



Universiteit
Leiden
The Netherlands

CO oxidation catalysis at multiple length scales

Onderwaater, W.G.

Citation

Onderwaater, W. G. (2016, June 28). *CO oxidation catalysis at multiple length scales*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/40689>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/40689>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/40689> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Onderwaater, W.G.

Title: CO oxidation catalysis at multiple length scales

Issue Date: 2016-06-28

Samenvatting

Wanneer een koolmonoxide molecuul en een zuurstof molecuul in een gasomgeving bij tweehonderd graden Celcius in aanraking komen, gebeurt er niets. Wanneer deze ontmoeting plaatst vindt op een stukje metaal gemaakt van palladium of platina, begint een chemische reactie te verlopen. Dit stukje metaal fungeert nu als katalysator. De energie in de moleculen is bij tweehonderd graden Celcius te laag om de verbinding tussen de twee zuurstofatomen in het zuurstofmolecuul te verbreken. De katalysator kan dit echter wel. Bij aanwezigheid van de katalysator adsorberen de moleculen eerst op het metaaloppervlak. Het zuurstofmolecuul valt uiteen in twee atomen die aan op het oppervlak blijven plakken. Wanneer nu een koolmonoxide molecuul in de buurt komt van een zuurstofatoom, reageren de twee met elkaar. Het product, kooldioxide, verlaat hierop het oppervlak, waarop het oppervlak opnieuw de ruimte biedt aan andere moleculen om te adsorberen. Dankzij de katalysator is de energie die nodig is om de verbinding tussen de zuurstofatomen te verbreken een stuk lager dan in de gasfase. Dit zorgt ervoor dat de oxidatiereactie bij een veel lagere temperatuur kan verlopen.

Katalyse speelt een belangrijke rol in de chemische industrie. Om efficiënt chemicaliën te kunnen produceren, zijn vaak katalysatoren nodig. Katalysatoren zorgen ervoor dat de omstandigheden voor de productie van deze chemicaliën veel gunstiger zijn, dat er minder warmte verloren gaat en dat er vaak ook minder ongewenste bijproducten worden gevormd. Als gevolg hiervan wordt het proces ecologisch minder belastend en kunnen de productiekosten omlaag. Dit betekent vaak dat grootschalige productie van bepaalde chemicaliën pas met behulp van katalyse economisch haalbaar wordt. Voorbeelden hiervan zijn het Haber-Bosch proces voor het produceren van kunstmest uit stikstof en aardgas en het Fischer-Tropsch proces voor het produceren van benzine uit aardgas. Zonder efficiënte katalysatoren is grootschalige productie hiervan onmogelijk.

Gezien de essentiële rol die katalysatoren spelen voor onze maatschappij is het van belang de werking van katalysatoren goed te begrijpen. Enerzijds

kan goed begrip van katalysatoren ons helpen om de bestaande productiemethoden te verbeteren, anderzijds zou dit kunnen leiden tot nieuwe ontdekkingen op basis waarvan compleet nieuwe katalysatoren kunnen worden ontwikkeld en nieuwe productiemethodes mogelijk gemaakt kunnen worden. De grote schaal van de chemische industrie brengt met zich mee dat zelfs een kleine verbetering al een grote kostenbesparing kan opleveren.

Een katalytisch proces kunnen we onderverdelen in een aantal basiselementen die allemaal goed begrepen moeten worden om het geheel te kunnen doorgronden. Op het allerkleinste niveau moeten we identificeren wat de individuele stappen zijn die een reactie doorloopt. Daaronder vallen bijvoorbeeld de adsorptie en de desorptie, het breken van bindingen binnen en tussen moleculen en het aangaan van nieuwe bindingen. Als de afzonderlijke stappen bekend zijn willen we graag de energieniveaus en barrières te weten komen. Dit vereist een uitgebreide combinatie van geavanceerde experimenten in combinatie met theoretische modellen en computerberekeningen. Voor een volledig begrip van de werking van een katalysator zijn ook diverse praktische aspecten van belang. Zo zijn bijvoorbeeld de vorm van de reactor en de locatie en vorm van de katalysatoren deels bepalend voor de concentratieverschillen in de reactor, hetgeen weer van doorslaggevende invloed kan zijn op de uiteindelijke reactiesnelheid.

Onderzoek naar heterogene katalyse bevindt zich op het snijvlak van natuurkunde en scheikunde. De verscheidenheid aan verbindingen die moleculen met elkaar aan kunnen gaan is bij uitstek het domein van de scheikunde. De studie van de mogelijke structuren van het oppervlak waarop de chemie plaats heeft, is van oudsher een onderwerp waar de natuurkunde zich mee bezig houdt. De oppervlakenatuurkunde onderzoekt het letterlijke raakvlak van twee verschillende fasen of twee verschillende materialen. Dit raakvlak is van belang omdat, alhoewel de katalysator geen deel uitmaakt van het eindproduct van de chemische reactie, de aanwezigheid van de geadsorbeerde moleculen een cruciale invloed kan hebben op de samenstelling en structuur van de katalysator. Op atomaire schaal kunnen nieuwe stapelingen van atomen ontstaan, dus nieuwe kristalstructuren. Op grotere schaal kunnen stappen worden gevormd, waardoor het katalysatoroppervlak ruw wordt. Natuurkundigen hebben een groot aantal analysetechnieken ontwikkeld om een oppervlak in kaart te kunnen brengen. Zo kan men met röntgendiffractie de kristalstructuur aan het oppervlak bepalen en met andere röntgenverstrooiingstechnieken eigenschappen van de katalysator afleiden zoals de ruwheid van het oppervlak. Met scanning tunnelling microscopie (STM) kunnen individuele atomen en andere morfologische kenmerken van het oppervlak in kaart worden gebracht. Ook geavanceerde elektron-

microscopen kunnen oppervlaktestructuren atoom voor atoom zichtbaar maken.

Een van de uitdagingen van dit type onderzoek is om de wisselwerking tussen alle essentiële aspecten van de katalyse goed te begrijpen. Hiervoor is het noodzakelijk om ook experimenten uit te voeren onder de omstandigheden waarbij de katalysatoren in de chemische industrie worden gebruikt, dus bij hoge druk en bij hoge temperatuur. De technologische stappen die hiervoor noodzakelijk zijn, werden pas in de laatste twee decennia gezet. Voorheen werden katalyse-experimenten voornamelijk uitgevoerd onder een veel lagere druk dan gebruikelijk is in de chemische industrie. Dit was noodzakelijk omdat vrijwel alle, gebruikte experimentele technieken uitsluitend werken onder deze ultralage drukken. Ten tweede was dit noodzakelijk omdat de preparatie van model-katalysatoren vaak wordt uitgevoerd in ultrahoog vacuüm (UHV). De model-katalysator mag na preparatie niet meer bloot worden gesteld aan lucht om de invloed van lucht op de katalysator uit te sluiten. Daarom moeten de preparatiekamer en de reactor geïntegreerd worden. In Leiden zijn in de loop der jaren meerdere meetopstellingen ontwikkeld die een reactor integreren met een preparatiekamer en een geavanceerde meetmethode om zo onderzoek naar katalytische reacties te kunnen doen. Daaronder vallen een scanning tunnelling microscoop, een atoomkrachtmicroscoop (AFM) en een opstelling voor röntgentechnieken. De laatste opstelling vereist de aanwezigheid van een zeer intense röntgenbundel zoals die alleen in een synchrotron kan worden geproduceerd. Daarom staat deze meetopstelling bij de European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble.

Geavanceerde experimentele technieken zijn vaak geoptimaliseerd voor één specifieke taak. Om deze taak zo goed mogelijk uit te voeren wordt veelzijdigheid opgeofferd waar deze de prestatie van die taak kan verminderen. Een voorbeeld hiervan is de reikwijdte van de scanning tunnelling microscoop. Wanneer het van belang is dat de laterale resolutie van de microscoop groot is, moet het gezichtsveld van de microscoop klein worden gehouden. Zo heeft elke techniek vaak één echte specialiteit. Omdat bij katalyse vaak enorm veel verschillende aspecten gelijktijdig een rol spelen, is één techniek meestal niet toereikend om het complexe samenspel volledig te doorgronden. Alleen een combinatie van technieken kan de informatie vergaren die nodig is om alles te begrijpen. Hierdoor zullen meetresultaten van meerdere opstellingen met elkaar vergeleken moeten worden. Een vraag die daarbij komt kijken is in hoeverre de omstandigheden waarin elk van die afzonderlijke resultaten zijn gemeten wel identiek zijn. Om verschillen in de omstandigheden uit te sluiten, wordt in hoofdstuk 1 een

scanning probe microscoop geïntroduceerd die kan worden geïnstalleerd op de eerder in Leiden ontwikkelde röntgendiffractiekamer. Het doel is om zowel röntgenexperimenten uit te kunnen voeren als het oppervlak in kaart te brengen door middel van scanning probe microscopie.

Bij katalyse, zowel in de industrie als in het laboratorium wordt vaak gebruik gemaakt van een gasstroom. Een mengsel van een aantal gassen stroomt met een vaste snelheid aan de ene kant de reactor binnen, terwijl aan de andere kant gas de reactor weer uitstroomt. Voor de druk wordt een vaste waarde gekozen met behulp van een drukregelaar achter de uitlaat van de reactor. Tijdens veel reacties, zoals de oxidatie van koolmonoxide, kan de reactiesnelheid zo hoog zijn dat de interne menging van het gas in de reactor niet snel genoeg gaat om het mengsel in de reactor homogeen te houden. Hierdoor treden gradiënten op in de partiële drücken van de gassen. Door deze gradiënten worden verschillende delen van het oppervlak aan verschillende gascondities blootgesteld. Zoals hierboven beschreven, kunnen de verschillen in condities aanleiding geven tot verschillende oppervlaktestructuren, verschillende reactiemechanismen en verschillende reactiesnelheden. Voor de reactor die wordt beschreven in hoofdstuk 2 introduceren we een techniek die bedoeld is om het oppervlak van een modelkatalysator met een diameter van 1 cm te volgen tijdens een katalytische reactie. Hiermee kunnen we zien of er optische verschillen optreden tussen de verschillende delen van het oppervlak. Dat oxidatie van koolmonoxide daadwerkelijk een optisch spoor achterlaat op een palladium modelkatalysator, wordt aangetoond in dit hoofdstuk. We zien dat de reflectie van het oppervlak afneemt wanneer de reactiviteit van het oppervlak is verhoogd. Dit wordt toegeschreven aan de aanwezigheid van een dunne oxidelaag op het oppervlak, die tijdens het katalytische proces gaandeweg steeds ruwer wordt.

Tot nieuwe technologische ontwikkelingen moet ook software worden gerekend. De versnelling van inname van meetresultaten heeft zich ook bij de bundellijnen aan het ESRF voltrokken. Dit is met name een gevolg van de ingebruikname van een tweedimensionale detector. Efficiënte software die de meetresultaten kan analyseren aan de bundellijnen is niet altijd aanwezig omdat elke bundellijn anders is en daarom vraagt om een eigen analysemethode. Om het onderste uit de kan te kunnen halen hebben we het in hoofdstuk 3 beschreven programma BINoculars ontwikkeld. Deze software is geschreven samen met Dr. Sander Roobol. BINoculars verzamelt de tweedimensionale röntgenplaatjes en 'plakt' deze aan elkaar als vormden ze tezamen een driedimensionale panoramafoto. Op deze manier is het eenvoudig voor gebruikers van het programma om grote hoeveelheden aan meetresultaten te verzamelen en op een overzichtelijke manier weer te geven.

Dit leidt ertoe dat wetenschappers op bezoek bij het ESRF efficiënter gebruik kunnen maken van de ID03 bundellijn.

Tijdens de eerdergenoemde oxidatie van koolmonoxide zijn reactieoscillaties waargenomen. Deze oscillaties zijn een gevolg van de wisselwerking tussen de partiële drukken van de gassen en de structuur van het oppervlak, hetgeen op zijn beurt weer een sterk effect heeft op de reactiviteit van het oppervlak. Deze wisselwerking levert enorm complex gedrag van de katalysator op, waarbij agressieve verruwing wordt afgewisseld met snelle vervlakking. Deze verruwing gaat gepaard met de aanwezigheid van een oxidelaag op het palladiumoppervlak en een hoge reactiviteit. De vervlakking treedt op als de oxidelaag verdwijnt. Kort gezegd worden deze oscillaties veroorzaakt door het feit dat koolmonoxide zich sterker aan een ruw oppervlak bindt dan aan een glad oppervlak. Wanneer de ruwheid van de oxidelaag te groot is, wordt de oxidelaag daarom onstabiel. Als de oxidelaag verdwenen is, verlaagt de reactiesnelheid, waardoor de partiële druk van koolmonoxide in de reactor kan toenemen. De toegenomen partiële druk van koolmonoxide voorkomt dat de oxidelaag weer terug groeit, totdat de ruwheid zodanig is afgenomen, dat de vorming van een oxidelaag weer energetisch voordelig is. Met behulp van een aantal röntgentechnieken beschrijven we in hoofdstuk 4 de precieze toestand van het oppervlak en de oxidelaag. Uit deze waarnemingen ontstaat het vermoeden dat de ruimtelijke eigenschappen van de ruwheid bepalend zijn voor het oscillatiegedrag van de katalysator.

Of deze ruwheidseigenschappen daadwerkelijk de waargenomen oscillaties kunnen verklaren wordt onderzocht in hoofdstuk 5. Er wordt een model opgesteld waarmee de verruwing en vervlakking van het oppervlak tijdens de reactie worden doorgerekend. Dit model bevestigt het vermoeden dat de karakteristieke lengteschaal van de ruwheid op het oppervlak een belangrijke parameter is in het gedrag van het oppervlak.

Reactieoscillaties zijn ook waargenomen op nanodeeltjes van palladium. Het belang van het onderzoeken van katalytische reacties op extreem kleine nanodeeltjes is dat in industriële toepassingen voornamelijk gebruik wordt gemaakt van deze vorm. Een groot kristal is namelijk niet efficiënt. Voor de nanodeeltjes is de verhouding van het oppervlak tot de totale massa maximaal. Zo zit een groot deel van de katalysator 'aan de buitenkant' en speelt actief mee in het katalytische proces. Het gedrag van de nanodeeltjes is echter nog moeilijker om te ontrafelen dan dat van grote kristallen. In hoofdstuk 6 wordt beschreven hoe drie technieken worden gebruikt om het gedrag van nanodeeltjes te ontcijferen. Deze drie technieken zijn allemaal speciaal ontwikkeld voor om de katalyse op nanodeeltjes te bestuderen. Zo maken we gebruik van de in Leiden ontwikkelde atoomkrachtmicroscop, de

aan de TU Delft ontwikkelde, extreem kleine chemische reactoren die in een elektronenmicroscop passen, en de eerdergenoemde röntgendiffractiekamer in Grenoble. Met deze combinatie aan technieken is het gelukt om aan te tonen dat de dunne oxidelaag ook verschijnt en verdwijnt tijdens de reactieoscillaties op deze nanodeeltjes.

De diversiteit aan technieken die zijn toegepast bij het in dit proefschrift beschreven onderzoek, illustreert dat het onderzoek naar katalyse expertise vereist op een combinatie van terreinen binnen de scheikunde en natuurkunde. Alleen met de combinatie van inzichten op elk van deze terreinen zal het uiteindelijk mogelijk zijn om tot volledig begrip te komen van het complexe verschijnsel katalyse.

