



Doctoral Thesis

Radicals and Surface Sites in Dynamic Nuclear Polarization and Small Molecule Activation

Author(s):

Schwarzwälder, Martin

Publication Date:

2015

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010558938> →

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. 22877

Radicals and Surface Sites
in
Dynamic Nuclear Polarization and Small Molecule Activation

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Martin Schwarzwälder

MSc ETH Chemistry, ETH Zurich

born on 31.05.1985

citizen of

Winterthur ZH

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Christophe Copéret, examiner

Prof. Dr. Gunnar Jeschke, co-examiner

Dr. Pascal Raybaud, co-examiner

2015

Abstract

Cu/ZnO/Al₂O₃ is a highly efficient catalyst for the hydrogenation of CO_x into methanol and part of this PhD has been devoted to understand the chemistry of each component of the catalyst. A key issue in these studies is the understanding of the structure(s) and the reactivity of surface sites. Therefore, the second part of this PhD was devoted to improvement of Surface Enhanced NMR spectroscopy (SENS) with the aim to understand the structure of surface sites.

The surface chemistry of zinc oxide, an essential component of the CO_x hydrogenation catalysts, was investigated and dihydrogen was used as a probe molecule. We show that H₂ is activated reversibly forming Zn–H and O–H, which are observed by infrared spectroscopy but desorbed upon the removal of the gas phase. Computational studies suggest that reversible hydrides are most likely on polar (001) zinc terminated and/or non-polar (100) surfaces. In contrast, reaction of H₂ on polar (001) oxygen terminated ZnO should lead to stable hydroxyl groups. The effect of ZnO morphology on the activity of Cu/ZnO catalyst was studied as well by preparation of plate or rod shaped particles that exhibit more polar or non-polar surfaces, respectively. Copper/ zinc oxide catalysts based on plates showed higher methanol production rate and less deactivation (4.8 vs. 1.5 μmol s⁻¹ g_{Cu}⁻¹ after 21 h).

The reactivity of surface sites of Al₂O₃ was then probed using CH₃F. While this molecule coordinates to strong Lewis acid sites at room temperature, it is converted into dimethyl ether, but also to isobutene and higher hydrocarbons at 200 °C. Through a combined experimental and computational approach, it was possible to show that the reaction starts through the initial formation of a surface methoxy species by C–F activation on the most Lewis acidic site of the (110) Al₂O₃ surface. This step is followed by the coordination of an additional CH₃F molecule on an adjacent Al site, and the species react together to yield a transient "AlOCH₂⁺" species and CH₄, which further react together to yield a surface ethoxy species, thus forming the first C–C bond. Successive reactions of CH₃F with growing surface alkoxy species lead to tert-butoxy and higher alkoxy surface species, which are finally desorbed to yield isobutene and higher hydrocarbons.

In order to characterize surface species further, a series of nitroxide biradicals based on bTbK, bTurea, bCTurea and PyPol, which are used as polarization source for dynamic nuclear polarization (DNP) surface enhanced solid-state nuclear magnetic resonance (SENS) at 9.4 T, were investigated. The impact of electron relaxation on enhancement (ϵ) was studied and showed that slower electron relaxation induced larger ϵ within the same radical series and a maximum DNP ϵ of 222 is observed for TEKPol2. We show that structural elements have a large influence on ϵ : higher molecular weight and deuteration of methyl groups increase ϵ

by slowing down electron relaxation. In addition, the functionalization of the biradical backbone in the PyPol series changes the relative geometry between the two nitroxides and is thus decreasing ϵ .

Using these insights, DNP SENS was further used to characterize low surface area materials, in particular dopant precursors on semiconductor surfaces. Diethyl benzylphosphonate was used as grafted species on various substrates: on silica, silica-coated silicon nanoparticles and silica-coated wafers. Due to microwave adsorption and radical decomposition of silicon surfaces, only a weak enhancement and thereby low signal ($S/N=3$) can be detected on silicon wafers. In contrast, good signal attributed to the phosphonate ($S/N=11$) can be detected within 15 h on a non-porous glass plate.

Using the principles of DNP SENS in a reverse approach, mesoporous hybrid silica materials containing stable nitroxide TEMPO radicals in the pores were investigated as polarization matrices. Firstly, the DNP enhancement of a broad range of TEMPO containing materials having different radical density was investigated by impregnating the materials with solvents, e.g. H_2O or $C_2Cl_4H_2$. Enhancements (ϵ) up to 36 were obtained using water in the absence of glass forming agent. A detailed EPR study showed that the radicals are homogeneously distributed along the pore channel and that the enhancement resulted from the fraction of TEMPO at a sufficient radical-radical distance to promote the cross-effect as a main mechanism for DNP. These materials were successfully used as polarization matrices for alanine and pyruvate solutions in water.

Zusammenfassung

Cu/ZnO/Al₂O₃ ist ein äusserst effizienter Katalysator um CO_x nach Methanol zu hydrogenieren, ein Teil dieser Dissertation wurde daher dem chemischen Verständnis aller einzelnen Komponenten dieses Systems gewidmet. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, Struktur(en) und Reaktivität von Oberflächenstellen zu verstehen. Der zweite Teil dieser Dissertation befasst sich daher mit der Verbesserung von signalverstärkter Magnetresonanzspektroskopie von Oberflächen (SENS) mit dem Ziel Strukturen auf Oberflächen zu verstehen.

Die Oberflächenchemie von Zinkoxid, einem wesentlichen Bestandteil des Katalysators für CO_x Hydrogenierung, wurde mit Wasserstoff als Sonde untersucht. Wir konnten zeigen, dass H₂ reversibel aktiviert wird und dabei Zn–H und O–H bildet, die mittels Infrarotspektroskopie sichtbar sind aber bei der Entnahme der Gasphase wieder desorbieren. Rechnergestützte Studien zeigen, dass reversible Hydride am wahrscheinlichsten auf der polaren, zinkterminierten (001) und/ oder der apolaren (100) Oberfläche zu finden sind. Im Gegensatz dazu formt H₂ auf der polaren, sauerstoffterminierten Oberfläche stabile Hydroxylgruppen. Der Einfluss der Morphologie des Zinkoxids auf die Aktivität von Cu/ZnO Katalysatoren konnte durch die Synthese von Partikeln in Plättchen- oder Stäbchenform mit grösserer respektive kleinerer Oberflächenpolarität erforscht werden. Kupfer/ Zinkoxid Katalysatoren, die auf Plättchen beruhen, zeigen eine höhere Methanol-Erzeugungsrates bei kleinerer Deaktivierung (4.8 vs. 1.5 μmol s⁻¹ g_{Cu}⁻¹ nach 21 h).

Reaktive Zentren auf der Oberfläche von Al₂O₃ wurden dann mittels CH₃F untersucht. Während dieses Molekül bei Raumtemperatur an die starken Lewis-sauren Stellen bindet, wird es bei 200 °C hauptsächlich zu Dimethylether umgesetzt, aber auch zu Isobuten und höherwertigen Kohlenwasserstoffen. Durch die Kombination von Experiment und rechnergestützten Studien war es uns möglich zu zeigen, dass die Reaktion mit der Bildung einer Methoxyspezies auf der Oberfläche beginnt und zwar indem die C–F Bindung an der stärksten Lewis-sauren Stelle auf der (110) Al₂O₃ Oberfläche gespaltet wird. Diesem Schritt folgt die Koordinierung eines zusätzlichen CH₃F Moleküls an einer benachbarten Al-Stelle und die beiden Spezies reagieren zu einer "AlOCH₂⁺" Spezies und CH₄, welche zusammen sofort zu einer Ethoxyspezies auf der Oberfläche weiterreagieren, was zur ersten C–C Bindung führt. Hintereinander reagieren weitere CH₃F mit der wachsenden Alkoxy Spezies zu *tert*-Butoxy und höheren Alkoxy Spezies, welche letztendlich desorbieren und somit Isobuten und höhere Kohlenwasserstoffe freisetzen.

Um Oberflächenspezies zu identifizieren, wurde eine Serie Nitroxid Biradikale basierend auf bTbK, bTurea, bCTurea und PyPol untersucht, die Anwendung als Polarisationsquellen mit

Dynamisch Nuklearer Polarisation (DNP) signalverstärkter Magnetresonanzspektroskopie von Oberflächen (SENS) bei 9.4 T finden. Die Untersuchung des Einflusses der Elektronenspin Relaxation auf die Signalverstärkung (ϵ) zeigt, dass langsamere Elektronenspin Relaxation zu höheren ϵ in der gleichen Radikalserie führt; das grösste ϵ wurde für TEKPol2 mit 222 beobachtet. Wir zeigen ausserdem, wie Strukturelemente einen grossen Einfluss auf ϵ haben: höheres Molekulargewicht und Deuterierung von Methylgruppen führt zu höheren ϵ indem die Elektronenspin Relaxation verlangsamt wird. Die Funktionalisierung der Skelettstruktur in der PyPol Serie führt ausserdem zu einer Veränderung der relativen Ausrichtung beider Nitroxidradikale und erniedrigt daher ϵ .

Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurde DNP SENS benutzt, um Oberflächenspezies auf Materialien mit kleiner Oberfläche zu charakterisieren, speziell für Dotierungsvorläufer auf Halbleiteroberflächen. Diethylbenzylphosphonat wurde dabei auf verschiedene Materialien aufgebracht: Siliziumdioxid, Silizium-Nanopartikel und Silizium-Wafer mit jeweils Siliziumdioxid auf den Oberflächen. Aufgrund von Mikrowellenabsorption und Radikalersetzung auf der Siliziumoberfläche konnte nur eine kleine Signalverstärkung und daher ein schwaches Signal ($S/R=3$) auf der Oberfläche von Wafern beobachtet werden. Im Gegensatz dazu konnte ein gutes Signal, das wir dem Phosphonat zuweisen, innerhalb von 15 Stunden auf einer nicht-porösen Glasplatte aufgenommen werden ($S/R=11$).

Um die Prinzipien von DNP SENS in einem umgekehrten Ansatz anzuwenden, untersuchten wir mesoporöse hybrid-Siliziumdioxid Materialien, welche stabile TEMPO Nitroxid Radikale in den Poren haben, für die Anwendung als Polarisationsmatrizen. Zuerst wurde die DNP ϵ für eine Serie von Materialien, die TEMPO in unterschiedlicher Konzentration enthalten, bestimmt, indem das Material mit einem Lösungsmittel wie H_2O oder $C_2Cl_4H_2$ benetzt wurde. Signalverstärkungen (ϵ) von bis zu 36 wurden beobachtet ohne jeglichen Zusatz von Glasbildnern. Eine detaillierte EPR-Studie zeigt, dass die Radikale entlang den Poren homogen verteilt sind und dass die Verstärkung ϵ aus dem Anteil von TEMPO in einem optimalen Radikal-Radikal Abstand resultiert, der den Cross-Effect als Hauptmechanismus für DNP begünstigt. Diese Materialien wurden erfolgreich als Polarisationsmatrizen für wässrige Lösungen von Alanin und Pyruvat eingesetzt.