



Doctoral Thesis

Active platinum species investigated by transient spectroscopy: from the atomic to the reactor level

Author(s):

Hartfelder, Urs Clemens Hartmann

Publication Date:

2016

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010662479> →

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. 23475

Active platinum species investigated by transient spectroscopy: from the atomic to the reactor level

**A dissertation submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)**

**Presented by
Urs Clemens Hartmann Hartfelder**

MSc ETH in Chemistry

Born on 12.05.1988

Citizen of Germany

Accepted on the recommendation of

**Prof. Dr. Jeroen A. van Bokhoven
Prof. Dr. Alexander Wokaun**

2016

Abstract

The tremendous potential of heterogeneous catalysis for improving the efficiency of almost any chemical process – including applications like refining, exhaust treatment, biomass conversion and energy storage - makes the development of more reactive, selective and stable catalysts a key research area. While improved catalysts can be developed by trial and error, a mechanistic understanding of catalytic activity opens up the possibility of rational catalyst design.

A detailed understanding of catalyst reactivity hinges on finding structure-activity relationships, i.e. how different structures contribute to the overall activity of a heterogeneous catalyst. Since the structure of catalytic materials is highly sensitive to the environment, in particular temperatures and reactant partial pressures, catalytic structure needs to be determined under reaction conditions, i.e. in situ. In addition, catalytic activity must be determined at the same time as the catalyst structure, leading to *operando* experiments. These experiments are challenging and informative, but themselves insufficient to produce conclusions on structure-activity relationships, since they tend to observe the dominant structure, which is not necessarily the active structure. It is therefore necessary to distinguish active species from spectators. This goal can be achieved by transient spectroscopic experiments. Under transient conditions, an active site will adapt more quickly than a spectator. The overall response of the system is determined by its kinetic properties. The ultimate goal of such experimentation is the derivation of structure-activity relationships in heterogeneous catalysis, and the determination of catalytic reaction mechanism. The combination of kinetic and structural information in transient in situ experiments is highly suitable for such determinations. Targeted experiments in principle permit the determination of the effect of different reactants on various steps in the catalytic cycle.

Transient experiments necessarily introduce gradients through the reactor, which need to be accounted for in the evaluation of the experiment. Reactor simulations and space-resolved measurements are feasible approaches to obtain reactor-level information on catalyst structure and activity.

This thesis describes the use of transient spectroscopy to investigate the activity of platinum species in reactions involving carbon monoxide. This includes a variety of applications such as automotive exhaust treatment and the production of clean hydrogen from synthesis gas. In addition to practical applications, reactions involving carbon monoxide are widely studied as prototypical reactions in heterogeneous catalysis and exhibit a variety of unusual phenomena. Light-off phenomena are a particularly interesting case since they feature structural changes that need to be investigated with spatial and temporal resolution in order to obtain a complete picture of the relevant processes. Chapters 3 and 4 focus on this aspect through modelling of the reactor based on spectroscopic data. In chapter 3, time-resolved XAS data was used to reconstruct a time- and space-resolved model that was able to reproduce the reactor level conversion observed by mass spectrometry. Chapter 4 focused on confirming the model by direct space-resolved measurements. The results from the simulation demonstrated that activity was strongly localized in the reactor, a fact that could be exploited by an improved reactor design.

Subsequent efforts were focused on the elucidation of the effects of catalyst structure on the activation of small molecules. Chapter 5 describes the kinetics of oxidation of platinum particles, showing that preoxidation leads to significantly reduced rates for oxygen adsorption. Chapter 6 shows how the activity of adsorbed carbon monoxide depends both on the state of the underlying platinum and the reactant. When adsorbed on reduced platinum, carbon monoxide can react to both water and oxygen, regardless of support. On cationic single atoms, no reaction to oxygen is observed.

While step response experiments are the most common type in catalysis research, they are limited with respect to the identification of highly active minority species – an unfortunate situation, considering that such species are commonly believed to be responsible for catalytic activity. A possible alternative, the frequency response measurement, is explored in chapter 7 and shown to be a promising option if experimental challenges can be overcome.

Taken together, these chapters demonstrate the power of transient spectroscopic techniques for mechanistic investigations in heterogeneous catalysis. The correlation of structure and activity in time and space gives unique insight into the factors underlying

catalytic activity and provides a framework for investigating and developing heterogeneous catalysts.

The work overall addresses three issues that are of fundamental importance in heterogeneous catalysis: the structural requirements for surfaces to activate reactants; the spatial integration of such structures up to the reactor level; and the development of analytical techniques to investigate both of these under reaction conditions. Based on this work, various conclusions of general importance can be drawn.

Zusammenfassung

Das enorme Potential heterogener Katalyse für die Steigerung der Effizienz beinahe aller chemischen Prozesse – unter anderem Anwendungen wie Raffination, Abgasnachbehandlung, Biomasseumwandlung und Energiespeicherung – macht die Entwicklung reaktiverer, selektiverer und stabiler Katalysatoren zu einem Schlüsselforschungsgebiet. Auch wenn Katalysatoren durch Versuch und Irrtum entwickelt werden können, eröffnet ein mechanistisches Verständnis katalytischer Aktivität die Möglichkeit rationaler Katalysatorentwicklung.

Genaueres Verständnis der Reaktivität von Katalysatoren bedingt das Finden von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen, d.h. wie verschiedene Strukturen zur Gesamtaktivität eines heterogenen Katalysators beitragen. Da die Struktur katalytischer Materialien stark von ihrer Umwelt abhängig ist, insbesondere von der Temperatur und den Partialdrücken der Reaktanten, muss die Struktur des Katalysators unter Reaktionsbedingungen, also *in situ*, bestimmt werden. Zudem muss gleichzeitig die katalytische Aktivität bestimmt werden, was zu sogenannten *operando* Experimenten führt. Diese Experimente sind ebenso herausfordernd wie informativ, aber ihrerseits unzureichend, um Schlüsse über Struktur-Aktivitäts-Beziehungen zu ermöglichen, da sie typischerweise die dominante Struktur bestimmen, was nicht notwendigerweise die aktive Struktur ist. Daher ist es notwendig, aktive Spezies von Zuschauern zu unterscheiden. Dieses Ziel kann durch transiente spektroskopische Experimente erreicht werden. Unter transienten Bedingungen wird sich ein aktives Zentrum schneller anpassen als ein Zuschauer. Die Gesamtreaktion des Systems wird durch seine kinetischen Eigenschaften bestimmt. Das Ziel solcher Experimente ist die Bestimmung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen in heterogener Katalyse und des katalytischen Reaktionsmechanismus. Die Kombination aus kinetischer und struktureller Information aus transienten *in situ* Experimenten ist gut geeignet für derartige Messungen. Gezielte Experimente erlauben es im Prinzip, den Effekt verschiedener Reaktanten auf die diversen Schritte im katalytischen Kreislauf zu untersuchen.

Transiente Experimente führen zwingend zu Gradienten im Reaktor, welche bei der Auswertung der Experimente berücksichtigt werden müssen. Reaktorsimulationen und ortsaufgelöste Messungen sind brauchbare Ansätze um Informationen über Katalysatorstruktur und -aktivität auf Reaktorebene zu erhalten.

Diese Arbeit beschreibt die Anwendung von transientscher Spektroskopie zur Untersuchung der Aktivität von Platinspezies in Reaktionen mit Kohlenstoffmonoxid. Diese Kategorie beinhaltet eine Reihe von Anwendungen wie Kraftfahrzeugabgasnachbehandlung und die Produktion reinen Wasserstoffs aus Synthesegas. Ausserdem werden Reaktionen mit Kohlenstoffmonoxid als prototypische Reaktionen in heterogener Katalyse untersucht und zeigen eine Reihe von ungewöhnlichen Phänomenen. Das Anspringverhalten ist ein besonders interessanter Aspekt, welcher mit orts- und zeitaufgelösten Methoden untersucht werden muss, um ein vollständiges Bild der relevanten Prozesse zu erhalten. Kapitel 3 und 4 befassen sich mit diesem Thema durch Reaktorsimulation auf der Basis spektroskopischer Daten. In Kapitel 3 wurden zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsdaten verwendet, um ein zeit- und ortsaufgelöstes Modell des Reaktors zu erstellen, welches den durch Massenspektrometrie ermittelten Umsatz auf Reaktorebene reproduzieren konnte. In Kapitel 4 wurde dieses Modell durch direkte, ortsaufgelöste Messungen bestätigt. Die Ergebnisse der Simulation zeigten, dass die Aktivität im Reaktor örtlich stark beschränkt war, was durch ein verbessertes Reaktordesign ausgenutzt werden konnte.

Weitere Studien befassten sich mit der Bestimmung des Effekts der Katalysatorstruktur auf die Aktivierung kleiner Moleküle. Kapitel 5 beschreibt die Kinetik der Oxidation von Platinpartikeln und zeigt, dass Voroxidierung zu deutlich geringeren Sauerstoffadsorptionsraten führt. Kapitel 6 zeigt, wie die Aktivität von adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid sowohl vom Zustand des Platins als auch vom Reaktanten abhängt. Kohlenstoffmonoxid, welches auf reduziertem Platin adsorbiert ist, kann unabhängig vom Trägermaterial sowohl mit Wasser als auch mit Sauerstoff reagieren. Auf kationischen Platinatomen wurde keine Reaktion mit Sauerstoff beobachtet.

Auch wenn Sprungantwortexperimente die häufigsten in der Katalyseforschung sind, so sind sie limitiert im Bezug auf die Identifikation hochaktiver Minderheitsspezies – eine unangenehme Situation, da davon ausgegangen wird, dass solche Spezies für die katalytische Aktivität verantwortlich sind. Eine mögliche Alternative, die

Frequenzgangmessung, wird in Kapitel 7 untersucht. Dies ist eine vielversprechende Option, sofern experimentelle Schwierigkeiten überwunden werden können.

Zusammengenommen zeigen diese Kapitel das Potential transienter spektroskopischer Methoden für mechanistische Untersuchungen in der heterogenen Katalyse. Die Korrelation von Struktur und Aktivität in Zeit und Ort ermöglicht ein einzigartiges Verständnis der Faktoren, welche der katalytischen Aktivität zu Grunde liegen und bietet ein Modell zur Untersuchung und Entwicklung heterogener Katalysatoren.

Insgesamt befasst sich diese Arbeit mit drei Fragen von fundamentaler Bedeutung für die heterogene Katalyse: Mit den strukturellen Voraussetzungen, welche notwendig sind, damit Oberflächen Reaktanten aktivieren können; mit der räumlichen Integration solcher Strukturen bis zur Reaktorebene; und mit den analytischen Methoden, um die ersten beiden Punkte unter Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Auf der Grundlage dieser Arbeit können verschiedene Schlussfolgerungen von allgemeiner Wichtigkeit gezogen werden.