

# **Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy on Pd Model Catalysts at Elevated Pressure**



**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades des

**Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)**

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

vorgelegt von

**Marta Borasio**  
aus Turin/Italien

Mai, 2006

Diese Arbeit wurde von November 2002 bis May 2006 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in der Abteilung Chemische Physik unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund angefertigt.

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

Disputation am 26. Juni 2006

## Acknowledgements

Many wonderful people who have supported me during my doctoral work deserve my acknowledgment. *In primis*, I would like to thank Prof. H.-J. Freund for his support and for the opportunity he gave me to perform my work in a high quality scientific environment. I am also grateful to Prof. G. Rupprechter for his precious guidance during the last years and especially for the time he could still find for his students during these last months.

Different people from different countries have joined our group and they contributed all in different ways to improve my scientific and human knowledge. Therefore, I would like to mention them all: O. Rodríguez de la Fuente, M. Morkel, B. Kell, J. Silvestre Albero, F. Höbel, A. Bandara, K. Weilach.

It is impossible to list here all the nice colleagues I met during my staying at the Fritz-Haber-Institute and to thank every single one of them for all the fruitful conversations and discussions we had. I would like to express a special thanks to the people of the “Mensa connection” who made me smile even during the toughest moments of my work, and to M. Misch and G. Menhert who kindly helped me solving many administrative problems during these few years.

I would like to acknowledge also Prof. A. Zecchina and Prof. D. Scarano who supported me during my diploma thesis and who introduced me to the fascinating world of research.

A special thanks goes to my parents, because without them I would not have been able to become the person that I am today. Beside Mom and Dad, I would like to thank also my sister Sara and my nephew Andrea for the joy they brought to my life.

Finally, I am deeply grateful to my boyfriend Philipp for the wonderful years we spent together. We faced together the last stressful months and together we will walk into our future.

# Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Annäherung der unterschiedlichen Druckbereiche und Materialien in der heterogenen Katalyse einerseits und der Oberflächenphysik andererseits durch Anwendung eines neuen spektroskopischen Verfahrens, das auch unter technisch relevanten Bedingungen (hohe Drücke und hohe Temperaturen) arbeiten kann.

Die Polarisations-modulierte Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (PM-IRAS) ist eine oberflächenempfindliche Technik, die zur in-situ-Untersuchung von Einkristallen und Substrat-getragenen Nanopartikeln im Druckbereich vom Ultrahochvakuum bis zu Umgebungsdrücken eingesetzt wird. In dieser Arbeit wurden verschiedene heterogene katalytische Systeme mit Hilfe von Oberflächen-Analyseverfahren unter UHV-Bedingungen untersucht, wie der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) sowie bei höheren Drücken mit Hilfe der PM-IRAS und der Gaschromatographie (GC).

Das Adsorptionsverhalten von CO auf Pd-Modellkatalysatoren wurde erfolgreich mit PM-IRAS unter UHV-Bedingungen und bei erhöhten Drücken untersucht. Aus PM-IRAS-Spektren von CO-adsorbierten Pd(111)-Oberflächen konnten verschiedene Adsorptionskonfigurationen nachgewiesen werden (linear-, brücken- und muldengebundenes CO). Der Übergang von der brückengebundenen CO-Adsorbatüberstruktur zur dreifach mulden- und linear-gebundenen Struktur wurde ebenfalls beobachtet in guter Übereinstimmung mit früheren Arbeiten. Erste Ergebnisse der Hochdruck-CO-Adsorption auf Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110)-Oberflächen demonstrieren die Anwendbarkeit der PM-IRAS auf komplexere katalytische Systeme unter technisch relevanten Bedingungen. Die unter UHV-Bedingungen erhaltenen Ergebnisse für das CO/Pd-System gelten auch bei höheren Drücken, was sich u. a. durch das Fehlen einer Oberflächen-Rekonstruktion oder hochdruckinduzierter Spezies zeigt.

Die Methanol-Adsorption, -Zersetzung und -Oxidation auf Pd(111)- und Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110)-Oberflächen wurde sowohl unter UHV- als auch Hochdruck-Bedingungen in einem Temperaturbereich von 100 K bis 550 K untersucht. Für die Methanol-Zersetzung auf Pd-Modellkatalysatoren konnten zwei Reaktionsverläufe identifiziert werden, die Dehydrierung und die Aktivierung der methanolischen C-O-Bindung. Der zweite Verlauf führte zu einer C-Abscheidung bei höheren Drücken. Pd(111)- und Aluminiumoxid-getragene Pd-Cluster zeigten eine vergleichbare Aktivität für die Methanol-Oxidation bei hohem Druck und hoher Temperatur. Bei der Methanol-Oxidation vorhandene kohlenstoffartige Überstrukturen könnten einen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion haben. Interessanterweise zeigen die XPS-Messungen eine Reaktion auf metallischem Pd bei den Pd(111)-Einkristallen, während die Pd-Nanopartikel teilweise oxidiert werden.

Weiterhin wurde die Wechselwirkung von Ethylen und 1,3-Butadien mit Pd(111) untersucht. Bei der Ethylen-Adsorption auf Pd(111) wurden verschiedene Adsorptionsgeometrien (di- $\sigma$ -gebundenes C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $\pi$ -gebundenes C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ethylidin) spektroskopisch unter UHV- und Hochdruck-Bedingungen beobachtet. Die Ethylen-Hydrierung zu Ethan bei erhöhtem Druck zeigt, dass Pd(111) ein aktiver Katalysator für diese Reaktion ist. Butadien-Adsorptions- und Desorptions-Experimente im UHV zeigen eine hohe Stabilität von C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> auf Pd(111) bis zu Temperaturen von 500 K. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt eine Dehydrierung. Bei der Hochdruck-Butadien-Hydrierung wurde ein kleiner kohlenstoffartiger Anteil beobachtet, der jedoch nicht zu einer Kohlenstoff-Vergiftung bei der Reaktion führt.

## Abstract

This thesis focuses on narrowing the *pressure* and *materials gaps* between heterogeneous catalysis and surface science by applying a new spectroscopical tool that can operate under relevant conditions (high pressures and high temperatures). Polarization-modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM-IRAS) is a surface-sensitive technique that can be applied to study *in-situ* single-crystal surfaces as well as supported nanoparticles in a pressure range from UHV to ambient conditions. Different heterogeneous catalytic systems were investigated in this work employing surface science techniques working under UHV, such as X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Low Energy Electron Diffraction (LEED), and PM-IRAS and Gas Chromatography (GC) to perform study at elevated pressure.

PM-IRAS has been successfully applied to investigate the adsorption of CO on Pd model catalyst surfaces from UHV up to elevated pressures. PM-IRAS vibrational spectra of CO adsorbed on Pd(111) identified different adsorption sites (linear on-top, bridge, hollow). The transition from the bridging CO overlayer structure to the three-fold hollow/atop structure was also observed, in good agreement with previous studies. Initial results of elevated pressure CO adsorption on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) have been reported, showing the applicability of PM-IRAS to study more complex catalytic systems under relevant conditions. Furthermore, PM-IRAS measurements on the CO/Pd systems confirmed that results obtained under UHV hold also under higher pressure, (i.e. no surface reconstruction or high pressure induced species have been observed under “technical” conditions).

Methanol adsorption, decomposition and oxidation on Pd(111) and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) were investigated under UHV and higher pressure in a wide temperature range between 100 K and 550 K. For methanol decomposition on Pd model catalysts two reaction pathways could be identified: dehydrogenation and activation of the

methanolic C-O bond. This second pathway led to the formation of carbon deposit under high pressure conditions. Pd(111) and alumina supported Pd clusters showed similar activity for methanol oxidation reaction at high pressure and temperature. Carbonaceous overlayers present during methanol oxidation might have favorably affected the reaction influencing the selectivity. Interestingly, XPS measurements suggested that the reaction took place on metallic Pd for Pd(111) single crystal, while Pd nanoparticles became partially oxidized.

In addition, the interaction of ethylene and of 1,3-butadiene with Pd(111) have been investigated. Different adsorption geometries (di- $\sigma$  bonded  $C_2H_4$ ,  $\pi$ -bonded  $C_2H_4$ , ethylidyne) have been spectroscopically detected during ethylene adsorption on Pd(111) under UHV and under high pressure. Ethylene hydrogenation to ethane was followed under elevated pressure, showing that Pd(111) is an active catalyst for this reaction. Butadiene adsorption/desorption studies under UHV showed that  $C_4H_6$  is highly stable on Pd(111) up to 500 K, while dehydrogenation occurred above this temperature. Small amount of carbonaceous species were detected during high pressure butadiene hydrogenation, but no carbon poisoning effect was observed during the reaction.

# Contents

<b>Acknowledgements</b>	<b>3</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>4</b>
<b>Abstract</b>	<b>6</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>11</b>
<b>2 Techniques and Experimental Setup</b>	<b>15</b>
2.1 Polarization Modulation Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy (PM-IRAS)	16
2.1.1 Introduction on Infrared Spectroscopy	16
Fourier-Transform Infrared Spectroscopy	16
Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy (IRAS)	19
2.1.2 PM-IRAS Fundamentals	21
PM-IRAS Optical Setup	23
PM-IRAS Principles of Operation	24
2.2 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	27
2.3 IR-visible Sum Frequency Generation Spectroscopy (SFG)	29
2.4 Scanning Tunneling Microscopy (STM)	30
2.5 The Ultra High Vacuum System	32
2.6 Pd-model catalysts	34
Pd(111)	34
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl(110)	35
<b>3 CO Adsorption on Pd Model Catalysts</b>	<b>39</b>
3.1 CO adsorption on Pd(111) at low pressure	40
3.1.1 Annealing in UHV	45



3.2	CO adsorption on Pd(111) at high pressure	46
3.3	CO adsorption on Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl(110)	51
3.4	Is there C-O bond scission under high pressure?	52
3.5	Summary	56
<b>4</b>	<b>Methanol Decomposition and Oxidation</b>	<b>58</b>
4.1	Methanol and Pd(111)	59
4.1.1	Methanol adsorption and desorption for multi- and (sub)-monolayer coverages on Pd(111)	60
	Methanol adsorption/desorption on smooth Pd(111) surface	60
	Methanol adsorption/desorption on ion-bombarded Pd(111) surface	65
4.1.2	Methanol decomposition at 10 <sup>-6</sup> mbar on Pd(111)	67
	Methanol decomposition on smooth Pd(111) surface	68
	Methanol decomposition on ion-bombarded Pd(111) surface	74
	Methanol decomposition on smooth Pd(111) surface studied by LEED and STM	77
4.1.3	Methanol Oxidation on Pd(111)	87
4.2	Methanol and Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl(110)	93
4.2.1	Methanol adsorption and desorption for multi- and (sub)-monolayer coverages on Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl(110)	94
4.2.2	Methanol decomposition at 10 <sup>-6</sup> mbar on Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl(110)	96
4.2.3	Methanol Oxidation on Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl(110)	98
4.3	Pd oxidation in UHV	101
4.3.1	Oxidation of Pd(111)	103
4.3.2	Oxidation of Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl(110)	104
4.4	Summary	107
<b>5</b>	<b>Reactivity of Hydrocarbons</b>	<b>109</b>
5.1	Ethylene, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	109
5.1.1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> adsorption on Pd(111)	111
5.1.2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> and H <sub>2</sub> adsorption on Pd(111)	117

5.2	Summary	120
5.3	Butadiene, C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	121
5.3.1	Ambient pressure 1,3-butadiene measurements	122
5.3.2	1,3-butadiene measurements under UHV	128
5.4	Summary	131
<b>6</b>	<b>Conclusions</b>	<b>133</b>
	<b>References</b>	<b>136</b>
	<b>Publications and Oral Presentations</b>	<b>147</b>