

KEMIAN LAITOS  
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

**Vesikaasureaktion mallintaminen laskennallisin menetelmin  
kupari- ja nikkelpinnoilla**

Kandidaatintutkielma ja

tutkimusprojekti

08.01.2020

Matti Salmela



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

## Tiivistelmä

Vesikaasureaktiossa vesi ja hiilimonoksidi reagoivat muodostaen vetykaasua ja hiilidioksidia. Sitä käytetään yhdistettynä höyryreformointiin tuottamaan puhdasta vetykaasua teollisuuden tarpeisiin. Reaktio vaatii tapahtuakseen katalyyttejä, jotka ovat yleensä oksideilla tuettuja siirtymämetallinopartikkeleita. Kehittämällä tehokkaampia katalyyttejä voidaan säästää materiaaleja ja energiaa. Uusia katalyyttejä kehittäessä on tärkeää tuntea, missä kohtaa katalyyttiä reaktio tapahtuu, mikä on reaktiomekanismi ja mikä rajoittaa reaktionopeutta. Näiden asioiden selvittämiseen voidaan hyödyntää laskennallisia menetelmiä.

Tässä kandidaatintutkielmassa käsitellään vesikaasureaktion laskennallista tutkimusta kupari- ja nikkelpinnoilla. Kupari ja nikkeli ovat edullisia materiaaleja, jotka ovat osoittaneet hyvää aktiivisuutta vesikaasureaktiossa ja reformoinnissa. Kuparipinnoilla reaktio etenee karboksyylivälivaiheen kautta ja reaktionopeutta rajoittava askel on veden hajoaminen. Nikkelpinnoilla reaktiomekanismista ei ole yksimielisyyttä, vaan sekä hiilimonoksidin suora hapetus, että karboksyylivälivaiheen kautta etenevä mekanismi ovat mahdollisia. Nikkelpinnoilla reaktionopeutta rajoittaa hiilimonoksidin hapettuminen.

Tutkimusprojektissa tutkittiin hiilimonoksidipeiton vaikutusta vesikaasureaktion välituotteiden sitoutumiseen rodium(111)-pintaan käyttäen tiheysfunktionaaliteorialaskuja. Hiilimonoksidipeiton kasvattaminen heikentää kaikkien tutkittujen molekyylien ja atomien adsorptiota pintaan.

## **Esipuhe**

Tämä kandidaatintutkielma ja tutkimusprojekti tehtiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen spektroskopian ja laskennallisen kemian osastolle. Tutkimusprojekti suoritettiin kevään 2017 aikana, mutta suurin osa kirjallisesta työstä tehtiin kevään ja kesän 2019 aikana. Projektiin liittyvät laskut suoritettiin Jyväskylän yliopiston Puck-klusterilla. Tiedonhakuun käytettiin pääasiassa SciFinder- ja Google Scholar-palveluja. Työn ohjaajina toimivat professori Karoliina Honkala ja tohtorikoulutettava Minttu Kauppinen

Haluan kiittää ohjaajiani Karoliina Honkalaa ja Minttu Kauppista heidän suuresta kärsivällisyydestään ja hyvästä ohjauksestaan. Tahdon myös kiittää mielenkiinnon herättämisestä sekä mahdollisuudesta tutustua ennestään täysin vieraaseen kemian osa-alueeseen. Haluan myös kiittää ystäviäni ja perhettäni, jotka viivästyksistä huolimatta jaksoivat uskoa minuun silloinkin, kun en itse siihen pystynyt.

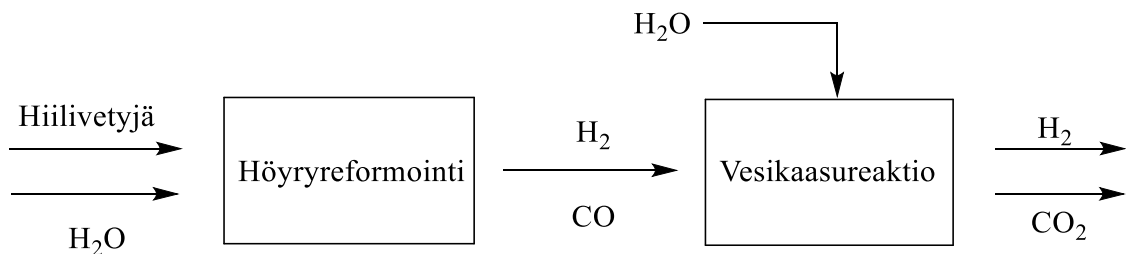
## Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Sisällysluettelo .....	iii
1. Johdanto .....	1
2. Vesikaasureaktio .....	2
3. Reaktiomekanismi.....	4
4. Kupari.....	6
4.1. Reaktiomekanismi.....	6
4.2. Reaktionopeutta rajoittava vaihe ja pintojen aktiivisuuden vertailua .....	10
4.3. Johtopäätökset .....	11
5. Nikkeli.....	11
5.1. Reaktiomekanismi.....	11
5.2. Reaktionopeutta rajoittava vaihe ja pintojen aktiivisuuden vertailua .....	14
5.3. Johtopäätökset .....	14
6. Yhteenveto .....	15
TUTKIMUSPROJEKTI.....	18
Tiivistelmä.....	19
7. Johdanto .....	20
8. Laskennalliset menetelmät .....	21
9. Tulokset.....	22
10. Yhteenveto .....	27
Kirjallisuus .....	28
Liitteet .....	33

## 1. Johdanto

Vetykaasu on tärkeä raaka-aine teollisuudelle ja lupaava tulevaisuuden polttoaine. Merkittävin teollisuuden käyttökohde vetykaasulle on ammoniakksynteesi, joka on välttämätön lannoiteteollisuudelle ja sitä kautta nykyaikaiselle maataloudelle.<sup>1</sup> Polttoaineena vetykaasun etuna on, että se palaa puhtaasti tuottaen vain vettä.

Suurin osa vetykaasusta valmistetaan kivihiilestä tai maakaasusta kaasutuksella ja reformoinnilla, jotka ovat heterogeenisesti katalysoituja reaktioita. Katalyytit ovat aineita, jotka nopeuttavat kemiallisia reaktioita. Heterogeenisessä katalyysissä katalyytti ja reaktioon osallistuvat aineet ovat eri faaseissa. Höyryreformoinnissa hiilivedyistä ja vedestä syntyy hiilimonoksidia ja vetykaasua. Syntyvää kaasuseosta kutsutaan synteesikaasuksi, ja sitä voidaan käyttää suoraan polttoaineena. Ammoniakkisynteesiä ja polttokennoja varten tarvitaan kuitenkin hyvin puhdasta vetykaasua, koska hiilimonoksidi myrkyttää synteesissä käytettävät katalyytit ja polttokennojen elektrodit. Tämän vuoksi reformointiin yhdistetään usein vesikaasureaktio, jossa hiilimonoksidi ja vesi reagoivat katalyyttisesti muodostaen hiilidioksidia ja vetykaasua.<sup>2</sup> Kuvassa 1 on esitetty kaaviokuva tyypillisestä vedyn tuotantoprosessista.



**Kuva 1.** Kaaviokuva tyypillisestä vedyn tuotantoprosessista. Mukailtu lähteestä 4.

Tässä tutkielmassa keskitytään vesikaasureaktion laskennalliseen tutkimukseen kupari- ja nikkelpinnoilla. Alussa esitellään vesikaasureaktion katalyyttien taustaa ja niihin liittyviä käsitteitä sekä reaktiolle ehdotettuja mekanismeja. Lopuksi keskitytään esittelemään kupari- ja nikkelpintojen laskennallista tutkimusta.

## 2. Vesikaasureaktio

Vesikaasureaktiossa vedestä ja hiilimonoksidista syntyy hiilidioksidia ja vetykaasua:



Reaktio on eksotermien ( $\Delta H = -41 \text{ kJ/mol}$ ), mutta hidaskäyttö matalissa lämpötiloissa. Lämpötilan nostaminen nopeuttaa reaktiota, mutta ajaa tasapainoa lähtöaineiden puolelle huonontamalla näin reaktion konversiota. Tällöin osa hiilimonoksidista jää reagoimatta.<sup>3</sup> Korkean lämpötilan ylläpitäminen vaatii myös paljon energiaa ja lyhentää katalyyttien käyttöikä lisämällä sintrautumista. Sintrautumisessa katalyyttipartikkelit yhdistyvät suuremmiksi partikkeleiksi, jolloin katalyytin aktiivinen pinta-ala vähenee.<sup>3,4</sup>

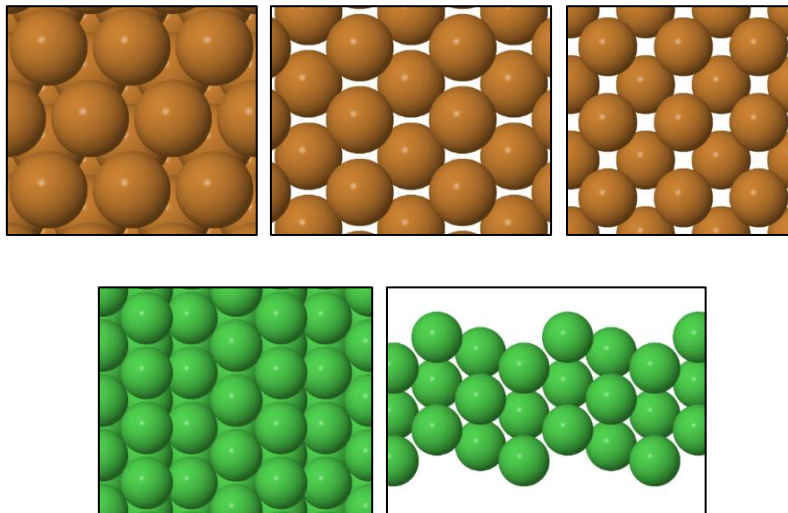
Ennen 1960-lukua käytettiin vain korkean lämpötilan rautakatalyyttejä. Tällöin reaktiosta jäi yli merkittävä määrä hiilimonoksidia, joka jouduttiin poistamaan esimerkiksi metanaatioreaktiolla. Kuparikatalyyttien kehitys kestävämpään muotoon ja syötekaasun puhdistusmenetelmien kehittyminen mahdollisti siirtymisen kaksiosaisiin reaktoreihin, joista ensimmäinen toimii korkeassa ja toinen matalassa lämpötilassa. Yhdistämällä korkean ja matalan lämpötilan reaktorit saavutetaan erittäin korkea konversio, jolloin saatava kaasuseos sisältää vain hyvin vähän hiilimonoksidia, eikä sitä tarvitse poistaa erillisellä prosessilla.<sup>3</sup>

Korkean lämpötilan ( $>300^\circ\text{C}$ ) reaktoreissa käytetään nykyäänkin rautaoksidipohjaisia katalyyttejä, joihin on lisätty esimerkiksi kromin oksideja. Kromin tehtävänä on muun muassa stabiloida katalyyttiä ehkäisemällä sintraantumista.<sup>3</sup> Myrkyllisyytensä vuoksi kromi pyritään korvaamaan vähemmän vaarallisilla aineilla. Matalan lämpötilan ( $200\text{-}250^\circ\text{C}$ ) reaktoreissa yleinen katalyyttimateriaali on kupari. Teollisuudessa eniten käytetty matalan lämpötilan katalyytti on kupari-sinkkioksidi-alumiinioksidi-katalyytti. Matalan lämpötilan katalyytit ovat erityisen alttiita rikin aiheuttamalle myrkyttymiselle. Rikki sitoutuu voimakkaasti katalyytin aktiivisiin kohtiin estäen näin halutun reaktion tapahtumisen. Tämän vuoksi reaktoriin syötettävän kaasun puhdistaminen on erityisen tärkeää.<sup>5</sup>

Heterogeenisessä katalyysissä käytetään usein nanopartikkeleita. Nanopartikkeleilla on korkea pinta-ala-tilavuussuhde, joten niitä käyttämällä voidaan minimoida tarvittavan materiaalin määrä. Eri muotoisissa partikkeleissa on myös paljon erilaisia pintoja ja reunapaikkoja, jotka voivat toimia aktiivisina kohtina. Metallipartikkeleita stabiloidaan tukemalla ne oksideilla. Metallioksidi-rajapintaan muodostuu myös aktiivisia kohtia, jotka voivat osallistua reaktion katalysointiin.<sup>6</sup> Tällaisia katalyyttejä, joissa tukiaine osallistuu reaktion katalysointiin kutsutaan bifunktionaaliksi. Kuparikatalyyteistä esimerkiksi  $\text{Cu/ZrO}_2$  ja  $\text{Cu/TiO}_2$  on osoitettu olevan

bifunktionaalisia.<sup>7</sup> Hiilimonoksidi sitoutuu lähes yksinomaan metallille oksidin sijaan, joten vesikaasureaktion katalyyttien aktiivinen kohta on joko metallipinta tai metallin ja tukiaineen välinen rajapinta.<sup>8</sup>

Katalyyttien toiminnan selvittämisessä mikroskooppisella tasolla voidaan käyttää avuksi kvanttimekaniikkaan perustuvia laskennallisia menetelmiä. Laskennallisilla menetelmillä voidaan seuloa suuresta määrästä potentiaalisia katalyyttejä ominaisuuksiltaan lupaavimmat, joita voidaan testata kokeellisesti. Näin voidaan säästää energiaa ja materiaaleja.<sup>9</sup> Vesikaasureaktion katalyyttejä tutkitaan laskennallisesti käyttäen esimerkiksi tiheysfunktioaaliteorialaskuja, kineettistä Monte Carlo-menetelmää ja mikrokineettisiä malleja.<sup>10,11</sup> Katalyyttejä mallinetaan usein laattamallilla<sup>1</sup>, eli yksittäisinä pintoina. Mallintamalla erilaisia pintarakenteita voidaan jäljitellä erilaisia nanopartikkeleissa esiintyviä rakenteita. Tasaisilla pinnoilla voidaan mallintaa nanopartikkelien tahkoja ja askelmaisilla niiden reunoja. Kuvassa 2 on esitetty erilaisia metallien pintatyypppejä.



**Kuva 2.** Erilaisia kupari- ja nikkelpintoja. Vasemmalta oikealle ja ylhäältä alas: Cu(111), Cu(110), Cu(100), Ni(211) ja Ni(211)-pinnan poikkileikkaus. Molemmilla metalleilla on fcc-kiderakenne, joten pinnat ovat samanlaiset kuparille ja nikkelille.

<sup>1</sup> Englanniksi ”slab model”

### 3. Reaktiomekanismi

Vesikaasureaktion tarkasta mekanismista ei ole yksimielisyyttä.<sup>12</sup> Reaktiolle on esitetty lukuisia vaihtoehtoisia reittejä, joista tässä käsitellään kolmea: suora hapetus (redox), karboksyyli- ja formiaattireitti. Kaikissa reiteissä vesi ja hiilimonoksidi adsorboituvat alussa katalyytin pintaan, eli reaktio on Langmuir-Hinshelwood-tyyppinen.<sup>5</sup> Alkeisreaktioiden reaktioyhtälöt on esitetty taulukossa 1. Reaktioyhtälöissä tähti (\*) tarkoittaa vapaata adsorptiopaikkaa.

**Taulukko 1.** Vesikaasureaktion välivaiheiden reaktioyhtälöt

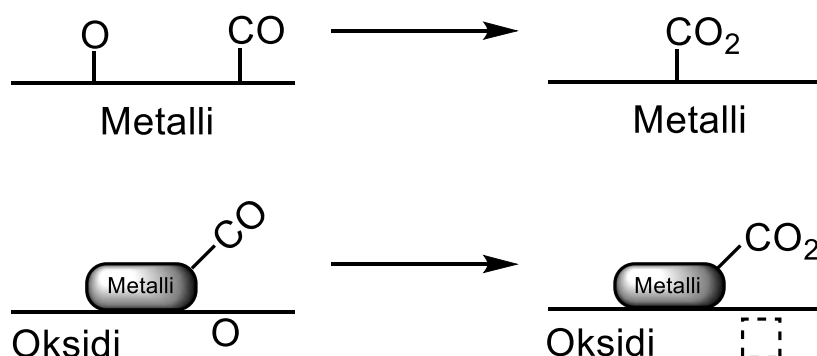
alkeisreaktio	reaktioyhtälö
(R2)	$\text{H}_2\text{O}^* + * \rightleftharpoons \text{H}^* + \text{OH}^*$
(R3)	$\text{OH}^* + * \rightleftharpoons \text{H}^* + \text{O}^*$
(R4)	$\text{OH}^* + \text{OH}^* \rightleftharpoons \text{O}^* + \text{H}_2\text{O}^*$
(R5)	$\text{CO}^* + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + *$
(R6)	$\text{CO}^* + \text{OH}^* \rightleftharpoons \text{COOH}^* + *$
(R7)	$\text{COOH}^* + * \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + \text{H}^*$
(R8)	$\text{COOH}^* + \text{OH}^* \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + \text{H}_2\text{O}^*$
(R9)	$\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HCO}^* + *$
(R10)	$\text{HCO}^* + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{HCOO}^{**}$
(R11)	$\text{HCOO}^{**} \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + \text{H}^*$

Vesi hajoaa pinnalla hydroksyyliksi ja vetyatomiksi (R2). Hydroksyyli voi tämän jälkeen vielä hajota suoraan (R3) tai disproportionaatiolla (R4). Disproportionaatiossa kaksi hydroksyyliä reagoi muodostaen vesimolekyylin ja happiatomin.

Redox-reitissä hiilimonoksidi reagoi happiatomin kanssa muodostaen hiilidioksidia (R5). Reaktioon tarvittava happiatomi saadaan joko veden hajoamistuotteena, tai tukiaineena käytettävästä oksidista.<sup>13</sup> Mekanismia, jossa oksidi osallistuu hapetukseen kutsutaan Mars-van-



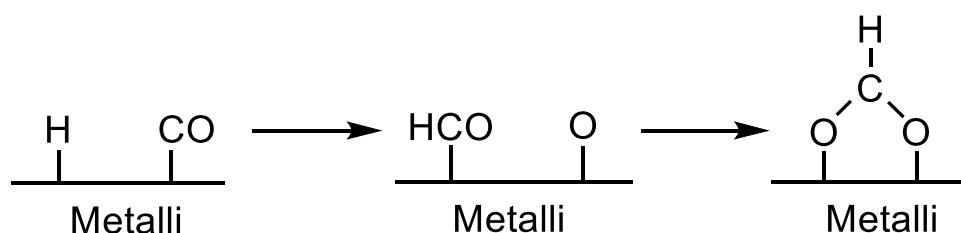
Krevelen-tyyppiseksi mekanismiksi. Havainnollistava kuva redox-mekanismista on esitetty kuvassa 3.



**Kuva 3.** Kaaviokuva redox-mekanismista. Ylempänä on esitetty suora hapetus metallipinnalla ja alempana metallin ja oksidin rajapinnassa.

Karboksyylireitissä hiilimonoksidi reagoi hydroksyylin kanssa muodostaen karboksyylia  $\text{COOH}$  (R6), joka sitoutuu katalyyttiin hiiliatomistaan. Karboksyylin vetyatomi voi osoittaa pintaan päin, jolloin kyseessä on *trans*-isomeeri, tai pinnasta poispäin, jolloin kyseessä on *cis*-isomeeri. Syntynyt karboksyyli hajoaa hiilidioksidiksi ja vetyatomiksi, jonka hajoamiselle on esitetty suora mekanismi (R7) ja disproportionaatiomekanismi (R8). Karboksyylin uskotaan olevan todella lyhytikäinen välivaihe ja tätä on perusteltu matalilla hajoamisvälillä.<sup>10,12</sup>

Formiaattimekanismissa katalyytin pinnalla muodostuu välivaiheena formiaattia  $\text{HCOO}$ , joka sitoutuu pintaan molemmista happiatomeistaan. Formiaatin muodostumiselle on esitetty formyylivälivaiheen kautta etenevää mekanismia,<sup>12</sup> jossa hiilimonoksidista ja vetyatomista muodostuu formyyli (R9), joka hapettuu formiaatiksi (R10). Syntynyt formiaatti hajoaa hiilidioksidiksi ja vetyatomiksi. (R11). Kaaviokuva formiaattimekanismista on esitetty kuvassa 4.



**Kuva 4.** Kaaviokuva formyylin kautta etenevästä mekanismista.<sup>12</sup>

Formiaatin epäillään olevan umpikuja, jonka kautta ei synny vetykaasua. Tätä on perusteltu tiheysfunktionaaliteorialla lasketuilla korkeilla hajoamisvalleilla.<sup>12</sup> On myös esitetty, että formiaattia syntyisi pääasiassa hiilidioksidista ja vedystä reaktiolla (R11).<sup>10</sup>

Katalyyttien kehityksessä erityisen mielenkiinnon kohteena ovat halvat ja helposti saatavilla olevat materiaalit kuten kupari ja nikkeli. Kuparikatalyytit ovat osoittautuneet aktiivisiksi matalan lämpötilan reaktiossa ja ne ovat olleet jo vuosia käytetyimpiä katalyyttejä matalan lämpötilan reaktoreissa.<sup>5</sup> Nikkeliä on puolestaan käytetty höyryreformoinnissa ja metanaatioissa, joihin molempiin vesikaasureaktio liittyy läheisesti.<sup>14</sup>

## 4. Kupari

Kupari on osoittautunut hyvin aktiiviseksi katalyytiksi matalassa lämpötilassa, mikä on johtanut sen laaja-alaiseen käyttöön vesikaasureaktiossa.<sup>5</sup> Kuparin on jopa arvioitu olevan paras siirtymämetalli reaktion katalysointiin perustuen mikrokineettisellä mallinuksella tehtyyn vertailuun<sup>15</sup> ja kokeelliseen tutkimukseen.<sup>16</sup> Käytössä oleviin katalyytteihin liittyy kuitenkin myös haasteita, kuten niiden pyroforisuus eli syttyvyys ilmassa ja valmistuksen monimutkaisuus.<sup>17</sup> Kuparikatalyytit ovat myös erittäin herkkiä rikin aiheuttamalle myrkyttymiselle.<sup>5</sup>

### 4.1. Reaktiomekanismi

Kuparipartikkeleissa runsaimmin esiintyvä pintatyyppi on Cu(111) (kuva 2.), koska se on kuparin termodynaamisesti stabiilein pintarakenne.<sup>10,18</sup> Tämän vuoksi sitä on käytetty kuparikatalyyttien mallinuksessa Gokhale *et al.*<sup>10</sup> tutkivat reaktiomekanismia kuparipinnalla käyttäen tiheysfunktionaaliteoriaa ja mikrokineettistä mallia. Vaihtoehtoisista reaktiomekanismeista tutkittiin redox-karboksyyli- ja formiaattimekanismeja. Formiaatin muodostumista tutkittiin kuitenkin ainoastaan hiilidioksidin vedytysmekanismilla, koska sen arveltiin olevan pääasiallinen syntymekanismi formiaatille.

Vallitsevaksi mekanismiksi Cu(111)-pinnalla osoittautui karboksyylimekanismi. Redoxmekanismin merkitys reaktiolle on pieni ja formiaatti toimii reaktiossa vain sivustakatsojana. Karboksyylin disproportionaatio (R8) on lähes spontaani reaktio, joten sitä ei todennäköisesti pystytä havaitsemaan pinnalla kokeellisesti. Mikrokineettisellä mallilla toteutetut simulaatiot

tuottivat hyvin kokeellisia tuloksia vastaavia reaktionopeuksia, mikä vahvistaa luottoa karboksyylimekanismiin.

Edellä esitellyn tutkimuksen tulosten vahvistamiseksi on käytetty kineettistä Monte Carlo –menetelmää. Prats *et al.*<sup>11</sup> käyttivät simulaation luomiseen Gokhalen *et al.*<sup>10</sup> tiheysfunktionaaliteorialla määrittämiä parametreja Cu(111) pinnalle. Tutkijoiden tavoitteena oli vahvistaa mikrokineettisen mallin tulokset ja paikata malliin liittyviä puutteita. Reaktiomekanismia tutkiessa päädyttiin samaan johtopäätökseen aiempien tutkimusten kanssa, eli karboksyylireitin todettiin olevan vallitseva.

Poikkeavan johtopäätöksen hallitsevasta reaktiomekanismista Cu(111) –pinnalla esittivät Lin *et al.*<sup>12</sup> He tutkivat vesikaasureaktion mekanismeja lukuisilla eri siirtymämetallipinnoilla tiheysfunktionaaliteorialla. Tuloksiensa perusteella he päättelivät, että Cu(111)-pinnalla kaikki kolme mekanismia ovat merkittävässä roolissa. Tutkimuksessa reaktiota ei kuitenkaan mallinnettu kineettisesti, vaan johtopäätös perustuu tiheysfunktionaaliteorialla saatuihin tuloksiin.

Vesikaasureaktiota on tutkittu myös askelmallisilla pinnoilla. Fajín *et al.*<sup>19</sup> käyttivät Cu(321)-pintaa mallintaessaan reaktiota tiheysfunktionaaliteorialla. Cu(321)-pinta valittiin tutkittavaksi systeemiksi, koska se sisältää paljon askelmia ja eri koordinaatioluvun pinta-atomeita. Tällä pyrittiin saavuttaa mahdollisimman realistinen kuvaus katalyytin aktiivisesta kohdasta. Tutkittavat mekanismireitit valittiin aiemman Cu(111)-pintaa käsitelleen tutkimuksen<sup>10</sup> perusteella. Saatuja tuloksia myös vertailtiin Cu(111)-pinnan vastaaviin.

Tutkimuksessa määritettiin alkeisreaktioiden siirtymätilat ja aktivaatioenergiat ja niiden perusteella arvioitiin nopeusvakioita reaktiolämpötilassa. Vaihtoehtoisista mekanismeista tarkasteltiin vain redox- ja karboksyylimekanismia, koska formiaatin uskottiin olevan vain sivustakatsoja aiempien tutkimusten perusteella.

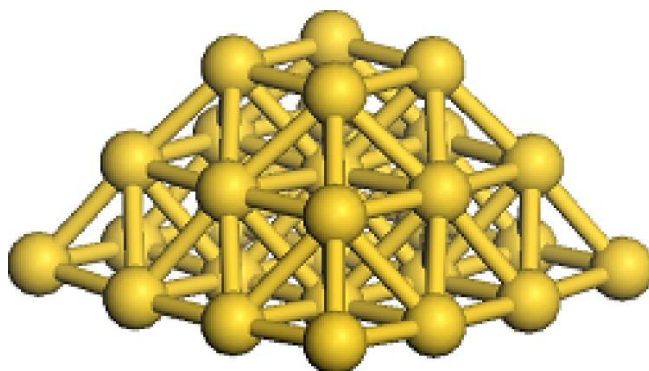
Tutkituista mekanismeista karboksyylimekanismi on selvästi suotuisampi. Karboksyylin muodostumiseen vaadittava aktivaatioenergia on huomattavasti pienempi kuin hydroksyylin hajoamisen vaatimat aktivaatioenergiat. Tätä havaintoa tukee myös reaktioille lasketut nopeusvakiot. Hiilimonoksidin suoran hapetuksen (R5) todettiin kuitenkin olevan suotuisampi prosessi askelmaisella pinnalla, kuin Cu(111)-pinnalla. Karboksyylin hajoaminen hiilidioksidiksi ja vedyksi tapahtuu tulosten mukaan disproportionaatiomekanismilla (R8). Molemmilla pinnoilla vallitseva mekanismi on siis karboksyylimekanismi, mutta askelmainen Cu(321)-pinta on tutkimuksen mukaan aktiivisempi.

Myös Prats *et al.*<sup>20</sup> tutkivat vesikaasureaktion mekanismeista Cu(321)-pinnalla käyttäen tiheysfunktionaaliteoriaa<sup>20</sup> ja myöhemmin kineettistä Monte Carlo-menetelmää<sup>21</sup>. Tiheysfunktionaaliteorialla tehdyn tutkimuksen painopisteenä oli selvittää, kuinka dispersiovuorovaikutuksien huomioiminen vaikuttaa reaktioaskelten kinetiikkaan, mikä on olennaista tietää kineettisiä malleja tehdessä. Tiheysfunktionaaliteorialla lasketut energiaprofiilit eivät kuitenkaan sisällä lämpötilan, paineen ja pintapeiton vaikutuksia. Tämän vuoksi tutkijat käyttivät myös kineettisiä simulaatioita pinnan tutkimiseen.<sup>21</sup>

Formiaatin oletettiin syntyvän hiilidioksidin vedytyksellä ja toimivan vain sivustakatsojana, joten tutkimus keskittyi redox- ja karboksyylimekanismeihin. Lähtökohtana laskuille käytettiin edellä esitetyssä tutkimuksessa<sup>19</sup> optimoituja rakenteita. Tuloksia vertailtiin ilman dispersiokorjauksia saatuihin tuloksiin ja Cu(111) pinnalla saatuihin tuloksiin. Dispersiovuorovaikutuksen huomioiminen ei juurikaan saanut aikaan muutoksia monissa tutkituissa alkeisreaktioissa. Suurimmat vaikutukset reaktionopeusvakioissa havaittiin hydroksyylin disproportionaatiossa sekä karboksyylin muodostumisessa ja hajoamisessa. Vallitsevan mekanismin suhteen tultiin samaan johtopäätökseen kuin aiemmassa tutkimuksessa, eli reaktion todettiin etenevän karboksyylimekanismilla Cu(321)-pinnalla.

Kineettiseen simulaatioon käytettiin tiheysfunktionaaliteorialla saatuja parametreja ja simulaation lämpötila ja osapaineet valikoitiin samoin kuin aiemmassa Cu(111)-tutkimuksessa vertailun mahdollistamiseksi.<sup>11</sup> Simulaatio vahvisti tiheysfunktionaaliteorialaskujen perusteella tehdyn johtopäätöksen hallitsevasta mekanismista. Hallitsevaksi reaktiomekanismiksi Cu(321)-pinnalla osoittautui siis karboksyylimekanismi, joka on todettu myös Cu(111)-pinnalla. Karboksyylimekanismi on hallitseva kaikissa lämpötiloissa, mutta korkeissa lämpötiloissa redox-mekanismin merkitys lisääntyy Cu(321)-pinnalla. Samaa ilmiötä ei havaittu Cu(111)-pinnalla.

Tiheysfunktionaaliteorialla voidaan laattamallin lisäksi mallintaa kokonaisia nanopartikkeleita. Liu ja Rodriguez<sup>18</sup> mallinsivat vesikaasureaktiota tukemattomilla Cu<sub>29</sub>-klusterilla (kuva 5.) ja Cu(100)-pinnalla (kuva 2.) käyttäen tiheysfunktionaaliteoriaa ja mikrokineettistä mallinnusta. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää reaktion mekanismi ja katalyytin aktiivinen kohta. Lisäksi haluttiin mallintaa reaktionopeutta ja verrata sitä kokeellisiin tuloksiin. Tarkasteltavat systeemit valikoituvat kokeellisten havaintojen perusteella. Cu<sub>29</sub>-partikkeleita on havaittu kokeellisesti mallikatalyyteissä. Partikkelit ovat pyramidin muotoisia ja niiden sivut ovat Cu(111) ja Cu(100)-pintoja. Tämän vuoksi vertailusysteemiksi valittiin Cu(100)-pinta.



**Kuva 5.** Cu<sub>29</sub>-klusteri. Kuva on lainattu julkaisijan luvalla<sup>2</sup> lähteestä 18.

Karboksyylia muodostuu Cu(100)-pinnalla helposti, mutta se myös hajoaa helposti takaisin hiilimonoksidiksi ja hydroksyyliksi. Formiaatin muodostumista mallinnettiin tutkimuksessa yksivaiheisella mekanismilla, jossa hiilimonoksidi ja hydroksyyli reagoivat muodostaen formiaatin. Tälle reaktiolle laskettu aktivaatioenergia oli erittäin korkea, eli formiaattia ei synny tällä mekanismilla. Todennäköisimmäksi mekanismiksi pinnalla osoittautui redox-mekanismi, johon tarvittavat happiatomit syntyvät hydroksyylin disproporionaatiolla (R4).

Tukemattoman Cu<sub>29</sub>-partikkelin rakenne ei ole täydellinen pyramidi, vaan optimoinnin aikana rakenne vääristyi. Optimoidussa rakenteessa Cu(111)-pinnan määrä on maksimoitu, koska se on kuparin stabiilein pintarakenne. Vedelle oletettiin vain yksi mahdollinen adsorptio- ja hajoamispaikka, joka sijaitsee partikkelin huipulla. Myös hiilimonoksidi adsorboituu mieluiten kulmapaikkaan. Sekä veden että hiilimonoksidin adsorptioenergiat ovat korkeammat nanopartikkelilla kuin Cu(100)-pinnalla.

Vesimolekyyli hajoaa helpommin Cu<sub>29</sub>-partikkelilla kuin Cu(100)-pinnalla. Myös karboksyylin muodostumisen aktivaatioenergia on pienempi nanopartikkelilla. Formiaatin ja happiatomien muodostumiselle on huomattavasti korkeammat aktivaatioenergiat, joten karboksyylimekanismi on mekanismeista suotuisin.

---

<sup>2</sup> Reprinted from Liu, P. ja Rodriguez, J. A., Water-gas-shift reaction on metal nanoparticles and surfaces, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 164705, with the permission of AIP Publishing.

## 4.2. Reaktionopeutta rajoittava vaihe ja pintojen aktiivisuus

Cu(111)-pinnalla reaktionopeutta rajoittava vaiheeksi osoittautui veden hajoaminen hydroksyyliksi ja vetyatomiksi. Tämä todettiin tiheysfunktionaaliteorialaskuihin pohjautuvalla mikrokineettisellä mallilla<sup>10</sup> ja vahvistettiin kineettisellä Monte Carlo -simulaatiolla.<sup>11</sup> Simulaatiossa tutkittiin kuitenkin myös reaktion lämpötilariippuvuutta ja havaittiin, että nopeutta rajoittava vaihe riippuu lämpötilasta. Matalissa lämpötiloissa veden hajoaminen on rajoittava vaihe, mutta korkeissa lämpötiloissa se on karboksyylin isomerisaatio *cis*-muodosta *trans*-muotoon.

Veden hajoamisen todettiin olevan reaktionopeutta rajoittava askel myös Cu(110) ja Cu(100)-pinnoilla (kuva 2.). Johtopäätös tehtiin tiheysfunktionaaliteorialla tehdyn vertailun perusteella.<sup>22</sup> Cu(100)-pinnalle todettiin sama rajoittava askel tutkimuksessa, jossa käytettiin myös mikrokineettistä mallinnusta.<sup>18</sup> Samassa tutkimuksessa mallinnettiin reaktiota myös Cu<sub>29</sub>-klusterilla ja veden hajoamisen todettiin rajoittavan reaktionopeutta.

Cu(321)-pinnalla veden hajoamisen ja vetykaasun muodostumisen aktivaatioenergiat ovat lähellä toisiaan. Reaktioille arvioitujen nopeusvakioiden mukaan molemmat vaiheet rajoittavat reaktionopeutta. Tämä havainto poikkeaa Cu(111)-pinnasta, jolla veden hajotus on selvästi vaativampi vaihe.<sup>19,20</sup> Kun palautuvat reaktiot otettiin huomioon ja reaktiota mallinnettiin kineettisesti Cu(321)-pinnalla, todettiin energiaprofiilista tehtyjen johtopäätösten olevan vääriä. Kineettisen Monte Carlo-simulaation mukaan reaktionopeutta rajoittava vaihe oli karboksyylin hajoaminen hiilidioksidiksi.<sup>21</sup>

Veden hajoaminen on rajoittava tekijä kaikilla pinnoilla lukuun ottamatta Cu(321)-pintaa. Pienimmät veden hajoamisen aktivaatioenergiat todettiin pinnoilla, jotka sisältävät matalan koordinaatioluvun pinta-atomeita, kuten Cu(110) ja Cu(321) sekä Cu<sub>29</sub>-nanopartikkeleilla. Cu(321)-pinta tuotti Monte Carlo-simulaatioissa kuitenkin hitaammin vetykaasua kuin Cu(111)-pinta, joten sen todettiin olevan vähemmän aktiivinen.<sup>21</sup> Pelkästään pieni veden hajoamisen aktivaatioenergia ei siis vielä riitä johtopäätöksien tekemiseen katalyytin aktiivisuudesta. Redox-mekanismille aktiivisin kuparipinta on Cu(110) ja vähiten aktiivinen Cu(111).<sup>22</sup> Cu(111)-pinnan on kuitenkin todettu olevan aktiivinen katalyytti karboksyylimekanismin kautta.<sup>10</sup>

### 4.3. Johtopäätökset

Karboksyylivälivaiheesta ei ole juuri kokeellisia havaintoja, vaan sen olemassaolo on osoitettu laskennallisilla menetelmillä.<sup>10</sup> Edellä esiteltyjen tutkimuksien perusteella karboksyylimekanismi on todennäköisin mekanismi kuparipinnoilla. Mekanismi vaikuttaisi kuitenkin riippuvan pintatyypistä, koska Cu(100)-pinnalla redox-mekanismiin todettiin olevan suotuisin. Formiaattimekanismin ei uskota osallistuvan vedyn tuottamiseen kuparipinnoilla. Reakti nopeuttava rajoittava vaihe kuparipinnoilla on veden hajoaminen. Vesi hajoaa helpoiten pinnoilla, joissa on matalan koordinaatioluvun kupariatomeita. Katalyyttejä suunniteltaessa olisikin tärkeää pyrkiä optimoimaan tämä vaihe esimerkiksi säätelämällä katalyyttipartikkelien kokoa ja muotoa reunapaikkojen maksimoimiseksi ja käyttämällä tukianeena veden hajottamista auttavaa oksidia.

## 5. Nikkeli

Nikkeli on lupaava katalyyttimateriaali johtuen sen halvasta hinnasta ja aktiivisuudesta höyryreformaatioreaktiossa.<sup>23</sup> Vesikaasureaktioon liittyviä haasteita nikkellikatalyyteilla ovat esimerkiksi kilpailevat reaktiot. Nikkeli kykenee katalysoimaan vety-vety ja hiili-happi-sidoksien katkaisemisen, jolloin seurauksena voi olla hiilen kertyminen katalyytin pintaan tai metaanin muodostuminen.<sup>24</sup> Hiilen kertyminen vähentää katalyytin aktiivisuutta ja metanaatio vähentää vetykaasun saantoa.<sup>23</sup> Jos nikkelikatalyyttejä halutaan käyttää vesikaasureaktioon, kilpailevien reaktioiden vaikutukset on minimoitava katalyyttien suunnittelulla.

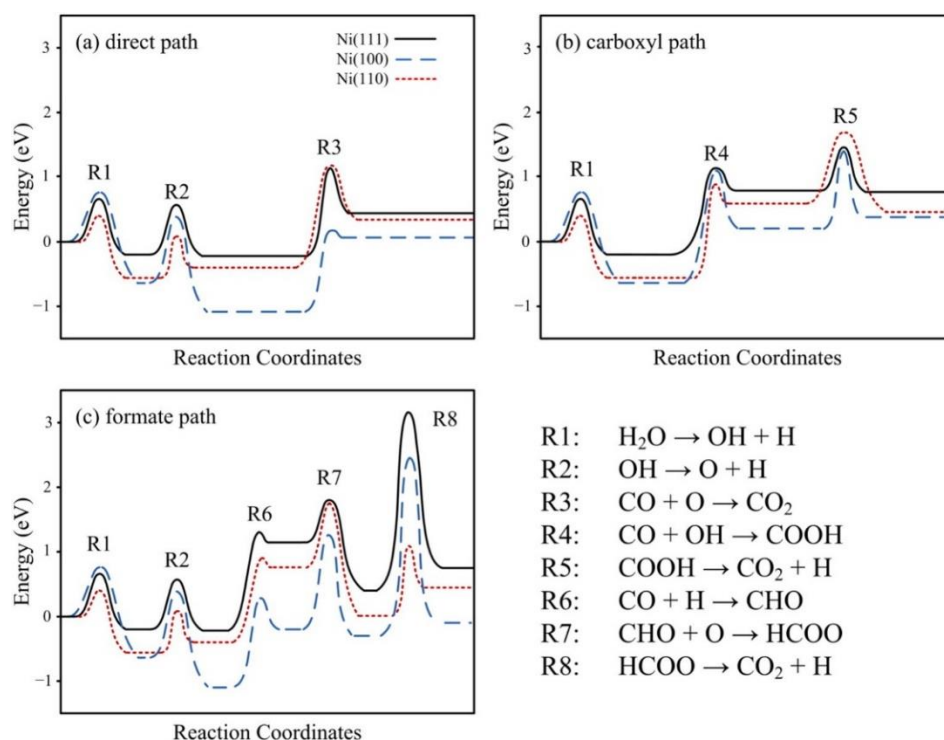
### 5.1. Reaktiomekanismi

Mohsenzadeh *et al.*<sup>25</sup> tutkivat vesikaasureaktiota eri nikkelpinnoilla käyttäen tiheysfunktionaaliteoriaa. Tarkoituksena oli vertailla Ni(111), Ni(110) ja Ni(100) –pintojen aktiivisuutta vesikaasureaktion katalysoinnissa ja selvittää, millä mekanismilla reaktio etenee näillä pinnoilla. Tutkimuksessa ei käytetty kineettistä mallinnusta reaktion tarkasteluun, mutta tutkijat myönsivät sen tarpeellisuuden.

Tutkijat arvioivat, että adsorptioenergiat olisivat suuremmat matalan koordinaation pinnoilla. Tulokset vahvistivat hypoteesin, sillä adsorbaatit sitoutuivat voimakkaimmin Ni(110) ja Ni(100) –pintoihin. Aktivaatioenergiat veden ja hydroksyylin suoralle hajotukselle olivat

pienimmät Ni(110)-pinnalla. Ni(111) ja Ni(100)-pinnoilla veden hajoamisen aktivaatioenergia oli huomattavasti suurempi kuin veden adsorptioenergia. Vertaamalla saatua tulosta kokeellisiin havaintoihin tutkijat totesivat, että näillä pinnoilla vesi desorboituu todennäköisemmin kuin hajoaa. Hydroksyylin hajoamiselle ei tutkittu disproportionaatiomekanismia (R4) tässä tutkimuksessa.

Aktivaatioenergia hiilimonoksidin suoralle hapetukselle oli selvästi suurempi Ni(110)-pinnalla kuin muilla, kun taas karboksyylin muodostumiseen vaadittava energia oli suurin Ni(100)-pinnalla. Kuten hydroksyylinkin tapauksessa karboksyylin hajoamiselle tutkittiin vain suoraa mekanismia. Selvästi pienin aktivaatioenergia tälle todettiin Ni(111)-pinnalla. Formiaattimekanismin formyyliälväivaiheen muodostumiselle suurin aktivaatioenergia oli Ni(111)-pinnalla, mutta formyylin hapettumiselle aktivaatioenergia oli pienin tällä pinnalla. Formiaatin hajoamiselle laskettu aktivaatioenergia on hyvin suuri Ni(111) ja Ni(100) – pinnoilla, mutta Ni(110)-pinnalla se on merkittävästi pienempi. Kuvassa 6 on esitetty reaktioprofiilit mekanismeille eri nikkelpinnoilla.



**Kuva 6.** Reaktioprofiilit vesikaasureaktion mekanismeille eri nikkelpinnoilla. Kuva on lainattu julkaisijan luvalla<sup>3</sup> lähteestä 25.

<sup>3</sup> Reprinted from Surface Science, 644, Abas Mohsenzadeh, Tobias Richards, Kim Bolton, DFT study of the water gas shift reaction on Ni(111), Ni(100) and Ni(110) surfaces, 53-63, Copyright (2015), with permission from Elsevier



Tulosten perusteella pääteltiin, että Ni(111)-pinnalla redox- ja karboksyylimekanismi ovat suotuisampia kuin formiaattimekanismi. Aktivaatioenergia karboksyylin hajoamiselle hiilidioksidiksi ja vedyksi on kaksi kertaa suurempi kuin sen hajoamiselle hiilimonoksidiksi ja hydroksyyliksi. Tämän arvioitiin hidastavan reaktion etenemistä karboksyylimekanismilla. Suotuisin mekanismi Ni(111)-pinnalla on siis suora hapetus. Samanlaisiin johtopäätöksiin päädyttiin myös Ni(100) ja Ni(110) –pintoja tarkastellessa.

Zhou *et al.*<sup>23</sup> tutkivat vesikaasureaktion ja metanaation riippuvuutta katalyytin pinnan rakenteesta ja nanopartikkelin koosta. Reaktioille laskettiin energiaprofiilit Ni(100) ja Ni(211)-pinnoilla käyttäen tiheysfunktionaaliteoriaa. Tulokset Ni(111)-pinnalle saatiin aiemmasta tutkimuksesta. Vesikaasureaktion mekanismeiksi oletettiin redox- ja karboksyylimekanismit. Mikrokinettistä mallinnusta varten koostettiin eri kokoisia katkaistun kuboktaedrin mallisia nanopartikkeleita, joiden pinnat koostuivat Ni(111), Ni(100) ja Ni(211) –pinnoista.

Reaktioihin osallistuvat lähtöaineet ja välivaiheet sitoutuvat voimakkaimmin Ni(100) ja Ni(211) –pintoihin. Erityisesti mainitaan metanaatioreaktion välivaiheet CHO, CH ja O. Veden hajoaminen on suotuisinta Ni(211)-pinnalla ja hydroksyylin hajoaminen puolestaan Ni(100)-pinnalla. Sekä redox- että karboksyylimekanismin todettiin osallistuvan vedyn tuottamiseen kaikilla pinnoilla.

Zhou ja Liu<sup>26</sup> tutkivat myös vesikaasureaktion ja metanaation kilpailua puhtaalla Ni(111)-pinnalla sekä Ni(111)-pinnalla, johon lisättiin kaliumatomi. Kaliumin on tarkoitus toimia promoottorina katalyytille vaikuttamalla pinnan elektronirakenteeseen. Reaktioille laskettiin energiaprofiilit tiheysfunktionaaliteorialla ja tulosten perusteella arvioitiin reaktion mekanismeja ja kinetiikkaa.

Reaktiolle tarkasteltiin kolmea vaihtoehtoista mekanismia. Näistä redox- ja karboksyylimekanismit olivat energeettisesti hyvin kilpailukykyiset puhtaalla Ni(111)-pinnalla. Karboksyylin todettiin olevan erittäin reaktiivinen ja hajoavan lähes spontaanisti disproportionaatiomekanismilla hiilidioksidiksi. Formiaattimekanismin todettiin olevan epätodennäköinen, ja formiaattia epäiltiin aktiivisia kohtia tukkivaksi sivustakatsojaksi. Ni(111)-pinnan todettiin olevan selektiivisempi vesikaasureaktiota kuin metanaatiota kohtaan.

K-muokatulla pinnalla elektronegatiivisimpien adsorbaattien adsorptioenergiat olivat suuremmat kuin puhtaalla nikkelpinnalla. Kaliumin läsnäolo muutti myös adsorptiogeometrioita. Veden hajoamisen aktivaatioenergiaan kaliumilla ei ollut juuri vaikutusta. Karboksyylimekanismin aktivaatioenergiat olivat pienempiä kuin puhtaalla

pinnalla, kun taas formiaatin muodostumiseen johtavien reaktioiden aktivaatioenergiat olivat suurempia. Pinnan muokkaus kaliumilla promotoi siis karboksyyli- ja redoxmekanismeja.

Catapan *et al.*<sup>24</sup> tutkivat vesikaasureaktion ja hiilen muodostumisen mekanismeja tasaisella Ni(111)-pinnalla ja askelmaisella Ni(211)-pinnalla käyttäen tiheysfunktionaaliteoriaa. Ni(211)-pinta valittiin tutkimuskohteeksi, koska askelmat ovat aktiivisimpia kohtia molekyylien hajotukselle ja hiiltä muodostuu pinnalle hiili-happi-sidoksen katkeamisella. Tavoitteena oli tutkia, kuinka pinnan rakenne vaikuttaa vesikaasureaktion ja C-O-sidosten katkaisun aktiivisuuteen ja mekanismeihin. Ni(111)-pinnalla vallitsevaksi mekanismiksi todettiin karboksyylimekanismi, kun taas Ni(211)-pinnalla karboksyyli- ja formiaattimekanismit ovat todennäköisimpiä. Samaan johtopäätökseen mekanismeista Ni(111)-pinnalla päätyivät myös Carvalho *et al.*<sup>14</sup> mikrokineettisellä mallillaan.

## 5.2. Reaktionopeutta rajoittava vaihe ja pintojen aktiivisuus

Tutkimukset ovat yksimielisiä siitä, että reaktionopeutta rajoittava askel Ni(111)-, Ni(110), Ni(100) ja Ni(211)-pinnoilla on hiilimonoksidin hapettuminen sekä karboksyyli- että redoxmekanismissa. Kilpaileville reaktioille rajoittava vaihe on hiili-happi-sidoksen katkeaminen.<sup>23-25</sup> Ni(211)-pinta osoitti suurinta aktiivisuutta vesikaasureaktiolle ja metanaatiolle. Suurempi riippuvuus pintatyypistä havaittiin metanaatiolla, jonka rajoittava vaihe on riippuvainen matalan koordinaatioluvun pinta-atomeista. Vesikaasureaktio osoitti hyvää aktiivisuutta myös Ni(111)-pinnalla, joten sivureaktioiden aktiivisuutta voitaisiin vähentää esimerkiksi kasvattamalla metallipartikkelien kokoa, jolloin reunapaikkojen osuus pinta-alasta pienenee.<sup>23</sup> Ni(111) osoittautui lisäksi toimivaksi malliksi Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytille.<sup>14</sup> Myös simulaatioissa käytetyn kaasuseoksen eri komponenttien suhteilla on suuri merkitys, sillä vetykaasun läsnäolo katalyytillä lisää metanaation aktiivisuutta huomattavasti.<sup>23</sup>

## 5.3. Johtopäätökset

Reaktiomekanismista nikkelpinnoilla ei ole yksimielisyyttä. Redox- ja karboksyylimekanismit vaikuttavat kumpikin olevan merkittävässä roolissa. Reaktionopeutta rajoittavan vaiheen on kuitenkin melko yksimielisesti todettu olevan hiilimonoksidin hapettuminen mekanismeista riippuen joko hiilidioksidiksi tai karboksyyliksi. Vesikaasureaktiota aktiivisimmin katalysoiva pintatyyppi on askelmainen Ni(211). Askelmat ovat toisaalta myös aktiivisimpia kohtia hiili-

happi-sidosten katkaisuun, mikä on merkittävä sivureaktio nikkelikatalyyteillä. Metaanin muodostumista lisää myös vetykaasun läsnäolo reaktorissa. Nikkelikatalyyttejä suunniteltaessa joudutaan todennäköisesti tekemään kompromissi vesikaasureaktion ja metanaation aktiivisuuksien välillä, jos katalyytin aktiivisuutta metanaatiota kohtaan ei onnistuta vähentämään esimerkiksi promoottoreilla.

## 6. Yhteenveto

Vesikaasureaktion teoreettiset tutkimukset keskittyvät pitkälti reaktiomekanismin selvittämiseen ja katalyyttien aktiivisten kohtien etsimiseen. Näiden asioiden selvittäminen auttaa parempien katalyyttien suunnittelussa. Kupari ja nikkeli ovat saaneet huomiota osakseen nykyisten käyttökohteidensa ja saatavuutensa vuoksi. Kuparipinnoilla reaktio etenee todennäköisimmin karboksyyli-*in situ*-vaiheen kautta ja reaktionopeutta rajoittava vaihe on veden hajoaminen. Kuparikatalyyttien aktiivisuutta voitaisiin parantaa helpottamalla veden hajotusta esimerkiksi käyttämällä tukimateriaalina veden hajotukseen osallistuvaa oksidia ja maksimoimalla vettä parhaiten aktivoivien kuparipintatyyppien osuutta katalyyteissä.

Nikkelipinnoilla sekä redox- että karboksyylimekanismit ovat mahdollisia ja yksimielisyyttä hallitsevasta mekanismista ei ole. Reaktionopeutta rajoittava vaihe on molemmissa mekanismeissa hiilimonoksidin hapettuminen. Nikkelikatalyyttien haasteena on kilpailevat reaktiot, jotka deaktivoivat katalyyttiä tai vähentävät vetykaasun saantoa. Katalyytti tulisi optimoida suosimaan vesikaasureaktiota ja minimoimaan sivureaktioiden aktiivisuus. Sivureaktioihin voidaan vaikuttaa esimerkiksi vähentämällä sidosten katkaisua aktivoivien reunapaikkojen osuutta katalyyteissä, tai käyttämällä katalyytin pinnan ominaisuuksia muokkaavia promoottoreita.

Tutkimusten vertailu ei ole kovin helppoa johtuen vaihtelevista menetelmistä ja painopisteistä. Osassa tutkimuksista on esimerkiksi käytetty vain tiheysfunktionaaliteorialaskuja, ja niiden perusteella on pyritty arvioimaan reaktiokinetiikkaa ja mekanismeja. Kineettiset simulaatiot ovat kuitenkin osoittaneet tärkeytensä, kuten havaittiin esimerkiksi Cu(321)-pinnan tapauksessa. Osassa tutkimuksista puolestaan keskityttiin ainoastaan yhteen mekanismiin tai tarkasteltiin vain yhtä tapaa mekanismin etenemiselle.

Näissä tutkimuksissa tutkittiin ainoastaan metalleja ja tukiaineen vaikutusta reaktion katalysointiin ei otettu huomioon. Teoreettisissa malleissa olisi hyvä tähdätä mahdollisimman realistisiin olosuhteisiin. Koska useiden erilaisten kuparikatalyyttien on osoitettu olevan bifunktionaalisia, myös tukiaine kannattaisi ottaa malleihin mukaan. Lisäksi tutkimusta olisi

hyvä tehdä systemaattisesti käyden läpi kaikki realistiset vaihtoehdot ja rakentaen aiemman tiedon päälle. Tällöin tulosten vertailukin olisi helpompaa.



## **TUTKIMUSPROJEKTI**

## Tiivistelmä

Hiilimonoksidipeiton vaikutusta vesikaasureaktion välituotteiden sitoutumiseen rodium(111)-pintaan tutkittiin käyttäen tiheysfunktionaaliteorialaskuja. Tutkitut hiilimonoksidipeitot olivat 0 ML, 0,25 ML, 0,5 ML ja hiilimonoksidin tapauksessa myös 0,75 ML. Tuloksista havaittiin, että adsorptio muuttuu endotermisemmäksi hiilimonoksidipeiton kasvaessa, ja peitto vaikuttaa myös adsorptiogeometrioihin. Vastaavaa adsorption heikkenemistä on havaittu aiemmin myös muilla siirtymämetalleilla. Havainto voidaan selittää molekyylien välisten repulsioiden lisääntymisellä.

## 7. Johdanto

Vesikaasureaktion rooli nykyajan vetykaasutuotannossa tekee siitä merkittävän tutkimuskohteen. Reaktioon soveltuvat katalyytit ovat usein oksideilla tuettuja siirtymämetalleja, joita tutkitaan jatkuvasti tehokkaampien ja kestävämpien katalyyttien löytämiseksi.<sup>2</sup> Reaktio suoritetaan tyypillisesti kahdessa vaiheessa, joista toinen toimii korkeassa lämpötilassa rauta-kromi-katalyytillä ja toinen matalassa lämpötilassa kupari-sinkkioksidi-alumiinioksidi-katalyytillä. Näiden katalyyttien valmistaminen on kuitenkin haastavaa lukuisien työvaiheiden ja katalyyttien pyroforisuuden vuoksi.<sup>17</sup> Yksi mahdollisista korvaavista materiaaleista on rodium, koska sitä sisältävät katalyytit ovat osoittaneet aktiivisuutta.<sup>7</sup>

Heterogeenisesti katalysoidut reaktiot tapahtuvat katalyytin pinnalla. Pintareaktioiden ensimmäinen vaihe on reagoivien aineiden sitoutuminen katalyytin pintaan, ja viimeinen vaihe on tuotteiden poistuminen pinnalta. Lähtöaineiden on sitouduttava pintaan riittävän voimakkaasti ja tuotteiden riittävän heikosti. Tämän vuoksi on tärkeää ymmärtää, miten atomit ja molekyylit adsorboituvat katalyytin pintaan, ja mitkä tekijät vaikuttavat siihen.<sup>27</sup>

Tiheysfunktionaaliteoria (DFT) on kvanttimekaniikkaan perustuva teoria, jonka avulla voidaan määrittää elektronisen perustilan energioita ja rakenteita. Siitä on tullut suosittu työkalu niin fyysikoiden kuin kemistienkin keskuudessa.<sup>28</sup> DFT tarjoaa yhdessä kokeellisen tutkimuksen kanssa mahdollisuuden ymmärtää pintakemian ilmiöitä mikrotasolla ja sitä kautta suunnitella parempia katalyyttejä.<sup>29</sup> Tiheysfunktionaaliteorialla laskettuja parametreja voidaan käyttää esimerkiksi alkuarvoina mikrokineettisissä malleissa. Mikrokineettisillä malleilla voidaan simuloida reaktioita realistisissa olosuhteissa, joissa otetaan huomioon lämpötila, paine ja pintapeitto.<sup>30</sup>

Tässä projektissa keskitytään tarkastelemaan hiilimonoksidipeiton vaikutusta vesikaasureaktion lähtöaineiden ja välituotteiden sitoutumiseen rodium(111)-pintaan kolmella eri CO-peitolla käyttäen tiheysfunktionaaliteorialaskuja. Pintapeittoon voidaan vaikuttaa laattamallissa<sup>4</sup> muuttamalla yksikkökopin kokoa ja adsorbaattien lukumäärää yksikkökopin pinnalla. Tietoa pintapeiton vaikutuksesta adsorptioon voidaan hyödyntää esimerkiksi kineettisissä malleissa.

---

<sup>4</sup> Englanniksi ”slab model”



## 8. Laskennalliset menetelmät

Tiheysfunktionaalilaskut suoritettiin käyttäen ASE-käyttöliittymää<sup>31</sup> hyödyntävää avointa GPAW-ohjelmistoa.<sup>32,33</sup> Vaihtokorrelaation määrittämiseen käytettiin PBE-funktionaalia. Radium(111)-pintaa mallinnettiin  $2 \times 2 \times 3$  yksikkökopilla, jonka alin kerros kiinnitettiin (kuva 7). Kaikissa laskuissa käytettiin  $6 \times 6 \times 1$  k-pistehilaa. Rakenteet esioptimoitiin käyttäen LCAO-menetelmää<sup>34</sup> dzp-kantajoukolla. Rakenteet optimoitiin edelleen fd-menetelmällä, jossa hilapisteiden väliseksi etäisyydeksi asetettiin  $0,2 \text{ \AA}$ . Laskujen päätepiste määritettiin jäännösvoiman avulla. LCAO-laskuissa rajaksi asetettiin  $0,10 \text{ eV/\AA}$  ja fd-laskuissa  $0,05 \text{ eV/\AA}$ . Adsorbaateille laskettiin tuloksista differentiaaliset adsorptioenergiat  $\Delta E_{ads}$  käyttäen yhtälöä

$$\Delta E_{ads} = E_{tot} - E_{ref} - E_g, \quad (1)$$

missä  $E_{tot}$  on koko tutkittavan systeemin energia,  $E_{ref}$  on referenssisysteemin energia ja  $E_g$  on tutkittavan adsorbaatin energia kaasufaasissa. Referenssisysteeminä käytettiin Rh-pintaa, johon on sitoutuneena top-asemiin  $n$  kappaletta CO-molekyylejä, missä  $n = 0, 1$  tai  $2$ . Nämä vastaavat pintapeiton  $\theta_{CO}$  arvoja  $0 \text{ ML}$ ,  $0,25 \text{ ML}$  ja  $0,50 \text{ ML}$ . Vetyatomien energia kaasufaasissa  $E_H$  laskettiin yhtälöllä

$$E_H = \frac{1}{2} E_{H_2}, \quad (2)$$

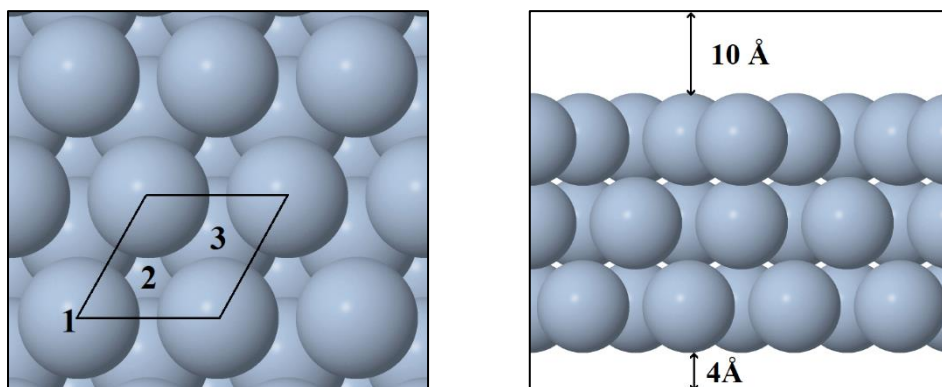
missä  $E_{H_2}$  on vetymolekyylin energia kaasufaasissa. Hydroksyylin energia  $E_{OH}$  laskettiin yhtälöllä

$$E_{OH} = E_{H_2O} - \frac{1}{2} E_{H_2}, \quad (3)$$

missä  $E_{H_2O}$  on vesimolekyylin energia kaasufaasissa. Karboksyyllille (COOH) ja formiaatille (HCOO) laskettiin energia  $E_{COOH/HCOO}$  yhtälöllä

$$E_{COOH/HCOO} = E_{CO} + E_{H_2O} - \frac{1}{2} E_{H_2}, \quad (4)$$

missä  $E_{CO}$  on hiilimonoksidin energia kaasufaasissa.



**Kuva 7.** Rh(111)-pinta päältä ja sivulta kuvattuna. Vasemmanpuoleiseen kuvaan on rajattu käytetty yksikkökoppi ja numeroilla on merkitty eri adsorptiopaikat. Numero 1 on top-paikka, 2 on fcc-reikäpaikka ja 3 hcp-reikäpaikka.

## 9. Tulokset

Kaikille adsorbaateille laskettiin adsorptioenergiat kolmella eri hiilimonoksidipeitolla. Hiilimonoksidille (CO) laskettiin adsorptioenergiat tilanteissa, joissa yksi, kaksi ja kolme neljästä top-paikasta oli miehityksenä. Muille adsorbaateille laskettiin adsorptioenergiat nollan, yhden ja kahden top-paikan CO-miehityksellä. Lasketut adsorptioenergiat on esitetty taulukossa 1. Sidospituuksia ja  $\alpha$ -kulmia on esitetty taulukoissa 2 ja 3 vastaavasti (liite 1). Sidospituuksissa ja  $\alpha$ -kulmissa ei havaittu juurikaan muutoksia. Taulukossa 2 on esitetty hiilimonoksidin keskiarvoiset adsorptioenergiat ja adsorptioenergiat muissa kuin top-paikoissa sekä adsorptioenergiat *cis*-karboksyyilille.

**Taulukko 1:** Vesikaasureaktion välituotteiden adsorptioenergiat  $\Delta E_{ads}$  eri hiilimonoksidipeitoilla

adsorbaatti	$\Delta E_{ads}$		
	puhdas pinta (eV)	CO (eV)	2 CO (eV)
CO	-1,94	-1,42	-0,96
H <sub>2</sub> O	-0,36	-0,07	0,05
OH	0,13	0,17	-
H	-0,43	-0,38	-0,60
COOH	-1,53	-0,73	-0,53
HCOO	-1,57	-1,05	-0,65

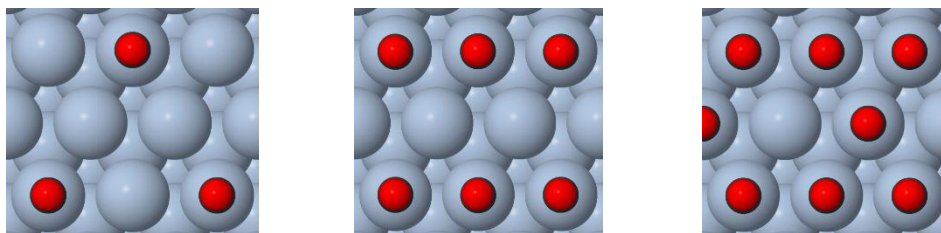
Hiilimonoksidi CO sitoutuu top-asemaan hiiliatomistaan kohtisuoraan pinnan tasoa vastaan (kuva 8). Toisen CO:n adsorptioenergia on 0,52 eV endotermisempi kuin pinnalla yksin olevan CO:n. Kolmannen CO:n adsorptioenergia on 0,46 eV endotermisempi kuin toisen. Hiilimonoksidi adsorboituu pintaan heikommin peiton kasvaessa johtuen molekyylien välisien repulsioiden lisääntymisestä.<sup>35</sup> Sama trendi on havaittu rodiumin lisäksi myös monilla muilla siirtymämetallipinnoilla.<sup>36</sup>

Yhdelle CO:lle laskettu adsorptioenergia on hyvin lähellä aiemmassa tutkimuksessa määritettyä arvoa -1,90 eV.<sup>37</sup> Tuloksena saatu adsorptioenergia on kuitenkin 0,49 eV kokeellista arvoa eksotermisempi.<sup>38</sup> On osoitettu, että PBE-funktionaali yliarvioi hiilimonoksidin takaisinsitoutumista, mikä johtaa liian eksotermisiin adsorptioenergioihin.<sup>39</sup>

Hiilimonoksidille laskettiin adsorptioenergioita myös muissa adsorptiopaikoissa. Suuremmilla CO-peitoilla adsorptio oli vahvinta, kun CO:t olivat sekä top- että reikäpaikoissa (taulukko 2). Kokeellisissa tutkimuksissa on havaittu, että korkealla peitolla CO miehittää top-paikkojen lisäksi reikäpaikkoja.<sup>40,41,42</sup> On kuitenkin todettu, että pienillä CO-peitoilla PBE-funktionaali arvioi reikäpaikkojen adsorptioenergiat liian eksotermisiksi.<sup>37</sup>

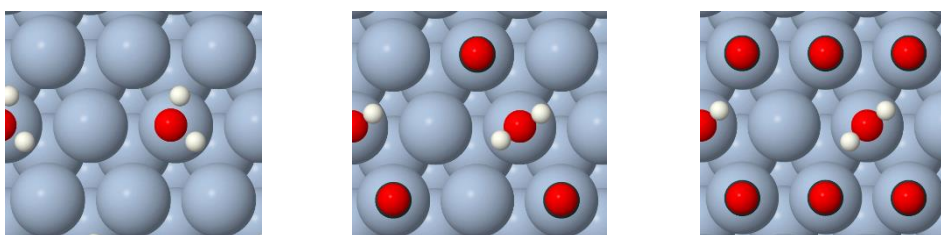
**Taulukko 2:** CO:n keskiarvoiset adsorptioenergiat, adsorptioenergiat karboksyylin vaihtoehdoiselle konformaatiolle ja adsorptioenergiat CO:lle muissa kuin top-paikoissa

adsorbaatti	$\Delta E_{ads}$		
	puhdas pinta (eV)	CO (eV)	2 CO (eV)
CO keskiarvo	-1,94	-1,68	-1,44
<i>cis</i> -COOH	-1,16	-0,76	-0,09
CO (fcc)	-1,74	-	-
	CO (top)(eV)	2CO (top,fcc)(eV)	2CO (top,hcp)(eV)
CO (fcc)	-1,55	-	-1,52
CO (hcp)	-1,64	-1,61	-



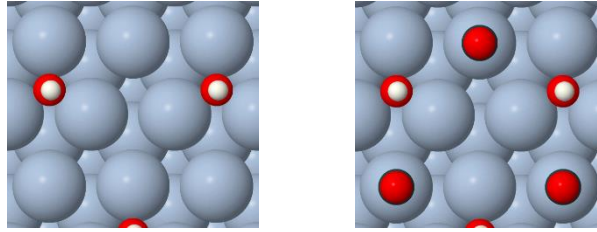
**Kuva 8.** Rh(111)-pinta eri hiilimonksidipeitoilla. CO-peitot ovat vasemmalta oikealle 0,25 ML, 0,50 ML ja 0,75 ML. Kuvissa rodiumatomit ovat harmaita, hiiliatomit tummanharmaita, happiatomit punaisia ja vetyatomit valkoisia.

Vesimolekyyli asettuu puhtaalle pinnalle top-asemaan pinnan suuntaisesti. Kun pinnalla on lisäksi hiilimonoksidia, molekyyli on kohtisuorassa pinnan tasoa vastaan (kuva 9). Vesimolekyylin adsorptio heikkenee 0,29 eV:n verran yhden hiilimonoksidin lisäyksen jälkeen. Toinen CO heikentää sitoutumista 0,12 eV, jolloin sitoutumisesta tulee endotermistä. Puhtaalla pinnalla olevalle vesimolekyyliin laskettu adsorptioenergia vastaa hyvin aiempia laskennallisia arvoja.<sup>43,44,45</sup>



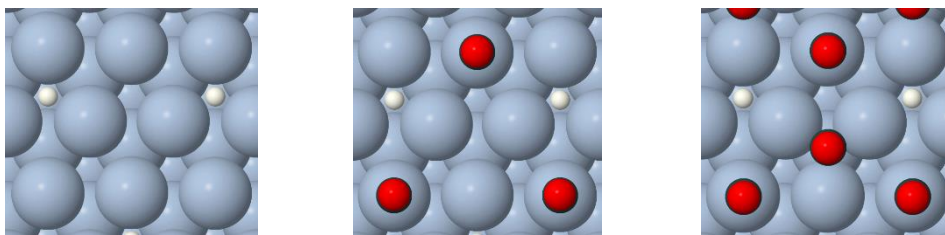
**Kuva 9.** Veden sitoutuminen Rh-pintaan. CO-peitot vasemmalta oikealle: 0 ML, 0,25 ML ja 0,50 ML.

Hydroksyylin sitoutuminen puhtaaseen pintaan fcc-paikkaan on endotermistä (kuva 10). Hiilimonoksidin lisääminen muuttaa adsorptiota endotermisemmäksi 0,04 eV:n verran. Korkeimmalle peitolle ei voitu laskea adsorptioenergiaa, koska hydroksyyli yhdistyi optimoinnin aikana lähimpään CO-molekyyliin muodostaen karboksyyliä. Puhtaalla pinnalla olevan hydroksyylin adsorptioenergia poikkeaa merkittävästi aiemmasta laskennallisesta arvosta.<sup>45</sup>



**Kuva 10.** Hydroksyylin sitoutuminen Rh-pintaan. CO-peitot vasemmalta oikealle: 0 ML, 0,25 ML ja 0,50 ML.

Vetyatomien adsorptioenergia puhtaalla pinnan fcc-reikäpaikkaan on  $-0,43$  eV (kuva 11). Vedyn adsorptio heikentyy  $0,05$  eV:n verran yhden hiilimonoksidimolekyylin lisäämisestä. Kahden CO:n läsnäollessa vedyn adsorptioenergia on  $-0,60$  eV, joka on eksotermisempi kuin pienemmillä CO-peitoilla lasketut energiat. Poikkeama voidaan selittää referenssin valinnalla seuraavasti: Taulukon 1 arvot on laskettu käyttäen pinnan referenssinä systeemiä, jossa CO-molekyylit ovat top-asemissa. Vetyatomien tapauksessa toinen CO siirtyy optimoinnin aikana hcp-paikkaan, jolloin laskettuun arvoon sisältyy vedyn adsorptioenergian lisäksi CO:n relaksaatioon liittyvä energia. Kun referenssinä käytetään systeemiä, jossa toinen CO on top- ja toinen hcp-paikassa, vedyn adsorptioenergiaksi saadaan  $-0,37$  eV. Tämä tulos on yhteneväinen muiden tulosten kanssa. Puhtaalla pinnalla vetyatomille laskettu adsorptioenergia on huomattavasti korkeampi kuin aiempi laskennallinen arvo.<sup>45</sup>

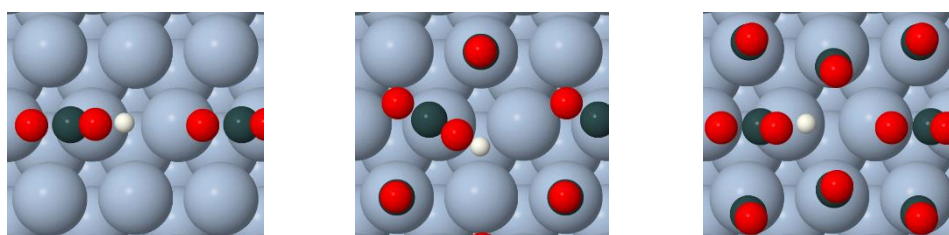


**Kuva 11.** Vedyn sitoutuminen Rh-pintaan. CO-peitot vasemmalta oikealle: 0 ML, 0,25 ML ja 0,50 ML.

Karboksyylit  $\text{COOH}$  sitoutuu puhtaaseen pintaan kahden metalliatomin välille top-asemiin happiatomista ja hiiliatomista (kuva 12). Hiilimonoksidin läsnäollessa molekyyli sitoutuu pintaan ainoastaan hiiliatomistaan ja  $\text{COOH}$ :n adsorptio muuttuu endotermisemmäksi  $0,80$  eV:n verran. Toinen CO heikentää adsorptiota  $0,20$  eV:n verran ja  $\text{COOH}$  sitoutuu jälleen

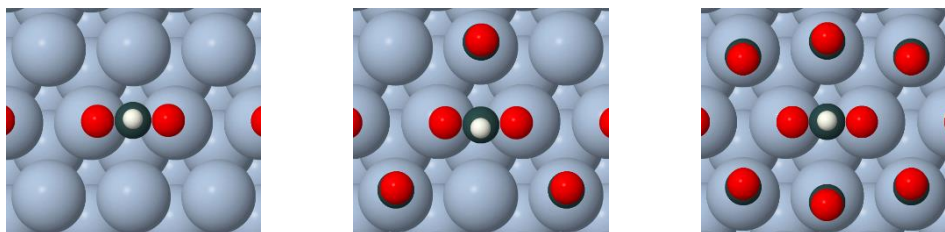
kahteen metalliatomiin. Suurimmalla peitolla molekyylien väliset repulsiot muuttavat hiilimonoksidien sitoutumiskulmaa. Karboksyylin O-C-O-kulma vaihtelee muutamalla asteella eri CO-peitoilla (Liite 1).

Karboksyyylille laskettiin adsorptioenergiat myös tapauksessa, jossa molekyyli on cis-muodossa. Puhtaalla pinnalla ja suurimmalla CO-peitolla cis-muodolle lasketut adsorptioenergiat ovat yli 0,30 eV trans-muodolle laskettuja adsorptioenergioita endotermisempiä (taulukko 2).



**Kuva 12.** Karboksyylin sitoutuminen Rh-pintaan. CO-peitot vasemmalta oikealle: 0 ML, 0,25 ML ja 0,50 ML.

Formiaatti HCOO sitoutuu pintaan kahden metalliatomin top-asemien välille happiatomeistaan (kuva 13). CO heikentää HCOO:n adsorptiota 0,52 eV:n verran. Toinen CO heikentää adsorptiota vielä 0,40 eV:n verran. Molekyylien väliset repulsiot saavat aikaan pieniä muutoksia CO:n sitoutumiskulmaan (Liite 1).



**Kuva 13.** Formiaatin sitoutuminen Rh-pintaan. CO-peitot vasemmalta oikealle: 0 ML, 0,25 ML ja 0,50 ML.

Kaikista tutkituista adsorbaateista hiilimonoksidi sitoutuu pintaan voimakkaimmin kaikilla tutkituilla peitoilla. Heikoiten sitoutuu hydroksyyli, jonka adsorptio on endotermistä jo puhtaalla pinnalla. Aiemmassa tutkimuksessa hydroksyyllille on kuitenkin laskettu selvästi eksoterminen adsorptioenergia käyttäen eri referenssiä, joten saadusta tuloksesta ei voida tehdä johtopäätöksiä hydroksyylin stabiiliudesta pinnalla. Hiilimonoksidin ja formiaatin adsorptio heikkenee peiton kasvaessa tasaisesti.

Veden ja karboksyylin tapauksessa adsorptioenergioiden muutos on huomattavasti suurempi puhtaan pinnan ja matalamman CO-peiton välillä kuin matalamman ja korkeamman CO-peiton välillä. Näillä adsorbaateilla havaitaan myös merkittäviä muutoksia adsorptiogeometriassa CO-peiton muuttuessa.

Tuloksista voidaan havaita, että CO-peitolla on vain hyvin pieni vaikutus vetyatomin adsorptioon. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että vetyatomi on niin pienikokoinen, että lateraalinen repulsio vaikuttaa siihen vain vähän. Se myös miehittää reikäpaikan, jossa etäisyydet CO-molekyyleihin ovat maksimissaan.

## 10. Yhteenveto

Projektissa määritettiin vesikaasureaktion välituotteiden adsorptioenergiat kolmella eri hiilimonoksidipeitolla käyttäen tiheysfunktionaaliteorialaskuja. Tutkitut peitot olivat 0 ML, 0,25 ML, 0,5 ML ja CO:n tapauksessa myös 0,75 ML. Kaikkien tutkittujen adsorbaattien sitoutuminen roudinpintaan heikkenee hiilimonoksidipeiton kasvaessa. Tulos on johdonmukainen aiempien tutkimuksien kanssa. CO sitoutuu pintaan voimakkaimmin ja peiton kasvaminen heikentää sen adsorptiota tasaisesti. Yksittäiselle CO-molekyylille laskettu adsorptioenergia vastasi hyvin kirjallisuudesta löytynyttä laskennallista arvoa. Vetyatomin adsorptioon CO-peitolla oli vain pieni vaikutus.

Merkittäviä muutoksia adsorptiogeometrioihin tapahtui veden ja karboksyylin tapauksessa. Vesimolekyylit adsorboitui puhtaaseen pintaan pinnan suuntaisesti, mutta kun pinnalla oli myös hiilimononoksidia, molekyylit asettui kohtisuoraan pinnan tasoa vastaan. Karboksyyli sitoutui puhtaaseen pintaan ja korkeimmalla peitolla kahden top-aseman välille hiiliatomista ja happiatomista. Pienemmällä CO-peitolla molekyylit sitoutui pintaan vain hiiliatomista. Sidospituuksissa ei havaittu merkittäviä muutoksia. Muutokset energioissa ja geometrioissa voidaan selittää molekyylien välisten repulsioiden lisääntymisellä.

Adsorptioenergioiden määrittäminen on vasta ensimmäinen vaihe reaktion tutkimisessa. Tiheysfunktionaaliteorian avulla voidaan määrittää myös siirtymätilat ja aktivaatioenergiat eri

pintapeitoilla. Saatuja tuloksia voitaisiin hyödyntää esimerkiksi kineettisissä malleissa sisällyttämällä peittoriippuvuudet mallin alkuarvoihin.

## Kirjallisuus

1. Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Rossmeisl, J. ja Christensen, C. H., Towards the computational design of solid catalysts., *Nat. Chem.*, **2009**, *1*, 37–46.
2. Gradisher, L.; Dutcher, B. ja Fan, M., Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction, *Appl. Energy*, **2015**, *139*, 335–349.
3. Rhodes, C.; Hutchings, G. J. ja Ward, A. M., Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary, *Catal. Today*, **1995**, *23*, 43–58.
4. LeValley, T. L.; Richard, A. R. ja Fan, M., The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 16983–17000.
5. Ratnasamy, C. ja Wagner, J. P., Water Gas Shift Catalysis, *Catal. Rev.*, **2009**, *51*, 325–440.
6. Xu, L.; Ma, Y.; Zhang, Y.; Jiang, Z. ja Huang, W., Direct evidence for the interfacial oxidation of CO with hydroxyls catalyzed by Pt/oxide nanocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16366–16367.
7. Thinon, O.; Diehl, F.; Avenier, P. ja Schuurman, Y., Screening of bifunctional water-gas shift catalysts, *Catal. Today*, **2008**, *137*, 29–35.
8. Tang, Q. L. ja Liu, Z. P., 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.
9. Asthagiri, A. ja Janik, M. J., Toim., *Computational Catalysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013.
10. Gokhale, A. A.; Dumesic, J. A. ja Mavrikakis, M., On the mechanism of low-temperature water gas shift reaction on copper, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1402–1414.
11. Prats, H.; Álvarez, L.; Illas, F. ja Sayós, R., Kinetic Monte Carlo simulations of the water gas shift reaction on Cu(1 1 1) from density functional theory based calculations, *J.*



- Catal.*, **2016**, *333*, 217–226.
12. Lin, C.; Chen, C. ja Wang, J., Mechanistic Studies of Water Gas-Shift Reaction on Transition Metals, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 18582–18588.
  13. Azzam, K. G.; Babich, I. V.; Seshan, K. ja Lefferts, L., Bifunctional catalysts for single-stage water-gas shift reaction in fuel cell applications. Part 1. Effect of the support on the reaction sequence, *J. Catal.*, **2007**, *251*, 153–162.
  14. Carvalho, T. P.; Catapan, R. C.; Oliveira, A. A. M. ja Vlachos, D. G., Microkinetic modeling and reduced rate expression of the water-gas shift reaction on nickel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, *57*, 10269–10280.
  15. Schumacher, N.; Boisen, A.; Dahl, S.; Gokhale, A. A.; Kandoi, S.; Grabow, L. C.; Dumesic, J. A.; Mavrikakis, M. ja Chorkendorff, I., Trends in low-temperature water-gas shift reactivity on transition metals, *J. Catal.*, **2005**, *229*, 265–275.
  16. Grenoble, D. C.; Estadt, M. M. ja Ollis, D. F., The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts, *J. Catal.*, **1981**, *67*, 90–102.
  17. Liu, P., Water-gas shift reaction on oxide/Cu(111): Rational catalyst screening from density functional theory, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *133*, 204705.
  18. Liu, P. ja Rodriguez, J. A., Water-gas-shift reaction on metal nanoparticles and surfaces, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 164705.
  19. Fajín, J. L. C.; Cordeiro, M. N. D. S.; Illas, F. ja Gomes, J. R. B., Influence of step sites in the molecular mechanism of the water gas shift reaction catalyzed by copper, *J. Catal.*, **2009**, *268*, 131–141.
  20. Prats, H.; Gamallo, P.; Sayós, R. ja Illas, F., Unexpectedly large impact of van der Waals interactions on the description of heterogeneously catalyzed reactions: the water gas shift reaction on Cu(321) as a case example, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 2792–2801.
  21. Prats, H.; Gamallo, P.; Illas, F. ja Sayós, R., Comparing the catalytic activity of the water gas shift reaction on Cu(3 2 1) and Cu(1 1 1) surfaces: Step sites do not always enhance the overall reactivity, *J. Catal.*, **2016**, *342*, 75–83.
  22. Wang, G.-C. ja Nakamura, J., Structure Sensitivity for Forward and Reverse Water-Gas

- Shift Reactions on Copper Surfaces: A DFT Study, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 3053–3057.
23. Zhou, M.; Le, T. N. M.; Huynh, L. K. ja Liu, B., Effects of structure and size of Ni nanocatalysts on hydrogen selectivity via water-gas-shift reaction—A first-principles-based kinetic study, *Catal. Today*, **2017**, *280*, 210–219.
  24. Catapan, R. C.; Oliveira, A. A. M.; Chen, Y. ja Vlachos, D. G., DFT study of the water-gas shift reaction and coke formation on Ni(111) and Ni(211) surfaces, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 20281–20291.
  25. Mohsenzadeh, A.; Richards, T. ja Bolton, K., DFT study of the water gas shift reaction on Ni(111), Ni(100) and Ni(110) surfaces, *Surf. Sci.*, **2016**, *644*, 53–63.
  26. Zhou, M. ja Liu, B., DFT Investigation on the Competition of the Water-Gas Shift Reaction Versus Methanation on Clean and Potassium-Modified Nickel(1 1 1) Surfaces, *ChemCatChem*, **2015**, *7*, 3928–3935.
  27. Pirkanniemi, K. ja Sillanpää, M., Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, *Chemosphere*, **2002**, *48*, 1047–1060.
  28. Kohn, W.; Becke, A. D. ja Parr, R. G., Density functional theory of electronic structure, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 12974–12980.
  29. Nørskov, J. K.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F. ja Bligaard, T., Density functional theory in surface chemistry and catalysis., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2011**, *108*, 937–43.
  30. Gokhale, A. A.; Kandoi, S.; Greeley, J. P.; Mavrikakis, M. ja Dumesic, J. A., Molecular-level descriptions of surface chemistry in kinetic models using density functional theory, *Chem. Eng. Sci.*, **2004**, *59*, 4679–4691.
  31. Hjorth Larsen, A.; Jørgen Mortensen, J.; Blomqvist, J.; Castelli, I. E.; Christensen, R.; Dułak, M.; Friis, J.; Groves, M. N.; Hammer, B.; Hargus, C.; Hermes, E. D.; Jennings, P. C.; Bjerre Jensen, P.; Kermode, J.; Kitchin, J. R.; Leonhard Kolsbjerg, E.; Kubal, J.; Kaasbjerg, K.; Lysgaard, S.; Bergmann Maronsson, J.; Maxson, T.; Olsen, T.; Pastewka, L.; Peterson, A.; Rostgaard, C.; Schiøtz, J.; Schütt, O.; Strange, M.; Thygesen, K. S.; Vegge, T.; Vilhelmsen, L.; Walter, M.; Zeng, Z. ja Jacobsen, K. W., The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms, *J. Phys. Condens. Matter*, **2017**, *29*, 273002.

32. Mortensen, J. J.; Hansen, L. B. ja Jacobsen, K. W., Real-space grid implementation of the projector augmented wave method, *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, 035109.
33. Enkovaara, J.; Rostgaard, C.; Mortensen, J. J.; Chen, J.; Dulak, M.; Ferrighi, L.; Gavnholt, J.; Glinsvad, C.; Haikola, V.; Hansen, H. A.; Kristoffersen, H. H.; Kuisma, M.; Larsen, A. H.; Lehtovaara, L.; Ljungberg, M.; Lopez-Acevedo, O.; Moses, P. G.; Ojanen, J.; Olsen, T.; Petzold, V.; Romero, N. A.; Stausholm-Møller, J.; Strange, M.; Tritsarlis, G. A.; Vanin, M.; Walter, M.; Hammer, B.; Häkkinen, H.; Madsen, G. K. H.; Nieminen, R. M.; Nørskov, J. K.; Puska, M.; Rantala, T. T.; Schiøtz, J.; Thygesen, K. S. ja Jacobsen, K. W., Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method, *J. Phys. Condens. Matter*, **2010**, *22*, 253202.
34. Larsen, A. H.; Vanin, M.; Mortensen, J. J.; Thygesen, K. S. ja Jacobsen, K. W., Localized atomic basis set in the projector augmented wave method, *Phys. Rev. B*, **2009**, *80*, 195112.
35. White, J. M. ja Akhter, S., Adsorbate-adsorbate interactions during coadsorption on metals, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **1988**, *14*, 131–173.
36. Grabow, L. C.; Hvolbæk, B. ja Nørskov, J. K., Understanding Trends in Catalytic Activity: The Effect of Adsorbate–Adsorbate Interactions for CO Oxidation Over Transition Metals, *Top. Catal.*, **2010**, *53*, 298–310.
37. Luo, S.; Zhao, Y. ja Truhlar, D. G., Improved CO adsorption energies, site preferences, and surface formation energies from a meta-generalized gradient approximation exchange-correlation functional, M06-L, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 2975–2979.
38. Abild-Pedersen, F. ja Andersson, M. P., CO adsorption energies on metals with correction for high coordination adsorption sites – A density functional study, *Surf. Sci.*, **2007**, *601*, 1747–1753.
39. Patra, A.; Sun, J. ja Perdew, J. P., Re-thinking CO adsorption on transition-metal surfaces: Density-driven error?, **2018**, 1–6.
40. Gierer, M.; Barbieri, A.; Hove, M. A. Van ja Somorjai, G. A., Structural reanalysis of the Rh(111)+(√3 × √3)R30°-CO and Rh(111)+(2 × 2)-3CO phases using automated tensor LEED, 391, 1997.

41. Beutler, A.; Lundgren, E.; Nyholm, R.; Andersen, J. N.; Setlik, B. ja Heskett, D., On the adsorption sites for CO on the Rh(111) single crystal surface, *Surf. Sci.*, **1997**, *371*, 381–389.
42. Linke, R.; Curulla, D.; Hopstaken, M. J. P. ja Niemantsverdriet, J. W., CO/Rh(111): Vibrational frequency shifts and lateral interactions in adsorbate layers, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 8209–8216.
43. Bazhenov, A. S.; Lefferts, L. ja Honkala, K., Adsorption and Activation of Water on Cuboctahedral Rhodium and Platinum Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 4324–4331.
44. Peköz, R.; Wörner, S.; Ghiringhelli, L. M. ja Donadio, D., Trends in the adsorption and dissociation of water clusters on flat and stepped metallic surfaces, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 29990–29998.
45. Pozzo, M.; Carlini, G.; Rosei, R. ja Alfè, D., Comparative study of water dissociation on Rh(111) and Ni(111) studied with first principles calculations, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 164706.

## **Liitteet**

Liite 1: Sidospituuksia ja -kulmia ja adsorptioenergioita.

Taulukko 3: Rh-atomien ja adsorbaattien väliset sidospituudet eri CO-peitoilla

adsorbaatti	sidos	puhdas pinta (Å)	CO (Å)	2 CO (Å)
CO	Rh-C	1,831	1,829	1,831
H <sub>2</sub> O	Rh-O	2,424	2,395	2,497
OH	Rh-O	2,210	2,202	-
H	Rh-H	1,871	1,859	1,876
COOH	Rh-C	1,976	2,002	2,002
COOH	Rh-O	2,246	-	2,144
HCOO	Rh-O	2,128	2,130	2,144

Taulukko 4: Sidoskulmia eri hiilimonoksidipeitoilla. Rh-CO-kulmat on ilmoitettu molekyylin ja pinnan normaalin välisenä kulmana

adsorbaatti	sidos	puhdas pinta (°)	CO (°)	2 CO (°)
CO	Rh-CO	0	0,5	0,5
H <sub>2</sub> O	Rh-CO	-	0,4	0,4;0,3
H <sub>2</sub> O	H-O-H	104,8	107,3	106,0
OH	Rh-CO	-	0,2	-
H	Rh-CO	-	0,3	-
COOH	Rh-CO	-	1,0	9,0;3,1
COOH	O-C-O	116,9	119,8	113,4
HCOO	Rh-CO	-	1,8	1,9;2,2
HCOO	O-C-O	128,4	127,6	126,8
HCOO	H-C-O	115,5	116,3	116,6