



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## Transmission electron microscopy on live catalysts

Bremmer, G.M.

### Citation

Bremmer, G. M. (2017, December 21). *Transmission electron microscopy on live catalysts*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/59505>

Version: Not Applicable (or Unknown)

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

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/59505>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The following handle holds various files of this Leiden University dissertation:  
<http://hdl.handle.net/1887/59505>

**Author:** Bremmer, G.M.

**Title:** Transmission electron microscopy on live catalysts

**Issue Date:** 2017-12-21

## Samenvatting

In dit proefschrift beschrijf ik ons onderzoek naar katalysatoren en hoe deze werken onder reactie-condities, met behulp van (quasi) *in situ* transmissie-elektronenmicroscopie (TEM).

Hoofdstukken 2 en 3 behandelen (Ni/Co)MoS<sub>2</sub> op een  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-drager, een katalysator die veel wordt gebruikt voor de ontzwareling (HDS) van fossiele brandstoffen.

Hoofdstuk 2 beschrijft het effect van lucht op (Ni/Co)MoS<sub>2</sub> katalysatoren, via een combinatie van metingen met quasi *in situ* TEM en Röntgenfotoelektronenspectroscopie (XPS). Omdat we met de TEM exact dezelfde gebieden van het preparaat afbeeldden, zowel voor als na blootstelling aan lucht, konden we zien dat de (Ni/Co)MoS<sub>2</sub>-deeltjes krompen vanaf de randen naar het midden. Kwantitatieve analyse van de TEM-afbeeldingen liet zien dat de gemiddelde diameter van de deeltjes afnam als functie van de tijd dat de ze waren blootgesteld aan lucht. Grotere deeltjes werden kleiner, terwijl kleinere deeltjes zelfs volledig verdwenen. Quasi *in situ* XPS experimenten aan dezelfde preparaten lieten zien dat er Ni-, Co-, Mo-, en S-oxides werden gevormd. In eerste instantie krompen de deeltjes vrij snel, terwijl langere blootstelling aan lucht slechts een gematigde extra afname in diameter veroorzaakte. Omdat de oxides het eerst werden gevormd aan de randen van de deeltjes, stellen we voor dat deze oxides een beschermende, ringachtige barrière vormen die het binnenste deel van elke MoS<sub>2</sub>-deeltjes beschermt tegen oxidatie.

In hoofdstuk 3 gingen we verder met deze (Ni/Co)MoS<sub>2</sub> HDS katalysatoren. Hier onderzochten we met quasi *in situ* TEM en XPS het effect van opeenvolgend oxidatie- en herinzwaveling-behandelingen van (Ni/Co)MoS<sub>2</sub>-deeltjes, en bepaalden we de katalytische activiteit van de opnieuw ingezwavelde preparaten via gasfase thiofeen HDS experimenten. Na de herinzwaveling-behandeling bepaalden we per preparaat de gemiddelde diameter van de deeltjes, de deeltjesdiameterverdeling en de chemische toestand, en vergeleken dit met de vers ingezwavelde preparaten. De gemiddelde diameter van de deeltjes was groter, terwijl de deeltjesdiameterverdeling minder breed was in vergelijking met de vers ingezwavelde preparaten. XPS liet een bescheiden toename in oxides zien na de oxidatie- en herinzwaveling-behandeling. Opvallend was dat de katalytische activiteit significant toenam na herinzwaveling. De preparaten waren tot wel 39% méér actief. Deze verandering schrijven we toe aan een deeltjesgrootte-effect van de (Ni/Co)MoS<sub>2</sub>-deeltjes, waarbij we speculeren dat de kleinere deeltjes (< ~1.6 nm) minder actief zouden kunnen zijn.

Hoofdstukken 4 en 5 bespreken de preparatie en karakterisering van Co-Re nanodeeltjes en de toepassing van Co nanodeeltjes met *in situ* TEM experimenten.

In hoofdstuk 4 laten we zien hoe  $\beta$ -Mn-type Co<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub> nanodeeltjes werden geprepareerd via colloïdechemie. Voor  $x \leq 0.15$  kon het Re-gehalte gemakkelijk onder

controle gehouden worden, terwijl (S)TEM-(EDX) analyse liet zien dat Re homogeen door de nanodeeltjes verspreid was. Synchrotron poeder-Röntgendiffractie, in combinatie met Rietveldverfijning, liet zien dat de Re atomen zich bevonden in 12-voudige coördinatie. Preparatie van nanodeeltjes met een Re concentratie van  $x > 0.15$  resulteerde in inhomogene deeltjes en segregatie van Re atomen naar losse clusters. Dit laat zien dat er maximaal 15 atoom% Re in de Co kristalstructuur kan worden opgenomen. Het verhitten van Co-Re nanodeeltjes onder reducerende atmosfeer in een *in situ* synchrotron poeder-Röntgendiffractiecel liet zien dat de nanodeeltjes stabiel waren tot 300 °C.

Hoofdstuk 5 laat zien hoe we Co nanodeeltjes analyseerden met *in situ* TEM experimenten. Terwijl we de nanodeeltjes afbeeldden onder 1 bar CO:N<sub>2</sub> (1:1) bij 500 °C, zagen we *live* hoe de deeltjes werden bedekt met meerdere laagjes koolstof. Door de hoge temperatuur en de aanwezigheid van CO kon de Boudouard reactie op het oppervlak van de nanodeeltjes plaatsvinden. De Boudouard reactie is het dissociëren van CO en het deponeren van vast koolstof. Gedurende een periode van 40 minuten werden er steeds meer laagjes grafeen gevormd, hetgeen stopte toen er een maximum van ongeveer 10 atoomlagen zichtbaar waren. Nieuwe atoomlagen koolstof werden gevormd tussen het oppervlak van het Co nanodeeltjes en de al eerder gedeponeerde atoomlagen koolstof. Tijdens het afbeelden van dit proces veroorzaakte het koolstofomhulsel mechanische stress in het nanodeeltje, wat ervoor zorgde dat de kristalstructuur van het deeltje tijdelijk werd vervormd. Uiteindelijk werd het deeltje als geheel permanent vervormd.



