



Universiteit
Leiden
The Netherlands

A structural view of Pd model catalysts : high-pressure surface X-Ray diffraction

Rijn, R. van

Citation

Rijn, R. van. (2012, May 8). *A structural view of Pd model catalysts : high-pressure surface X-Ray diffraction*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/18926>

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/1887/18926>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/18926> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Rijn, Richard van

Title: A structural view of Pd model catalysts : high-pressure surface X-Ray diffraction

Date: 2012-05-08

Samenvatting

Katalysatoren zijn in onze samenleving van essentieel belang en worden in de chemische industrie gebruikt om een veelheid aan chemische reacties gunstiger te laten verlopen. Voor onder andere de ontzwaveling van benzine, de productie van plastics en van kunstmest zijn we afhankelijk van katalyse. Een katalysator is, kort gezegd, een stof die behulpzaam is bij een chemische reactie zonder daarbij zelf te worden verbruikt.

De reactie die bestudeerd wordt in dit proefschrift is de katalytische oxidatie van koolstofmonoxide (CO) met zuurstof (O₂) tot koolstofdioxide (CO₂). Dit is één van de reacties die plaatsvindt in die éne katalysator die iedereen kent, de autokatalysator. Deze bestaat uit een poreuze drager waarop het actieve materiaal, meestal een edelmetaal zoals palladium, in de vorm van nanodeeltjes* is aangebracht. Omdat de reagerende stoffen in dit geval gasvormig zijn en de katalysator ‘vast’ is spreken we van heterogene katalyse. Dit in contrast met homogene katalyse, waarbij de reagerende stoffen en de katalysator zich in dezelfde fase bevinden. Ze zijn dan bijvoorbeeld allebei vloeibaar. In het geval van heterogene katalyse vindt de reactie tussen de reagerende stoffen plaats op het *oppervlak* van het katalytisch actieve materiaal. De katalysator bindt de reagerende stoffen aan zijn oppervlak (adsorptie) en maakt bepaalde stoffen zelfs stuk door een chemische binding aan te gaan (dissociatieve adsorptie). De gebonden stoffen kunnen over het oppervlak bewegen (diffusie), met elkaar reageren en vervolgens het oppervlak weer verlaten (desorptie). Een goede katalysator bindt de reagerende stoffen wel, maar niet te sterk. In de autokatalysator kan het bijvoorbeeld onder bepaalde condities gebeuren dat het katalytisch actieve oppervlak volledig bedekt is met CO moleculen, daardoor is er géén ruimte meer voor de dissociatieve adsorptie van zuurstof moleculen en doet de katalysator zijn werk niet meer. We spreken dan van ‘vergiftiging’ van de katalysator. Het kan ook zijn dat de katalysator een ongewenste reactie versnelt. Een autokatalysator mag bijvoorbeeld niet zorgen voor makkelijke oxidatie van stikstof uit de lucht, want dat veroorzaakt

*Deeltjes met een typische afmeting van 1-100 nanometer. Een nanometer is een miljardste meter.

smog! De mate waarin een katalysator één reactie versnelt en een ander juist niet wordt de ‘selectiviteit’ genoemd.

Katalytisch actieve materialen, en zeker edelmetalen zoals palladium, zijn vaak erg duur. Door het katalytisch actieve materiaal in de vorm van nanodeeltjes te deponeren, creëert men zoveel mogelijk katalytisch actief oppervlak per hoeveelheid materiaal. Door de hoge temperaturen die heersen in een katalysator kunnen deze nanodeeltjes samenklonteren. Dit proces zorgt voor een geleidelijk prestatieverlies van de katalysator.

Om nu goed te kunnen bestuderen hoe deze processen op atomaire schaal op het katalysatoroppervlak verlopen gebruikt men vaak vereenvoudigde katalysatoren. Zo’n modelkatalysator is in ons geval een perfect vlak gepolijst en ultra-zuiver stukje palladium waarvan de palladiumatomen allemaal netjes op dezelfde wijze geordend zijn. Veel technieken om dit soort preparaten te bestuderen met atomair detail werken alleen in ultrahoog-vacuüm of bij zeer lage gasdruk van de reagerende gassen. Het is inmiddels gebleken dat bij die lage drukken de katalysator zich niet altijd hetzelfde gedraagt als onder de reactieomstandigheden die gebruikt worden in de industrie of in ons geval in de auto. Deze discrepantie noemen we de drukkloof of ‘pressure gap’. Om echt inzicht te krijgen in het gedrag van katalysatoren moeten we dus met atomaire precisie naar het katalysatoroppervlak kijken terwijl de reactie daadwerkelijk plaatsvindt onder realistische reactieomstandigheden. Veel van de technieken die gebaseerd zijn op de verstrooiing van elektronen of ionen aan het preparaat, werken dan niet, omdat de elektronen en ionen sterk verstrooien aan het gas dat onder deze condities noodzakelijkerwijs boven het oppervlak zit. Oppervlakte-röntgendiffractie, de techniek die gebruikt wordt in dit proefschrift, is wel een uitermate geschikte techniek omdat de röntgenstraling nauwelijks verstrooit aan de gasmoleculen. We kunnen met deze techniek inzicht krijgen in de ordening van de atomen van het preparaat. Doordat er maar weinig atomen deel uitmaken van het materiaaloppervlak hebben we veel röntgenstraling nodig voor een goede meting. Dat is de reden dat alle metingen zijn gedaan bij het ESRF, een synchrotron of deeltjesverneller die speciaal is gebouwd om intense röntgenstraling te produceren.

De ontwikkeling van een reactor die gemonteerd kan worden in de oppervlakte-röntgendiffractiebundellijn (ID03) staat beschreven in hoofdstuk 2. In deze reactor kunnen we preparaten goed schoon maken met ultrahoog-vacuüm technieken. Daarna kunnen we het oppervlak blootstellen aan een continue stroom van gassen onder atmosferische drukken en hoge temperaturen in een kleine reactor met

wanden van beryllium. De röntgenbundel schiet makkelijk door deze berylliumwanden heen, en daardoor kunnen we het oppervlak tijdens de reactie bestuderen. Verder lekt er vanuit de reactor een minuscule hoeveelheid gas terug naar het ultrahoog-vacuüm zodat we met een massaspectrometer de samenstelling van het gas in de reactor kunnen meten. We kunnen op deze manier dus de reactiviteit van de modelkatalysator correleren met de oppervlaktestructuur.

In hoofdstuk 3 hebben we voor één bepaald preparaat, Pd(100)[†] onder een groot aantal condities de oppervlaktestructuur en de reactiviteit van het oppervlak bepaald. We hebben ontdekt dat het oppervlak bij lage temperaturen metallisch is, maar dat er vanaf een bepaalde temperatuur een dun palladiumoxidelaagje wordt gevormd aan het oppervlak. Afhankelijk van de hoeveelheid zuurstof die aanwezig is in de gasstroom is dit: een laagje van slechts één atoom dik bij een lage hoeveelheid zuurstof, een ‘rommelige’ dikke laag oxide bij een grote hoeveelheid zuurstof en tussenliggende situatie met een net geordend oxide van een aantal lagen dik. De reactiviteitsmetingen geven aan dat de CO₂ productie, zoals verwacht, oploopt met het verhogen van de temperatuur op het metallische oppervlak, maar dat de CO₂ productie maximaal is -en blijft- in de aanwezigheid van om het even welk laagje palladiumoxide. Het oppervlak met een laagje oxide erop is dus in staat alle CO die we aan het oppervlak aanbieden om te zetten. Dat geeft enkele problemen, want de ‘echte’ reactiviteit kan zo niet gemeten worden en eventuele verschillen tussen de verschillende laagjes oxide ook niet. Het resultaat is verrassend omdat men dacht dat geoxideerd palladium een slechtere katalysator voor de oxidatie van koolstofmonoxide zou zijn dan metallisch palladium. De resultaten zijn dan ook een waardevolle toevoeging aan de discussie hierover. Een deel van deze discussie staat beschreven in appendix A.

De blootstelling van het Pd(100) preparaat aan zuurstof en koolstofmonoxide bij een bepaalde constante temperatuur leidt tot zogenaamde spontane reactie-oscillaties. De productie van CO₂ springt met min of meer regelmatige periodes van een honderdtal secondes van een hoog naar laag, en weer terug. Het systeem gedraagt zich in feite als chemische klok. In hoofdstuk 4 wordt aangetoond dat het oppervlak periodiek springt van een gereduceerde toestand (een metallisch oppervlak) met een lage CO₂ productie, naar een geoxideerde toestand met een hoge CO₂ productie. De drijvende kracht achter dit fenomeen blijkt de oppervlakterutheid te zijn. Het koolstofmonoxide reageert met de zuurstofatomen uit

[†]Pd staat voor palladium. De notatie (100) geeft kristaloriëntatie van het oppervlak aan.

de palladiumoxidelaag. De ontbrekende zuurstofatomen in de oxidelaag worden weer aangevuld met zuurstof uit de gastroom, maar het laagje palladiumoxide verruwt tijdens dit proces. Nu blijkt uit onze metingen dat het oxidelaagje bij een bepaalde ruwheid niet meer stabiel is. Het zuurstoflaagje verdwijnt dan en het oppervlak keert terug naar de metallische toestand. In eerste instantie is dit metallische oppervlak ruw, maar doordat palladiumatomen wat vrijheid hebben om over het oppervlak te bewegen wordt het oppervlak langzaam vlakker. Op een gegeven moment is het oppervlak zo vlak dat zich weer een net laagje oxide kan vormen en begint een nieuwe periode van de oscillatie.

In alle hierboven beschreven experimenten hebben we vlakke oppervlakken als modelkatalysator gebruikt, terwijl een echte katalysator uit nanodeeltjes bestaat. Er kunnen grote verschillen zijn tussen het gedrag van metalen nanodeeltjes en het gedrag van vlakke metaaloppervlakken. Het oppervlak waarop de deeltjes liggen kan bijvoorbeeld invloed uitoefenen op de vorm van de deeltjes, door de kleine kromtestraal van de deeltjes zijn er palladiumatomen met een verminderd aantal buuratomen en deze 'rand' kan zich katalytisch anders gedragen. Door dit soort effecten bestaat er een materialenkloof, ook wel 'materials gap' genoemd. Om deze effecten te bestuderen hebben we in hoofdstuk 5 preparaten gebruikt van vlak siliciumoxide en aluminiumoxide met daarop palladium nanodeeltjes met een diameter van van 15 nanometer. Doordat er nu geen sprake meer is van een perfect vlak palladiumoppervlak is het niet meer mogelijk gebruik te maken van oppervlakte-röntgendiffractie. In plaats daarvan kijken we nu naar de diffractiesignalen van gehele deeltjes en gebruiken we de kleine-hoek-verstrooiing van de röntgenbundel om de gemiddelde vorm van de deeltjes te bepalen. Het blijkt dat er ook spontane reactie-oscillaties optreden op de deeltjespreparaten. Wij zijn in staat geweest om te bepalen dat tijdens deze oscillaties zich een dunne schil van palladiumoxide vormt en weer verdwijnt. De ruwheid van deze schil kon echter niet worden bepaald. Wel hebben we gezien dat op het grensvlak van de deeltjes en het substraat zich een tussenlaag vormt. Deze laag bestaat waarschijnlijk uit palladium, zuurstof en het substraatmateriaal. Dat roept nieuwe en interessante vragen op over het belang van deze structuren voor katalyse en ook voor de invloed van de tussenstructuren op het veranderen van de verdeling van deeltjes-groottes.

Al met al is het werk beschreven in dit proefschrift erop gericht om de structurele en morfologische fenomenen die optreden tijdens de werking van palladium modelkatalysatoren onder realistische condities beter te begrijpen.