

DISS. ETH NO. 24294

***SINGLE-PARTICLE SPECTRO-MICROSCOPY OF SUPPORTED METAL  
CATALYSTS PREPARED USING TOP-DOWN NANOFABRICATION***

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

Presented by

*WAIZ KARIM*

M.Sc., Karlsruhe Institute of Technology, Germany

Born on 10.04.1989

Citizen of INDIA

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Jeroen A. van Bokhoven, examiner

Prof. Dr. Thomas J. Schmidt, co-examiner

Dr. Yasin Ekinci, co-examiner

2017

# Abstract

Catalysts, which are often nano-sized metal nanoparticles, are of vital importance in large-scale production of fuels and chemicals, in energy conversion processes and in efforts to develop sustainable sources of energy. Physical and structural properties of these metal nanostructures such as their morphology, shape, size and inter-particle distance play a significant role in their performance. Moreover, the catalyst support material such as metal oxides like alumina and titania, which stabilizes the catalysts, may also take part in the reaction. This interaction between the catalyst and its support is also crucial. In the quest to improve the performance of existing catalysts, to find new catalytic materials and to understand the underlying mechanisms behind heterogeneously catalysed reactions, well-defined model systems with control over these properties are required. The model systems have to be characterized *in situ*, under reaction conditions, using novel and existing techniques such that the support-structure-activity relationship can be elucidated.

With advancements in surface science techniques, model catalyst studies have evolved from investigations of single crystal surfaces of metals to thin metallic films and metals-on-metal oxides. Large ensembles of metal nanoparticles on a support are technologically relevant and are the most commonly investigated model systems. Chemical synthesis methods to obtain such metal nanoparticles dispersed on the high-surface-area supports result in poorly-defined shape, composition and size, or do not have a long-range order. Therefore, the understanding of how these catalysts function remains poorly understood. This can be overcome by developing model catalysts using top-down nanofabrication.

Chapter 1 presents a review of earlier efforts to employ nanolithography methods like electron beam lithography (EBL), photolithography and colloidal lithography for the creation of such highly tunable catalytic model systems, with discussions on the strengths and limitations of different strategies. One way of investigating the mechanisms behind realistic catalysts is using model systems with arrays of ordered, densely packed and uniform sub-20 nm particles spread over a large area (~ a few square centimetres). These can then be characterized with a good signal-to-noise ratio using classical tools such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Conventional lithography techniques, such as photolithography, cannot result in sufficiently small particle sizes,

whereas EBL is a low-throughput method and not suitable for large area patterning. This chapter also briefly presents the scope of the thesis.

Chapter 2 describes the methods used in the thesis. The working principle of experimental techniques used to prepare and characterize the catalytic model systems is presented along with a brief overview of the computational tools.

Chapter 3 presents a novel and effective lithographic approach for fabricating high-resolution and large-area nanoparticle arrays as model catalytic systems using extreme ultraviolet (EUV) interference lithography at the Swiss Light Source. A comparative study of different interference schemes and fabrication strategies in order to obtain ordered nanoparticles has been performed, with a discussion of their advantages and disadvantages. To achieve large area and high uniformity of patterns resulting in nanoparticles, achromatic Talbot lithography (ATL) was adopted for EUV exposures. This required development of a novel strategy to fabricate masks, which are diffractive transmission gratings, using EBL and nickel electroplating. The designed masks are highly efficient and require a minimal number of lithographic steps, which increases the yield and throughput of fabrication. Step-and-repeat exposures using EUV-ATL enabled very high throughput fabrication of large arrays of ordered nanoparticles down to 15 nm feature size with a periodicity of 100 nm. The nanoparticles were spread over an area of multiple  $\text{cm}^2$  in less than a few minutes, yielding a particle density of about  $10^{10}$  particles/ $\text{cm}^2$ .

To advance studies on metal-on-metal oxide model catalysts, Chapter 4 describes a novel way to move away from studying large ensembles of nanoparticles by probing lithographically prepared nanoparticles at the single-particle level. *In-situ* single nanoparticle spectro-microscopy is demonstrated to study individual iron nanoparticles of nine different lateral dimensions from 80 nm down to 6 nm, fabricated on the same support using EBL. The particles are probed simultaneously, under the same conditions, during redox reactions using X-ray photoemission electron microscopy (X-PEEM). This elucidates the size effect during the early stage of oxidation, yielding time-dependent evolution of iron oxides and the mechanism of the inter-conversion of oxides in nanoparticles. Fabrication of such well-defined systems, followed by visualization and investigation of singled-out particles eliminates the ambiguities emerging from having dispersed nanoparticles, does not require high-throughput fabrication techniques and, most importantly, allows studies on multiple sizes simultaneously, which is not possible with chemical synthesis methods and classical characterization tools. The study reveals a significant increase in the initial rate of oxidation with decreasing size, but the reactivity per active site basis and the intrinsic chemical

properties of the particles remain the same. This advance of nanopatterning, together with spatial-resolved single-nanoparticle X-ray absorption spectroscopy (XAS) paved the way to apply this development to investigate the mechanism of hydrogen spillover, a critical phenomenon in heterogeneous catalysis.

Hydrogen spillover is the surface migration of hydrogen atoms from the catalyst onto and over the catalyst support. Discovered in the 1960s, it has since been a widely controversial subject and evidence of its occurrence is disputed. It is mostly accepted that hydrogen spillover occurs on a reducible support like titania and ceria; however, there are numerous conflicting studies about whether it occurs on nonreducible supports like alumina and silica. In addition, there is no clear study in either type of supports of a spatial extent of hydrogen spillover, i.e. the distance from the metal catalyst at which the spillover effect is relevant. It is also unclear if a remote species away from the metal catalyst can be hydrogenated via hydrogen spillover. Direct unambiguous experimental proof of hydrogen spillover's existence does not exist due the lack of well-defined model systems and the inability to observe the effect directly. Chapter 5 contributes to answering these questions about spillover on alumina and titania supports. EBL is used to create a model system with pairs of platinum and iron oxide nanoparticles placed close to each other with an accuracy of one nanometer. Single-particle *in-situ* X-ray absorption spectromicroscopy was done in the X-PEEM to visualize the effect of hydrogen spillover, by quantifying the extent of reduction of iron oxide particles due to the spillover of hydrogen from a platinum catalyst onto the support. A distance dependence of hydrogen spillover is experimentally visualized, and the hydrogen diffusion and migration mechanisms are elucidated by DFT calculations. On titania, an equal extent of reduction of all iron oxide particles as well as a uniform partial reduction of the support is seen irrespective of the distance from platinum. On alumina, evidence of hydrogen spillover is observed only for an inter-particle distance below 15 nm with increasing amount of reduction, as the different particles are closer to each other and there is no spillover effect beyond this distance.

Chapter 6 gives a more detailed investigation of the alumina and titania supports. The restricted spillover on alumina is mediated by three-coordinated aluminium centers, which also interact with water. Previous theoretical studies had indicated that the surface of alumina depends on its extent of hydroxylation, but experimental identification of this has not been achieved. While monitoring the Al K edge XAS during the vacuum annealing of the alumina substrate, the effect of dehydroxylation on the water coverage of alumina is understood. The availability of the three-coordinated aluminium centers increases with temperature, with a maximum at 873 K, and phase transitions occurs above this temperature. In the case of titania,

spillover occurs via coupled proton-electron transfer which reduces remote iron oxide nanoparticles, but it is unclear if this transfer would also occur if a submonolayer of titania would cover a surface. In other words, is hopping of the proton-electron pair from one reduction center to another possible? The earlier study on the spillover effect on titania is extended to a submonolayer coverage of titania deposited on alumina. This coverage is obtained by atomic layer deposition and the titania surface coverage is quantified with Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and XPS. The uniform reduction of the support occurs even in the case of submonolayer coverage of titania, although this process slows down considerably with decreasing coverage.

The achievements in nanofabrication, presented in this work, have provided novel ways to create arrays of similar nanoparticles over a large area and to control distance between nanoparticles with high accuracy. This, together with the advancements in characterization at the single-particle level, has given new insights into the size effects in metal catalysts and enhanced the understanding of the role of inter-particle interactions and catalyst supports, specifically in the phenomenon of hydrogen spillover. Chapter 7 provides general conclusions and a perspective on future directions for employing top-down nanofabrication in heterogeneous catalysis. The rapid development in nanofabrication and characterization methods will continue to have an impact on the understanding of complex catalytic processes.

# Zusammenfassung

Katalysatoren sind oft Metallpartikel mit Abmessungen im Nanometerbereich und haben entscheidende Bedeutung bei der Großproduktion von Treibstoffen und Chemikalien, bei Energieumwandlungsprozessen und bei der Entwicklung nachhaltiger Energiequellen. Die physikalischen und strukturellen Eigenschaften dieser Metall-Nanostrukturen wie Morphologie, Form, Größe und Abstand zwischen den Partikeln spielen für Ihre Performance eine bedeutende Rolle. Neben den Nanostrukturen sind oft auch ihre Trägermaterialien wie Metalloxide (z.B. Aluminiumoxid und Titanoxid) am Ablauf der Reaktion beteiligt und können erheblichen Einfluss auf Ihre katalytische Wirksamkeit haben. Wohldefinierte Modellsysteme mit Kontrolle über diese Eigenschaften sind daher erforderlich, um die Leistungsfähigkeit bestehender Katalysatoren zu verbessern, um neue katalytische Materialien zu finden, und die Mechanismen hinter heterogen katalysierten Reaktionen zu verstehen. Damit die die Beziehung zwischen Trägermaterial, Struktur und Aktivität aufgeklärt werden kann, müssen die Modellsysteme *in-situ* und unter Reaktionsbedingungen charakterisiert werden, was sowohl neue und existierende Charakterisierungs-Methoden verlangt.

Mit den Fortschritten bei den Oberflächenuntersuchungsmethoden haben sich katalytische Modell-Studien in den vergangenen Jahren von metallischen Einkristalloberflächen, zu dünnen Metallfilmen, hin zu Metall-auf-Metalloxiden entwickelt. Große Ensembles von Metallnanopartikeln auf Substratmaterialien sind technologisch relevante und die am häufigsten untersuchten Modellsysteme. Chemische Syntheseverfahren, um auf hochoberflächigen Trägermaterialien verteilte Metallnanopartikel zu erhalten, führen jedoch zu einer schlecht definierten Form, Zusammensetzung, Größe oder mangelnder Fernordnung der Nanopartikel, so dass die Funktionsweise dieser Katalysatoren noch immer schlecht verstanden ist. Dies kann durch die Entwicklung von Modellkatalysatoren mit Top-down-Nanofabrikation überwunden werden.

In Kapitel 1 wird eine Übersicht über frühere Bemühungen zur Anwendung von Nanolithografie-Prozessen [wie Elektronenstrahl-Lithografie (EBL), Fotolithografie und kolloidale Lithografie] zur Herstellung kontrolliert einstellbarer katalytischer Modellsysteme vorgestellt und deren Stärken und Grenzen diskutiert. Eine Möglichkeit, den Mechanismus hinter realistischen Katalysatoren zu untersuchen, ist die Verwendung von Modellsystemen mit Arrays von geordneten, dicht gepackten und einheitlichen sub-20-nm-Partikeln, die sich

über eine große Fläche (~ wenige Quadratcentimeter) verteilen, so dass diese mit guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis mit klassischen Instrumenten wie Röntgen-Fotoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht werden können. Herkömmliche Lithografie-Techniken, wie z.B. Fotolithografie, führen nicht zu ausreichend kleinen Teilchengrößen, während EBL ein Verfahren mit niedrigem Durchsatz ist und daher nicht für die Strukturierung großer Flächen geeignet ist.

Kapitel 2 beschreibt die in der Arbeit verwendeten Methoden. Das Arbeitsprinzip der experimentellen Techniken zur Herstellung und Charakterisierung der katalytischen Modellsysteme wird zusammen mit einem kurzen Überblick über die verwendeten numerischen Methoden dargestellt.

In Kapitel 3 wird eine neuartige und effektive lithografische Herangehensweise zur Herstellung hochauflösender und großflächiger Nanopartikel-Arrays als Modellkatalysatorsysteme mit extremer Ultraviolett- (EUV-) Interferenzlithografie an der Synchrotron Lichtquelle Schweiz vorgestellt. Es wurde eine vergleichende Untersuchung verschiedener Interferenzschemata und Fertigungsstrategien für die Herstellung geordneter Nanostrukturen durchgeführt und die jeweiligen Vor- und Nachteile diskutiert. Um eine große Fläche und eine hohe Gleichförmigkeit der Muster zu erreichen, wurde die so- genannte „achromatische Talbot-Lithografie“ (ATL) für EUV-Expositionen verwendet. Dies erforderte die Entwicklung einer neuartigen Strategie zur Herstellung von diffraktiven Transmissionsmasken unter Verwendung von EBL und Nickelgalvanisierung. Die entworfenen Masken sind hocheffizient und erfordern eine minimale Anzahl von lithografischen Schritten, was die Ausbeute und den Durchsatz der Herstellung erhöht. Step-and-Repeat-Belichtungen mit EUV-ATL ermöglichten einen sehr hohen Durchsatz für die Herstellung von großen Arrays von geordneten Nanopartikeln bis zu 15 nm Größe und einer Periodizität von 100 nm. In wenigen Minuten konnte eine Fläche von mehreren Quadratcentimetern mit einer Teilchendichte von etwa  $10^{10}$  Teilchen/cm<sup>2</sup> strukturiert werden. Um die Untersuchungen von Metall-auf-Metalloxid-Modellkatalysatoren voranzubringen, beschreibt Kapitel 4 eine neuartige Möglichkeit, durch die Untersuchung einzelner lithografisch hergestellter Nanopartikel auf die Herstellung grossflächiger Arrays verzichten zu können. Die Methode, *in-situ* Einzel-Nanopartikel-Spektromikroskopie, wird demonstriert, indem gleichzeitig einzelne, über EBL hergestellte Eisen-Nanopartikel mit neun verschiedenen lateralen Dimensionen (zwischen 80 nm und 6 nm) auf dem gleichen Träger untersucht werden. Die Teilchen werden damit unter identischen Bedingungen während ihrer

Oxidation und Reduktion unter Verwendung von Röntgen-Photoemissionselektronenmikroskopie (X-PEEM) untersucht. Dabei wird der Größeneffekt im frühen Stadium der Oxidation aufgeklärt und anhand der zeitabhängigen Entwicklung von Eisenoxiden der Oxidationsmechanismus von Nanopartikeln diskutiert. Die Fertigung eines derart gut definierten Systems und die Visualisierung und Untersuchung von einzelnen Partikeln beseitigt die Unklarheiten, die sich aus der Verteilung von Nanopartikeln ergeben, erfordert keine Hochdurchsatz-Fertigungstechniken und ermöglicht ausserdem die Untersuchung von mehreren Größen gleichzeitig. Dies wäre für chemische Synthesemethoden und mit klassischen Instrumenten zur Charakterisierung dieser nicht möglich. Die Studie zeigt eine signifikante Zunahme der anfänglichen Oxidationsrate mit abnehmender Größe. Die Reaktivität bezogen auf die aktive Oberfläche und die intrinsischen chemischen Eigenschaften der Partikel bleiben jedoch unverändert. Dieser Fortschritt in der Strukturierung von Nanopartikeln und der räumlich aufgelösten Einzel-Nanopartikel-Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ebnete den Weg zur Untersuchung des Mechanismus des Wasserstoff-Spillover, welcher ein kritisches Phänomen in der heterogenen Katalyse darstellt.

Wasserstoff-Spillover ist die Oberflächenwanderung von Wasserstoffatomen vom Katalysator auf und über das Trägermaterial. Entdeckt in den 1960er Jahren, ist es seitdem ein weit umstrittenes Thema, und ein Beweis für sein Auftreten ist umstritten. Es wird allgemein angenommen, dass Wasserstoff-Spillover auf einem reduzierbaren Trägermaterial wie Titanoxid und Ceroxid auftritt, für nicht reduzierbaren Trägermaterialien wie Aluminiumoxid und Siliziumoxid gibt es jedoch zahlreiche widersprüchliche Studien bezüglich des Wasserstoff-Spillovers. Darüber hinaus gibt es keine eindeutige Untersuchung der räumlichen Ausdehnung von Wasserstoff-Spillover auf jeglicher Art von Trägermaterialien, d.h. der Abstand, bei dem eine vom Metallkatalysator entfernte Spezies über Wasserstoff-Spillover hydriert werden kann, ist unbekannt. Ein direkter und eindeutiger experimenteller Nachweis des Vorkommens von Wasserstoff-Spillover existiert nicht, da es an wohldefinierten Modellsystemen und an der Möglichkeit, den Effekt direkt zu beobachten, fehlt. Kapitel 5 trägt zur Beantwortung dieser Fragen bezüglich des Spillovers auf Aluminiumoxid- und Titanoxid-Trägermaterialien bei. Ein Modellsystem mit Paaren von wohlgeordneten Platin- und Eisenoxid-Nanopartikeln wird mit einer Genauigkeit von einem Nanometer über EBL hergestellt. Des Weiteren wurde *in-situ* Einzelpartikel-Röntgenabsorptionsspektromikroskopie im X-PEEM durchgeführt, um anhand der Quantifizierung der Reduktion der Eisenoxid-Nanopartikel aufgrund des Wasserstoff-

Spillovers vom Platinkatalysator auf das Trägermaterial den Wasserstoff-Spillover zu visualisieren. Die Abstandsabhängigkeit des Wasserstoff-Spillovers wird experimentell demonstriert und die Diffusions- und Migrationsmechanismen von Wasserstoff werden durch DFT-Berechnungen aufgeklärt. Auf Titanoxid wird unabhängig von der Platin-Eisenoxid-Distanz eine gleichmässige Reduktion aller Eisenoxidpartikel sowie eine gleichmäßige Teilreduktion des Trägermaterials beobachtet. Auf Aluminiumoxid wird der Wasserstoff-Spillover nur bei einer Distanz kleiner als 15 nm, wobei der Reduktionsgrad mit abnehmender Distanz zunimmt.

Kapitel 6 beschreibt eine detailliertere Untersuchung der Aluminiumoxid- und Titanoxid-Träger. Der beschränkte Spillover auf Aluminiumoxid läuft über dreifach koordinierte Aluminiumzentren, die auch mit Wasser interagieren können. Bisherige theoretische Studien hatten gezeigt, dass die Oberfläche des Aluminiumoxids vom Ausmaß ihrer Hydroxylierung abhängt, allerdings wurde noch keine experimentelle Bestätigung gezeigt. Während des Heizens von Aluminiumoxid im Ultrahochvakuum werden Röntgenabsorptionsspektren an der Al K Kante gemessen, womit der Effekt der Dehydroxylierung auf die Wasserbedeckung von Aluminiumoxid verstanden wird. Die Verfügbarkeit der dreifach koordinierten Aluminiumzentren steigt mit der Temperatur (mit einem Maximum bei 873 K, wo Phasenübergänge auftreten). Auf Titanoxid erfolgt der Spillover über einen gekoppelten Protonen-Elektronen-Transfer, der auch entfernte Eisenoxid-Nanopartikel reduziert; allerdings ist unklar, ob diese Übertragung auch dann auftreten würde, wenn eine Titanoxid-Submonolage die Oberfläche bedeckt, d.h. ist es möglich, dass das Protonen-Elektronen-Paar von einem Reduktionszentrum zu einem anderen hüpfen kann? Dafür wird die vorangehende Studie des Spillover-Effekts von Titanoxid auf eine Titandioxid-Submonolage auf Aluminiumoxid ausgedehnt. Diese Titanoxid-Bedeckung wird durch Atomlagenabscheidung erhalten und mit Rutherford-Rückstreu-spektrometrie (RBS) und XPS quantifiziert. Die gleichmäßige Reduktion des Trägermaterials tritt auch bei der Titanoxid-Submonolagen-Bedeckung auf; allerdings wird der Reduktionsprozess mit abnehmender Bedeckung erheblich verlangsamt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Errungenschaften in der Nanofabrikation haben neue Wege geschaffen, um Arrays von Nanopartikel über einen großen Bereich herzustellen und den Abstand zwischen Nanopartikeln mit hoher Genauigkeit zu kontrollieren. Zusammen mit den Fortschritten in der Charakterisierung auf Einzelpartikel-Ebene, haben diese neue Einblicke in die Größeneffekte in Metallkatalysatoren gegeben. Ebenso wurde das Verständnis der Rolle von Interpartikel-Wechselwirkungen und Katalysator-Trägermaterialien, insbesondere für das

Phänomen des Wasserstoff-Spillovers, verbessert. Kapitel 7 gibt einen Ausblick auf zukünftige Richtungen für die Verwendung von Top-down-Nanofabrikation in der heterogenen Katalyse. Die rasante Entwicklung bei Nanofabrikations- und Charakterisierungsmethoden wird sich weiterhin fruchtbar auf das Verständnis komplexer katalytischer Prozesse auswirken.