

DISS ETH Nr. 19320

**DETERMINATION OF THE ACTIVE SITES IN SUPPORTED PLATINUM
CATALYSTS BY MEANS OF X-RAY ABSORPTION AND EMISSION
SPECTROSCOPY**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

JAGDEEP SINGH

Master of Technology, Indian Institute of Technology Roorkee

03.10.1983

citizen of India

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Jeroen A. van Bokhoven

Prof. Alexander Wokaun

Dr. Pieter Glatzel

2010

Abstract

Supported platinum catalysts are of great interest because of their high activity in reactions like preferential oxidation of CO (PROX) in fuel cell industry and in automobile industry as part of the three-way catalyst. The properties of these supported platinum catalysts depend on the size of the particles, the support, and the reaction conditions. In this thesis, CO oxidation was studied over platinum catalysts supported on various supports, of different particle sizes, and under dynamic reaction conditions. The aim of the thesis was to establish the structure-performance relationship over supported platinum catalysts during CO oxidation. Newly developed methods based on X-ray absorption and emission spectroscopy were employed.

The structure of a catalyst is prone to change during different stages of a catalytic process and, to understand the functioning of the catalyst and the chemical processes on its surface, needs to be determined under actual working conditions. This requires the use of techniques that reveal the electronic and geometric structures of the catalyst under in situ conditions. X-ray absorption spectroscopy (XAS), X-ray emission spectroscopy (XES) and infra red (IR) spectroscopy were used in the research described in this thesis. When an adsorbate is chemically adsorbed on a catalyst surface, new bonding and anti-bonding states are formed, which can be probed by XAS and XES respectively, along with the geometric structure that is obtained from EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) and XANES (X-ray absorption near edge structure). In situ IR spectroscopy provides complimentary information about the adsorbed species on the metal surface. In this thesis, HERFD (high-energy resolution fluorescence detected) XAS was extensively used because of its excellent spectral resolution compared to conventional XAS. Quick-extended X-ray absorption fine structure (QEXAFS) is a technique that is capable of revealing the dynamic structure of a catalyst in the sub-second time regime. In situ resonant inelastic X-ray scattering (RIXS), which is one type of XES, was explored to reveal the detailed electronic structure of the supported platinum catalyst. In situ time- and space-resolved X-ray absorption spectroscopy was combined with mass spectrometry and infrared spectroscopy to derive a spatially resolved understanding of the dynamic structure-performance relationships in a reactor during total and preferential CO oxidation.

The potential of RIXS to probe the electronic structure of 5d elements was examined on various platinum and gold compounds. The combination of XAS and XES

Abstract

provided a comprehensive map of the occupied and unoccupied 5d density of states. RIXS revealed the valence band structure of these compounds. The experimental spectra were modeled using multiple scattering calculations using the FEFF8 code. The technique also revealed the electronic structure of nano-particles of gold, where the d band was shifted toward lower binding energy in comparison to that of bulk gold. The change in the structure of platinum after alloying with tin was investigated by Pt L₃ HERFD XAS and RIXS. The changes in the structure rendered the bimetallic particles less active for hydrogen and carbon monoxide adsorption due to tin enrichment at the surface. The platinum d band of platinum-tin particles was narrower and shifted down relative to the Fermi level in comparison to that of platinum particles. The difference in electronic structure, which was clearly observed between pure and alloyed particles persisted after adsorption of hydrogen, however after CO adsorption, the structure became very similar.

In situ HERFD XAS, QEXAFS, combined with IR spectroscopy and kinetic measurements revealed the catalytically active species during CO oxidation over supported platinum catalysts. Regardless of the particle size and support, CO oxidation occurred in two reaction regimes: a regime of low rate and one of high rate, depending on temperature and CO and O₂ concentration. These regimes were separated by a sudden switch called ignition respectively extinction. In the regime of low rate, the catalyst surface was covered by CO, which poisoned the catalyst, and in the regime of high rate, partially oxidized platinum was present. At the onset of the ignition, an increasing amount of platinum oxide was observed, which autocatalytically increased the conversion. The structure of the oxide was highly defective and platinum was likely under-coordinated to oxygen. High temperature and high concentration of oxygen were beneficial to achieving the highly active oxidic platinum. Smaller platinum particles supported on alumina reached high activity at lower temperature than the larger particles. The ignition temperature and the amount of oxidized platinum depended on the support.

The structural changes that occurred during the kinetic oscillations of CO oxidation over alumina-supported platinum catalyst were elucidated by combining in situ space- and time-resolved XAS, IR spectroscopy, and kinetic measurements. The structure of the catalyst varied as function of position in the plug flow reactor. The structure of the catalytically active phase was identified; oscillations occur because of local changes in the catalyst structure inside the reactor. The kinetic oscillations during

Abstract

CO oxidation were paralleled with the reduction and CO poisoning, and re-oxidation of the surface.

Ceria-supported platinum nano-clusters and platinum-doped ceria were studied during PROX by means of HERFD XAS. The ceria-supported platinum catalyst was leached using a cyanide solution and a platinum-doped ceria was thus obtained. The platinum-doped ceria consisted of platinum mostly in its cationic form. HERFD XAS revealed the changing oxidation state of platinum during the reaction, where along with preferential oxidation of CO (PROX), water gas shift (WGS), and methanation were also observed. Ceria-supported platinum nano-clusters were more active than platinum-doped ceria during oxidation of both H₂ and CO. The metal-doped ceria with supported platinum particles was the most selective for PROX. As soon as oxygen was depleted in the gas phase, the cationic platinum irreversibly reduced to form supported platinum particles. This generated the more active, but less selective catalyst.

In summary, the research done in this thesis derived a time- and space-resolved understanding of the dynamic structure-performance relationships in a reactor during total and preferential CO oxidation using in situ time- and space- resolved X-ray absorption and emission spectroscopy combined with mass spectrometry and IR spectroscopy. The exclusive use of hard X-rays enabled performing these studies under catalytic conditions. Recently developed techniques of HERFD XAS and in situ RIXS revealed the structure of the catalysts with excellent resolution, which gave deeper insights into the active species of supported platinum catalysts.

Zusammenfassung

Heterogene Platinkatalysatoren sind wegen ihrer hohen Aktivität in solchen Reaktionen wie selektive Oxidation (PROX) von Kohlenstoffmonoxid als Teil der Drei-Wege-Katalysatoren in Brennstoffzellen- und Automobilindustrie vom grossen Interesse. Die Eigenschaften der heterogenen Platinkatalysatoren hängen von der Partikelgrösse, dem Träger und den Reaktionsbedingungen ab. In dieser Dissertation wurde CO-Oxidation über Platinkatalysatoren auf verschiedenen Trägern, von unterschiedlichen Partikelgrössen und unter dynamischen Reaktionsbedingungen untersucht. Das Ziel dieser Doktorarbeit war, die Korrelation zwischen der Struktur der heterogenen Platinkatalysatoren und deren katalytischen Eigenschaften in der CO-Oxidation aufzustellen. Neulich entwickelte spektroskopische Methoden, die auf Röntgenabsorption oder -emission basieren, wurden dafür zur Hilfe gezogen.

Die Struktur eines Katalysators ist anfällig für Änderungen bei verschiedenen Stufen eines katalytischen Prozesses. Um das Funktionieren eines Katalysators und die chemischen Prozesse auf deren Oberfläche zu verstehen, muss der Katalysator unter realen Reaktionsbedingungen untersucht werden. Das erfordert die Verwendung von solchen Methoden, die die elektronischen und geometrischen Eigenschaften des Katalysators *in situ* bestimmen können. Bei der in dieser Dissertation dargelegten Forschungsarbeit wurden Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), Röntgenemissionsspektroskopie (XES) und IR-Spektroskopie verwendet. Wenn ein Molekül auf der Oberfläche chemisch adsorbiert wird, werden neue bindende und antibindende Zustände gebildet. Diese können mit XAS, respektive mit XES, untersucht werden; die geometrische Struktur wird mittels EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) und XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) bestimmt. *In situ* IR-Spektroskopie liefert zusätzliche Information über die auf der Metalloberfläche adsorbierte Spezies. In dieser Dissertation wurde HERFD (High-Energy Resolution Fluorescence Detected) XAS wegen ihrer besseren spektralen Auflösung im Vergleich zu herkömmlicher XAS verwendet. QEXAFS (Quick-Extended X-ray Absorption Fine Structure) ist eine Methode, die es ermöglicht, die dynamische Struktur eines Katalysators im Sub-Sekunden-Bereich zu untersuchen. *In situ* RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering) ist eine Art von XES, mit der sich die detaillierte elektronische Struktur des heterogenen Platinkatalysators untersuchen lässt. *In situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung wurde

Zusammenfassung

mit Massenspektrometrie und Infrarotspektroskopie kombiniert, um räumlich aufgelöste Information zur dynamischen Struktur-Leistungs-Beziehung bei der Total- und Selektivoxidation von Kohlenstoffmonoxid zu gewinnen.

Das Potenzial von RIXS, die elektronische Struktur von 5d-Elementen zu untersuchen, wurde an verschiedenen Platin- und Goldverbindungen geprüft. Eine Kombination von XAS und XES hat ein umfassendes Verständnis über die besetzte und unbesetzte 5d Zustandsdichte geliefert. Mit RIXS konnte die Struktur des Valenzbandes dieser Verbindungen bestimmt werden. Die aufgenommenen Spektren wurden mit Hilfe von Mehrfachstreuung mit dem FEFF8-Programm modelliert. Mit diesem Verfahren liess sich auch die elektronische Struktur von Goldnanopartikeln bestimmen, wobei das d-Band im Vergleich zum Bulk zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben war. Die Strukturänderung von Platin nach Legierung mit Zinn wurde mit Pt L₃ HERFD XAS und RIXS untersucht. Die Strukturänderungen haben erwiesen, dass die bimetallischen Partikel wegen Oberflächenanreicherung von Zinn weniger aktiv für die Adsorption von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid sind. Das d-Band von Platin bei Platin-Zinnpartikeln war schmaler und relativ zu Fermi-Niveau nach unten verschoben im Vergleich zu Platinpartikeln. Nach Wasserstoffadsorption war der Unterschied in der elektronischen Struktur der reinen und legierten Partikeln klar sichtbar, aber nach Adsorption von Kohlenstoffmonoxid ist die Struktur sehr ähnlich geworden.

Mit *in situ* HERFD XAS und QEXAFS, kombiniert mit IR-Spektroskopie und kinetischen Messungen, liess sich die katalytisch aktive Spezies bei CO-Oxidation an heterogenen Platinkatalysatoren bestimmen. Ungeachtet der Partikelgrösse und des Trägers, erfolgte die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid in zwei Bereichen: im Bereich der niedrigen und der hohen Reaktionsgeschwindigkeit, abhängig von Temperatur und CO- sowie O₂-Konzentration. Diese zwei Bereiche waren durch eine abrupte Reaktionsgeschwindigkeitsänderung getrennt, auch genannt „Zündung“ und „Extinktion“. Bei geringer Reaktionsgeschwindigkeit bedeckte CO die Oberfläche und vergiftete den Katalysator. Bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit wurde Platin partiell oxidiert. Zu Beginn der Zündung war eine steigende Menge von Platinoxid zu beobachten, das den Umsatz autokatalytisch erhöht hat. Die Struktur des Oxids war sehr defektreich und Platin war wahrscheinlich unterkoordiniert. Hohe Temperatur und Konzentration von Sauerstoff waren vorteilhaft, um ein sehr aktives Platinoxid zu erhalten. Kleinere Platinpartikel auf Aluminiumoxidträger haben eine höhere Aktivität

Zusammenfassung

bei geringerer Temperatur erwiesen, als grössere Partikel. Die Zündungstemperatur und die Menge des oxidierten Platins waren vom Träger abhängig.

Die Strukturänderungen, die sich während der kinetischen Oszillationen von CO-Oxidation über Platin auf Aluminiumoxid ereignet haben, konnten durch eine Kombination von XAS mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung, IR-Spektroskopie und kinetischen Messungen aufgeklärt werden. Die Struktur des Katalysators hing von der Position im Pfropfenströmungsreaktor ab. Da die Oszillationen durch die lokalen Veränderungen in der Katalysatorstruktur im Inneren des Reaktors hervorgerufen werden, konnte die Struktur der katalytisch aktiven Phase bestimmt werden. Die kinetischen Oszillationen bei CO-Oxidation wurden mit Reduktion, CO-Vergiftung und Reoxidation der Oberfläche in Verbindung gebracht.

Platin-Nanocluster auf Ceroxid und Platin-dotiertes Ceroxid wurden bei PROX mit Hilfe von HERFD XAS untersucht. Platin-Ceroxid-Katalysator wurde mit Zyanidlösung behandelt, um Platin-dotiertes Ceroxid zu erhalten. Das Platin-dotierte Ceroxid hat Platin hauptsächlich in kationischer Form enthalten. Mit HERFD XAS wurde der Oxidationszustand von Platin, der sich während der Reaktion verändert hat, bestimmt, wobei ausser der selektiven Oxidation von CO auch Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) und Methanisierung beobachtet wurden. Platin-Nanocluster auf Ceroxid waren aktiver bei Oxidation von Wasserstoff und CO als Platin-dotiertes Ceroxid. Das Metall-dotierte Ceroxid mit geträgerten Platinpartikeln hat sich als am meisten selektiv für PROX erwiesen. Sobald der Sauerstoff in der Gasphase aufgebraucht wurde, wurde das kationische Platin reduziert und es bildeten sich metallische Platinpartikel. Dies erzeugte einen aktiven, aber weniger selektiven Katalysator.

Die in dieser Dissertation dargestellten Forschungsergebnisse tragen zum besseren Verständnis der dynamischen Struktur-Leistungs-Korrelationen bei der Total- und Selektivoxidation von Kohlenstoffmonoxid bei. *In situ* Röntgenabsorptions- und Emissionsspektroskopie, kombiniert mit Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie, lieferten räumlich aufgelöste Information zur Katalysatorstruktur und dem Reaktionsablauf. Die Anwendung von harter Röntgenstrahlung hat es ermöglicht, diese Studien unter katalytischen Bedingungen durchzuführen. Mit Hilfe der neulich entwickelten Methoden, wie HERFD XAS und *in situ* RIXS, konnte die Struktur des Katalysators mit ausgezeichneter Auflösung bestimmt werden, was einen tieferen

Zusammenfassung

Einblick in die Struktur der aktiven Spezies des heterogenen Platinkatalysators ermöglicht hat.