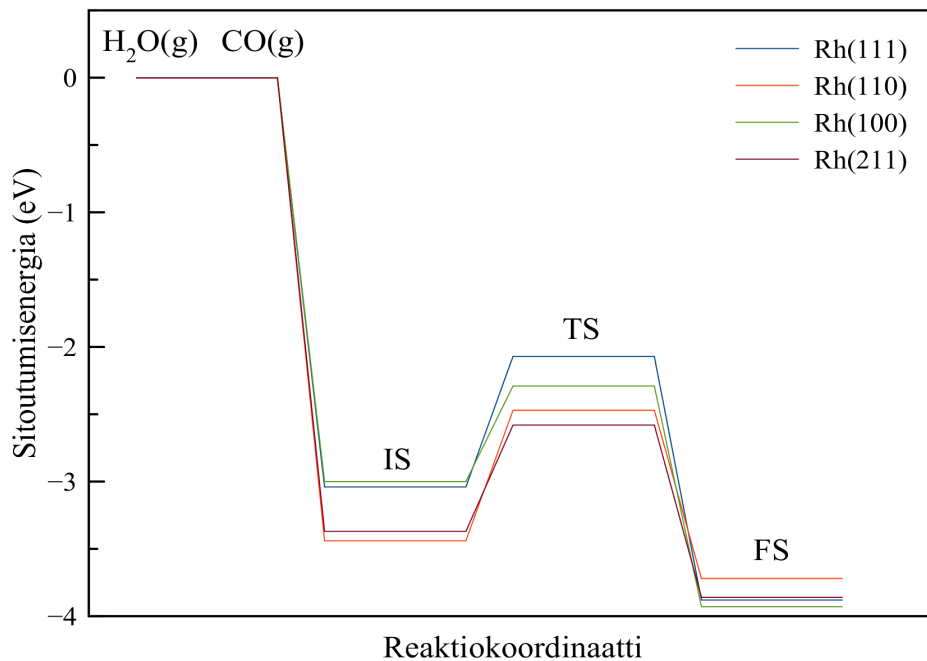
Kuva 63: Formiaatin energeettisesti suotuisimpien sitoutumisien vertailu platina- ja rodiumpinnoilla.

Katalyyttien pinnalla tapahtuville WGS-reaktioille määritettiin reaktiopolk, jotka esitettiin kuvissa 64 ja 65. Reaktiopolkussa energian nollakohdaksi määritettiin WGS-reaktion lähtötilanne, eli kun vesikaasu sekä hiilimonoksidi eivät ole vielä vuorovaikuttaneet katalyytin pinnan kanssa. Reaktiopolkusta määritettiin yhteensä kolme tilaa: *IS*, *TS* ja *FS*, jotka edustavat reaktion alku- transiio- ja lopputilaa. Erikoistyössä määritettiin alkutilaksi formiaatin sitoutuminen kahden happiatomin välityksellä katalyytin pinnalle, transiio-tilaksi vedyn ja hiilen välisen sidoksen katkeaminen, ja lopputilassa vetyatomi on sitoutuneena katalyytin pinnalle, kun hiilidioksidi on karannut siitä.





Kuva 64: WGS-reaktiopolku platinapinnoilla.



Kuva 65: WGS-reaktiopolku rodiumpinnoilla.

Kuvista 64 ja 65, sekä aikaisemmin määritettyjen tulosten perusteella todettiin, että formiaatti adsorpoituu energeettisesti edullisimmin askelmaiseen (211)-pinnalle molemmilla transitiometallien pinnoilla. Loppujen pintojen energeettisesti suotuisammaksi järjestykseksi määritettiin (110), (111) ja viimeisenä (100). Erikoistyössä määritetyistä pinnoista Pt(111) havaittiin omaavan pienin energiavalli, jolloin se olisi tutkituista pinnoista suotuisin valinta WGS-reaktion katalyytin pinnaksi.

## 9 Tulevaisuuden näkymät

Yksi merkittävimmistä WGS:n sovelluksista on etanolin reformointi. Hiljattain etanolin reformointi on kiinnittänyt tutkijoiden huomion, sillä sen avulla saadaan tehostettua vetyenergian teknologiaa. Kuten aikaisemmin totesin, etanolin reformointi on katalyyttinen reaktio, joten tästä syystä katalyytin valinnalla on suuri merkitys reaktion aktiivisuuteen. Reformointia on tutkittu laajasti kokeellisesti, kun katalyytteinä on käytetty esimerkiksi nikkeliä, kobolttia, kuparia, rodiumia, palladiumia ja platinaa, jotka ovat osoittautuneet tehokkaiksi katalyyteiksi. Edellä lueteltuista metalleista etenkin koboltti on huomattavasti edullisempi verrattuna jalometalleihin, kuten platinaan. Kuten WGS-reaktion tapauksessa, myös etanolin reformoinnissa reaktiomekanismia ei tarkasti tunneta. Tutkijat ovat esittäneet mahdollisia reaktiomekanismeja, perustuen sekä kokeellisiin tutkimuksiin että kineettisiin malleihin. Tällä hetkellä mahdolliset reaktiomekanismit ovat dehydrogenaatio- ja dehydraatiomekanismit, joista ensimmäisessä reaktiopolkua johtaa asetaldehydinin muodostumisen kautta lopputuotteisiin, ja toisessa reaktiopolkua muodostaa etyleenin kautta lopputuotteen. Laskennallisen tutkimuksen avulla olisi mahdollista tarkastella molempien reaktiomekanismien mahdollisuuksia, sekä millainen katalyytti olisi aktiivisin etanolin reformoinnissa.

WGS-reaktiossa formiaatti ja karboksyyli eivät välttämättä ole ainoat mahdolliset välituotteet liitännäismekanismieissa, sillä esimerkiksi HOCO, CO<sub>3</sub> ja HCO<sub>3</sub> ovat mahdollisia, joten niiden mahdollinen muodostuminen olisi mielenkiintoista määrittää. Mielestäni pääpaino tulisi kuitenkin keskittää metallin ja kantajan väliseen vuorovaikutukseen, sillä ne voivat toimia ns. yhteistyössä johtaen erilaisiin reaktioaskelmiin. Tätä varten tulisi selvittää millä kantajalla ka-

talyysireaktio tapahtuu parhaiten. Kantajan valinnan ohella käytetyllä metallilla on suuri merkitys katalyysireaktioon, joten olennaista olisi tarkastella kuinka valitun metallin muoto ja koko vaikuttavat katalyytin toimintaan. Ideaalisen metalli/metalliseoksen valintaa varten voidaan turvautua d-vyöteoriaan, minkä avulla voidaan tarkastella kuinka d-vyökeskus siirtyy transitiometallista toiseen, ja kuinka eri kerrosten valinta vaikuttaa d-vyökeskuksen siirtymiseen. WGS-reaktiossa pyritään pääsemään mahdollisimman tehokkaasti eroon hiilimonoksidista ja tuottamaan vetykaasua, joten valitsettaessa katalyyttiä, tulisi valita sellainen transitiometalli tai transitiometalliseos missä hiilimonoksidi adsorpoituu heikosti katalyytin pinnalle.

Vaikka kokeelliset menetelmät ovat kehittyneet ja tarjoavat monipuolisia pinta-analyysimenetelmiä, ei niiden avulla voida selvittää esimerkiksi yksityiskohtaisesti reaktiopolkua. Laskennallisen tutkimuksen avulla voidaan keskittyä tarkastelemaan WGS-reaktion reagenssien geometriaa, sekä energetiikkaa, mahdollisia välituotteita ja transiitotiloja, mitä kokeelliset tutkimukset eivät pysty täysin selittämään. Tämän lisäksi laskennallisen tutkimuksen avulla voidaan selvittää missä kohtaa katalyytin pintaa reaktio tapahtuu, eli missä substraatti sitoutuu stabiileimmin.

Kuten erikoistyössä todettiin, WGS-reaktio voidaan jakaa joko korkean tai matalan lämpötilan adiabaattiseen prosessiin. WGS-reaktio todettiin myös olevan joko termodynaamisesti tai kineettisesti rajoittunut, riippuen prosessin olosuhteista. Laskennallinen tutkimus keskittyy etenkin matalan lämpötilan prosessia, missä WGS-reaktiota dominoi kineettinen rajoitus. Erikoistyössä havaittiin formiaatin muodostavan stabiilin välituotteen, sillä sen dissosiaatioenergian havaittiin olevan tarpeeksi suuri muodostaakseen vakaan välituotteen. Liitännäismekanismeissa erityisesti formiaatti- ja karboksyylimekanismit ovat kiinnittäneet tutkijoiden huomiota, ja näiden kahden mekanismin välisiä rajoittavia askeleita tulisi tarkastella laskennallisesti. Vedän dissosiaation ohella formiaattimekanismin rajoittava askel on hiilimonoksidin orientaation muuttuminen, ja hydroksyylin O-H-sidoksen katkeaminen, sekä uusien C-O- ja C-H-sidosten muodostuminen. Laskennallisesti olisi mahdollista selvittää kuinka kyseiset reaktioaskeleet tapahtuvat, ja millainen niiden energetiikka on. Tämä tarkoittaa siis, että hiilimonoksidista ja vedestä ei voi muodostua formiaattia yhdellä alkeisreaktioaskeleella, toisin kuin karboksyyli. Laskennallisella tutkimuksella voidaan selvittää karboksyylin reaktiivisuus, elinikä ja sitä kautta esimerkiksi tietoa siitä voidaanko sitä havaita spektroskoopeilla.

Tiivistäen mahdolliset jatkotutkimukset, mielestäni tulisi keskittyä vertailemaan kokeellisia ja laskennallisia tuloksia optimaalisesta kantajamateriaalista, tarkastella millainen transitiometalli tai transitiometalliseos tulisi olla tehokkaan katalyytin muodostamiseksi, mikä voitaisiin selvittää d-vyöteorian avulla. Reaktiomekanismeihin liittyen olisi mielenkiintoista selvittää formaatin rajoittavien askelien energetiikkaa, sekä selvittää kuinka karboksyylimekanismi yksityiskohtaisesti tapahtuu, tosiin sanottuna onko mekanismi liian nopea spektroskoopilla havaittavaksi.

## Viitteet

- [1] I. Fechetea, Y. Wang & J. C. Vedrinec, *The Past, Present and Future of Heterogeneous Catalysis, Catalysis Today*, **2012**, 189, 2-27.
- [2] John Hudson, suom. Kimmo Pietiläinen, *Suurin tiede - Kemian historia (alk. The History of Chemistry)*, Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino OY, 1995.
- [3] Nordic Catalysis Society, <http://www.nordic-catalysis.org>, luettu 19.1.2017.
- [4] Nobelprize, *The Nobel Prize in Chemistry 1909*, <https://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/1909>, luettu 19.1.2017.
- [5] NIST, *Ammonia*, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7664417>, luettu 19.1.2017.
- [6] Olaf Deutschmann, Helmut Knözinger, Karl Kochloefl & Thomas Turek, *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2009.
- [7] Peter Atkins & Julio De Paula, *Physical Chemistry, 9. painos*, W. H. Freeman and Company, New York, 2010.
- [8] N.A. Koryabkina, A.A. Phataka, W.F. Ruettinger & R.J. Farrauto, *Determination of Kinetic Parameters for the Water–Gas Shift Reaction on Copper Catalysts Under Realistic Conditions for Fuel Cell Applications, Journal of Catalysis*, **2003**, 217, 233–239.
- [9] A.A. Phataka, N. Koryabkina, S. Rai, J.L. Ratts, W. Ruettinger, R.J. Farrauto, G.E. Blau, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, *Kinetics of the Water–Gas Shift Reaction on Pt Catalysts Supported on Alumina and Ceria, Catalysis Today*, **2007**, 123, 224–234.
- [10] I. Chorkendorff & J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley, Tanska, 2003.
- [11] D. Ozkaya, *Particle Size Analysis of Supported Platinum Catalysts by TEM, Platinum Metals Rev.*, **2008**, 52(1), 61-62.
- [12] S. Iijima, *Helical Microtubules of Graphitic Carbon, Nature*, **1991**, 6348, 56-58.

- [13] Rutgersin yliopisto, *Rutgers Chemists Develop Technology to Produce Clean-Burning Hydrogen Fuel*, <http://news.rutgers.edu/news/rutgers-chemists-develop-technology-produce-clean-burning-hydrogen-fuel>, luettu 19.1.2017.
- [14] A. D. McNaught & A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [15] K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations*, *Science*, **2005**, 307(5709), 555-558.
- [16] Kolasinski Kurt, *Surface Science : Foundations of Catalysis and Nanoscience*, 3. painos, Wiley, Yhdysvallat, 2012.
- [17] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, Prentice Hall PTR , Englanti, 1987.
- [18] T. T. Tsong, *Mechanisms of Surface Diffusion*, *Progress in Surface Science*, **2001**, 67, 235-248.
- [19] The Essential Chemical Industry, *Catalysis in industry*, *Nature Materials*, **2003**, 2, 212-213.
- [20] J. Kua, L. J. Lauhon, W. Ho & W. A. Goddard, *Direct Comparisons of Rates for Low Temperature Diffusion of Hydrogen and Deuterium on Cu(001) from Quantum Mechanical Calculations and Scanning Tunneling Microscopy Experiments*, *J. Phys. Chem.*, **2001**, 115(12), 5620-5624.
- [21] P. Pihko & H. Rahaman, *Dual Hydrogen-Bond/Enamine Catalysis Enables a Direct Enantioselective Three-Component Domino Reaction*, *Angewandte Chemie*, **2011**, 50, 6123–6127.
- [22] D. J. Cole-Hamilton, *Homogeneous Catalysis—New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling*, *Science*, **2003**, 299, 1702-1706.
- [23] H. Kominami, J.I. Kalo, Y. Takada & muut, *Novel Synthesis of Microcrystalline Titanium(IV) Oxide Having High Thermal Stability and Ultra-High Photocatalytic Activity:*

- Thermal Decomposition of Titanium(IV) Alkoxide in Organic Solvents, Catalysis Letters, 1997, 46, 235-240.*
- [24] R. Palcheva, L. Dimitrov, G. Tyuliev, A. Spojakina & K. Jiratova, *TiO<sub>2</sub> Nanotubes Supported NiW Hydrodesulphurization Catalysts: Characterization and Activity, Applied Surface Science, 2013, 265, 309-316.*
- [25] G. Liang, L. He, H. Cheng & muut, *The Hydrogenation/Dehydrogenation Activity of Supported Ni Catalysts and Their Effect on Hexitols Selectivity in Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose, Journal of Catalysis, 2014, 309, 468-476.*
- [26] Q. Luo, M. Beller & H. Jiao, *Formic Acid Dehydrogenation on Surfaces - a Review of Computational Aspect, Journal of Theoretical and Computational Chemistry, 2013, 21, 7.*
- [27] H. C. Yao & Y. F. Yu Yao, *Ceria in Automotive Exhaust Catalysts, Journal of Catalysis, 1984, 86, 254-265.*
- [28] D. J. Myers, J. F. Krebs, J. D. Carter, R. Kumar & M. Krumpelt, *Metal/Ceria Water-Gas Shift Catalysts for Automotive Polymer Electrolyte Fuel Cell Systems, Fuel Chemistry Division Preprint, 2002, 47(2), 671-672.*
- [29] P. S. Querino, J. R. C. Bispo & M. C. Rangel, *The Effect of Cerium on the Properties of Pt/ZrO<sub>2</sub> Catalysts in the WGSR, Catalysis Today, 2005, 107, 920-925.*
- [30] P.D.L. Mercera, J.G. van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf & J.R.H. Ross , *Zirconia as a Support for Catalysts, Applied Catalysis, 1991, 71, 363-391.*
- [31] F. Dvorak, M. F. Camellone & muut, *Creating Single-Atom Pt-Ceria Catalysts by Surface Step Decoration, Nature Communications, 2016, 7:10801.*
- [32] E. I. Kauppi, K. Honkala, A. O. I. Krause, J. M. Kanervo & L. Lefferts, *ZrO<sub>2</sub> Acting as a Redox Catalyst, Top Catal, 2016, 59, 823 – 32.*
- [33] W. Henry Weinberg, *Eley-Rideal Surface Chemistry: Direct Reactivity of Gas Phase Atomic Hydrogen with Adsorbed Species, Accounts of Chemical Research, 1996, 29, 479-487.*

- [34] Mildred Dresselhaus, *Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*, <http://science.energy.gov/media/bes/pdf/reports/files/nherpt.pdf>, luettu 15.2.2016.
- [35] Q. Luo, G. Feng, M. Beller & H. Jiao, *Formic Acid Dehydrogenation of Ni(111) and Comparison with Pd(111) and Pt(111)*, *J. Phys. Chem.*, **2012**, *116*, 4149-4156.
- [36] Q. Luo, T. Wang, M. Beller & H. Jiao, *Hydrogen Generation from Formic Acid Decomposition on Ni(211), Pd(211) and Pt(211)*, *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical*, **2013**, *379*, 169-177.
- [37] C. Hu, S. Ting, K. Chan & W. Huang, *Reaction Pathways Derived from DFT for Understanding Catalytic Decomposition of Formic Acid into Hydrogen on Noble Metals*, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 15956-15965.
- [38] M. Stamatakis, Y. Chen & D. G. Vlachos, *First-Principles-Based Kinetic Monte Carlo Simulation of the Structure Sensitivity of the Water-Gas Shift Reaction on Platinum Surfaces*, *American Chemical Society*, **2011**, *115*, 24750-24762.
- [39] N. Schumacher, A. Boisen, S. Dahl, A. A. Gokhale, S. Kandoi, L. C. Grabow, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis & I. Chorkendorff, *Trends in Low-Temperature Water-Gas Shift Reactivity on Transition Metals*, *Journal of Catalysis*, **2005**, *229*, 265-275.
- [40] J. L. C. Fajin, M. N. D. S. Cordeiro & J. R. B. Gomes, *Density Functional Theory Study of the Water Dissociation on Platinum Surfaces: General Trends*, *American Chemical Society*, **2014**, *118*, 5832-5840.
- [41] T. L. Silbaugh, E. M. Karp & C. T. Campbell, *Energetics of Formic Acid Conversion to Adsorbed Formates on Pt(111) by Transient Calorimetry*, *American Chemical Society*, **2006**, *22*, 10399-10408.
- [42] S. Huang, C. Lin & J. Wang, *Trends of Water-Gas Shift Reaction on Close-Packed Transition Metal Surfaces*, *American Chemical Society*, **2010**, *114*, 9826-9834.
- [43] G. J. Scheffer, *Present State and Outlook for Synthesis Gas Chemistry*, *Chem. Stosow.*, **1984**, *28*(1), 13-23.



- [44] C. B. Clark & P. W. Young, *Why Shift Catalysts Deactivate?*, *Chem. Eng. Prog.*, **1973**, 69(5), 69-74.
- [45] C. Rhodes, G. J. Hutchings & A. M. Ward, *Water-Gas Shift Reaction: Finding the Mechanistic Boundary*, *Catal. Today*, **1995**, 23, 43.
- [46] Y. Choi & H. G. Stenger, *Water-Gas Shift Reaction Kinetics and Reactor Modeling for Fuel Cell Grade Hydrogen*, *Journal of Power Sources*, **2003**, 124, 432-439.
- [47] P. Kumar, E. Akpan, H. Ibrahim, A. Aboudheir & R. Idem, *Kinetics and Reactor Modeling of a High Temperature Water-Gas Shift Reaction (WGSR) for Hydrogen Production in a Packed Bed Tubular Reactor (PBTR)*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 4086–4097.
- [48] J. M. Moe, *Design of Water-Gas Shift Reactors*, *Chem. Eng. Prog.*, **1962**, 58, 33.
- [49] W. Chen, M. Lin, T. Jiang & M. Chen, *Modeling and Simulation of Hydrogen Generation from High-Temperature and Low-Temperature Water-Gas Shift Reactions*, *International journal of hydrogen energy*, **2008**, 33, 6644–6656.
- [50] C. V., B. S. Clausen, B. S. Hamemrshoi, G. Steffensen, T. Askgaard, I. Chorkendorff, J. T. Norskov, P. B. Rasmussen, P. Stoltze & P. Taylor, *A Microkinetic Analysis of the Water-Gas-Shift Reaction under Industrial Conditions*, *J. Catal*, **1996**, 158, 170.
- [51] T. Sato, S. Kurosawa, R. L. Smith Jr., T. Adschiri & K. Arai , *Water-Gas Shift Reaction Kinetics Under Noncatalytic Conditions in Supercritical Water*, *J. of Supercritical Fluids*, **2004**, 29, 113-119.
- [52] Y. Tanakaa, T. Utakab, R. Kikuchib, K. Sasaki & K. Eguchib, *CO Removal from Reformed Fuel Over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by Impregnation and Coprecipitation Methods*, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 238, 11-18.
- [53] G. Araujo & M. Rangel, *An Environmental Friendly Dopant for the High-Temperature Shift Catalysts*, *Catalysis Today*, **2000**, 62, 201-207.
- [54] J. L. Ayastuy, M. A. Gutierrez-Ortiz, J. A. Gonzalez-Marcos, A. Aranzabal & J. R. Gonzalez-Velasco, *Kinetics of the Gature WGS Reaction Over a CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 41-50.

- [55] G. C. Chinchén, R. H. Logan & M. S. Spencer, *Water-Gas Shift Reaction Over an Iron Oxide/Chromium Oxide Catalyst. III. Kinetics of Reaction*, *Appl. Catal.*, **1984**, 12(1), 97-103.
- [56] O. A. Ferretti, J. C. Gonzalez, M. A. Laborde & N. Moreno, *Kinetic Study of the Water-Gas Shift reaction at High Temperatures*, *Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem.*, **1986**, 16(1), 75-83.
- [57] C. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2. painos, McGraw-Hill: New York, 1991.
- [58] C. Rhodes & G. K. Hutchings, *Studies of the Role of the Copper Promoter in the Iron Oxide/Chromia High Temperature Water-Gas Shift Catalyst*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 2719-2723.
- [59] S. S. Hla & muut, *Kinetics of High-Temperature Water-Gas Shift Reaction Over Two Iron-Based Commercial Catalysts Using Simulated Coal-Derived Syngases*, *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 146, 148–154.
- [60] Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki & K. Eguchi, *Water-Gas Shift Reaction Over Cu-Based Mixed Oxides for CO Removal from the Reformed Fuels*, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 242(2), 287–295.
- [61] R. Yang, X. Yu, Y. Zhang, W. Li & N. Tsubaki, *A New Method of Low-Temperature Methanol Synthesis on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>*, *Fuel*, **2008**, 87, 443–450.
- [62] M. J. L. Gines, A. J. Marchi & C. R. Apesteguia, *Kinetic Study of the Reverse Water-Gas Shift Reaction Over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*, *Applied Catalysis A: General*, **1997**, 154, 155-171.
- [63] W. Chen, T. Hsieh & T. L. Jiang, *An Experimental Study on Carbon Monoxide Conversion and Hydrogen Generation from Water-Gas Shift Reaction*, *Energy Conversion and Management*, **2008**, 49(10), 2801–2808.

- [64] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns & R. F. Mann, *Methanol–Steam Reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part 1: The Reaction Network*, *Applied Catalysis A: General*, **1999**, 179(1-2), 21–29.
- [65] J. Agrell, H. Birgersson & M. Boutonnet, *Steam Reforming of Methanol Over a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: A Kinetic Analysis and Strategies for Suppression of CO Formation*, *Journal of Power Sources*, **2002**, 106(1-2), 249–257.
- [66] J. K. Lee, J. B. Ko & D. H. Kim, *Methanol Steam Reforming Over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Kinetics and Effectiveness Factor*, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 278(1), 25–35.
- [67] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini & S. Servili, *Hydrogen Production Through Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming and Membrane Technology: A Review*, *Energy*, **2008**, 33(4), 554–570.
- [68] K. S. Go, S. R. Son, S. D. Kim, K. S. Kang & C. S. Park, *Hydrogen Production from Two-Step Steam Methane Reforming in a Fluidized Bed Reactor*, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34(3), 1301–1309.
- [69] W. Dong, H. Roh, K. Jun, S. Park & Y. Oh, *Methane Reforming Over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> Catalysts: Effect of Nickel Content*, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 226(1-2), 63–72.
- [70] H. Purnama, T. Ressler, R. E. Jentoft, H. Soerijanto, R. Schlögl & R. Schomäcker, *CO Formation/Selectivity for Steam Reforming of Methanol With a Commercial CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst*, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 259(1), 83–94.
- [71] T. L. Roussiere, *Catalytic Reforming of Methane in the Presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at High Pressure*, *väitöskirja*, **2013**, Karlsruherin teknologian instituutti (KIT), Ranska.
- [72] Prakash D. Vaidya & Alirio E. Rodrigues, *Insight Into Steam Reforming of Ethanol to Produce Hydrogen for Fuel Cells*, *Chemical Engineering Journal*, **2006**, 117, 39–49.
- [73] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested & J. Norskov, *Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO<sub>2</sub> Reforming*, *Advances in catalysis*, **2002**, 47, 65–139.

- [74] A. Slagtern, U. Oblbye, R. Blom, I. M. Dahl & H. Fjellvag, *Properties of LaCo1-tCrO3 III. Catalytic Activity for CO Oxidation*, *Applied Catalysis A: General*, **1996**, 147(1), 189-205.
- [75] G. Valderrama, M.R. Goldwasser, C.U. de Navarro, J.M. Tatibouet, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat & F. Martinez, *Dry Reforming of Methane Over Ni Perovskite Type Oxides*, *Catalysis Today*, **2005**, 107, 785–791.
- [76] K. Nagaoka, K. Seshan, K. Aika & J.A. Lercher, *Carbon Deposition During Carbon Dioxide Reforming of Methane - Comparison Between Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/ZrO<sub>2</sub>*, *Journal of Catalysis*, **2001**, 197(1), 34-42.
- [77] J.F. Munera, S. Irusta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, D.V. Cesar & M. Schmal, *Kinetics and Reaction Pathway of the CO<sub>2</sub> Reforming of Methane on Rh Supported on Lanthanum-Based Solid*, *Journal of Catalysis*, **2007**, 245(1), 25–34.
- [78] C. E. Gigola, M. S. Moreno, I. Costilla & M. D. Sanchez, *Characterization of Pd–CeOx Interaction on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Support*, *Applied Surface Science*, **2007**, 254(1), 325–329.
- [79] D.K. Liguras, D.I. Kondarides & X.E. Verykios, *Production of Hydrogen for Fuel Cells by Steam Reforming of Ethanol Over Supported Noble Metal Catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 43(4), 345–354.
- [80] L.F. Brown, *A Comparative Study of Fuels for On-Board Hydrogen Production for Fuel-Cell-Powered Automobiles*, *Chemical Engineering Journal*, **2001**, 26(4), 381–397.
- [81] G. Maggio, S. Freni & S. Cavallaro, *Light Alcohols/Methane Fuelled Molten Carbonate Fuel Cells: A Comparative Study*, *Journal of Power Sources*, **1998**, 74(1), 17–23.
- [82] M. S. Batista, R. K. S. Santos, E. M. Assaf, J. M. Assaf & E. A. Ticianelli, *High Efficiency Steam Reforming of Ethanol by Cobalt-Based Catalysts*, *Journal of Power Sources*, **2004**, 132, 27-32.
- [83] P. D. Vaidya & A. E. Rodrigues, *Insight Into Steam Reforming of Ethanol to Produce Hydrogen for Fuel Cells*, *Chemical Engineering Journal*, **2006**, 117, 39-49.

- [84] A. N. Fatsikostas & X. E. Verykios, *Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol Over Ni-Based Catalysts*, *Journal of Catalysis*, **2004**, 225, 439-452.
- [85] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali & S. Adhikari, *Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review*, *Energy & Fuels*, **2005**, 19, 2098-2106.
- [86] D. K. Liguras, D. I. Kondarides & X. E. Verykios, *Production of Hydrogen for Fuel Cells by Steam Reforming of Ethanol Over Supported Noble Metal Catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 43(4), 345–354.
- [87] V.V. Galvita, G.L. Semin, V.D. Belyaev, V.A. Semikolenov, P. Tsiakaras & V.A. Sobyenin, *Synthesis Gas Production by Steam Reforming of Ethanol*, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 220(1-2), 123–127.
- [88] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides & X. E. Verykios, *Production of Hydrogen for Fuel Cells by Reformation of Biomass-Derived Ethanol*, *Catalysis Today*, **2002**, 75(1-4), 145–155.
- [89] F. Aupretre, C. Descorme & D. Duprez, *Bio-Ethanol Catalytic Steam Reforming Over Supported Metal Catalysts*, *Catalysis Communications*, **2002**, 3(6), 263–267.
- [90] J. P. Breen, R. Bruch & H. M. Coleman, *Metal-Catalysed Steam Reforming of Ethanol in the Production of Hydrogen for Fuel Cell Applications*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**, 39(1), 65–74.
- [91] S. Freni, *Rh Based Catalysts for Indirect Internal Reforming Ethanol Applications in Molten Carbonate Fuel Cells*, *Journal of Power Sources*, **2001**, 94(1), 14–19.
- [92] S. Cavallari, N. Mondello & S. Freni, *Hydrogen Produced from Ethanol for Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell*, *Journal of Power Sources*, **2001**, 102(1-2), 198–204.
- [93] J. Nakamura, J. M. Campbell & C. T. Campbell, *Kinetics and Mechanism of the Water-Gas Shift Reaction Catalysed by the Clean and Cs-Promoted Cu(110) Surface: A Comparison with Cu(111)*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, 86, 2725.

- [94] C. V. Ovesen, P. Stoltze, J. K. Norskov & C. T. Campbell, *A Kinetic Model of the Water-Gas Shift Reaction*, *Journal of Catalysis*, **1992**, 134(2), 445-468.
- [95] E. Tserpe & K. C. Waugh, *A Microkinetic Analysis of the Reverse Water-Gas Shift Reaction*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1997**, 109, 401-416.
- [96] K. C. Waugh, *Prediction of Global Reaction Kinetics by Solution of the Arrhenius Parameterised Component Elementary Reactions: Microkinetic Analysis*, *Catalysis Today*, **1999**, 53(2), 161-176.
- [97] M. I. Temkin, *The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions*, *Advances in Catalysis*, **1979**, 28, 173-291.
- [98] C. T. Campbell & K. A. Daube, *A Surface Science Investigation of the Water-Gas Shift Reaction on copper(111)*, *J. Catal*, **1987**, 104, 109.
- [99] T. S. Askgaard, J. K. Norskov, C. V. Ovesen & P. Stoltze, *A Kinetic Model of Methanol Synthesis*, *J. Catal*, **1995**, 156, 229.
- [100] T. Shido & Y. Iwasawa, *The Effect of Coadsorbates in Reverse Water-Gas Shift Reaction on ZnO, in Relation to Reactant-Promoted Reaction Mechanism*, *J. Catal*, **1993**, 140, 575.
- [101] T. Van Herwijnen & W. A. De Jong, *Kinetics and Mechanism of the CO Shift on Cu/ZnO. I. Kinetics of the Forward and Reverse CO Shift Reactions*, *J. Catal*, **1980**, 63, 83.
- [102] I. Fishtik & R. Datta, *A UBI-QEP Microkinetic Model for the Water-Gas Shift Reaction on Cu(111)*, *Surf. Sci.*, **2002**, 512, 229.
- [103] C. Callagha, O. Fishtik, R. Datta, M. Carpenter, M. Chmielewski & A. Lugo, *An Improved Microkinetic Model for the Water-Gas Shift Reaction on Copper*, *Surface Science*, **2003**, 541(1-3), 21-30.
- [104] C. A. Callaghan, *Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach*, väitöskirja, Worcester Polytechnic Institute, Department of Chemical Engineering, 2016.

- [105] G. Jacobs, P. M. Patterson, L. Williams, E. Chenu, D. Sparks, G. Thomas & B. H. Davis, *Water-Gas Shift: in situ Spectroscopic Studies of Noble Metal Promoted Ceria Catalysts for CO Removal in Fuel Cell Reformers and Mechanistic Implications*, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 262(2), 177–187.
- [106] G. Jacobs, P. M. Patterson, L. Williams, E. Chenu, D. Sparks, G. Thomas & B. H. Davis, *Low-Temperature Water-Gas Shift: In-Situ DRIFTS-Reaction Study of a Pt/CeO<sub>2</sub> Catalyst for Fuel Cell Reformer Applications*, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 10398-10404.
- [107] G. Jacobs, P. M. Patterson, L. Williams, E. Chenu, D. Sparks, A. C. Crawford, R. A. Keogh, G. Thomas & B. H. Davis, *Water-Gas Shift: An Examination of Pt Promoted MgO and Tetragonal and Monoclinic ZrO<sub>2</sub> by in situ DRIFTS*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2005**, 59(1-2), 45–56.
- [108] Y. X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys & R. J. Behm, *Bridge-Bonded Formate: Active Intermediate or Spectator Species in Formic Acid Oxidation on a Pt Film Electrode?*, *American Chemical Society*, **1990**, 122(1), 55-67.
- [109] Q. Tang & Z. Liu, *Identification of the Active Cu Phase in the Water-Gas Shift Reaction over Cu/ZrO<sub>2</sub> from First Principles*, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 8423–8430.
- [110] P. Liu & J. A. Rodriguez, *Water-Gas Shift Reaction on Metal Nanoparticles and Surfaces*, *J. Phys. Chem.*, **2007**, 126(16), 164705.
- [111] A. A. Gokhale, J. A. Dumesic & M. Mavrikakis, *On the Mechanism of Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction on Copper*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1402.
- [112] Q. Tang, Z. Chen & X. He, *A Theoretical Study of the Water-Gas Shift Reaction Mechanism on Cu(111) Model System*, *Surface Science*, **2009**, 603(13), 2138–2144.
- [113] A. B. Mhadeshwar & D. G. Vlachos, *Microkinetic Modeling for Water-Promoted CO Oxidation, Water-Gas Shift, and Preferential Oxidation of CO on Pt*, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 15246-15258.

- [114] D. Tibiletti, F. C. Meunier, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, M. Boaro, M. Vicario & A. Trovarelli, *An Investigation of Possible Mechanisms for the Water–Gas shift Reaction Over a ZrO<sub>2</sub>-Supported Pt Catalyst*, *Journal of Catalysis*, **2006**, 244(2), 183–191.
- [115] T. Shido & Y. Iwasawa, *Reactant-Promoted Reaction Mechanism for Water-Gas Shift Reaction on Rh-Doped CeO<sub>2</sub>*, *Journal of Catalysis*, **1993**, 141(1), 71-81.
- [116] G. Jacobs, J. A. Chaney, P. M. Patterson, T. K. Das & B. H. Davis, *Fischer–Tropsch Synthesis: Study of the Promotion of Re on the Reduction Property of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts by in situ EXAFS/XANES of Co K and Re L Edges and XPS*, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 264(2), 203-212.
- [117] G. Jacobs, L. Williams, P. M. Patterson, E. Chenu, D. Sparks, G. Thomas & B. H. Davis, *Water-Gas Shift: in situ Spectroscopic Studies of Noble Metal Promoted Ceria Catalysts for CO Removal in Fuel Cell Reformers and Mechanistic Implications*, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 262(2), 177-187.
- [118] G. Jacobs, L. Williams, P. M. Patterson, D. Sparks & B. H. Davis, *Low Temperature Water–Gas Shift: Role of Pretreatment on Formation of Surface Carbonates and Formates*, *Catalysis Letters*, **2004**, 96(1), 97-105.
- [119] M. Weibel, F. Garin, P. Bernhardt, G. Maire & M. Prigent, *Influence of Water in the Activity of Catalytic Converters*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1991**, 71, 195-205.
- [120] R. A. Koepfel, A. Baiker, C. Schild & A. Wokaun, *Carbon Dioxide Hydrogenation Over Au/ZrO<sub>2</sub> Catalysts From Amorphous Precursors: Catalytic Reaction Mechanism*, *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans.*, **1991**, 87(17), 2821.
- [121] C. M. Kalamaras, S. Americanou & A. M. Efstathiou, “Redox” vs “Associative Formate With –OH Group Regeneration” WGS Reaction Mechanism on Pt/CeO<sub>2</sub>: Effect of Platinum Particle Size, *Journal of Catalysis*, **2011**, 279(2), 287-300.
- [122] I. D. Gonzalez, R. M. Navarro, W. Wen, N. Marinkovic, J. A. Rodriguez, F. Rosa & J. L. G. Fierro, *A Comparative Study of the Water-Gas Shift Reaction Over Platinum Catalysts*



- Supported on CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and Ce-Modified TiO<sub>2</sub>, Catalysis Today*, **2010**, 149(3-4), 372-379.
- [123] J. M. Pigos, C. J. Brooks, G. Jacobs & B. H. Davis, *Low Temperature Water-Gas Shift: Characterization of Pt-Based ZrO<sub>2</sub> Catalyst Promoted With Na Discovered by Combinatorial Methods*, *Applied Catalysis A: General*, **2007**, 319, 47-57.
- [124] C. Chen, W. Cheng & S. Lin, *Study of Reverse Water-Gas Shift Reaction by TPD, TPR and CO<sub>2</sub> Hydrogenation Over Potassium-Promoted Cu/SiO<sub>2</sub> Catalyst*, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 238(1), 55–67.
- [125] S. Fujita, M. Usui & N. Takezawa, *Mechanism of the Reverse Water-Gas Shift Reaction Over Cu/ZnO Catalyst*, *Journal of Catalysis*, **1992**, 134(1), 220-225.
- [126] M. J. L. Gines, A.J. Marchi & C.R. Apesteguia, *Kinetic Study of the Reverse Water-Gas Shift Reaction Over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*, *Applied Catalysis A: General*, **1997**, 154(1-2), 155-171.
- [127] G. Pekridis, K. Kalimeri, N. Kaklidis, E. Vakouftsi, E.F. Iliopoulou, C. Athanasio & G.E. Marnellos, *Study of the Reverse Water-Gas Shift (RWGS) Reaction Over Pt in a Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Operating Under Open and Closed-Circuit Conditions*, *Catalysis Today*, **2007**, 127(1-4), 337–346.
- [128] J. Yoshihara & C. T. Campbell, *Methanol Synthesis and Reverse Water–Gas Shift Kinetics over Cu(110) Model Catalysts: Structural Sensitivity*, *Journal of Catalysis*, **1996**, 161(2), 776-782.
- [129] R.A. Dagle, A. Platon, D.R. Palo, A.K. Datye, J.M. Vohs & Y. Wang, *PdZnAl Catalysts for the Reactions of Water-Gas Shift, Methanol Steam Reforming, and Reverse Water-Gas Shift*, *Applied Catalysis A: General*, **2008**, 342(1-2), 63–68.
- [130] A. Wolf, A. Jess & C. Kern, *Syngas Production via Reverse Water-Gas Shift Reaction over a Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Catalyst Stability, Reaction Kinetics, and Modeling*, *Chemical Engineering & Technology*, **2016**, 39(6), 1040–1048.

- [131] S. Srinivas, Ranjan K. Malik & S. M. Mahajani, *Fischer-Tropsch Synthesis Using Bio-Syngas and CO<sub>2</sub>, Energy for Sustainable Development*, **2007**, 11(4), 66-71.
- [132] B. H. Davis, *Fischer-Tropsch Synthesis: Reaction Mechanisms for Iron Catalysts, Catalysis Today*, **2009**, 141(1-2), 25-33.
- [133] T. Riedels, M. Claeys, H. Schulz, G. Schaub, S. S. Nam, Ki-Won Jun, Myoung-Jae Choi, G. Kishan & Kyu-Wan Lee, *Comparative Study of Fischer-Tropsch Synthesis with H<sub>2</sub>/CO and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Syngas Using Fe- and Co-Based Catalysts, Applied Catalysis A: General*, **1999**, 186(1-2), 201-213.
- [134] J. E. Whitlow, *Operation, Modeling and Analysis of the Reverse Water-Gas Shift Process, NASA/ASEE Summer Faculty Fellowship Program*, **2001**, 189-198.
- [135] A. Valant, A. Garron, N. Bion, D. Duprez & F. Epron, *Effect of Higher Alcohols on the Performances of a 1% Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Hydrogen Production by Crude Bioethanol Steam Reforming, International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36(1), 311-318.
- [136] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali & S. Adhikari, *Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review, Energy Fuels*, **2005**, 19(5), 2098-2106.
- [137] S. Velu, N. Satoh, C. S. Gopinath & K. Suzuki, *Oxidative Reforming of Bio-Ethanol Over CuNiZnAl Mixed Oxide Catalysts for Hydrogen Production, Catalysis Letters*, **2002**, 82(1), 145-152.
- [138] M. C. Sanchez, R. M. Navarro & J. L. G. Fierro, *Ethanol Steam Reforming Over Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Ce, La, Zr and Mg) Catalysts: Influence of Support on the Hydrogen Production, International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, 32(10-11), 1462-1471.
- [139] S. Cavallaro, *Ethanol Steam Reforming on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, Energy Fuels*, **2000**, 14(6), 1195-1199.

- [140] A.N. Fatsikostas & X.E. Verykios, *Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol Over Ni-Based Catalysts*, *Journal of Catalysis*, **2004**, 225(2), 439–452.
- [141] G.A. Deluga, J.R. Salge, L.D. Schmidt & X.E. Verykios, *Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming*, *Science*, **2004**, 13(5660), 993-997.
- [142] Nobelprize, *The Official Web Site of the Nobel Prize*, <http://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/2013.html>, luettu 12.3.2016.
- [143] M. Karplusin, M. Levittin & A. Warshelin, *Development of Multiscale Models for Complex Chemical Systems*, *The Royal Swedish Academy of Science*, **2013**, 1-12.
- [144] F. Buda, *Introduction to Theory/Modeling Methods in Photosynthesis*, *Photosynthesis Research*, **2009**, 102, 437-441.
- [145] H. M. Seen & W. Thiel, *QM/MM Methods for Biomolecular Systems*, *A Journal of the Gesellschaft Deutcher Chemiker*, **2009**, 48, 1198-1229.
- [146] H. Lin & D. G. Truhlar, *QM/MM: What Have We Learned, Where Are We, And Where Do We Go From Here?*, *Theoretical Chemistry Accounts*, **2007**, 117, 185-199.
- [147] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Wiley, USA, 2004.
- [148] D. S. Sholl & Janice A. Steckel, *Density Functional Theory*, Wiley, USA, 2009.
- [149] P. Hohenberg & W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, *Physical Review*, **1964**, 136, 864-871b.
- [150] N. Marom, A. Tkatchenko, M. Rossi, V. V. Gobre, O. Hod, M. Scheffler & L. Kronik, *Dispersion Interactions with Density-Functional Theory: Benchmarking Semiempirical and Interatomic Pairwise Corrected Density Functionals*, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **2011**, 7, 3944-3951.
- [151] W. Koch & M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, USA, 2001.

- [152] W. Kohn & L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, *Physical Review*, **1965**, *140*, 1133-1138a.
- [153] K. I. Ramachandran, G. Deepa & K. Namboori, *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*, Springer, Saksa, 2009.
- [154] Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry, 2. painos*, Wiley, Englanti, 2007.
- [155] R. G. Parr & W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [156] J. P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, *Phys. Rev. Lett.* , **1996**, *77*, 3865.
- [157] Y. Zhao & D. G. Truhlar, *A New Local Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions*, *J. Chem. Phys*, **2006**, *125*,194101.
- [158] Y. Morikawa, J. J. Mortensen, B. Hammer & J. K. Norskov, *CO Adsorption and Dissociation on Pt(111) and Ni(111) Surfaces*, *Surface Science*, **1997**, *386*(1-3), 67-72.
- [159] B. Hammer, *Theoretical Surface Science and Catalysis - Calculations And Concepts*, *Advances in Catalysis*, **2000**, *45*, 71-129.
- [160] T. Bligaard & J. K. Norskov, *Ligand Effects in Heterogeneous Catalysis and Electrochemistry*, *Electrochimica Acta*, **2007**, *52*, 5512-5516.
- [161] M. H. Yan, W. G. Chang, M. Yoshitada & N. Junji, *The Relationship Between Formate Adsorption Energy and Electronic Properties: A First Principles Density Functional Theory Study* , *Science in China Series B: Chemistry*, **2009**, *52*(9), 1427-1433.
- [162] O. M. Lovvikn & R. A. Olsen, *Density Functional Calculations of Hydrogen Adsorption on Palladium–Silver Alloy Surfaces*, *Journal of Chemical Physics*, **2003**, *118*(7), 3268-3276.

- [163] B. Hammer, O. H. Nielsen & J. K. Norskov, *Structure Sensitivity in Adsorption: CO Interaction With Stepped and Reconstructed Pt Surfaces*, *Catalysis Letters*, **1997**, 46(1), 31-35.
- [164] A. Ruban, B. Hammer, P. Stolze, H. L. Skriver & J. K. Norskov, *Surface Electronic Structure and Reactivity of Transition and Noble Metals*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1997**, 115(3), 421-429.
- [165] B. Hammer, Y. Morikawa & J. K. Norskov, *CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers*, *Physical Review Letters*, **1996**, 76(12), 2141-2144.
- [166] K. Palotas, I. Bako & L. Bugyi, *Structural, Electronic and Adsorption Properties of Rh(111)/Mo(110) Bimetallic Catalyst: A DFT Study*, *Applied Surface Science*, **2016**, 389, 1094-1103.
- [167] F. Mittendorfer, N. Seriani, O. Dubay & G. Kresse, *Morphology of Mesoscopic Rh and Pd Nanoparticles Under Oxidizing Conditions*, *Physical Review B*, **2007**, 76, 233413.
- [168] J. J. Mortensen, L. B. Hansen & K. W. Jacobsen, *Real-Space Grid Implementation of the Projector Augmented Wave Method*, *The American Physical Society*, **2005**, 71, 035109(1)-035109(11).
- [169] GPAW, *Projector Augmented-Wave Method (PAW)*, <http://www.theoretical-physics.net/dev/quantum/paw>, luettu 2.4.2016.
- [170] GPAW, *GPAW: DFT and Beyond Within the Projector-Augmented Wave Method*, <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw.html>, luettu 2.4.2016.
- [171] GPAW, *Structure Optimization*, <https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/ase/optimize.html>, luettu 2.4.2016.
- [172] Jussi Enkovaara, CSC – IT Center for Science, *Density Functional Theory in Realspace Grids*, <https://users.aalto.fi/holmste1/gpaw.pdf>, luettu 16.2.2017.
- [173] GPAW, *Atomic Simulation Environment*, <https://wiki.fysik.dtu.dk/ase.html>, luettu 2.4.2016.

- [174] H. Jonsson, G. Mills & K. W. Jacobsen, *Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions, Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, **1998**, *1*, 385-404.
- [175] G. Henkelman, B. P. Uberuaga & H. Jonsson, *A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths*, *J. Phys. Chem.*, **2000**, *113*, 9901-9904.
- [176] Quantum Wise, *Reaction Path Optimization Using the Nudged Elastic Band Method*, <https://quantumwise.com/documents/manuals/ATK-2008.10/chap.relax.html>, luettu 16.2.2017.
- [177] NIST, *Vety molekyylit*, [www.cccbdb.nist.gov/exp2.asp?casno=1333740](http://www.cccbdb.nist.gov/exp2.asp?casno=1333740), luettu 21.4.2016.
- [178] NIST, *Hiilimonoksidi*, [www.cccbdb.nist.gov/exp2.asp?casno=630080](http://www.cccbdb.nist.gov/exp2.asp?casno=630080), luettu 21.4.2016.
- [179] NIST, *Hiilidiksidi*, [www.cccbdb.nist.gov/exp2.asp?casno=124389](http://www.cccbdb.nist.gov/exp2.asp?casno=124389), luettu 21.4.2016.
- [180] NIST, *Vesi*, [www.cccbdb.nist.gov/exp2.asp?casno=7732185](http://www.cccbdb.nist.gov/exp2.asp?casno=7732185), luettu 21.4.2016.
- [181] Pierre Ausloos & Sharon G. Lias, *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions*, Springer, Ranska, 1986.
- [182] G. Papoian, J. K. Norskov & R. Hoffmann, *A Comparative Theoretical Study of the Hydrogen, Methyl, and Ethyl Chemisorption on the Pt(111) Surface*, *American Chemical Society*, **2000**, *112*, 4129-4144.
- [183] I. Matanovic, P. Atanassov, F. H. Garzon & N. J. Henson, *Density Functional Theory Study of the Alkali Metal Cation Adsorption on Pt(111), Pt(100), and Pt(110) Surfaces*, *ECS Transactions*, **2014**, *61*(13), 47-53.
- [184] Y. Okamoto, *Comparison of Hydrogen Atom Adsorption on Pt Clusters with that on Pt Surfaces: A Study from Density-Functional Calculations*, *Chemical Physics Letters*, **2006**, *429*, 209-213.
- [185] W. K. Offermans, A. P. J. Jansen, R. A. Van Santen, G. Novell-Leruth, J. M. Ricart & J. Perez-Ramirez, *Ammonia Dissociation on Pt(100), Pt(111), and Pt(211): A Comparative Density Functional Theory Study*, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 17551-17557.

- [186] R. A. Olsen, S. C. Badescu, S.C. Ying & E. J. Baerends, *Adsorption and Diffusion on a Stepped Surface: Atomic Hydrogen on Pt(211)*, *Journal of Chemical Physics*, **2004**, 120(24), 11852-11863.
- [187] T. Vehviläinen, P. Salo & T. Ala-Nissila, *Electronic Properties of H on Vicinal Pt Surfaces: First-Principles Study*, *Physical Review B*, **2009**, 80, 035403(1)-035403(6).
- [188] M. Mavrikakis, J. Rempel, J. Greeley, L. B. Hansen & J. K. Norskov, *Atomic and Molecular Adsorption on Rh(111)*, *The Journal of Chemical Physics*, **2002**, 117(14), 6737-6744.
- [189] P. Ferrin, S. Kandoi, A. U. Nilekar & M. Mavrikakis, *Hydrogen Adsorption, Absorption and Diffusion on and in Transition metal Surfaces: A DFT Study*, *Surface Science*, **2012**, 606(7), 679–689.
- [190] H. Yanagita, H. Fujioka, T. Aruga, N. Takagi & M. Nishijima, *Vibrational Spectra of Hydrogen on the Rh(111) Surface*, *Surface Science*, **1999**, 441(2-3), 507–514.
- [191] K. Lehnberger, W. Nichtl-Pecher, W. Oed, K. Heinz & K. Muller, *Reconstructive Adsorption Structure of 1/3-H/Rh(110)*, *Surface Science*, **1989**, 217(3), 511-520.
- [192] A. Eichler, J. Hafner & G. Kresse, *Hydrogen Adsorption on the (100) Surfaces of Rhodium and Palladium: The Influence of Non-Local Exchange–Correlation Interactions*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1996**, 8, 7659–7675.
- [193] J. Zhang, X. M. Cao, P. Hu, Z. Zhong, A. Borgna & P. Wu, *Density Functional Theory Studies of Ethanol Decomposition on Rh(211)*, *American Chemical Society*, **2011**, 115, 22429-22437.
- [194] J. Wang, Z. Liu, R. Zhang & B. Wang, *Ethanol Synthesis from Syngas on the Stepped Rh(211) Surface: Effect of Surface Structure and Composition*, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118(39), 22691–22701.
- [195] P. Stone, S. Poulston, R. A. Bennett, N. J. Price & M. Bowker, *An STM, TPD and XPS Investigation of Formic Acid Adsorption on the Oxygen-Precovered c(6x2) Surface of Cu(110)*, *Surface Science*, **1998**, 418(1), 71–83.

- [196] S. Crook, H. Dhariwal & G. Thornton, *HREELS Study of the Interaction of Formic Acid with ZnO(1010) and ZnO(0001)-O*, *Surface Science*, **1997**, 382(1-3), 19-25.
- [197] W. T. Petrie & J. M. Vohs, *An HREELS Investigation of the Adsorption and Reaction of Formic Acid on the (0001)-Zn Surface of ZnO*, *Surface Science*, **1991**, 245(3), 315-323.
- [198] S. Tanaka, M. Onchi & M. Nishijima, *The Adsorption and Thermal Decomposition of Formic Acid on Si(100) and Si(111) Surfaces*, *The Journal of Chemical Physics*, **1989**, 91, 2712.
- [199] T. Shido, K. Asakura & Y. Iwasawa, *Reactant-Promoted Reaction Mechanism for Catalytic Water-Gas Shift Reaction on MgO*, *Journal of Catalysis*, **1990**, 122(1), 55-67.
- [200] T. Shido & Y. Iwasawa, *Reactant-Promoted Reaction Mechanism for Water-Gas Shift Reaction on Rh-Doped CeO<sub>2</sub>*, *Journal of Catalysis*, **1993**, 141(1), 71-81.
- [201] M. B. Jensen, U. Myler & P. A. Thiel, *Local and Collective Structure of Formate on Pt(111)*, *Surface Science*, **1993**, 290(1-2), L655-L661.
- [202] Y. X. Chen, S. Ye, M. Heinen, Z. Jusys, M. Osawa & R.J. Behm, *Application of In-situ Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Understanding of Complex Reaction Mechanism and Kinetics: Formic Acid Oxidation on a Pt Film Electrode at Elevated Temperatures*, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110(19), 9534–9544.
- [203] N. R. Avery, *Adsorption of Formic Acid on Clean and Oxygen Covered Pt(111)*, *Applications of Surface Science*, **1982**, 11-12, 774-783.
- [204] L. C. Grabow, A.A. Gokhale, S.T. Evans, J.A. Dumesic & M. Mavrikakis, *Mechanism of the Water Gas Shift Reaction on Pt: First Principles, Experiments, and Microkinetic Modeling*, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 4608-4617.
- [205] W. Gao, J.A. Keith, J. Anton & T. Jacob, *Theoretical Elucidation of the Competitive Electro-oxidation Mechanisms of Formic Acid on Pt(111)*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(51), 18377–18385.



- [206] G. Jacobs, P. M. Patterson, U. M. Graham, D. E. Sparks & B. H. Davis, *Low Temperature Water-Gas Shift: Kinetic Isotope Effect Observed for Decomposition of Surface Formates for Pt/Ceria Catalysts*, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 269(1-2), 63–73.
- [207] K. Hwang, S. Ihm, S. Park & J. Park, *Pt/ZrO<sub>2</sub> Catalyst for a Single-Stage Water-Gas Shift Reaction: Ti Addition Effect*, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, 38(14), 6044–6051.
- [208] A. A. Hakeem & muut, *The Role of Rhodium in the Mechanism of the Water-Gas Shift Over Zirconia Supported Iron Oxide*, *Journal of Catalysis*, **2014**, 313, 34–45.
- [209] S. Zhou, C. Qian & X. Chen, *Comparative Theoretical Study of Adsorption and Dehydrogenation of Formic Acid, Hydrazine and Isopropanol on Pd(111) Surface*, *Catalysis Letters*, **2011**, 141, 726-734.
- [210] G. W, Keith J. A., A. J & Jacob T., *Oxidation of Formic Acid on the Pt(111) Surface in the Gas Phase*, *Dalton Transactions*, **2010**, 39, 8450-8456.
- [211] J. A. Herron, J. Scaranto, P. Ferrin, S. Li & M. Mavrikakis, *Trends in Formic Acid Decomposition on Model Transition Metal Surfaces: A Density Functional Theory Study*, *American Chemical Society*, **2014**, 4, 4434-4445.
- [212] M. Mavrikakis & M. A. Barteau, *Oxygenate Reaction Pathways on Transition Metal Surfaces*, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, **1998**, 131(1-3), 135-147.
- [213] C. Lin, C. Chenand & J. Wang, *Mechanistic Studies of Water–Gas-Shift Reaction on Transition Metals*, *J. Phys. Chem.*, **2011**, 115, 18582–18588.
- [214] H. J. Herrera-Suarez, A- Rubio-Ponce & D. Olguin, *Electronic Band Structure of Platinum Low–Index Surfaces: An ab initio and Tight–Binding Study. II*, *Revista Mexicana de Fisica*, **2012**, 58, 46-54.
- [215] W. Guo & D. G. Vlachos, *Effect of Local Metal Microstructure on Adsorption on Bimetallic Surfaces: Atomic Nitrogen on Ni/Pt(111)*, *The Journal of Chemical Physics*, **2013**, 138(17).

- [216] K. Palotas, I. Bako & L. Bugyi, *Structural, Electronic and Adsorption Properties of Rh(111)/Mo(110) Bimetallic Catalyst: A DFT Study*, *Applied Surface Science*, **2016**, 389, 1094–1103.
- [217] R. M. Watve, R. D. Courtright & J. K. Norskov, *Theoretical Studies of Stability and Reactivity of C2 Hydrocarbon Species on Pt Clusters, Pt(111), and Pt(211)*, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 2299-2310.

# A Python-skriptit

## A.1 Parametrien validointi

---

```
from ase import Atoms
from ase.io import read
from ase.optimize import BFGS
from gpaw import GPAW
from gpaw.mixer import Mixer

slab = read('Pt111.traj')
cell = slab.get_cell()
cell[2][2] += 10.
slab.set_cell(cell)
for grid in [0.18,0.20,0.22]:
    for k in [2,4,6,8]:
        calc = GPAW(
            h=grid,
            xc='PBE',
            kpts=(k,k,1),
            txt='Pt22_h\%4.2f_k\%02d.txt' %(grid, k),
            mixer=Mixer(0.05, 5, weight=100.0))
        slab.set_calculator(calc)
        opt = BFGS(slab,
            trajectory='Pt22_h\%4.2f_k\%02d.traj' %(grid, k),
            logfile='Pt22_h\%4.2f_k\%02d.log' %(grid, k))
        opt.run(fmax=0.05)
```

---

## A.2 Kaasufaasissa olevien molekyylien energiat

---

```
from ase import Atoms
from ase.optimize import BFGS
from ase.io import read, write
from gpaw import GPAW
from gpaw.mixer import Mixer

atoms = read('molekyyli.xyz')
atoms.center(vacuum=6.5)

calc = GPAW(xc='PBE',
            h=0.2,
            kpts=(1, 1, 1),
            nbands=-20,
            charge=0.0,
            spinpol=False,
            mixer=Mixer(0.05, 5, weight=100.0),
            txt='molekyyli.txt')
atoms.set_calculator(calc)
relax = BFGS(atoms,
             trajectory='molekyylirelax.traj',
             logfile='molekyylirelax.log')
relax.run(fmax=0.05)
calc.write('molekyyli.gpw')
```

---

### A.3 Yksittäisen vetyatomin energian määrittäminen

---

```
from ase import Atoms, Atom
from ase.parallel import paropen as open
from gpaw import GPAW, PW, FermiDirac

a = 10.
c = a / 2

atom = Atoms('H',
              positions=[(c, c, c)],
              magmoms=[0],
              cell=(a, a + 0.0001, a + 0.0002))

calc = GPAW(mode=PW(),
            xc='PBE',
            hund=True,
            eigensolver='rmm-diis',
            occupations=FermiDirac(0.0, fixmagmom=True),
            txt='H.out',
            )
atom.set_calculator(calc)

e1 = atom.get_potential_energy()
calc.write('H.gpw')
```

---

## A.4 Puhtaan transitiometallipintojen energiat

---

```
from ase import Atoms
from ase.io import read
from ase.optimize import BFGS
from gpaw import GPAW
from gpaw.mixer import Mixer

filename = 'pinta_laskettu'
slab = read('pinta.traj')
cell = slab.get_cell()
cell[2][2] += 10.
slab.set_cell(cell)
calc = GPAW(h=0.20,
            xc='PBE',
            kpts=(6, 6, 1),
            width=0.1,
            usesymm=False,
            nbands=-50,
            txt=filename+'.out',
            mixer=Mixer(0.05, 5, weight=100.0))
slab.set_calculator(calc)
opt = BFGS(slab,
           trajectory=filename+'.traj',
           logfile=filename+'.log')
opt.run(fmax=0.05)
```

---

## A.5 Substraatin sitoutuminen transitiometallin pinnalle

---

```
from ase import Atoms
from ase.io import read
from ase.optimize import BFGS
from gpaw import GPAW
from gpaw.mixer import Mixer

filename = 'pinta+substraatti_laskettu'
slab = read('pinta+substraatti.traj')
calc = GPAW(h=0.20,
            xc='PBE',
            kpts=(6, 6, 1),
            width=0.1,
            usesymm=False,
            maxiter=240,
            nbands=-80,
            txt=filename+'.out',
            mixer=Mixer(0.05, 5, weight=100.0))
slab.set_calculator(calc)
opt = BFGS(slab,
           trajectory=filename+'.traj',
           logfile=filename+'.log')
opt.run(fmax=0.05)
```

---

## A.6 Nudged Elastic Band

---

```
import sys
from ase import Atoms
from ase.io import read, PickleTrajectory
from ase.neb import NEB
from ase.optimize import BFGS
from ase.parallel import rank, size
from gpaw import GPAW
from gpaw.mixer import Mixer

gridspacing = 0.20
numofimages = 4
kpoints      = 6
fmax         = 0.05
fname = __file__[:-3]
fprefix = '%s_h%4.2f_k%d' % ( fname, gridspacing, kpoints )
initial = read('alkutila.traj')
final   = read('lopputila.traj')
images  = [initial]
images += [initial.copy() for counter in range(numofimages)]
images += [final]
coresperimage = size // numofimages
imagenumber    = 1 + rank // coresperimage
for counter in range(1, 1+numofimages):
    ranks = range( (counter-1)*coresperimage, counter*coresperimage )
    if ( rank in ranks ):
        calc = GPAW(communicator=ranks,
                    xc='PBE',
                    h=gridspacing,
                    kpts=(kpoints, kpoints, 1),
```



```

nbands=-80,
spinpol=False,
maxiter=400,
txt='%s_img%02d.txt' % ( fprefix, counter ),
mixer=Mixer(0.05, 5, weight=100.0))
print >> sys.stdout, 'image %2d was assigned the
calculator on rank %3d' % ( counter, rank )
images[counter].set_calculator(calc)
del calc
neb = NEB(images, parallel=True)
neb.interpolate()
opt = BFGS(neb, logfile=fprefix+'.log')
traj = PickleTrajectory('%s_neb%02d.traj' % ( fprefix, imagenumber ),
'w', images[imagenumber], master=( rank % coresperimage == 0 ))
opt.attach(traj)
opt.run(fmax=fmax)

```

---

## **A.7 Vetyatomin sitoutuminen transitiometallin pintaan**

## A.8 Vibraatioiden määrittäminen

---

```
from ase import Atoms
from ase.io import read
from ase.vibrations import Vibrations

from gpaw import GPAW
from gpaw.mixer import Mixer

kpoints      = 6
gridspacing  = 0.20
filename     = __file__[:-3]
fprefix     = '%s_h%.2f_k%d' % ( filename, gridspacing, kpoints )
optdtraj    = filename + '_optd.traj'
calc        = GPAW(xc='PBE',
                  h=gridspacing,
                  kpts=(kpoints, kpoints, 1),
                  nbands=-20,
                  spinpol=False,
                  maxiter=400,
                  txt=fprefix+'.txt',
                  mixer=Mixer(0.05, 5, weight=100.0))
formate     = read(optdtraj, format='traj')
formate.set_calculator(calc)
vib         = Vibrations(formate, indices=[16,17,18,19],
                        name=fprefix+'_vib', delta=0.01, nfree=2)
vib.run()
vib.write_jmol()
vib.summary(log=fprefix+'.viblog')
```

---

## B Tuloksia

### B.1 Parametrien validointi.

Taulukko 19: Parametrien validointi.

Hila	k-piste	Kopin laajennus (%)	Energia (eV)	Aika (s)
0,18	6	0	-27,87	131,40
0,18	6	0,01	-27,48	130,07
0,18	6	-0,01	-28,23	133,71
0,18	8	0	-27,52	298,99
0,18	8	0,01	-27,09	303,99
0,18	8	-0,01	-27,91	312,34
0,18	10	0	-27,09	692,99
0,18	10	0,01	-26,64	670,98
0,18	10	-0,01	-27,52	605,13
0,2	6	0	-28,85	92,92
0,2	6	0,01	-28,59	87,59
0,2	6	-0,01	-29,05	91,16
0,2	8	0	-28,63	165,73
0,2	8	0,01	-28,33	161,41
0,2	8	-0,01	-28,88	175,49
0,2	10	0	-28,32	386,63
0,2	10	0,01	-27,98	365,64
0,2	10	-0,01	-28,63	380,26
0,22	6	0	-29,43	49,05
0,22	6	0,01	-29,37	48,56
0,22	6	-0,01	-29,42	49,73
0,22	8	0	-29,40	90,27
0,22	8	0,01	-29,28	90,22
0,22	8	-0,01	-29,45	88,24
0,22	10	0	-29,28	175,53
0,22	10	0,01	-28,88	392,42
0,22	10	-0,01	-29,40	169,51

## B.2 Puhtaiden transitiometallipintojen energiat

Taulukko 20: Puhtaiden transitiometallipintojen energiat

Pinta	Symmetrisen energia (eV)	Antisymmetrisen energia (eV)
Pt(111)	-98,37	-98,37
Pt(110)	-92,07	-92,07
Pt(100)	-95,87	-95,87
Pt(211)	-147,62	-147,62
Rh(111)	-110,95	-110,95
Rh(110)	-104,03	-104,03
Rh(100)	-108,12	-108,12
Rh(211)	-166,28	-166,28

### B.3 Kaasufaasissa olevien molekyylien energiat

Taulukko 21: Kaasufaasissa olevien molekyylien energiat

Molekyyli	Energia (eV)
H <sub>2</sub> O	-14,61
CO	-15,29
CO <sub>2</sub>	-23,96
H <sub>2</sub>	-6,73
H	-3,36
HCOO	-24,87

## B.4 Vetyatomin sitoutuminen transitiometallin pintaan

Taulukko 22: Vetyatomin sitoutuminen katalyytin pinnoille.

Pinta	Asento	Energia (eV)
Pt111	Huippu	-102,154
Pt111	Silta	-102,150
Pt111	HCP	-102,151
Pt111	FCC	-102,203
Pt110	Huippu	-95,985
Pt110	Silta	-96,027
Pt110	HCP	-96,024
Pt100	Huippu	-99,644
Pt100	Silta	-99,837
Pt100	HCP	-99,837
Rh111	Huippu	-114,529
Rh111	Silta	-114,798
Rh111	HCP	-114,796
Rh111	FCC	-114,818
Rh110	Huippu	-107,518
Rh110	Silta	-107,745
Rh110	HCP	-107,733
Rh100	Huippu	-111,795
Rh100	Silta	-112,103
Rh100	HCP	-112,071

## B.5 WGS-reaktion lopputilojen energiat.

Taulukko 23: Vetyatomin sitoutuminen platinapinnoille.

Pinta	Energia (eV)
Pt(100)	-123.775
Pt(110)	-119.956
Pt(111)	-126.379
Pt(211)	-176.094
Rh(100)	-135.998
Rh(110)	-131.635
Rh(111)	-138.932
Rh(211)	-194.527