Diffusion and Fluctuations during CO Oxidation on Pd Supported Nanoparticles: A Combined Experiments and Simulations study

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingericht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorlegt von

M.S. Mathias Laurin
aus Dijon, Frankreich

Dezember, 2005

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Freund
2. Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann

Disputation am 5. Dezember 2005

Acknowledgements

This dissertation presents the results of three years of work at the Fritz-Haber-Institut, Berlin (FHI), which would not have been possible without support. I am therefore grateful to the following people:

- **Prof. Dr. Hans-Joachim Freund** has given me the opportunity to complete this work in the best possible conditions at the FHI.
- **Prof. Dr. Jörg Libuda** is acknowledged for his invaluable scientific knowledge, help and support throughout my Ph.D.
- **Dr. Viktor Johánek** has taught me the usage of the molecular-beam apparatus. He has also taken a large part in the experiments. And **Dr. Jens Hoffmann** has originally programmed the so-called "homogeneous mean field model."
- **Prof. Dr. Bengt Kasemo** and **Dr. Ann W. Grant** from the Chalmers University of Technology (Göteborg, Sweden) have provided the lithographically prepared sample, they are also acknowledged for helpful discussions. And **Dr. Gisella Weinberg** (FHI) has kindly provided SEM images of the sample after reaction.
- **Prof. Dr. Claude Henry** (CRMCN–CNRS, Marseille, France) has taken part to the experiments and is acknowledged for helpful discussions. **Carsten Beta** (FHI) is acknowledged for helpful discussions.
- **Jens Hartmann** is acknowledged for his technical knowledge and for his support solving technical issues on the apparatus.
- I am also thankful to all Professors and Doctors at the International Max Planck Research School for Complex Surfaces in Materials Science who have spent some of their time giving high-end lectures.
- Colleagues and friends from the HU and the FHI (dpts. AC and CP), the Polish crowd and the people I met during my Ph.D. and, though not directly related to my work, have made life somewhat easier.
- Last but not least, I would like to thank **Géraldine Laurent** and **Gayatri Mhaskar** for killing the routine from time to time.

Financial support was provided by the Max Planck Society, the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Competence Center for Catalysis at Chalmers, supported by the Swedish Energy Administration, Chalmers, and its member companies: AB Volvo, Johnson Matthey CSD, Saab Automobile Powertrain AB, Persorp AB, MTC AB, Eka Chemicals, and the Swedish Space Administration.

Zusammenfassung

These In dieser Arbeit wird ein neuer Ansatz, bestehend aus einer Kombination von Molekularstrahlexperimenten und numerischer Modellierung, zur Erforschung der Kinetik trägerfixierter Katalysatoren vorgestellt und damit die folgenden grundlegenden Phänomene der heterogenen Katalyse diskutiert: (i) Oberflächendiffusion unter Reaktionsbedingungen, (ii) Zusammenhänge zwischen Oberflächendiffusion und kinetischen Bistabilitäten und (iii) Einfluss spontaner Fluktuationen auf kinetische Bistabilitäten.

Obwohl heterogene Katalysatoren in vielen industriellen Prozessen eine herausragende Bedeutung haben, sind die zugrunde liegenden Vorgänge auf atomarer Ebene oft völlig unklar. Dies hängt mit der hohen Komplexität realer Katalysatoren und den damit verbundenen experimentellen Schwierigkeiten bei der Untersuchung solcher Systeme zusammen. In dieser Arbeit werden daher mehrere neue Ansätze vorgeschlagen, mit denen durch die Kombination von Molekularstahlexperimenten mit numerischer Modellierung die Untersuchung fundamentaler Prozesse der Katalyse wie die Zusammenhänge zwischen Oberflächendiffusion und spontanen Fluktuationen mit kinetischen Bistabilitäten ermöglicht wird.

Zuerst wurden die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte (rate-determining step, RDS) der CO-Oxidation auf der Oberfläche von Pd-Katalysatoren für verschiedene Temperaturen und experimentelle Bedingungen berechnet. Es hat sich hierbei gezeigt, dass unter allen Bedingungen die Aktivität des Katalysators durch die Geschwindigkeit der CO-Adsorption bestimmt wird. Anschließend wurde der Einfluss der Pd-Partikelgröße untersucht. Hierzu wurden Modellkatalysatoren mit verschiedenen Partikelgrößen verwendet, die durch PVD und EBL präpariert wurden. Mittels winkelaufgelöster Massenspektrometrie und eines Reaktions-Diffusions-Modells (RD) war es möglich, die Oberflächendiffusion des adsorbierten Sauerstoffs und den Einfluss der lokalen Reaktionskinetik auf die globale Reaktionskinetik für verschiedene experimentelle Bedingungen im Temperaturbereich zwischen 440 und 490 K zu betrachten. Zusätzlich konnten Zusammenhänge zwischen Katalysatorträger, lokaler Desorption der Produkte, Partikelmorphologie und Reaktionskinetik im Detail untersucht werden. Weiterhin wurde der Einfluß der Oberflächendiffusion auf kinetische Bistabilitäten studiert und gezeigt, dass in diesem System das Umschalten zwischen beiden bistabilen Reaktionspunkten trotz großer Unterschiede der lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten und der Oberflächenbedeckung auf den Partikeln immer synchron auf dem gesamten Partikel stattfindet. Dies ist mit der schnellen Oberflächendiffusion von adsorbiertem CO verknüpft, dessen Oberflächenbedeckung unter allen Bedingungen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt kontrolliert. Schließlich wurden die Bistabilitäten selbst genauer untersucht. Zwei verschiedene Modelle wurden hierbei verwendet: ein heterogenes Oberflächenmodel, welches Kantenplätze und Stufen der Partikel explizit berücksichtigt, und ein stochastisches Modell, welches spontane Fluktuationen annimmt. Es konnte gezeigt werden, dass nur durch die Kombination der beiden Modelle die Molekularstrahlexperimente quantitativ reproduziert werden können. Das bedeutet, dass zwei konkurrierende Größeneffekte berücksichtigt werden müssen, um die experimentellen Ergebnisse verstehen zu können.

Abstract

Thesis This work proposes new methods, combining experiments and modeling, to study three fundamental aspects of the kinetics of heterogeneous catalytic reactions on supported catalysts: (i) diffusion under reaction conditions, (ii) the interplay between diffusion and kinetic bistability and (iii) the effect of spontaneous fluctuations on a kinetic bistability.

Heterogeneous catalysis has an outstanding economical impact. However, the relevant phenomena at the atomic scale remain largely unclear. One reason for this lack of understanding is the complexity of the materials as well as of the reactions occurring at the surface. Another reason is often the lack of suitable experiments to address these difficulties. We therefore propose a series of new approaches concerning the study of diffusion under reaction conditions, the interplay between diffusion and kinetic bistability and the effect of spontaneous fluctuations on a kinetic bistability, always combining molecular beam experiments and modeling.

In a first step, the rate-determining steps (RDSs) of CO oxidation on Pd catalysts are calculated for a large temperature range and different experimental conditions. We find that under all conditions, CO_{ad} governs the activity. We then concentrate on size effects. For that, three different samples prepared by PVD and EBL are used. Angle-resolved mass spectrometry and a reaction–diffusion (RD) model enable us to follow the diffusion of O_{ad} under reaction conditions and to determine the relevance of local reaction rates on the overall kinetics, for different experimental conditions and surface temperatures between 440 and 490 K. Other parameters such as the influence of the support, the local desorption of products and the morphology of the particle are investigated in detail. We then propose to study the influence of diffusion on a kinetic bistability. We find that, in the present case and despite the large gradient in reaction rate and coverage, switching of the bistability is synchronized over the whole particle. We attribute this phenomenon to the fast diffusion of CO_{ad}, on which the RDS depends under all conditions. Finally, we concentrate on the bistability. Two models are elaborated: an heterogeneous surface model, which takes edge and step sites into account and a stochastic model, which takes spontaneous fluctuations into account. It is found that only a combination of both models can reproduce the experiments quantitatively. Id est, two concurrent size effects have to be taken into account simultaneously in order to understand the experimental results.

Contents

Acknowledgements **3**

Zusammenfassung **4**

Abstract **5**

Acronyms **11**

Nomenclature **12**

1 Heterogeneous catalysis **13**
1.1 Kinetics . . . 13
1.2 Size effects . . . 14
1.2.1 Genuine size effects . . . 14
1.2.2 Geometric effects . . . 15
1.2.3 Electronic effects . . . 15
1.2.4 Support effects . . . 15
1.3 CO oxidation . . . 16
1.4 Organization of the dissertation . . . 17
1.4.1 Experimental perspective . . . 17
1.4.2 Theoretical perspective . . . 17

2 Experimental **19**
2.1 Molecular beam apparatus . . . 19
2.1.1 Molecular beams . . . 19
2.1.2 Mass spectrometry . . . 22
2.2 Sample preparation . . . 23
2.2.1 Physical vapor deposition . . . 23
2.2.2 Electron beam lithography . . . 24

3 Steady state and rate-determining step **27**
3.1 CO_2 production at steady state as a function of x_{CO} and T . . . 27
3.2 Establishment of the homogeneous mean field model . . . 28
3.2.1 Surface phenomena . . . 29
3.2.2 Rate equations (HoMF) . . . 31

3.2.3 Validation of the model . . . 31
3.3 Rate-determining step . . . 32
3.3.1 Degree of rate control . . . 33
3.3.2 Determination of the RDS . . . 34
3.4 Summary . . . 36

4 Diffusion under reaction conditions **39**
4.1 Experimental . . . 39
4.1.1 Geometry of the beams . . . 39
4.1.2 Elaboration of the angle resolved experiments . . . 40
4.2 Size, x_{CO} and T dependence . . . 40
4.2.1 Experiments . . . 40
4.2.2 Simulations with the homogeneous mean field model . . . 42
4.3 Establishment of the reaction–diffusion model . . . 45
4.3.1 Reaction–diffusion scheme . . . 45
4.3.2 Validation of the model . . . 49
4.4 Simulations with the reaction–diffusion model . . . 50
4.4.1 Influence of x_{CO} . . . 50
4.4.2 Influence of the surface diffusion rate . . . 51
4.4.3 Influence of T . . . 53
4.4.4 Influence of backscattering from the support . . . 54
4.4.5 Influence of the local angle distribution of CO_2 . . . 56
4.5 Summary . . . 57

5 Diffusion and bistability **59**
5.1 Global reaction rates at steady state . . . 59
5.2 Local reaction rates at steady state . . . 61
5.2.1 Experiments . . . 61
5.2.2 Simulations . . . 61
5.3 Global reaction rates under transient conditions . . . 63
5.3.1 Experiments . . . 63
5.3.2 Simulations . . . 64
5.4 Summary . . . 67

6 Bistability and stochastic phenomena **69**
6.1 Global reaction rates under transient conditions . . . 69
6.2 Establishment of the heterogeneous mean field model . . . 72
6.2.1 Heterogeneous surface . . . 72
6.2.2 Validation of the model . . . 73
6.3 Simulations with the heterogeneous mean field model . . . 73
6.4 Establishment of the stochastic model . . . 74
6.4.1 Establishment of the master equation . . . 74
6.4.2 Establishment of the stochastic model . . . 75
6.5 Simulations with the stochastic model . . . 77

6.6 Summary 78

7 Outlook: Applicability of the methods to other systems 79
7.1 Diffusion under reaction conditions 79
7.2 Diffusion and bistability 80
7.3 Bistability and stochastic phenomena 80

Bibliography 83

Curriculum vitae 92

Publications 94

A Programs 95
A.1 Heterogeneous surface mean field model 95
A.2 Reaction-diffusion model 117
A.2.1 Reaction-diffusion model 117
A.2.2 Simulation of the experimental data 126
A.3 Stochastic model 128
A.3.1 Euler algorithm 128
A.3.2 Dickman algorithm 135
A.3.3 Monte Carlo algorithm 138

Acronyms

AFM	atomic force microscopy
AI	angle integrated
AR	angle resolved
DRC	degree of rate control
EB	effusive beam
EBL	electron beam lithography
FEM	field electron microscopy
FHI	Fritz-Haber-Institut, Berlin
HeMF	heterogeneous mean field model
HF	homogeneous flux
HoMF	homogeneous mean field model
IS	inhibition step
LH	Langmuir-Hinshelwood
MB	molecular beam
MC	Monte Carlo
ME	master equation
MF	mean field
ODE	ordinary differential equation
PVD	physical vapor deposition
QMS	quadrupole mass spectrometer
RD	reaction–diffusion
RDS	rate-determining step
SEM	scattering electron microscopy
SM	stochastic model
SSB	supersonic beam
STM	scanning tunneling microscopy
TOF	turnover frequency
UHV	ultrahigh vacuum
XPS	X-ray photoemission spectroscopy

Nomenclature

a	minor axis (spheroid)
α	angle, elevation from the $[xz]$ plane
β	parameter (MF)
c	major axis (spheroid)
C_T	parameter (MF)
χ	defect density
Δt	time step
$\mathcal{D}$	diffusion coefficient
F_i	flux
E_j	activation energy
L_i	diffusion length
M_j	net population change
$\mathcal{M}$	molecular mass
N_i	population, number of atoms
ν_j	preexponential factor
p	pressure
P	probability
ϕ	colatitude
r	radius
R	gas constant
$\mathcal{R}$	reaction rate
S_i	sticking coefficient
t	time
T	surface temperature
τ_i	residence time
θ	equatorial angle
Θ_i	coverage
w_j	propensity function
W_j	rate per site
x_{CO}	fraction of CO in the reactant flux
$X_{\mathrm{rc},j}$	degree of rate control