



Doctoral Thesis

In situ vibrational spectroscopy of catalytic solid-liquid interfaces

Author(s):

Meier, Daniel Matthias

Publication Date:

2009

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005963397> →

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](#).

IN SITU VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF CATALYTIC SOLID-LIQUID INTERFACES

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von

Daniel Matthias Meier

Dipl.-Chem. ETH

Geboren am 23.09.1981

Füllinsdorf BL

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Baiker

Prof. Dr. D. Günther

2009

Summary

Understanding the various steps involved in chemical transformations occurring at solid-liquid or solid-gas interfaces is a prerequisite for the rational design of more efficient heterogeneous catalysts and processes. The aim of this doctoral thesis is to probe *in situ* catalytic solid-liquid interfaces under conditions as close as possible to real technical conditions. For this purpose an approach combining catalysis, spectroscopy and surface science, supported by theoretical studies was pursued.

In general, *in situ* studies of catalyzed reactions require a highly sensitive spectroscopic technique, due to the low density of molecules on the surface (typically 10^{15} molecules per cm^2). Probing surface molecules is even more demanding when the chemistry takes place on a surface that is covered by a dense liquid phase. In this case the spectroscopic information obtained is usually dominated by liquid phase (solvent) molecules. Solvent molecules, however, are normally not expected to be involved in the molecular transformation. Hence, while solvent signals have to be filtered away, molecular information on the reactants residing in the liquid or on the surface has to be obtained separately.

The main part of this work deals with the design, development, and application of a novel technique to investigate the solid-liquid interface in a time-resolved manner. A device, centered on a micro-reactor, was constructed and aligned in an infrared spectrometer suited for polarization-modulation infrared reflection-absorption spectroscopy (PM-IRRAS). PM-IRRAS was used to obtain time-resolved spectra of liquid phase and surface species at the same time. The challenge in this work was to detect liquid phase and surface molecules simultaneously and separately at a high time resolution. Modulation excitation spectroscopy (MES) was combined with the PM-IRRAS technique to further enhance the sensitivity. In addition, MES proved suitable to specifically probe interactions and transformations of the active species by effectively canceling out the signals due to spectator species. With MES, the response of

Summary

the system to perturbations of physicochemical parameters, such as concentration and temperature, was studied.

As a proof of principle (presented in Chapter 2) the surface sensitivity was determined by detecting CO on a Pt thin film and the liquid phase sensitivity was tested by measuring salicylic acid dissolved in cyclohexane. Concentration and temperature MES experiments were performed, yielding a high temporal resolution and a precisely controllable temperature profile. Most importantly, surface and liquid phase spectra were obtained simultaneously. The fact that liquid phase molecules as well as the surface bound molecules could be observed simultaneously render this technique powerful for investigating heterogeneously catalyzed reactions in continuous and batchwise systems.

The unique properties of the new cell were exploited in a transient adsorption study of CO dissolved in the liquid phase and its Pt catalyzed oxidation to CO₂ by molecular oxygen (Chapter 3). Both the evaluation of the surface CO signal and the CO₂ evolving and dissolving into the liquid phase were analyzed.

In Chapter 4, the adsorption-desorption behavior of salicylic acid on alumina is spectroscopically investigated and compared to benzoic acid and 2-methyl-2-hexenoic acid. Analysis of *in situ* PM-IRRA, *in situ* attenuated total reflection (ATR) spectra, and density functional theory (DFT) calculations assured the sensitivity, reliability, and assignment of the measured spectra. The acids investigated were found to adsorb irreversibly on the alumina surface. In addition, PM-IRRAS was combined with concentration MES; thereby the kinetic sorption behavior was studied by varying the modulation frequency. Interestingly, concentration modulation revealed that salicylic acid also adsorbs in two reversible binding modes. One is a loosely bound, dimer-like species, while the other is more tightly bound to other adsorbed salicylic acid molecules.

The PM-IRRAS case study presented in Chapter 5 clarified the origin of different selectivities obtained in the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde under aerobic and anaerobic conditions over Pd. It was observed

that the selectivity is higher under aerobic conditions when compared to anaerobic conditions because the major side product, toluene, is not produced in the presence of oxygen. Interestingly, CO₂ and benzoic acid, both detected in the liquid phase PM-IRRA spectra, were formed under aerobic conditions, although in small amounts only. It was also clarified that benzoates, previously found to dominate surface spectra, in this reaction do not adsorb on the active catalytic sites. The influence of surface adsorbed species was detrimental to the activity of the catalyst. Under aerobic conditions, oxygen formed a passivating film on Pd that slowed down the reaction rate. In the absence of oxygen, CO produced by decarbonylation of the product accumulated on the catalyst. This decomposition reaction was identified to occur on specific surface sites (Pd 111) and could be followed in the surface PM-IRRA spectra. With time, CO blocked the surface and completely poisoned the catalyst.

In Chapter 6 the vibrational spectroscopy studies were extended to a less well understood reaction system, the heterogeneous asymmetric hydrogenation of unsaturated carboxylic acid. ATR-IR was successfully combined with concentration MES to examine the liquid phase interaction of cinchonidine (CD) with 2-methyl-2-hexenoic acid. Molecular interaction of carboxylic acids with CD plays an important role in the asymmetric hydrogenation where CD acts as a chiral modifier inducing enantioselectivity to the prochiral substrate. Evaluation of the ATR-IR spectra, supported by NMR and theoretical calculations, revealed that three acid molecules interact with one modifier molecule in a dynamic manner.

In the study presented in Chapter 7, different chiral modifiers were observed *in situ* on Pt catalysts by ATR-IRS in the hydrogenation of ethyl-pyruvate. In dynamic modifier substitution experiments, it has been established that the inferior adsorption strength of quinidine compared to cinchonidine originates from distinct adsorption geometries.

In conclusion, in this doctoral thesis the PM-IRRAS technique could be further developed to a powerful tool for the time resolved investigation of

Summary

catalytic solid-liquid interfaces. ATR-IRS served as an important technique to explain catalytic phenomena and as a comparative tool to the newly designed PM-IRRAS device. The combined approach of catalysis, spectroscopy and surface science supported by theoretical studies proved to be very promising for uncovering the phenomena occurring at catalytic solid-liquid interfaces and is likely to emerge as one of the most powerful tools for this type of investigations. Some limitations of the PM-IRRAS technique originate from the requirements imposed by the sample geometry and reflectivity.

Zusammenfassung

Mechanistische Kenntnisse von chemischen Reaktionsschritten an der fest-flüssig Grenzfläche gehören zur Grundvoraussetzung für das gezielte Design von effizienten heterogenen Katalysatoren und Prozessen. Das Hauptziel dieser Doktorarbeit war die Untersuchung von chemischen Prozessen an fest-flüssig Grenzflächen unter möglichst realen Bedingungen und *in situ*. Dazu wurden Techniken und Methoden der Katalyse, der Spektroskopie und der Oberflächenwissenschaft kombiniert und mit theoretischen Simulationen ergänzt.

Aufgrund der geringen Konzentration von Oberflächenmolekülen (typischerweise 10^{15} Moleküle pro cm^2) braucht man für *in situ* spektroskopische Studien von katalysierten Reaktionen äusserst sensitive Methoden. Die Detektion von Oberflächenmolekülen wird noch erschwert, wenn die Oberfläche von einer dichten kondensierten Phase, z.B. einem Lösungsmittel bedeckt ist. Oft dominieren dann die Lösungsmittelsignale die erhaltenen Spektren. Es ist daher notwendig diese Signale herauszufiltern, um nur die relevanten aktiven Spezies beobachten zu können. Eine weitere Herausforderungen stellt die selektive Detektion und Unterscheidung von Signalen dar, die entweder von der Flüssigphase oder von auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen stammen.

Der Hauptteil dieser Arbeit beschreibt das Design, die Entwicklung und die Anwendung einer neuartigen infrarot-spektroskopischen Methode, welche es erlaubt die fest-flüssig Grenzfläche zeitaufgelöst zu studieren. Die dafür entwickelte und konstruierte Infrarot-Zelle, deren Herzstück ein Mikroreaktor ist, wurde in einem Infrarotspektrometer mit einer Polarisations-Modulation Infrarot Reflektions-Absorptions Spektroskopie (PM-IRRAS) Einrichtung platziert. Mit PM-IRRAS wurden Flüssigphasen- und Oberflächenspezies zur gleichen Zeit detektiert. Eine Herausforderung dieser Arbeit war die simultane und separate Detektion von Flüssigphasen- und Oberflächenspezies mit hoher

Zusammenfassung

Zeitauflösung. Dazu wurde PM-IRRAS mit modulierter Anregungs-Spektroskopie (MES) kombiniert um die Sensitivität weiter zu erhöhen. Mit MES ist es möglich, gezielt Interaktionen und Transformationen der aktiven Spezies zu beobachten. Dabei wird die Wirkung externer Parameter, wie der Temperatur oder der Konzentration untersucht.

In einer ersten Studie (Kapitel 2) wurde die Funktionstüchtigkeit der Methode getestet. Die Adsorption von CO auf einer Pt-Oberfläche diente zur Verifizierung der Oberflächensensitivität. Salicylsäure wurde als Indikator für die Flüssigphasensensitivität benutzt. Konzentrations- und Temperatur-MES wurden erfolgreich durchgeführt. Dabei erreichte man eine hohe Zeitauflösung bei genauer Kontrolle der Temperatur. Am wichtigsten war die Tatsache, dass Signale von der Oberfläche und der Flüssigphase simultan gemessen werden konnten, was diese Technik besonders geeignet macht, um heterogen katalysierte Reaktionen zu untersuchen.

Die Pt katalysierte Oxidation von CO mit molekularem Sauerstoff in flüssiger Phase war die erste chemische Transformation die mit der neuen Technik ausgewertet wurde (Kapitel 3). Mit der PM-IRRAS Technik konnten sowohl das charakteristische Oberflächensignal von CO als auch das entstehende CO₂ in der Flüssigphase detektiert werden. Die Reaktion wurde in kontinuierlicher Weise durchgeführt.

Die in Kapitel 4 vorgestellte Studie gibt Einsicht über das Adsorptions und Desorptionsverhalten von Carbonsäuren auf Alumina. Dazu wurden Spektren von Salicylsäure, Benzoesäure und 2-Methyl-2-hexensäure mittels Abgeschwächter Total-Reflektion (ATR), wie auch mit PM-IRRAS gemessen und verglichen, um die Zuverlässigkeit der PM-IRRAS Technik zu prüfen. DFT Berechnungen dienen zur Identifizierung der Signale. Die Untersuchungen zeigten, dass die Säuren irreversibel an die Aluminiumoxid-Oberfläche binden. Das Sorptionsverhalten von Salicylsäure wurde in einer kinetischen Analyse genauer untersucht. Dazu wurde PM-IRRAS mit Konzentrations-MES kombiniert. Es zeigte sich, dass Salicylsäure zusätzlich auf reversible Weise auf

der Oberfläche haftet. Zum einen bindet Salicylsäure als Dimer, und zum anderen kann es sich mit adsorbierten Säuremolekülen verbinden, was zu einer stärkeren Bindung führt.

Als nächstes wurde die Ursache der Selektivitätsunterschiede in der Palladium-katalysierten Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd unter aeroben und anaeroben Bedingungen untersucht (Kapitel 5). Die Reaktion wurde durch einen Pd Film katalysiert. Man konnte die geringere Selektivität unter anaeroben Bedingung im Vergleich zu aeroben Bedingungen auf die Bildung des Nebenproduktes Toluol zurückführen. Unter aeroben Bedingungen wurden in kleinen Mengen CO_2 und Benzoesäure in der Flüssigphase detektiert, jedoch kein Toluol. Interessant war auch die Beobachtung, dass Benzoate nicht auf aktiven katalytischen Stellen adsorbieren. Die auf dem Pd adsorbierten Atome und Moleküle bestimmten die Aktivität des Katalysators. Einerseits hemmte die Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht unter aeroben Bedingungen die katalytische Aktivität, andererseits akkumulierte unter anaeroben Bedingungen CO auf der Pd Oberfläche. CO wurde durch die Decarbonylierung von Benzaldehyd gebildet. Die Untersuchungen zeigten, dass CO zuerst auf Pd (111) adsorbiert und mit der Zeit den Katalysator vollständig deaktiviert.

In Kapitel 6 wurde eine weniger gut verstandene Reaktion, die heterogene asymmetrische Hydrierung von ungesättigten Carbonsäuren, mit Hilfe der Vibrationsspektroskopie untersucht. ATR-IR wurde mit MES kombiniert und die Interaktion von Cinchonidin (CD) mit 2-Methyl-2-hexansäure in flüssiger Phase studiert. Diese intermolekulare Wechselwirkung spielt eine wichtige Rolle in heterogenen asymmetrischen Hydrierung, wobei CD als chiraler Modifikator die Enantioselektivität in prochiralen Edukten induziert. ATR-IR Experimente, unterstützt von NMR Untersuchungen und theoretischen Simulationen offenbarten, dass drei Säuremoleküle mit einem Modifikator Molekül eine dynamische Wechselwirkung eingehen.

Zusammenfassung

In Kapitel 7 wurde die Adsorption von chiralen Modifikatoren auf katalytischen Oberflächen mit *in situ* ATR-IR Spektroskopie während der asymmetrischen Hydrierung von Ethylpyruvat untersucht. In dynamischen Substitutionsexperimenten wurden die Modifikatoren ausgetauscht. Man konnte zeigen, dass die im Vergleich zu CD schwächere Adsorption von Quinidin auf eine unterschiedliche Adsorptionsgeometrie zurückzuführen ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die gewonnenen Erkenntnisse zu einer wesentlichen Erweiterung des Potenzials der PM-IRRAS Technik geführt haben und damit auch in deren Anwendungsbereich für die Untersuchung von heterogen katalysierten Prozessen an fest-flüssig Phasengrenzen mit hoher Zeitauflösung. Dabei wurden Moleküle in der Flüssigphase und auf der Oberfläche gleichzeitig detektiert. ATR-IRS diente zur Validierung der neu entwickelten PM-IRRAS Zelle und als wichtige Referenzmethode zur Erklärung der katalytischen Vorgänge. Die interdisziplinäre Arbeitsweise bestehend aus der Kombination von Katalyse, Spektroskopie und Oberflächenwissenschaften führte zu neuen mechanistischen Erkenntnissen und hat das Potenzial in Zukunft erfolgreich für andere fest-flüssig Grenzflächenuntersuchungen eingesetzt zu werden. Zukünftige Herausforderungen betreffend PM-IRRAS sind verbunden mit den Limitierungen bezüglich Geometrie und Reflektivität der Proben.