



Doctoral Thesis

## Photoassisted activation of methane over supported catalysts with a xenon excimer lamp

**Author(s):**

Loviat, François

**Publication Date:**

2009

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005866966> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 18145

**PHOTOASSISTED ACTIVATION OF  
METHANE OVER SUPPORTED CATALYSTS  
WITH A XENON EXCIMER LAMP**

*A dissertation submitted to*  
ETH ZURICH

*For the degree of*  
Doctor of Sciences

*Presented by*  
**François Loviat**  
Dipl. Chem.-Ing. ETH  
born 31.05.1979  
citizen of Charmoille, Jura

*accepted on the recommendation of*  
Prof. Dr. A. Wokaun, examiner  
Prof. Dr. W. J. Stark, co-examiner  
Dr. J. Wambach, co-examiner

2009

## Summary

The direct and efficient conversion of methane into useful chemical products is often considered as the Holy Grail of catalytic science [1]. Methane, the principal component of natural gas, is an abundant and inexpensive resource which is a potentially interesting oil substitute. Due to its expensive and energy intensive transport and conversion, methane is at present mainly used for heating and power generation purposes. A direct gas to liquid process for the conversion of methane into valuable products would therefore be of high economical, environmental, and social importance.

A significant part of this work has been devoted to the design and characterization of tools for the study of the photoassisted activation of methane with a xenon excimer lamp over Ni-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si model catalysts. Excimer lamps are interesting for the generation of monochromatic radiation in industrial processes as they are cheap, robust, and can operate with efficiencies higher than 60%.

The catalyst substrates were prepared by depositing 10 nm of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on a silicon (100) wafer by magnetron sputtering. The conductivity and low surface roughness of these substrates allow the unlimited application of surface analyses techniques like AES, XPS, SE and AFM. It appeared that the interphase between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Si is not sharp but consists of 4-5 nanometers of a mixed Al/Si oxide layer. A mechanism for the formation of this oxide layer involving the diffusion of silicon atoms from the wafer into the alumina layer is discussed.

Different amounts of nickel and palladium were evaporated by physical vapor deposition at various temperatures and with different evaporation rates on the UHV cleaned substrates. The catalysts were then analyzed with AFM and XPS in order to determine experimental conditions allowing the formation of small and homogenous metallic clusters, which are

---

desirable for an optimum catalytic activity. A Stranski-Krastanov growth mode has been identified both for nickel and palladium over  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  within the chosen experimental conditions. Pd and Ni seem to form initially a 2 dimensional, one atom thick layer, until a critical coverage of about 0.5 average ML. Further metal deposition results in the creation of 3D clusters by surface diffusion or reconstruction processes.

A UHV xenon excimer lamp has been developed in order to investigate the effect of 172 nm photons on the activation of methane over Ni-Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /*Si* model catalysts. Several issues connected to the limited space available, the high tension, and the lamp cooling had to be addressed. The lamp envelope is made of a high purity quartz called Suprasil<sup>®</sup>, produced by flame-hydrolysis of  $\text{SiCl}_4$ . This material has the property to be transparent to VUV radiations down to 160 nm. The different operational parameters of the lamp, like the filling pressure, voltage, current frequency, and temperature have been optimized. The VUV output intensity of the lamp initially decreased during the first 6 hours of operation but remained afterwards stable at 65% of the original value. This decrease is thought to result from the formation of color centers in the quartz envelope. After this initial stabilization period, the VUV emission only needs about 2 minutes to reach a stable value upon starting of the lamp.

The final part of this work deals with the evaluation of the model catalysts reactivity and the influence of the lamp irradiation with regard to the activation of methane. Thermal programmed desorption experiments have been carried out between 300 and 773 K with  $\text{CH}_4$ , 95%  $\text{CH}_4$ /5%  $\text{O}_2$ , and 50%  $\text{CH}_4$ /50%  $\text{CO}_2$  for a selection of catalyst compositions. Experiments, both with and without lamp irradiation of the catalysts surface during the temperature ramps were performed and are referred to as "bright" and "dark" experiments respectively. The carbon uptake of the catalysts surface during the reactions was measured by X-ray photoelectron spectroscopy and is considered as a reactivity indicator, as carbon originates from the decomposition of methane.

In the case of pure methane, the carbon concentration was systematically higher in the bright experiments and the difference between bright and dark increased with the nickel content of the Ni-Pd bimetallic catalysts. This experiment shows evidence of a photoassisted activation effect. It is remarkable that 172 nm photons can influence the activation of methane, which does not absorb significantly in the gas phase above 140 nm.

Auger electron spectroscopy analyses of the catalysts surface after the TPR experiments indicated a more intense Pd signal in the bimetallic samples than expected from their nominal composition. In addition, no significant difference of the nickel to palladium signal intensity ratio could be detected between samples on which palladium or nickel was deposited first. This phenomenon is interpreted to originate from the diffusion of palladium to the surface of the metal clusters resulting in the same surface structure, independent on the evaporation order of the two metals.

Contrary to experiments with pure methane, the carbon surface concentration with methane and oxygen was always lower in bright than in dark experiments. The formation of oxygen radicals resulting from the homolytic photodissociation of oxygen molecules by the VUV radiation is suggested to account for the oxidation of the carbon formed on the catalysts surface.

A very low reactivity was observed with methane and carbon dioxide. The reason for this behavior could not be identified precisely. The catalysts surface was not oxidized during these experiments and no traces of carbonate formation which could block the active sites was detected.

The formation of reaction products was followed during the temperature ramps with a mass spectrometer operated in multiple ion detection mode (MID). The main species produced from pure methane were hydrogen, C2 and C3 hydrocarbons. The intensity of the QMS signals corresponding to these products was systematically higher for the bright experiments but the large error bars involved in these measurements must be considered in the interpretation of the results.

In the case of methane and oxygen, the main products detected were CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, and C2 hydrocarbons. The relative signal intensity and oxidation level of nickel and palladium after the TPR experiments support the suggested diffusion of palladium to the surface of the metal particles. In addition, the palladium rich "shell" surrounding the metal clusters seems to protect the particles against total oxidation.

## Version abrégée

La recherche d'un procédé direct à rendement élevé permettant de convertir du méthane en hydrocarbures liquides sans passer par l'intermédiaire du gaz de synthèse est souvent considérée comme le Graal de la catalyse moderne [1]. Le gaz naturel, constitué de 80% à 90% de méthane, est une ressource abondante et bon marché qui représente une alternative au pétrole potentiellement intéressante. Cependant, le transport du gaz naturel engendre de massives émissions de gaz à effet de serre, sous forme de dioxyde de carbone mais également de méthane qui possède un potentiel de réchauffement 20-25 fois supérieur à celui du CO<sub>2</sub>. De plus, en raison du coût énergétique et financier considérable que représente la conversion du méthane en d'autres produits chimiques par l'intermédiaire du gaz de synthèse, le gaz naturel n'est actuellement utilisé qu'en tant que combustible de chauffage ou pour la production d'énergie. Un procédé en une étape permettant de transformer le méthane en hydrocarbures supérieurs aurait par conséquent un impact économique, environnemental et social conséquent.

Une partie importante de cette thèse est dédiée à la conception ainsi qu'à la caractérisation d'instruments et de techniques permettant l'étude de l'activation photoassistée du méthane au moyen d'une lampe à excimères au xénon sur des catalyseurs bimétalliques modèles de type Ni-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si. Les lampes à excimères constituent une source de rayonnement monochromatique attractive dans les procédés industriels du fait de leur faible coût, de leur robustesse ainsi que de leur rendement pouvant dépasser 60%.

Les substrats servant de base pour la préparation des catalyseurs utilisés dans ce travail ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron de 10 nm d'alumine gamma sur des tranches de silicium d'orientation cristalline (100). La surface de ces substrats a ensuite été nettoyée par bombardement ionique d'argon et recuit thermique sous oxygène

---

dans une chambre à ultra haut vide (UHV). La conductivité électrique ainsi que la très faible rugosité de la surface de ces substrats permettent l'application illimitée de techniques d'analyse de surface comme la spectroscopie des électrons Auger (AES), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), l'ellipsométrie spectroscopique (SE) ainsi que la microscopie à force atomique (AFM). Ces différentes techniques ont permis de révéler que l'interface entre la couche d'alumine et la tranche de silicium n'est pas clairement délimitée mais diffuse et constituée d'une zone de 4-5 nm d'épaisseur d'un oxyde mixte à base de silicate et d'alumine. Un mécanisme expliquant la formation de cette couche d'oxyde mixte basé sur la diffusion d'atomes de silicium dans l'alumine est décrit dans ce travail.

Des quantités variables de nickel et de palladium ont été déposées sur d'alumine gamma par dépôt physique en phase vapeur à différentes températures et vitesses de déposition. Les catalyseurs ainsi préparés ont ensuite été analysés par AFM et XPS, de manière à identifier des conditions expérimentales propices à la formation de nano-clusters métalliques homogènes, gages d'une activité catalytiques optimale. Ces analyses ont permis de mettre en évidence un mode de croissance de type "Stranski-Krastanov" aussi bien dans le cas du palladium que du nickel sur de l'alumine gamma dans les conditions expérimentales sélectionnées. Ni et Pd semblent initialement former une structure bidimensionnelle d'épaisseur monoatomique jusqu'à un recouvrement critique du substrat d'environ 0.5 ML, après quoi on assiste à la création de clusters tridimensionnels résultant de phénomènes de diffusion ou d'une reconstruction de la surface du catalyseur.

Une lampe à excimères au xénon compatible avec une utilisation sous ultra haut vide a été conçue dans le cadre de ce travail dans le but d'étudier l'influence de photons ayant une longueur d'onde de 172 nm face à l'activation du méthane sur des catalyseurs modèles Ni-Pd/ $\gamma$  -  $Al_2O_3/Si$ . Des solutions techniques liées à l'utilisation de hautes tensions (1000-10'000 volts) ainsi qu'à la nécessité d'un refroidissement efficace dans un espace très restreint et sous vide ont été développées. L'enveloppe de la lampe à excimères contenant le xénon est constituée d'un quartz de haute pureté commercialisé sous l'appellation Suprasil<sup>®</sup> et obtenu à partir de l'hydrolyse à la flamme de tétrachlorure de silicium ( $SiCl_4$ ). Ce matériau est caractérisé par une longueur d'onde de coupure située à 160 nm.

---

Les paramètres opérationnels de la lampe comme la pression de remplissage de l'enveloppe de quartz, la tension, la fréquence du courant ainsi que la température d'utilisation ont été optimisés.

Dans un premier temps, l'intensité du rayonnement émis a diminué durant les 6 premières heures d'utilisation mais s'est stabilisée par la suite à 65% de la valeur nominale. Ce déclin est supposé provenir de la formation de centres colorés dans l'enveloppe de quartz, absorbant une partie des radiations émises. Après cette période initiale de stabilisation, l'intensité du rayonnement émis se stabilise dans les 2 minutes suivant l'allumage de la lampe.

La partie finale de cette thèse traite l'évaluation de l'activité des catalyseurs bimétalliques préparés ainsi que l'influence des radiations produites par la lampe à excimères sur l'activation du méthane. Pour cela, des réactions en température programmée ont été conduites sur des catalyseurs de compositions différentes dans le cas de trois mélanges gazeux distincts: 100% CH<sub>4</sub>, 95% CH<sub>4</sub>/5% O<sub>2</sub> et 50% CH<sub>4</sub>/50% CO<sub>2</sub>. Les rampes de température ont été effectuées dans un premier temps sans irradiation de la surface des catalyseurs par la lampe à excimères et dans un deuxième temps avec exposition aux rayonnements VUV. La quantité de carbone accumulée par le catalyseur durant les réactions a été déterminée par spectroscopie de photoélectrons X et considérée comme un indicateur de réactivité puisque le carbone formé résulte de la décomposition de méthane.

L'accumulation de carbone dans le cas des réactions avec du méthane pure s'est révélée être systématiquement supérieure lors de l'irradiation de la surface des catalyseurs par la lampe à excimères. Cette observation suggère l'existence d'un mécanisme d'activation photoassisté. Il est remarquable que des photons de 172 nm puissent influencer l'activation du méthane puisque ce dernier n'absorbe pas de manière significative les rayonnements supérieurs à 140 nm en phase gazeuse.

L'analyse post réactionnelle par spectroscopie d'électrons Auger de la surface des catalyseurs bimétalliques a révélée une concentration apparente de palladium supérieure à la composition nominale des catalyseurs. De plus, aucune différence significative de concentration entre les catalyseurs de même composition mais se différenciant par l'ordre de déposition des différents métaux n'a pu être mise en évidence. Ce phénomène est interprété comme résultant de la ségrégation du palladium à la surface des clusters métalliques formant ainsi



---

en une composition de surface indépendante de l'ordre de déposition des différents métaux. A l'inverse des expériences impliquant du méthane pure, l'accumulation de carbone à la surface des catalyseurs dans le cas du mélange gazeux 95% CH<sub>4</sub>/5% O<sub>2</sub> est apparue clairement inférieure lors de l'utilisation de la lampe à excimères. La génération de radicaux provenant de la dissociation homolytique des molécules d'oxygènes induite par le rayonnement émis par la lampe est soupçonnée être à l'origine de l'oxydation des dépôts de carbone formés à la surface des catalyseurs.

Une réactivité quasi nulle a été observée dans le cas du mélange 50% CH<sub>4</sub>/50% CO<sub>2</sub> sans que la cause ne puisse être clairement identifiée. Aucune trace d'oxydation du catalyseur ni de formation de carbonate susceptible de bloquer les sites actifs n'ont pu être mis en évidence.

La formation de produits de réaction a été détectée au moyen d'un spectromètre de masse quadripolaire (QMS) en mode de détection d'ions multiples (MID). Les principales espèces détectées dans le cas du méthane sont de l'hydrogène et des hydrocarbures C2 et C3. Les intensités des signaux correspondants à ces produits sont apparues systématiquement supérieures lors des expériences incluant l'utilisation de la lampe à excimères. Cependant, les mesures effectuées comportent des marges d'erreurs importantes dues à une faible reproductibilité des expériences.

Dans le cas du méthane et de l'oxygène, les principaux produits détectés sont du monoxyde et dioxyde de carbone, de l'eau, de l'hydrogène ainsi que des hydrocarbures de type C2. L'analyse post réactionnelle du niveau d'oxydation ainsi que de l'intensité relative du nickel et du palladium dans les catalyseurs bimétalliques soutient l'hypothèse d'une diffusion du palladium à la surface des particules métalliques. De plus, la coquille riche en palladium entourant les clusters constituant le catalyseur semble prévenir une oxydation totale durant les réactions.