

## Fysische chemie van oppervlakken : over kleine en grote moleculen in een wereld van twee dimensies

**Citation for published version (APA):**

Niemantsverdriet, J. W. (1999). *Fysische chemie van oppervlakken : over kleine en grote moleculen in een wereld van twee dimensies*. Technische Universiteit Eindhoven.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1999

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

# Fysische Chemie van Oppervlakken

Over kleine en grote moleculen in  
een wereld van twee dimensies

Intreerede

prof.dr. J.W. Niemantsverdriet

---

## **Intreerede**

Uitgesproken op 26 november 1999  
aan de Technische Universiteit Eindhoven

prof.dr. J.W. Niemantsverdriet



---

**Mijnheer de Rector Magnificus,  
Dames en Heren,**

## **Oppervlakken spelen een belangrijke rol in allerlei vakgebieden**

Het oppervlak is het intermediair tussen een stuk materie en de wereld er omheen. Als u met uw handen iets pakt, bijvoorbeeld een glas wijn, dan raakt u met het oppervlak van uw vingers het oppervlak van het glas aan. Alle contacten tussen stukken materie onderling, tussen materie en een vloeistof of tussen materie en een gas verlopen via het oppervlak. Voorbeelden zijn er te over: houtskool in de barbecue begint te branden aan het oppervlak, het roesten van een auto begint met een oppervlaktereactie tussen ijzer en zuurstof, het oplossen van suiker in thee begint ermee dat de korrels het vocht door het oppervlak heen naar binnen zuigen. Ook verschijnselen als adhesie, wrijving en smering vinden plaats aan het oppervlak. In de uitlaatgaskatalysator onder uw auto worden koolmonoxide en stikstofoxide onschadelijk gemaakt op het oppervlak van platina en rhodiumdeeltjes.

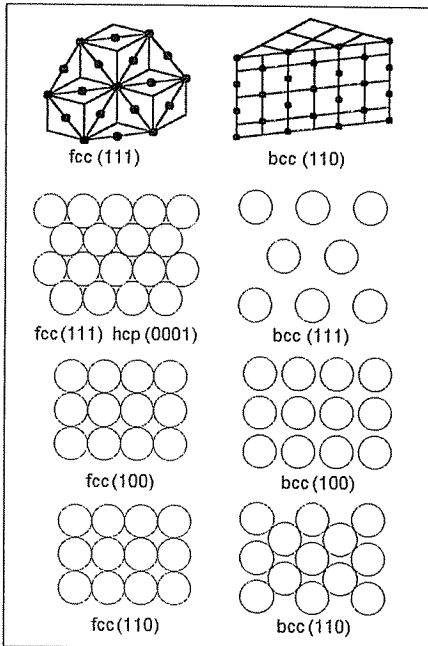
Het is gebruikelijk om de oppervlakte-chemie te verdelen in gebieden die zich richten op de interacties tussen vaste stof en gas, vaste stof en vloeistof, en vaste stoffen onderling [1]. Niet omdat de fysisch-chemische verschijnselen in deze gebieden zo verschillend zijn, maar wel omdat elk deelgebied noodzakelijkerwijs zijn eigen experimentele technieken kent.

Mijn leeropdracht, enigszins te breed “Fysische Chemie van Oppervlakken” geheten, betreft de wisselwerking tussen het oppervlak van een vaste stof en moleculen, ongeacht of deze afkomstig zijn uit een gas of uit een vloeistof. De vragen die mij interesseren zijn: hoe adsorberen deze moleculen, hoe ordenen ze zich op het oppervlak, hoe beïnvloeden ze elkaar en het oppervlak, hoe reageren ze, kortom hoe gedragen moleculen zich op het oppervlak. Dit type kennis op moleculair niveau is onmisbaar als men allerlei industriële belangrijke processen fundamenteel wil begrijpen. De vakgebieden die mij in dit opzicht het meest boeien zijn allereerst de katalyse - katalysatoren, katalytische mechanismen en kinetiek - en daarnaast ook de materiaalkunde, in het bijzonder de

onderwerpen polymeertechnologie, papierrecycling, en het onderzoek aan dunne lagen die bestaan uit oxiden, legeringen of organische coatings.

In deze lezing gaat het over moleculen op oppervlakken. Kleine en grote moleculen, variërend van koolmonoxide, CO, bestaande uit twee atomen, tot polyetheen, dat wel tienduizenden atomen kan bevatten. Ik wil

u graag laten zien hoe we deze moleculen en hun reacties kunnen bestuderen, en ik wil ook aangeven waar de wetenschappelijke vragen liggen waarop ons onderzoek zich in de komende jaren wil richten. Zoals ik boven reeds heb gezegd, zal dit onderzoek niet alleen de katalyse maar ook de materiaalkunde betreffen. Katalysatoren leveren uiterst boeiende oppervlakken op die zonder meer veel aandacht verdienen, maar de fysische chemie van allerlei andere oppervlakken vormt eveneens een grote uitdaging.



Figuur 1. De oppervlakken van de twee meest voorkomende metaalroosters, face-centered cubic (fcc) en body-centered cubic (bcc) [2].

## Naar moleculen kijken

Ongeacht of onze belangstelling voortkomt uit het gedrag van een katalysator, het etsen van halfgeleiders, het opdampen van metaal op een chip, of de hechting van een corrosiewerende laag op een kwetsbaar materiaal, geadsorbeerde moleculen kunnen het best bestudeerd worden op een goed gedefinieerd oppervlak, dat tijdens het experiment zo schoon mogelijk wordt gehouden. We nemen hiervoor een éénkristal, zagen dit door langs een kristallografisch vlak, en maken het grondig

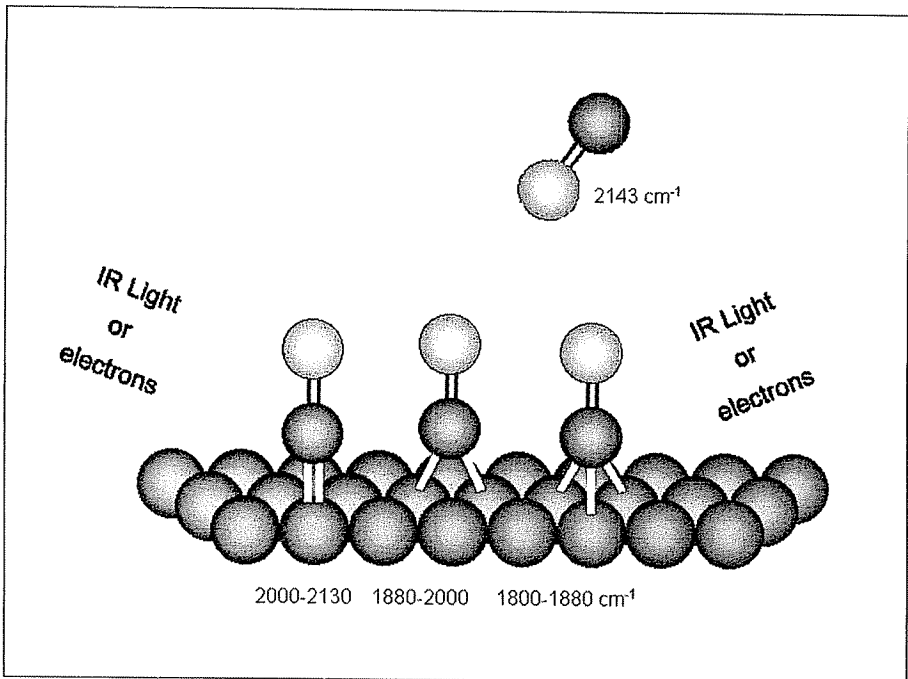
---

schoon. Dit alles moet in ultrahog vacuüm gebeuren, want anders adsorberen er zuurstof en allerlei verontreinigingen uit de lucht. Figuur 1 toont een aantal oppervlakken van de meest voorkomende metalen. Hierop kunnen we nu allerlei moleculen laten adsorberen, en vervolgens laten reageren, desorberen, of laten oplossen in het metaal.

U moet zich wel realiseren dat zo'n éénkristaloppervlak meestal niet groter is dan een dubbeltje en een oppervlak van hooguit een vierkante centimeter beslaat. De buitenste laag van  $1 \text{ cm}^2$  metaal bevat ongeveer  $10^{15}$  atomen. Als deze atomen bedekt worden met geadsorbeerde gasmoleculen, hebben we ongeveer het éénmiljardste deel van een grammolecuul, of één nanomol ( $10^{-9}$  mol) aan materiaal! Dat is niet veel. Bovendien willen we ook moleculen op tamelijk lege oppervlakken kunnen bestuderen, dus ons werkgebied met betrekking tot analyse ligt in de orde van grootte van 1 picomol tot 1 nanomol. Met andere woorden, onze rekeningen voor chemicaliën zijn niet hoog, maar die voor detectieapparatuur wel, want we hebben extreem gevoelige apparaten nodig. Daar

komt bij dat alle metingen in ultrahog vacuüm moeten plaatsvinden (ca.  $10^{-10}$  millibar of  $10^{-13}$  atmosfeer), om de oppervlakken zo schoon mogelijk te houden. U voelt het al aan, oppervlakte-chemie is een duur vak, duurder dan vele andere disciplines in de chemie. Overigens hebben de recente nieuwbouw en verbouwingen me wel duidelijk doen inzien dat de hoge investeringskosten van surface science apparatuur voor een flink deel worden goedge maakt doordat een minimum aan infrastructurele voorzieningen in de laboratoriumsfeer vereist is. Een stopcontact, een kraan voor koelwater, een afzuigpunt voor de pompen, wat vloeibare stikstof en we kunnen aan de slag.

Hoe kunnen we de moleculen op een oppervlak nu waarnemen? Dit kan op verschillende manieren. De surface science (een goede korte Nederlandse naam bestaat er eigenlijk niet voor dit vakgebied) beschikt hiertoe over een groot arsenaal van methoden [2] die ik kort wil introduceren, elk met een voorbeeld ter illustratie van wat de techniek kan. Alle behandelde technieken zijn in ons laboratorium op de TU Eindhoven aanwezig.



Figuur 2. Het molecuul koolmonoxide, CO, kan op meerdere manieren aan de atomen van een oppervlak binden. Drie van deze bindingsgeometrieën kunnen dank zij de frequentie van de C-O strekvibratie geïdentificeerd worden, met behulp van infraroodlicht (RAIRS) of van elektronen (HREELS).

• **Moleculen binden op specifieke plaatsen**

Elk molecuul trilt met kenmerkende frequenties in het infrarood, en deze frequenties veranderen als het molecuul op een oppervlak adsorbeert. Dat komt doordat het molecuul een binding aangaat met atomen uit het oppervlak, waardoor elektronen herverdeeld worden. Hierdoor verandert de sterkte van de interne

bindingen in het molecuul iets. Het CO molecuul bijvoorbeeld bezit een interne vibratie met een frequentie van  $2143\text{ cm}^{-1}$  ( $2143$  golven op een centimeter). Bij adsorptie op een metaal daalt deze frequentie tot een waarde tussen circa  $2000$  en  $2130\text{ cm}^{-1}$  als het CO met één metaalatoom bindt. Het CO molecuul kan ook met meerdere metaalatomen binden,

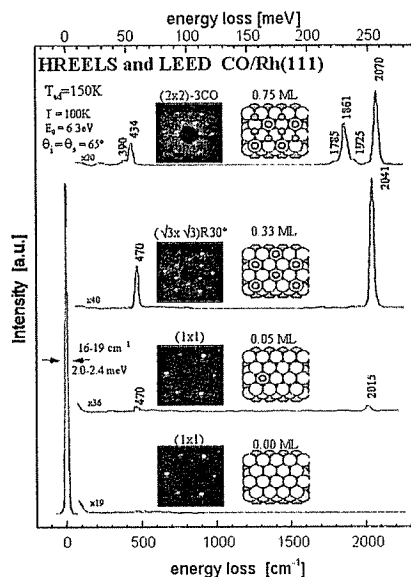


dan wordt de frequentie van de interne CO binding nog lager, namelijk tussen ongeveer 1880 en 2000  $\text{cm}^{-1}$  voor een tweevoudige of gebrugde binding en tussen 1800 en 1880  $\text{cm}^{-1}$  voor een drievoudige binding (zie Figuur 2).

Er zijn twee manieren om deze vibraties op een oppervlak van  $1 \text{ cm}^2$  te kunnen meten: reflectie-absorptie infraroodspectrometrie (RAIRS) en 'high resolution electron energy loss spectroscopy' (HREELS). De eerste maakt gebruik van een bundel infrarood licht die onder een scherende hoek op het oppervlak valt. Tijdens de spiegeling van de bundel absorberen de aanwezige moleculen een (zeer klein) deel van het infrarode licht, en in de uitgaande bundel ontbreken daardoor fotonen van karakteristieke frequentie, zichtbaar als absorptiepieken in het infraroodspectrum.

In HREELS valt een bundel elektronen van zeer scherp bepaalde energie  $E$  op het oppervlak. Deze elektronen brengen de aanwezige moleculen in trilling, hetgeen energie kost, namelijk  $h\nu$ , de constante van Planck maal de frequentie van de trilling die gexciteerd wordt. Het uitgaande

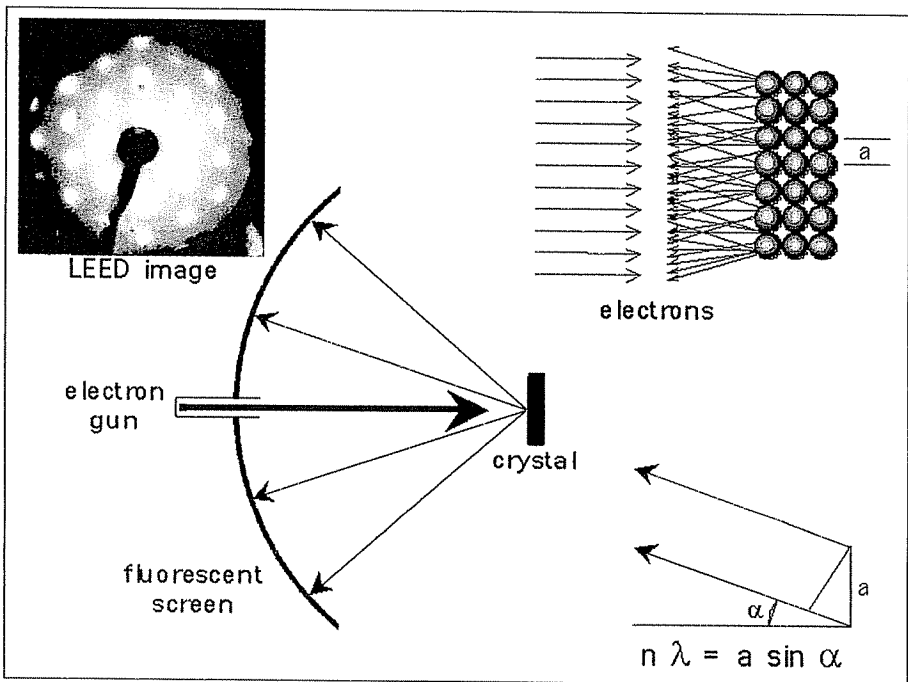
elektron bezit nu een energie gelijk aan  $E - h\nu$ , en deze energie kan met een zeer gevoelige analysator met hoge resolutie gemeten worden. De TU beschikt inmiddels over twee opstellingen van het allermooiste type, één bij natuurkunde en één bij scheikunde, gebouwd in samenwerking met de Centrale Technische Dienst van de TUE.



Figuur 3. Vibratiespectroscopie (HREELS) en elektronendiffractie (LEED) geven een goed inzicht in de bindingsgeometrie en de ordening van CO moleculen op een oppervlak, in dit geval het (111) vlak van rhodium (met dank aan Ralf Linke, TU Eindhoven, 1999).

Infraroodspectroscopie heeft als voordeel dat het bij hogere drukken werkt, HREELS moet daarentegen in ultrahoog vacuüm gebeuren. Infrarood ziet echter lang niet alle vibraties. Het grote voordeel van HREELS is dat alle vibraties, ook die tussen het molecuul en het oppervlak, te zien zijn. Figuur 3 bevat een aantal zeer recent gemeten HREELS spectra van CO geadsorbeerd op een rhodiumoppervlak,

voor verschillende oppervlakteconcentraties (bedekkingsgraden) van geadsorbeerde CO. Merk op dat bij lage bedekkingsgraad het CO slechts aan één rhodiumatoom bindt, terwijl het bij hogere bedekkingsgraden ook tussen drie rhodiumatomen in kan zitten. Hier zien we al dat de CO moleculen elkaar beïnvloeden als we ze dwingen om dicht in elkaars buurt te komen.



Figuur 4. Laag energetische elektronendiffractie (LEED) is de techniek bij uitstek om oppervlaktestructuren te bestuderen [2].

---

De spectra in Figuur 3 laten zien dat CO op verschillende manieren op het oppervlak gebonden kan zijn. Met RAIRS en HREELS beschikken we over zeer krachtige methoden om de adsorptie van allerlei moleculen te bestuderen.

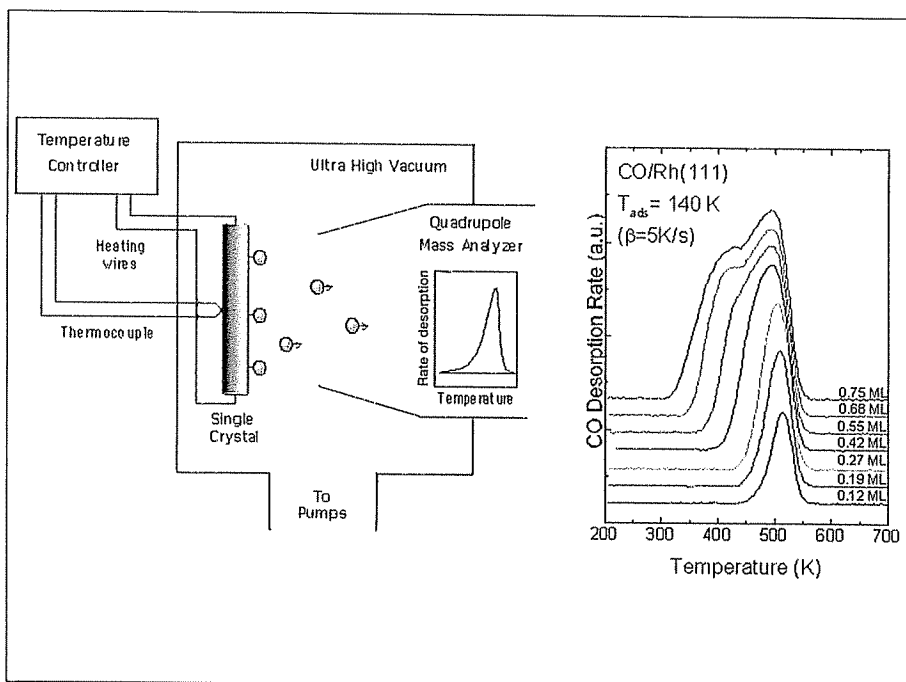
• ***Moleculen ordenen zich vaak in regelmatige patronen***

Röntgendiffractie is de standaardmanier om de kristalstructuur van een stuk materie te bepalen. Je kunt er echter geen oppervlakken mee bestuderen. Het surface science equivalent van röntgendiffractie is elektronendiffractie. Elektronen met lage energie (10-50 eV) dringen nauwelijks in het inwendige van een stof door en bevatten daardoor slechts informatie over de buitenste atoomlagen. Laag energetische elektronendiffractie (LEED) is één van de oudst bekende oppervlaktetechnieken, maar is nog steeds volop in gebruik om de structuur van een oppervlak of die van geordende moleculen daarop te bepalen. Figuur 4 bevat een schets van de opstelling. Voorbeelden van LEED patronen en de bijbehorende structuren van geadsorbeerde CO moleculen staan in Figuur 3. Ordening van adsorbaten komt veel voor, ook

wanneer er zich twee typen moleculen op het oppervlak bevinden. Omdat de bedekkingsgraad bij een geordende structuur precies vastligt, leveren LEED plaatjes belangrijke ijkpunten op voor de calibratie van signalen in diverse andere spectroscopieën.

• ***Moleculen verlaten het oppervlak bij hogere temperaturen***

Het klinkt paradoxaal, maar een van de meest informatieve methoden om te leren hoe een molecuul op het oppervlak bindt, is door het molecuul van het oppervlak te laten desorberen naar de gasfase. De methode heet temperatuur-geprogrammeerde desorptie, afgekort TPD. Figuur 5 laat zien hoe het werkt. Een oppervlak met daarop een hoeveelheid geadsorbeerde moleculen, bijvoorbeeld CO, wordt langzaam verwarmd zodat de temperatuur lineair in de tijd oploopt. Bij een bepaalde temperatuur wordt de binding tussen molecuul en oppervlak verbroken, en desorberen de CO moleculen in de gasfase, waar ze met een massaspectrometer worden gedetecteerd. Natuurlijk komen niet alle moleculen bij dezelfde temperatuur los, de kans op desorptie bij



Figuur 5. In temperatuur-geprogrammeerde desorptie (TPD) wordt een oppervlak lineair in de tijd verwarmd waardoor de geadsorbeerde moleculen het oppervlak verlaten [2]. Desorptie vindt al naar gelang de adsorptiebinding zwak of sterk is bij lagere of hogere temperaturen plaats. De spectra rechts laten zien hoe CO van het rhodium (111) oppervlak desorbeert; van beneden naar boven neemt de initiële bedekkingsgraad van het CO toe. Uit deze spectra kan de sterkte van de adsorptiebinding berekend worden, 160 kJ/mol (met dank aan Wouter van Gennip en Marco Hopstaken, TU Eindhoven, 1998).

een bepaalde temperatuur wordt gegeven door de Boltzmannverdeling en de reactiesnelheid door de Arrheniusvergelijking. Zo ontstaat een brede piek (zie Figuur 5), waarvan de inhoud evenredig is met de hoeveelheid geadsorbeerde moleculen.

Bovendien kan men uit de TPD piek berekenen hoe sterk het molecuul aan het oppervlak was gebonden (160 kJ/mol voor de CO in Figuur 5), al is dit rekenwerk, in tegenstelling tot wat veel collega's in de surface science denken, niet triviaal. Onze

---

groep heeft zich al sinds 12 jaar gespecialiseerd in de analyse van TPD spectra, een artikel hierover uit 1990 is inmiddels meer dan honderdmaal geciteerd [3].

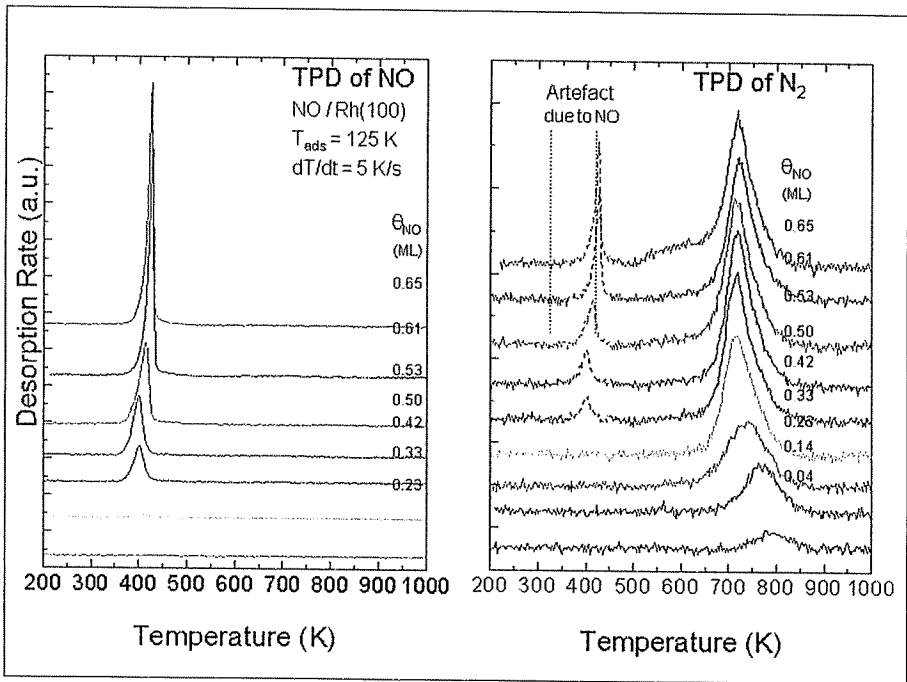
In het voorbeeld van Figuur 5 desorbeert al het CO van het rhodiumoppervlak, mits we het oppervlak maar genoeg verwarmen. Niet alle moleculen doen dit. Nemen we bijvoorbeeld het reactievere NO, of adsorberen we CO op een minder edel metaal, dan zal het molecuul bij verwarmen uiteen vallen, en ontstaan er geadsorbeerde atomen, of molecuulfragmenten als we uitgaan van grotere moleculen. In feite gaat het in de katalyse om het verbreken van bindingen in moleculen, waarna nieuwe moleculen gevormd worden, die vervolgens van het oppervlak desorberen. Hiermee komen we aan de volgende situatie.

**• Moleculen kunnen uiteen vallen op een oppervlak, en de fragmenten kunnen recombineren tot nieuwe moleculen**

Het NO molecuul is veel reactiever dan het CO. Als de temperatuur toeneemt zal ergens rond kamertemperatuur het NO dissociëren in een N-atoom en een O-

atoom. Bij nog hogere temperaturen reageren twee N-atomen met elkaar en desorbeert het N<sub>2</sub> molecuul. De zuurstof desorbeert pas bij veel hogere temperaturen, rond de 1000 K. Als het oppervlak tot 30% NO bevat, dissociëren alle moleculen en desorbeert er alleen N<sub>2</sub>. Wordt de bedekkingsgraad hoger, dan kan klaarblijkelijk niet alle NO uiteenvallen, en desorbeert er ook NO, namelijk bij 400 K. Uit de spectra van Figuur 6 leren we de activeringsenergiën (en de pre-exponentiële factoren) voor desorptie vanaf het Rh(111) oppervlak, 115 kJ/mol voor NO en 120 kJ/mol voor N<sub>2</sub> [4].

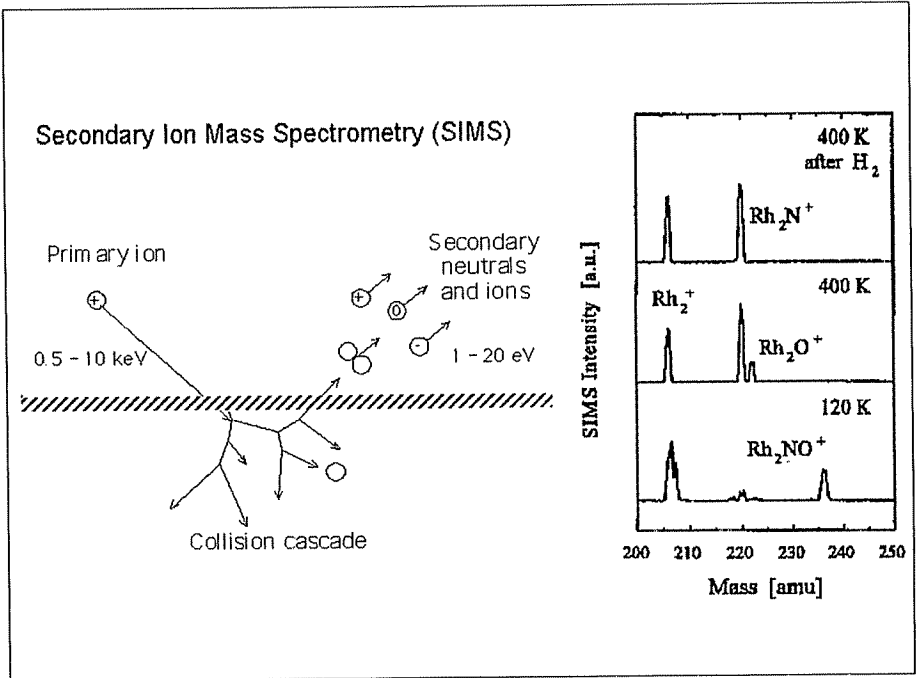
Dit voorbeeld illustreert zowel de kracht als de beperking van desorptiemetingen: We leren dat het NO uiteenvalt, maar we weten niet bij welke temperatuur, en daardoor ook niet met welke kinetische parameters. En die willen we nu juist zo graag weten in verband met het kunnen modelleren van allerlei katalytische reacties. Met andere woorden, we hebben nog een andere techniek nodig die tijdens het opwarmen kan volgen wat er gebeurt *op het oppervlak*. Hiertoe zijn de mogelijkheden beperkt.



Figuur 6. Temperatuur-geprogrammeerde desorptie van geadsorbeerd NO. Tijdens het verwarmen dissocieert NO, waardoor N en O atomen op het oppervlak ontstaan. Bij hogere temperaturen reageren twee N atomen tot N<sub>2</sub> dat direct desorbeert. Als de NO bedekkingsgraad hoger is dan ongeveer 30%, desorbeert ook een deel van het NO (met dank aan Marco Hopstaken, TU Eindhoven, 1998).

Onze favoriet voor dit doel is Statische SIMS, secondary ion mass spectrometry, een veel gebruikte methode in de karakterisering van halfgeleiders en polymeren, maar weinig toegepast in de 'hard-core surface science.' Het principe is simpel: Een bundel ionen wordt op het oppervlak gericht en deze sputtert minieme hoeveelheden van het

oppervlak, die door een massaspectrometer op molecuulmassa worden geanalyseerd, zie Figuur 7. Het is alsof je met een mes een beetje materiaal van het oppervlak schraapt en dit in een analyseapparaat stopt om te bepalen wat het is. Natuurlijk beschadig je op deze manier het oppervlak een beetje. Echter, de toevoeging statisch betekent dat



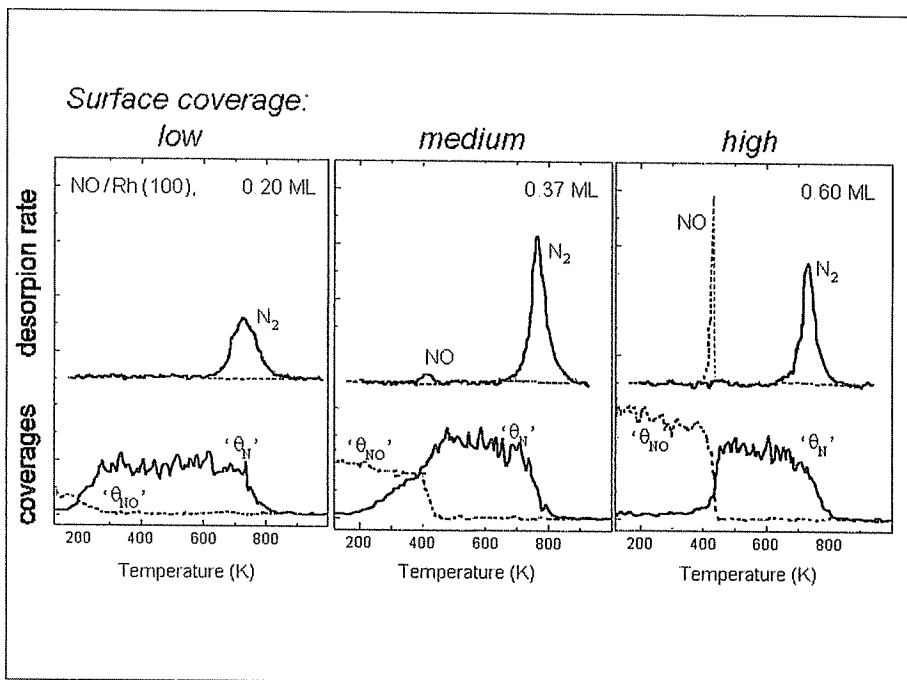
Figuur 7. In secundaire-ionen massaspectrometrie (SIMS) schiet een ionenbron atomaire en moleculaire fragmenten van het oppervlak, welke met een massaspectrometer op molecuulgewicht worden gedetecteerd. Tijdens de meting wordt niet meer dan een paar procent van het oppervlak beschadigd. De spectra geven SIMS spectra van geadsorbeerd NO (herkenbaar aan het fragment Rh<sub>2</sub>NO, molecuulmassa 236), NO na dissociatie (Rh<sub>2</sub>N en Rh<sub>2</sub>O, 220 en 222) en na reactie met waterstof waardoor de zuurstofatomen zijn weggereageerd tot water (metingen van Martijn van Hardeveld, [5]).

er per meting niet meer dan een paar procent van de atomen uit het oppervlak wordt verwijderd. Statisch meten is een absolute voorwaarde om reacties te kunnen bestuderen, anders worden de reacties door de meettechniek beïnvloed.

In SIMS gaat het er vooral om die moleculaire clusters te identificeren welke de meeste informatie geven. Zo blijken de intensiteiten van de clusterionen Rh(NO)<sup>+</sup> en Rh<sub>2</sub>(NO)<sup>+</sup> een goede graadmeter voor de hoeveelheid geadsorbeerd NO te zijn.

Geadsorbeerde stikstofatomen kunnen we volgen via  $\text{Rh}_2\text{N}^+$  clusters (molecuulmassa 220) en zuurstofatomen via  $\text{Rh}_2\text{O}^+$  clusters (Figuur 7). Op deze manier kunnen we de oppervlakteconcentraties van NO mole-

culen en N atomen tijdens het experiment continu volgen. Combineren we SIMS en TPD dan krijgen we een compleet beeld van de reacties die optreden bij de verwarming van gadsorbeerd NO (Figuur 8a):



Figuur 8. De combinatie van TPD (boven) en SIMS (onder) geeft een compleet beeld van het verloop van de dissociatie van NO. Op een tamelijk leeg oppervlak (lage bedekkingsgraad) dissocieert het NO bij lage temperatuur, rond 200 K, en de stikstofatomen reageren tot  $\text{N}_2$  rond 750 K. Op een vol oppervlak (hoge bedekkingsgraad) is de dissociatie pas mogelijk nadat een deel van het NO van het oppervlak is geadsorbeerd, bij 400 K. Daarna verloopt de dissociatie zeer snel.  $\text{N}_2$  vorming volgt bij hogere temperatuur. De zuurstofatomen reageren pas tot  $\text{O}_2$  bij veel hogere temperaturen, 1000 K (met dank aan Marco Hopstaken, TU Eindhoven, 1998).



---

Bij een temperatuur van 300 K verdwijnt het NO en zien we N-atomen ontstaan. Bij hogere temperaturen neemt de concentratie van N-atomen af, ten gevolge van de reactie tot N<sub>2</sub> dat direct desorbeert. Dissociatie van NO gebeurt dus bij kamertemperatuur, en we kunnen de kinetische parameters bepalen.

• ***De bezetting van een oppervlak bepaalt mede de reactiviteit***

Nu doen we hetzelfde experiment bij een tamelijk vol oppervlak: 60% is bedekt met NO, zie Figuur 8. Als we nu tijdens het opwarmen de concentraties van NO en N meten, en tegelijkertijd naar de desorberende producten kijken, zien we dat er nu helemaal geen NO bij kamertemperatuur dissocieert. We moeten wachten tot 400 K tot er iets gebeurt, namelijk de desorptie van NO. Daarna gaat alles snel: zodra een deel van het NO het oppervlak heeft verlaten komt de dissociatie op gang. Kortom, op een vol oppervlak wordt het uiteenvallen van NO vertraagd tot het moment dat NO het oppervlak kan verlaten. Wat betekent dit nu? Theoretische berekeningen van collega Van Santen [6] voorspellen dat een NO molecuul

dissocieert door evenwijdig aan het oppervlak gaan staan, met het O atoom naar de volgende adsorptieplaats toe. Is deze plaats bezet, dan kan dissociatie dus niet plaatsvinden. Met andere woorden: een dissociërend molecuul heeft ruimte nodig, en bij een vol oppervlak is die ruimte er niet. Hetzelfde verschijnsel hebben we waargenomen bij diverse andere oppervlaktereacties, ook bijvoorbeeld bij de ontleding van etheen. Dus reactiviteit is niet alleen een kwestie van molecuul en metaal, de bedekkingsgraad speelt ook een zeer belangrijke rol.

Overigens, het blokkeren van adsorptieplaatsen door andere moleculen is niet de enige reden waardoor de dissociatie wordt vertraagd. Interacties tussen geadsorbeerde moleculen onderling spelen ook een heel belangrijke rol. Als de dissociatiesnelheid van NO bij tussenliggende bezettingsgraden van het oppervlak wordt gemeten, blijkt dat de dissociatie gaandeweg langzamer verloopt als een NO molecuul meer burens krijgt. Laterale interacties vormen een hot topic in de surface science. Het is onze bedoeling om op dit punt een belangrijke bijdrage te leveren aan het

kwantificeren van deze interacties. Hiertoe zijn Monte Carlo simulaties in samenwerking met de groepen van collega's Van Santen en Hilbers essentieel [7].

• **Moleculen reageren tot andere moleculen**

Met de tot nu toe besproken onderzoekstechnieken zijn we in staat om katalytische reacties en elementaire stappen op een zeer volledige manier in kaart te brengen. We kunnen eerst de adsorptie van de reagerende moleculen met vibratiespectroscopie, elektronendiffractie en temperatuurgeprogrammeerde desorptie onderzoeken, en daarna het ontledingsgedrag met statische SIMS. Als laatste blijft de reactie tussen twee moleculen, zoals tussen CO en

NO. Dit is een zeer belangrijke reactie in de driewegkatalysator, die in de uitlaat van alle niet te oude op benzine rijdende auto's is gemonteerd.

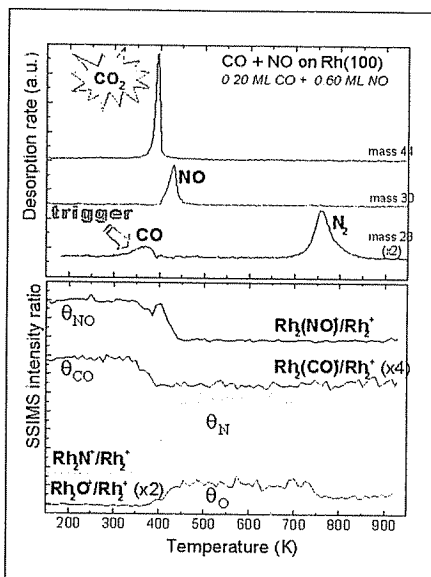
Wanneer de reactie tussen CO en NO op rhodium bij lage bezettingsgraad verloopt, komen we geen verrassingen tegen. De NO moleculen vallen bij lage temperatuur uiteen, en rond kamertemperatuur begint de reactie tussen CO en O atomen tot CO<sub>2</sub> op gang te komen. De overgebleven stikstofatomen vormen N<sub>2</sub> bij hoge temperatuur. We kunnen een reactieschema opschrijven, waarin we van elke elementaire stap de kinetische parameters kennen:

Elementaire Reactiestap	Activeringsenergie en Pre-exponentiële Factor	
	Rhodium (111)	Rhodium (100)
$\text{NO}_{\text{ads}} + * \rightarrow \text{N}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}}$	$65 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ $10^{11 \pm 1} \text{ s}^{-1}$	$37 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ $10^{11 \pm 1} \text{ s}^{-1}$
$\text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 *$	$67 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ $10^{7.3 \pm 0.2} \text{ s}^{-1}$	$90 \pm 7 \text{ kJ/mol}$ $10^{11.2 \pm 0.7} \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_{\text{ads}} + \text{N}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_2 + 2 *$	$118 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ $10^{10 \pm 1} \text{ s}^{-1}$	$215 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ $10^{15 \pm 0.5} \text{ s}^{-1}$

\*: onbezette adsorptieplaats op het oppervlak

De getallen maken duidelijk dat de activeringsenergieën sterk afhangen van het gebruikte oppervlak. Het meer open en dus reactievere Rh(100) oppervlak splitst de NO gemakkelijker, maar heeft meer moeite om N<sub>2</sub> los te laten dan het Rh(111) oppervlak. Dit komt doordat de stikstofatomen sterker binden aan Rh(100). Al deze getallen gelden voor lage bezettingsgraad, dat wil zeggen, als de NO en CO moleculen ongestoord op het oppervlak aanwezig zijn.

Bij hoge bezettingsgraad verloopt de reactie tussen CO en NO heel anders, zie Figuur 9. De NO dissociatie wordt nu geblokkeerd door de aanwezigheid van teveel burens, en eigenlijk gebeurt er niets tot de temperatuur is bereikt waarbij een beetje CO van het oppervlak desorbeert (zie pijl). Vanaf nu gaat alles heel snel: Op de vrijgekomen ruimte valt NO uiteen, de O-atomen reageren direct met het nog aanwezige CO tot CO<sub>2</sub> dat direct desorbeert en zodoende nog meer ruimte creëert voor de dissociatie van NO. In wezen treedt hier een oppervlakte-explosie op die getriggerd wordt door de desorptie van een beetje CO. Omdat de temperatuur inmiddels veel hoger is dan nodig voor de dissociatie van NO en de



Figuur 9. De volledige reactie tussen CO en NO op een vol oppervlak in beeld gebracht door TPD en SIMS. Door dat er op het volledig bezette oppervlak geen ruimte is voor NO dissociatie verloopt er geen enkele reactie totdat er gas van het oppervlak desorbeert, in dit geval CO. Daarna verlopen de overige reacties explosief (met dank aan Marco Hopstaken, TU Eindhoven, 1998).  
vorming van CO<sub>2</sub>, en doordat CO<sub>2</sub> vorming lege plaatsen op het oppervlak achterlaat, verlopen de reacties explosief. Het experiment van Figuur 9 vormt een opmerkelijke manifestatie van de invloed van laterale interacties en blokkerings-

---

effecten. Het is dankzij de unieke combinatie van SIMS en TPD dat we deze reactie zo compleet in beeld hebben kunnen brengen.

Interpretatie van dit experiment is geen sinecure. Het is wederom dankzij de simulaties van Johan Lukkien en Peter Hilbers dat we hebben leren inzien hoe essentieel laterale interacties en snelle diffusie van geadsorbeerde moleculen zijn in het optreden van een explosie in twee dimensies.

In de komende jaren zal onze groep beslist verder gaan met het in kaart brengen van katalytische reactiemechanismen en het bepalen van kinetische gegevens van elementaire stappen in deze mechanismen. Hier is veel behoefte aan. Een recent boek van Gabor Somorjai [8] illustreert met talrijke tabellen dat de aandacht van oppervlaktewetenschappers met name is uitgegaan naar het bestuderen van structuren en van geadsorbeerde moleculen. De "Grand Database of Surface Science" (die overigens slechts in overdrachtelijke zin bestaat) bevat voornamelijk adsorptie-energieën, ordeningsstructuren, en

turnoverfrequenties van katalytische reacties, maar nauwelijks kinetische parameters van elementaire oppervlaktereacties. Toch zijn juist dit soort gegevens met de opkomst van modelleren op basis van microkinetische modellen heel hard nodig. Ook de theoretici vragen meer en meer om harde getallen over reactiesnelheden van elementaire stappen [9]. Dankzij onze SIMS, TPD en HREELS apparatuur hebben wij een sterke positie opgebouwd voor het bestuderen van oppervlaktereacties en die willen we verder uitbouwen.

## **Van éénkristal naar complexe katalysator via modellen**

In het hierboven beschreven mechanistisch/kinetische werk ging het over moleculen op het ideale oppervlak van een éénkristal. Gegeven het oppervlak met zijn chemische en structurele eigenschappen onderzoeken we de reactiviteit opzichte van bepaalde moleculen. Je kunt de zaak ook omkeren en je afvragen: Hoe moet ik het oppervlak veranderen om een reactie optimaal te laten verlopen? Zo komen we op het hoofdstuk katalysator-

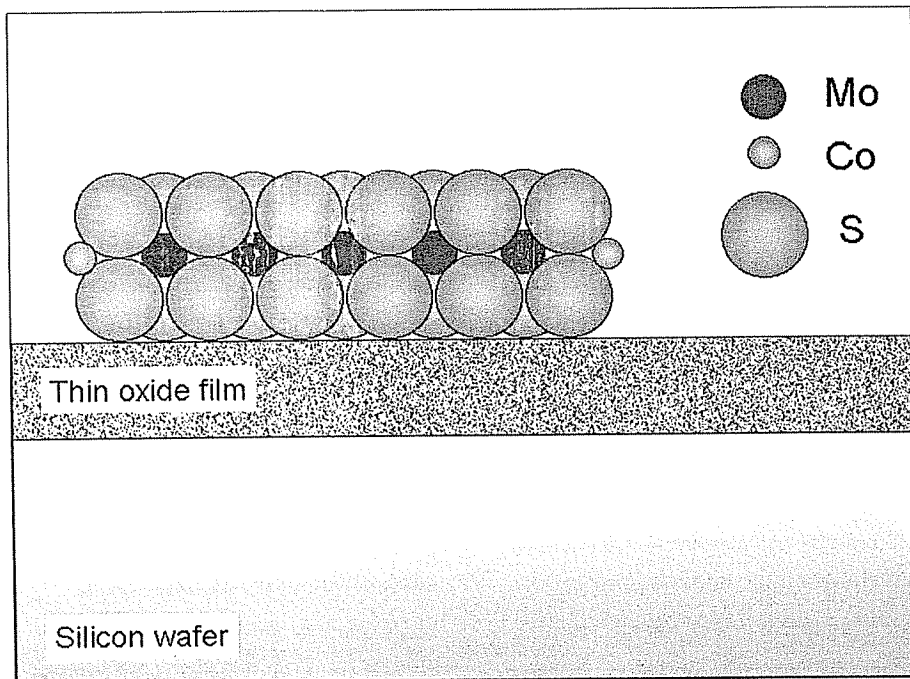
bereiding, een grotendeels empirische tak van de katalyse waarin gedurende de laatste 100 jaar heel veel praktische kennis is verzameld. Veel universitaire katalytici werken hard om aan deze empirie een wetenschappelijke basis te geven. Ook onze groep probeert zijn steentje bij te dragen vanuit een eigen oppervlaktefysische benadering met vlakke modelsystemen.

Een industriële reactor bevat natuurlijk geen keurig gepolijste éénkristallen. Technische katalysatoren bestaan meestal uit kleine metaal-, oxide- of sulfidedeeltjes, die zijn aangebracht op een niet reactief drageroppervlak met een hoog inwendig oppervlak, bijvoorbeeld poreus aluminiumoxide met een specifiek oppervlak van 100-300 m<sup>2</sup> per gram materiaal. Voor de oppervlaktechemicus betekent dit dat elke katalytische actie zich afspeelt in het inwendige van de katalysator, waar hij met zijn technieken niet kan kijken. Daarom gebruiken we een vlakke drager, bestaande uit een plak silicium met daarop een dunne laag SiO<sub>2</sub> of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die we zorgvuldig in dezelfde chemische toestand brengen als een commerciële drager. Hierop brengen we de

katalytisch actieve fase aan, via precies dezelfde natchemische impregnatie-methoden die de industrie ook gebruikt. Deze aanpak levert realistische modelsystemen op waarmee we niet alleen de oppervlaktechemie van de katalysatorbereiding kunnen bestuderen maar ook het gedrag van moleculen op 'echte' katalysatordeeltjes [10].

Het voorbeeld dat ik wil bespreken betreft de katalytische verwijdering van zwavel uit ruwe olie, een proces dat in alle olieraffinaderijen wordt toegepast [11]. De katalysator voor deze reactie is een sulfide, dat in de vorm van zeer kleine kristallietjes aanwezig moet zijn. Zoniet, dan verloopt de reactie niet: molybdeensulfide ziet er uit als een sandwich van molybdeenatomen als beleg tussen twee boterhammen van zwavel (zie Figuur 10). Het onder- en bovenvlak van deze sandwich zijn chemisch niet reactief, maar de randen wel. Kleine deeltjes MoS<sub>2</sub> bieden natuurlijk veel van dit actieve randoppervlak.

Het sulfide maken we als volgt. Het dragermateriaal wordt geïmpregneerd met een oplossing van een molybdeen-zout in



Figuur 10. Een vlak model voor een katalysator zoals die in de ontzwaveling van aardolie wordt gebruikt. De actieve fase bestaat uit  $\text{MoS}_2$ , met op de randen kobaltatomen.

water. Tijdens het drogen slaat het molybdeen in oxidische vorm neer. Door dit materiaal te behandelen met waterstofsulfide,  $\text{H}_2\text{S}$ , reageert het molybdeenoxide tot molybdeensulfide. Dankzij gedetailleerd spectroscopisch onderzoek in onze groep weten we op moleculair niveau hoe deze reacties verlopen [12]. Dit alles betreft de manier waarop de katalysator gemaakt wordt.

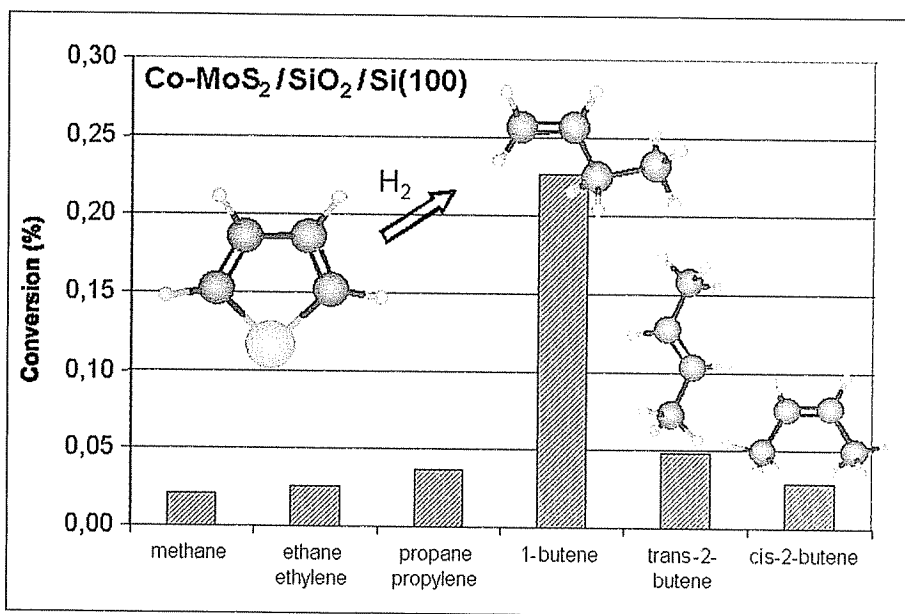
De eigenlijke katalytische reactie is die van thiofeen met waterstof tot schone koolwaterstoffen en  $\text{H}_2\text{S}$ . Hoewel een  $\text{MoS}_2$  modelkatalysator maar ongeveer  $1 \text{ cm}^2$  oppervlak bezit (in tegenstelling tot de paar honderd vierkante meters in een testreactor) kan de reactie zeer goed bestudeerd worden, zoals Figuur 11 illustreert. De activiteit van het  $\text{MoS}_2$  neemt aanzienlijk toe als metalen als kobalt of nikkel worden

toegevoegd. Deze metalen vormen normaal zeer snel sulfides, die nauwelijks actief zijn. Ziet men kans de inzwaveling van deze elementen te vertragen ten opzichte van die van molybdeen, dan ontstaat een mengsulfide, waarbij het kobalt of nikkel op de randen van het MoS<sub>2</sub> terecht komt. Dit is de actieve vorm van de katalysator.

Het modelleren van katalysatoren op vlakke dragers en het bereiden van deze modellen via de in de industrie gebruikelijke nat-

chemische impregnatie is een specialiteit van onze groep, die dankzij uitgebreide steun van NWO, STW en de TUE ontwikkeld kon worden. Op het ogenblik lopen er samenwerkingsprojecten met Shell, DSM en SASOL op diverse katalysatorsystemen.

Daarnaast zijn we bezig om de model-aanpak uit te bouwen naar fundamenteel oppervlaktechemisch onderzoek aan oxides en zeolieten, zodat hetzelfde type

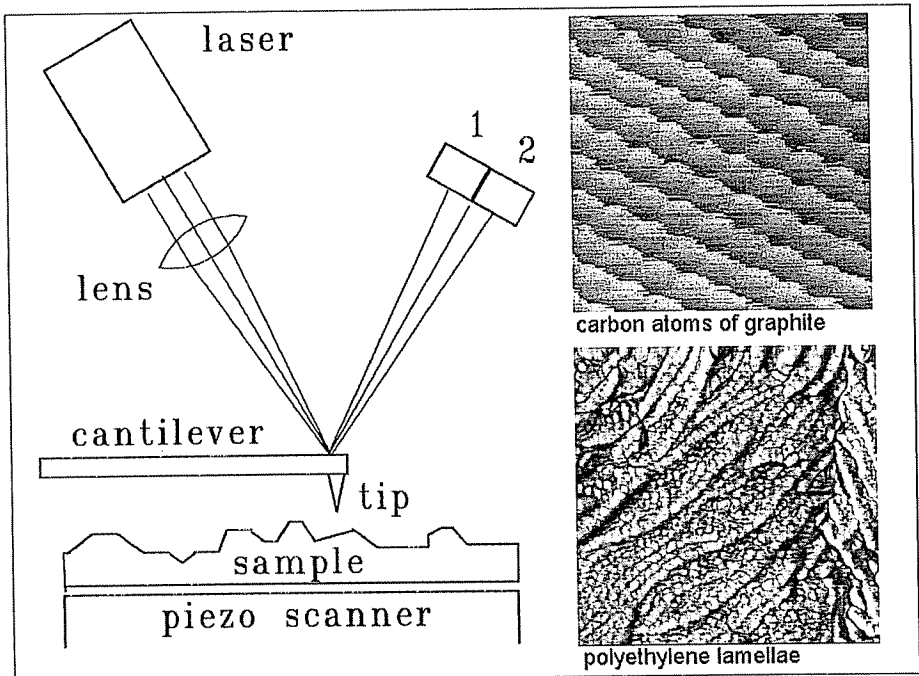


Figuur 11. Katalytisch gedrag van de modelkatalysator uit Figuur 10 in de ontzwaveling van thiofeen, dat voornamelijk wordt omgezet tot buteen (met dank aan Leon Coulier, TU Eindhoven, 1999).

mechanistisch/kinetisch onderzoek dat hierboven voor metalen is beschreven, kan worden toegepast op niet metallische materialen. Dit deel van de 'surface science' is nog nauwelijks ontgonnen. Hiertoe is dit jaar een STW project gestart met twee postdocs en een oio, in samenwerking met Shell, DSM en KEMA.

## Katalytisch gevormde macromoleculen: polymeren

We zijn begonnen met kleine moleculen zoals CO en NO, hadden het zojuist over het ontzwellen van het wat grotere molecuul thiofeen en maken nu een reuzenstap naar de gigantische macro-



Figuur 12. Atomic Force Microscopy (AFM) beeldt oppervlakken af door de uitwijking van een zeer fijne naald (de 'tip') op een bladveer ('cantilever') te meten. Rechts voorbeelden van een atomaire afbeelding van atomen in grafiet (met dank aan Tiny Verhoeven, TU Eindhoven 1994) en een afbeelding op grotere schaal van polymeerlamellen (met dank aan Joachim Loos en Peter Thüne, TU Eindhoven, 1999).

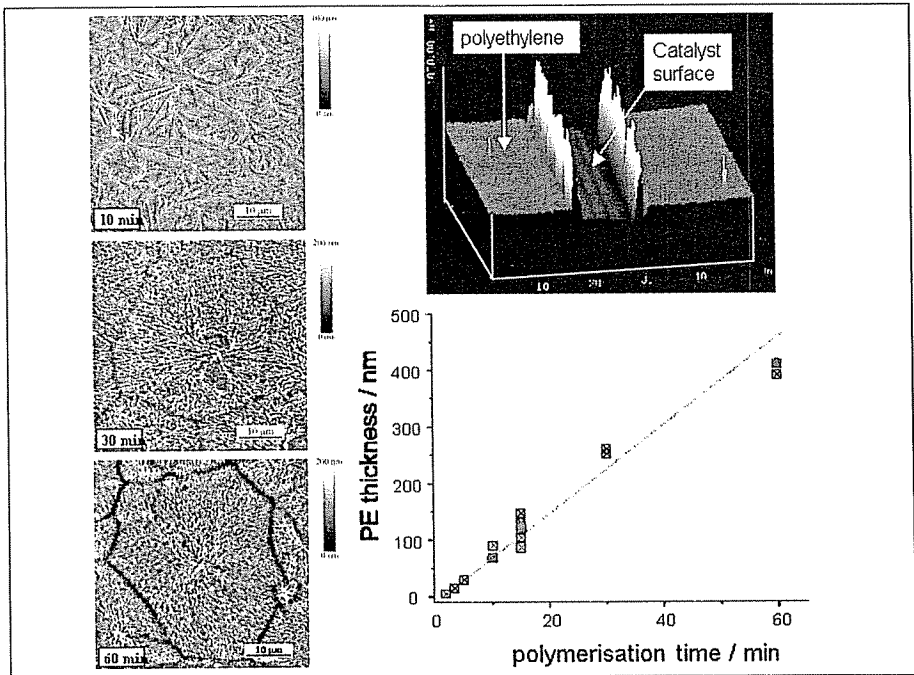


moleculen, die uit duizenden atomen bestaan. In het dagelijks leven komen we deze moleculen geregeld tegen. De plastic tasjes bijvoorbeeld, die u in de winkel krijgt, bestaan uit 'high-density' polyethyleen. Dit materiaal wordt katalytisch gemaakt uit etheen, o.a. met behulp van chroomkatalysatoren. Het katalytisch gevormde polyethyleen bestaat uit witte plastic bolletjes, welke verder verwerkt worden tot de bekende films waaruit de tasjes worden vervaardigd.

Het zal u verbazen hoe weinig er bekend is over de wijze waarop de polymeer groeit op het katalysatoroppervlak. Dit komt doordat de poreuze industriële katalysator zich niet erg goed leent voor morfologisch onderzoek. Tijdens het polymerisatieproces vullen de poriën zich met polymeer en breken de katalysatorkorrels. In feite bevindt de verpulverde katalysator zich nog in het uiteindelijke produkt. Voor het bestuderen van het katalytisch gevormde polymeer biedt de vlakke modelkatalysator uitkomst, want nu kan het polymeer met 'Atomic Force Microscopy' worden afgebeeld.

Atomic force microscopy, AFM, is het onnauwkeurigere en minder bekende broertje van de beroemde scanning tunneling microscopy (STM) waaraan we de mogelijkheid danken om oppervlakken op atomair niveau te kunnen afbeelden. In AFM wordt een oppervlak met een minuscuul naaldje afgetast en de hoogte van het naaldje geregistreerd (Figuur 12). Zo ontstaat een hoogtekaart van het landschap op het oppervlak, met een zijwaartse resolutie van 'slechts' enkele nanometers maar met een verbazingwekkend goede hoogteresolutie van beter dan een ångström ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10}$  meter of ruwweg 1 atoom). Zonder goede piëzokristallen, uiterst stabiele elektronica en mechanisch gedempte meetafels zouden er geen AFM en STM bestaan! En dat zou jammer zijn, want deze technieken hebben de surface science verrijkt met plaatjes van hoe oppervlakken er op *lokale* schaal uitzien, in tegenstelling tot de gemiddelde beelden die spectroscopie en diffractie opleveren [13].

Figuur 13 laat zien hoe de morfologie van een laagje polyethyleen zich ontwikkelt bij toenemende laagdikte. De reactie van



Figuur 13. Groei van polyethyleen op een vlakke modelkatalysator. De dikte van de polymeerlaag wordt bepaald door een kras aan te brengen met een scalpel en de diepte van de snede te meten. Na een uur reactie is de polyethyleenlaag ongeveer 400 nm dik (met dank aan Peter Thüne en Joachim Loos, TU Eindhoven, 1998).

etheen tot polyethyleen verloopt bij 160 °C, een temperatuur waarbij het polymeer gesmolten is. De AFM plaatjes zijn gemeten na afkoeling, en geven dus het kristallatiegedrag van de macromoleculen weer. Bekend is dat de macromoleculen zich opvouwen tot lamellen van typisch enkele tientallen nanometers dik.

Een dunne laag polyethleen bevat domeinen waarin de polymeerlamellen voornamelijk loodrecht op het oppervlak staan en lokaal evenwijdig geordend zijn. Bij dikkere lagen ontstaan er kiemen vanwaaruit de lamellen zich evenwijdig ordenen. Door onvolmaaktheden, echter (uitstekende lussen, losse einden, etc.) lukt het niet om een perfect

evenwijdig rooster te bouwen, en wijken de lamellen af. Dit leidt tot de vlindervormige patronen in Figuur 13. Deze beïnvloeden de structuur van de laag tot op grote afstand, tot aan de duidelijk zichtbare domeingrenzen toe. Wordt de laag nog dikker, dan groeien de vlinderstructuren ook in de derde dimensie en ontstaat een zogenaamde sferuliet, met een koepelvormig dak [14].

Nu de polyetheen-lamellen zo goed toegankelijk zijn voor de AFM, is het ook mogelijk de lamellen zelf beter te bestuderen. Het blijkt dan dat deze bestaan uit geordende en ongeordende gedeelten. Onze interpretatie is dat perfect geordende stukken worden afgewisseld door amorfe gebieden, die de lamel enige flexibiliteit verschaffen (zie Figuur 12).

Dit onderzoek heeft in katalytisch opzicht voor een unicum gezorgd. Door het aantal chromatoemen op het oppervlak drastisch te verlagen (tot 2 Cr per 10000 nm<sup>2</sup>) kan men de polymeerproductie van één enkel chroom-ion onderscheiden. Zo is het voor het eerst mogelijk geweest om de katalytische activiteit van één enkele actieve plaats te bepalen: één chromatoom zet

ongeveer 20 etheen moleculen per seconde om tot polymeer bij 160°C. Dat is een hoge activiteit. Bij de ontzwavelingsreactie is de gemiddelde activiteit per actieve plaats een factor 100 tot 1000 lager.

Het modelkatalyse-onderzoek aan polymeervorming is een prachtig voorbeeld van het nut van interdisciplinair werk: door de bij ons ontwikkelde modelsystemen voor katalysatoren te koppelen aan de expertise van het polymeer-instituut (het DPI) ontstaan volledig nieuwe mogelijkheden om de katalytische vorming van polymeren en hun morfologie te bestuderen. De hausse in metallocenen en andere 'single-site' katalysatoren voor polymerisatie richt zich voornamelijk op het bedenken en synthetiseren van nieuwe complexen. Twee zeer belangrijke aspecten krijgen naar mijn mening veel te weinig aandacht:

- Verankering op vaste dragers is een voorwaarde voor industriële toepassing van single-site katalysatoren. Hier biedt de vlakke modelaanpak bijzonder goede kansen om het mechanisme van verankering aan een drager te bestuderen en te optimaliseren.

- De mogelijkheden tot verwerking van vers gevormd polymeer worden grotendeels bepaald door de eigenschappen die de polymeer tijdens zijn geboorte op de katalysator meekrijgt. Het kunnen manipuleren van deze zogenaamde “nascent morphology” is de droom van de polymeerchemicus. Niettemin is er nauwelijks onderzoek op dit gebied.

Het is daarom mijn bedoeling dit type onderzoek in samenwerking met het DPI verder uit te bouwen en hier een belangrijke onderzoekslijn van te maken.

## **Een up-to-date laboratorium voor oppervlakte-analyse**

Ik hoop u in deze rede een indruk te hebben gegeven hoe boeiend het vakgebied Fysische Chemie van Oppervlakken is. Natuurlijk is het gebied veel uitgebreider dan het deel dat ik hier met een katalytische bril heb geschetst. Afkomst verloochent zich nu eenmaal niet. Toch is mijn belangstelling breder dan de katalyse alleen. Zo bestuderen we ook verschijnselen als oppervlaktesegregatie in organische coatings (samen met collega Van der Linde),

of de invloed van gassen op de sterkte van keramieken (samen met collega De With) en zijn we gereed om een onderzoek te starten naar de oppervlaktechemie van natuurlijke vezels in papier tijdens recycling (in een samenwerkingsverband met ATO-DLO in Wageningen en de Nederlandse papierindustrie).

Hoewel er in ons laboratorium een aardige hoeveelheid oppervlakteanalyse-apparatuur staat, moet ik toegeven dat met name de algemeen toepasbare technieken voor samenwerkingsprojecten, XPS, AES en SIMS, niet meer geheel ‘state-of-the-art’ zijn. Routineklassen kunnen goed geklaard worden, maar snelheid en precisie, in het bijzonder met betrekking tot het chemisch afbeelden van oppervlakken, kunnen en moeten beter. Ik denk dat het voor de TU Eindhoven, met al haar zwaartepunten in onderzoek aan polymeren, katalysatoren, materialen en coatings van het grootste belang is dat er een modern service-laboratorium voor oppervlakte-onderzoek beschikbaar is. Wat de NMR is voor de organisch chemicus is de combinatie XPS/SIMS voor de oppervlaktechemicus. Zulke sleuteltechnieken horen in optima

---

forma beschikbaar te zijn. Het is daarom mijn bedoeling om in samenwerking met de partners die van deze technieken kunnen profiteren fondsen te verwerven om de nieuwste apparatuur op dit gebied aan te kunnen schaffen.

## Tenslotte

Ik ben het College van Bestuur bijzonder dankbaar voor mijn benoeming tot hoogleraar in de Fysische Chemie van Oppervlakken. Ook allen die zich hebben ingezet voor het realiseren van deze hoogleraarpositie, met name Rutger van Santen, Piet Lemstra, Ruud Metselaar en in een eerder stadium ook Martien de Voigt en Peter Hilbers bedank ik bij deze heel hartelijk. Jullie steun en vertrouwen betekenen veel voor mij.

Dan wil ik eerst mijn medewerkers bedanken. Het opbouwen van ultrahoog vacuümapparatuur is tijdrovend en bepaald geen routineklus. Tiny Verhoeven is technicus van onze groep en is verantwoordelijk voor de zes vacuümopstellingen die we momenteel bezitten.

Zonder zijn aanwezigheid zou het oppervlaktelab niet kunnen opereren. Ook Arthur de Jong, Herman Borg, Hanny Muijsers, Martijn van Hardeveld, en Ralf Linke hebben een grote rol gespeeld bij de opbouw van het instrumentarium. In dit verband moet ik ook de Centrale Technische Dienst onder leiding van Peer Brinkgreve en Theo Maas noemen en roemen. Onderzoek met geavanceerde apparatuur die slechts beperkt commercieel verkrijgbaar is, is nu eenmaal onmogelijk zonder een goed geoutilleerde technische dienst met een ontwikkelingsgroep op topniveau. Ik hoop van harte dat de leiding van de TUE terdege beseft dat een hoogwaardige technische dienst zoals we die op dit moment als een van de weinige universiteiten in Nederland hebben, van levensbelang is voor het kunnen doen van onderzoek op internationaal niveau.

Wat betreft het onderzoek wil ik graag alle medewerkers bedanken die als promovendus en postdoc in onze groep hebben gewerkt: Arthur de Jong, Ton Janssens, Herman Borg, Hanny Muijsers, Pieter Gunter, Thomas Weber, Martijn van Hardeveld, Peter Thüne, Marco Hopstaken,

---

Ralf Linke, Leon Coulier, Wouter van Gennip, en Gurram Kishan. Ook Cees Verhagen, alsmede vele afstudeerders en research stagiairs hebben een belangrijke bijdrage geleverd.

Ik wil ook graag mijn collega's binnen de faculteit Scheikundige Technologie bedanken voor de prettige en vooral constructieve wijze waarop we met elkaar samenwerken op het gebied van onderwijs en organisatie.

- Waarde Van Santen, beste Rutger, ik ben jou heel dankbaar voor de bijzonder prettige en vruchtbare samenwerking die wij de afgelopen 12 jaar in Eindhoven hebben gehad. Door en dankzij jou heb ik heel veel geleerd op het gebied van de theoretische katalyse en de kinetiek. Ik hoop dat onze samenwerking een lang vervolg krijgt.
- Waarde Van Hooff, beste Jan, onze tien jaar lange samenwerking in het katalyse onderwijs heb ik bijzonder gewaardeerd. De minutieuze manier waarop jij de colleges verzorgde zijn voor mij een voorbeeld geweest dat ik nooit hoop te vergeten.

- Waarde Van Veen en De Beer, beste Rob, beste San, mijn hartelijke dank voor de manier waarop we samen gedurende zeven jaar de modellering van ontzwavelingskatalyse hebben kunnen ontwikkelen tot een zeer succesvolle lijn van onderzoek.
- Waarde Lemstra, beste Piet, contact leggen met jou is één van de beste dingen die ik in de afgelopen paar jaar heb gedaan. De combinatie van onze modelkatalysatoren met jullie kennis van polymeren heeft geleid tot een uniek stuk onderzoek, dat wijzelf nooit voor elkaar hadden gekregen. Ik hoop op een lange voortzetting van dit opwindende werk. Mijn collega's binnen het Schuit Katalyse Instituut dank ik bijzonder voor de constructieve sfeer waarin onderzoek, onderwijs en organisatorische zaken verlopen. In Eindhoven werken nu ruim honderd mensen samen in een katalyse onderzoeksinstituut, in alle vrijheid maar met geregeld onderling contact. Dat betekent veel kansen voor samenwerking en voor synergie. Daarvan zijn er al vele benut, maar meer is altijd mogelijk. Het is een voorrecht om voorzitter van dit Schuit Katalyse Instituut te mogen zijn.

---

Dames en heren studenten, het verzorgen van de colleges Kinetiek en Katalyse, Katalyse Bijzondere Onderwerpen, en Technieken voor Oppervlakteanalyse doe ik met veel plezier. Voor mij persoonlijk is het voorbereiden van de colleges vaak een bron van inspiratie voor het onderzoek geweest. Omgekeerd levert onderzoek op een gebied dat in een college behandeld wordt altijd nieuwe voorbeelden uit de praktijk op die de collegestof verlevendigen en hopelijk verduidelijken. De contacten met de studenten heb ik altijd als bijzonder stimulerend ervaren. Ik reken op een lange voortzetting van de prettige samenwerking met u, en ik hoop ook zeker op een kritisch-constructieve houding van uw kant bij de vernieuwingen die in de komende jaren in het curriculum worden doorgevoerd.

Dan wil ik ook Ad Bossers en Joost van den Brekel bedanken. Dank zij hun overredingskracht heb ik aan vele TUE cursussen op managementgebied deelgenomen, en ik heb er bijzonder veel van geleerd. De cursussen zelf-evaluatie en carrièreplanning die we nu voor promovendi, postdocs en staf van het

Schuit Katalyse Instituut organiseren beschouw ik als een bijzonder waardevolle aanvulling op het vakdiscipline gerichte onderwijs.

Al met al vind ik de TU Eindhoven een geweldige universiteit. Na studie in Amsterdam, promotie in Delft, postdoc posities in München en Berlijn, en gastverblijven aan de universiteiten van Purdue en Berkeley, durf ik van onze faculteit Scheikundige Technologie te zeggen dat de accommodatie en de faciliteiten tot de beste ter wereld gerekend kunnen worden. Daarnaast is het onderwijs positief beoordeeld, groeien de studenten-aantallen tegen de trend in en telt de faculteit enkele internationale top-onderzoekers. Dat resulteert in een faculteit waar je graag wilt werken. En dat geldt denk ik voor de gehele TU. Der Spiegel zet de TUE niet voor niets bovenaan de lijst van Europese technische universiteiten (al is het misschien realistischer om dit te interpreteren als een plaats bij de beste vijf). Ook de Elsevier was lovend. Ik vind dat we onze successen best wat meer mogen uitstralen, ook al doet een Brabander dat misschien niet zo makkelijk.

---

In dit verband herinner ik me een uitspraak van Han Looten, van het adviesburo Looten-De Sonnaville, die tijdens een managementcursus eens zei: "De TU Eindhoven is hardstikke goed, maar jullie willen het zelf niet geloven. De TU leidt aan het PSV syndroom: "We zijn wel goed, maar we worden toch nooit Ajax . . ." Laten we die houding alstublieft voorgoed vaarwel zeggen. Het gaat hier goed en dat mag en moet gezegd worden.

Tenslotte wil ik het thuisfront bedanken, allereerst mijn ouders. Op mijn zesde was ik gefascineerd door alles wat wielen had en wilde ik later buschauffeur worden. Het is er niet van gekomen. Mijn ouders hebben mij altijd gestimuleerd om te studeren, en daarvoor ben ik hun heel dankbaar. Wat was het mooi geweest als mijn vader deze dag had kunnen meemaken. Onze familie en vrienden dank ik hartelijk voor hun warme belangstelling en vriendschap. Ons gezin voelt zich bijzonder thuis in het

Brabantse. Hanneke, Annemieke, Karin en Peter, het is fijn om thuis te zijn en samen muziek te maken, een film te kijken, een potje te biljarten, lego te bouwen of op straat een balletje te trappen. Marianne, al 23 jaar doen we alles samen, en sinds twee jaar help je ook op de TU bij mijn redactionele taken voor CaTTech en Journal of Catalysis. Bedankt voor jouw aanwezigheid, liefde, steun, kameraadschap, en toegeeflijkheid in de weekenden als er weer eens een deadline nadert (of al voorbij is. ) en er een artikel, aanvraag of verslag afgemaakt moet worden. Wetenschap is fascinerend en mijn werk beschouw ik als mijn hobby, maar zonder de warmte van het gezin thuis en de meelevende achterban van familie en vrienden zou ik mij het leven niet goed voor kunnen stellen.

Ik heb gezegd.

Nuenen,  
November 1999



---

## Referenties

1. Somorjai, G.A., *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, University Press, Ithaca, 1981.
2. Niemantsverdriet, J.W., *Spectroscopy in Catalysis, an Introduction*, VCH, Weinheim, 1993.
3. de Jong, A.M. en Niemantsverdriet, J.W., Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures, *Surface Sci.* 233 (1990) 355-365.
4. Borg, H.J., Reijerse, J.F.C.-J.M., van Santen, R.A., en Niemantsverdriet, J.W., The dissociation kinetics of NO on Rh(111) as studied by temperature programmed static secondary ion mass spectrometry and desorption, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10052-10063.
5. van Hardeveld, R.M., van Santen, R.A., en Niemantsverdriet, J.W., Kinetics and mechanism of NH<sub>3</sub> formation by the hydrogenation of atomic nitrogen on rhodium (111), *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 998-1005.
6. De Koster, A, en Van Santen, R.A., Dissociation of CO on Rh surfaces, *Surface Sci.* 233 (1990) 366.
7. van Hardeveld, R.M., Hopstaken, M.J.P., Lukkien, J.J., Hilbers, P.A.J., Jansen, A.P.J., van Santen, R.A., en Niemantsverdriet, J.W., Role of Surface Diffusion in the Ordering of NO on Rhodium (111): Dynamic Monte-Carlo Simulations, *Chem. Phys. Lett.*, 302 (1999) 98-102.
8. Somorjai, G.A., *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
9. van Santen, R.A. en Niemantsverdriet, J.W., *Chemical Kinetics and Catalysis*, Plenum Press, New York, 1995.
10. Gunter, P.L.J., Niemantsverdriet, J.W., Ribeiro F.H. en Somorjai, G.A., Surface science approach to modelling supported catalysts, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 39 (1997) 77-168.
11. Topsoe, H, Clausen, B.S., and Massoth, F.E., *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.
12. de Jong, A.M., Muijsers, J.C., Weber, Th., van IJzendoorn, L.J., de Beer, V.H.J., van Veen, J.A.R., en Niemantsverdriet, J.W., Preparation, structure and surface chemical properties of hydro-treating model catalysts: a surface science approach, in "Transition Metal Sulfides, Chemistry and Catalysis" (Th. Weber, R. Prins, and R.A. van Santen, Eds.), Kluwer, Dordrecht, 1998.
13. Wiesendanger, R.J., *Scanning Probe Microscopy, Analytical Methods*, Springer, Berlin, 1998.
14. Thuene, P.C., Loos, J., Lemstra, P.J., en Niemantsverdriet, J.W., Polyethylene Formation on a Planar Surface Science Model of a Chromium Oxide Polymerization Catalyst, *J.Catal. (Priority Communication)*, 183 (1999) 1-5.



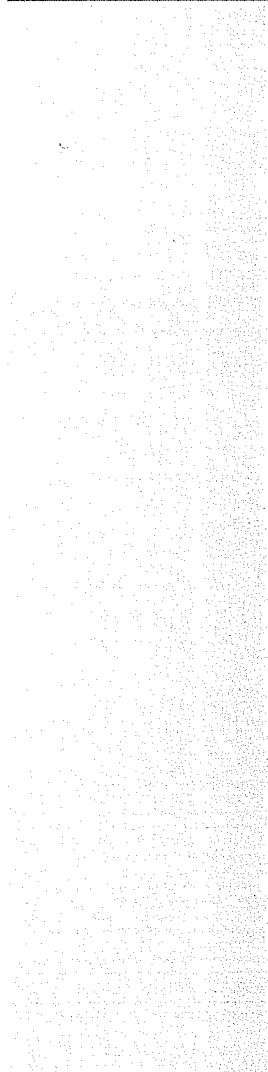
Hans Niemantsverdriet werd geboren op 15 oktober 1951 te Amsterdam. Na het behalen van het HBS-B diploma in 1969 studeerde hij natuurkunde aan de Vrije Universiteit te Amsterdam, alwaar hij het doctoraal examen behaalde in 1978, met als specialisatie biofysica. Zijn promotie-onderzoek deed hij aan het Interuniversitair Reactor Instituut te Delft, onder leiding van Dr.ir. A.M. van der Kraan. Het onderzoek betrof Mössbauerspectrometrie aan ijzer-katalysatoren voor de Fischer-Tropsch synthese. Promotie tot doctor in technische wetenschappen aan de Technische Universiteit Delft volgde in 1983, met Prof.dr. J.J. van Loef en Prof.dr. V. Ponec als promotoren. In 1984 ontving hij de C. en C. Huygensbeurs van NWO, die hij gebruikte voor verdere specialisatie in de

katalytische oppervlaktechemie, met de TU Eindhoven als vaste standplaats en een verblijf van 1,5 jaar in de laboratoria van Prof.dr. K. Wandelt en Prof.dr. G. Ertl aan de Universiteit van München en het Fritz-haber-Instituut te Berlijn.

Op 1 september 1989 trad hij als universitair hoofddocent in dienst bij de Technische Universiteit Eindhoven, waar hij met steun van een NWO Pioniersubsidie een oppervlaktelaboratorium opbouwde voor onderzoek aan katalytisch relevante oppervlakken. In 1994 verbleef hij enkele maanden aan de Universiteit van Californië te Berkeley in de groep van Prof. G.A. Somorjai. Sinds 1 april 1999 is hij werkzaam als hoogleraar in de Fysische Chemie van Oppervlakken aan de Faculteit Scheikundige Technologie van de Technische Universiteit Eindhoven.

Hans Niemantsverdriet is voorzitter van het Schuit Katalyse Instituut, voorzitter van de Nederlandse Vacuumvereniging NEVAC, president van de European Federation of Catalysis Societies, redacteur van CaTTech, en toegevoegd redacteur van Journal of Catalysis.

---



**TU/e** technische universiteit eindhoven

---

Informatie:  
Service Bureau Auditorium Plus  
Telefoon 040 - 247 22 50

ISBN 90 386 1451 9