



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Imaging complex model catalysts in action: From surface science towards industrial practice using high-pressure scanning tunneling microscopy

Mom, R.V.

Citation

Mom, R. V. (2017, June 29). *Imaging complex model catalysts in action: From surface science towards industrial practice using high-pressure scanning tunneling microscopy*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/51108>

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/1887/51108>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/51108> holds various files of this Leiden University dissertation

Author: Mom, R.V.

Title: Imaging complex model catalysts in action: From surface science towards industrial practice using high-pressure scanning tunneling microscopy

Issue Date: 2017-06-29

Samenvatting

Een van mijn eerste ervaringen met chemie had ik toen ik als kind een krijtje in een bakje azijn gooide. Dit gaat stevig bruisen door de CO_2 -belletjes die vrijkomen. Twee stoffen simpelweg bij elkaar brengen en er ontstaan spontaan belletjes, voor mij als kind had het iets weg van magie. In de chemische industrie is het echter zelden zo simpel. De meeste reacties starten namelijk niet vanzelf als je de reactanten bij elkaar brengt. Op moleculair niveau bestaan reacties uit het overhevelen van atomen uit het ene molecuul naar het andere. Om dat te kunnen doen, moeten de moleculen zich meestal vervormen en dat kost energie. Bij kamertemperatuur hebben moleculen vaak niet genoeg energie om over een dergelijke barrière heen te komen. De simpele oplossing: stop de reactanten in een vat en maak dat heet. Zo kun je al heel wat chemie doen. Je kunt bijvoorbeeld staal maken uit ijzererts en kolen. Vaak zijn echter wel erg hoge temperaturen nodig, waardoor er veel energie verloren gaat bij het verhitten van het reactorvat. Ook vindt veelal de verkeerde reactie plaats. Neem de productie van waterstofperoxide (H_2O_2), beter bekend als bleekmiddel. Dit zou je kunnen maken door waterstof (H_2) en zuurstof (O_2) met elkaar te laten reageren. Als je deze gassen echter mengt in een heet reactorvat, dan volgt een explosie waarbij water (H_2O) ontstaat in plaats van H_2O_2 .

Om toch bij het gewenste product te komen maakt de chemische industrie gebruik van katalysatoren, stoffen die een specifieke reactie versnellen zonder dat ze zelf verbruikt worden. Zo'n katalysator bindt de reactanten en vervormt ze, zodat ze makkelijker kunnen reageren. In het geval van H_2O_2 -productie gebeurt dit in twee stappen. Eerst wordt H_2 in losse atomen gesplitst aan het oppervlak van een palladium katalysator. De waterstofatomen worden vervolgens doorgegeven aan een tweede katalysator, anthraquinoon, die ze op een O_2 -molecuul kan zetten, zodat H_2O_2 gevormd wordt.

Een goede katalysator bindt de reactanten precies sterk genoeg, zodat ze goed genoeg vervormd zijn om te kunnen reageren, maar niet zo sterk dat ze aan de katalysator blijven plakken. Dit lijkt een simpel criterium, maar het vinden van een goede katalysator is nog altijd een hele opgave. Hoe sterk een katalysator bindt hangt namelijk niet alleen af van welk materiaal hij gemaakt is, maar ook van zijn oppervlaktestructuur. De palladiumkatalysator uit de vorige paragraaf bestaat uit heel kleine brokjes, nanodeeltjes, die vastzitten op een dragermateriaal. Die brokjes kunnen verschillende vormen aannemen, zoals een bal of een kubusvorm. Palladiumatomen op de hoekpunten van zo'n kubus binden waterstof heel anders dan die op de vlakken. De palladiumkatalysator heeft dus verschillende soorten bindingsplekken, waarvan sommige de reactie veel beter katalyseren dan andere. In industriële katalysatoren zitten niet alleen palladium en een drager, maar ook allerlei additieven. Hierdoor is de structuur van zo'n katalysator nog complexer, en zijn er honderden of zelfs duizenden verschillende bindingsplekken aanwezig. Om een betere

katalysator te maken, moeten er zoveel mogelijk bindingsplekken van het goede soort worden gemaakt. Zie maar eens uit te vinden welke soort dat is!

De chemische industrie lost de zoektocht naar betere katalysatoren op door simpelweg heel veel potentiële katalysatoren uit te proberen. Dit is een tijdrovend proces. Neem het voorbeeld van de katalysator voor de verwijdering van zwavel uit olie, noodzakelijk voor de productie van schone benzine. Het is al zo'n 90 jaar bekend dat een gemengde kobalt-molybdeensulfide hier een goede katalysator voor is. Toch worden er na al die jaren onderzoek nog altijd betere katalysatoren gevonden door de structuur van het kobalt-molybdeensulfide verder te optimaliseren.

Ondanks de moeizame trial-and-errormethode om katalysatoren te vinden is de chemische industrie erin geslaagd ons van hoge kwaliteit materialen, medicijnen en energie te voorzien. Het wordt echter steeds duidelijker dat de huidige aardolie-gebaseerde chemie niet houdbaar is op de lange termijn, wat ons noodzaakt om over te stappen op groene chemie. Dit vergt enorme veranderingen in de chemische industrie, waarin nieuwe katalytische processen zullen moeten worden ontwikkeld. De trial-and-errormethode die de chemische industrie op dit moment gebruikt om katalysatoren te vinden volstaat niet voor een vlotte overgang. Er zal daarom meer gericht gezocht moeten worden op basis van kennis over hoe katalysatoren op atomair niveau werken. Er wordt dan ook intensief onderzoek gedaan om zulk atomair begrip te creëren. Dit proefschrift draagt daar een steentje aan bij.

ReactorSTM

Om te weten hoe een katalysator er op atomaire schaal uitziet heb je speciale meettechnieken nodig. Hoewel er een heel scala van zulke technieken is ontwikkeld, is de meest voor de hand liggende strategie om extreem ingezoomde plaatjes van katalysatoren te maken. Met een gewone lichtmicroscop kun je echter niet ver genoeg inzoomen. Daarom zijn speciale microscopen ontwikkeld die op een andere manier plaatjes maken. In mijn proefschrift heb ik gebruik gemaakt van zo'n type microscoop, een zogenaamde rastertunnelmicroscop (in het Engels scanning tunneling microscopy, STM). Bij deze techniek kijk je niet naar de katalysator, maar tast je het oppervlak af zoals een blinde braille leest. Dat gebeurt door middel van een heel scherp naaldje, waarmee het tasten slechts door één atoom wordt gedaan. De microscoop "voelt" het oppervlak door een heel klein stroompje dat tussen het katalysatoroppervlak en het naaldje loopt. Door het oppervlak systematisch lijntje voor lijntje af te tasten kunnen zo plaatjes worden gemaakt, waarin de posities van de atomen van de katalysator zichtbaar zijn. Om een idee te geven hoe klein dit is: een haar is zo'n 200.000 keer dikker dan een atoom.

Meestal worden STM-plaatjes bij lage temperatuur en in vacuüm gemaakt. Onder zulke condities staat nagenoeg alles stil aan het katalysatoroppervlak, zodat er alle tijd is om het oppervlak heel rustig en precies af te beelden. In de industrie werken katalysatoren juist bij hoge druk en temperatuur. In de afgelopen decennia is duidelijk geworden dat de katalysatordeeltjes hun oppervlaktestructuur kunnen aanpassen aan

de gasomgeving. Daarom is het mogelijk dat plaatjes van katalysatoren die zijn opgenomen bij lage druk en temperatuur een heel verkeerd beeld geven van hoe een werkende katalysator eruit ziet.

Om ook katalysatoren in actie te kunnen vastleggen is in Leiden de ReactorSTM ontwikkeld. Dit is een rastertunnelmicroscopie die in een klein reactorvat is ingebouwd. Alleen onderdelen waarvoor het strikt noodzakelijk is zijn binnen de reactor geplaatst, terwijl alle overige onderdelen juist zijn afgeschermd. Daardoor is het mogelijk om bij hoge gasdruk en hoge temperatuur te meten. Voor mijn onderzoek heb ik verdere aanpassingen gedaan waardoor het ook mogelijk is om in zeer agressieve gassen te meten, zoals H_2S (rotte-eierengas).

Modelkatalysatoren

Omdat de duizenden verschillende bindingsplekken in een industriële katalysator niet tegelijk bestudeerd kunnen worden, maakt men voor onderzoek op atomair niveau gebruik van versimpelde modelkatalysatoren. Een goede modelkatalysator lijkt aan de ene kant zoveel mogelijk op de industriële versie, maar heeft aan de andere kant een vereenvoudigde, goed gecontroleerde structuur. Het maken van zulke modelkatalysatoren is daarom een kunst op zich. Voor katalysatoren die uit metaalnanodeeltjes bestaan hebben we die kunst behoorlijk onder controle. Voor metaaloxides (bijvoorbeeld roest), die bestaan uit metaal- en zuurstofatomen, zijn we echter nog minder ver. In Hoofdstuk 2 van dit proefschrift bestudeer ik twee methodes om modelmetaaloxidekatalysatoren te maken. In de ene methode maak ik metaaloxidenanodeeltjes door een dragermateriaal bloot te stellen aan metaaloxidedamp. In de andere methode gebruik ik metaaldamp gemengd met een heel klein beetje zuurstof (ongeveer een miljardste van de zuurstofdruk in lucht). Hoewel deze methodes heel erg op elkaar lijken, levert de metaaldampmethode veel grotere deeltjes op dan de metaaloxidedampmethode. Op deze manier is het dus mogelijk om te kijken hoe de katalytische activiteit van de metaaloxide deeltjes afhangt van de deeltjesgrootte.

Katalysatoren in actie bekijken

Met de ReactorSTM is het mogelijk om modelkatalysatoren zoals beschreven in de vorige paragraaf te bekijken terwijl ze 'in actie' zijn. In Hoofdstuk 3 laat ik zien hoe het mij als eerste ter wereld gelukt is om op deze manier individuele atomen in werkende katalysatornanodeeltjes vast te leggen. Het proces dat ik bestudeerd heb is de ontzwareling van organische moleculen. Dit proces wordt gebruikt om aardolie schoon te maken, zodat er bijvoorbeeld benzine van kan worden gemaakt. De katalysator bestaat uit driehoekige MoS_2 -nanodeeltjes, die ik in mijn onderzoek op een heel vlak stukje goud heb gelegd, zodat het mogelijk was de deeltjes met de STM af te beelden. Op deze manier heb ik kunnen laten zien hoe de structuur van de MoS_2 -eilanden afhangt van de gascompositie in de reactor. De verschillen bleken klein, maar wel erg belangrijk. Alleen aan de randen van de deeltjes veranderen de hoeveelheden geadsorbeerd zwavel, waterstof en organische moleculen. De randen zijn echter wel

dé plekken die ertoe doen, omdat hier alle katalytische reacties plaatsvinden. De kennis van de hoeveelheid adsorbaten op de randen van de MoS₂-eilanden is noodzakelijke informatie om te begrijpen hoe de katalysator de reactanten bindt. Tot nu toe was het onmogelijk om deze informatie te verkrijgen, omdat er geen manier was om de katalysator in het agressieve reactantenmengsel af te beelden.

In Hoofdstuk 4 kijk ik naar het oppervlak van een andere katalysator, namelijk goud. Dit klinkt heel opmerkelijk, want goud staat bekend als een materiaal dat chemisch niets doet. Als je goud tot nanodeeltjes verpoedert, blijkt het echter een fantastische katalysator te zijn voor oxidatiereacties, waarin zuurstofatomen op moleculen worden gezet. Hoe dat komt is nog niet duidelijk. Wel lijkt het erop dat het dragermateriaal waarop de gouddeeltjes vastzitten samenwerkt met de gouddeeltjes in de reactie om de O₂-moleculen te splitsen. De vraag die ik heb onderzocht, is of die gesplitste zuurstofmoleculen op de katalysator opgeslagen kunnen worden in de vorm van goudoxide (goudroest). Een blok goud roest natuurlijk niet, maar onder bepaalde omstandigheden is het wel mogelijk om een dun oxidelaagje aan het oppervlak te maken. In Hoofdstuk 4 laat ik zien dat dit oxidelaagje behoorlijk stabiel is, zelfs als er maar heel weinig zuurstof beschikbaar is. De structuur van het oxidelaagje hangt af van de temperatuur en de zuurstofdruk.

Nieuwe methode om katalysatoren in actie te bestuderen

Hoewel STM een extreem nuttige techniek is om de structuur van katalysatoren te bepalen, is de techniek “chemisch blind”. Het is namelijk niet zomaar uit de plaatjes op te maken om wat voor soort atomen het gaat. Om dergelijke chemische informatie te verkrijgen wordt vaak röntgenabsorptiespectroscopie gebruikt. Net als bij zichtbaar licht hebben stoffen ook voor röntgenstralen een kleur. Bij röntgenstralen is die kleur heel specifiek voor wat voor soort atomen er in het materiaal zitten en wat hun chemische toestand is. Röntgenabsorptiespectroscopie meet de “röntgenkleur” van de katalysator, en bepaalt daarmee wat voor soort atomen erin zitten, hoeveel en in welke chemische toestand ze zich bevinden. Echter, de techniek kan niet vertellen *waar* de atomen zich in de katalysator bevinden.

In Hoofdstuk 5 laat ik zien hoe ik, in samenwerking met de wetenschappers van de ID03-bundellijn van de European Synchrotron Radiation Facility (een heel intense bron van röntgenstraling), de eerste stap gezet heb om een ReactorSTM te combineren met röntgenabsorptiespectroscopie. Door het STM-naaldje te gebruiken als lokale röntgenabsorptiedetector zou het mogelijk moeten worden om niet alleen te bepalen waar atomen zich bevinden op het katalysatoroppervlak, maar ook wat voor soort atomen het zijn en wat hun chemische toestand is. Voor metingen in vacuüm is al aangetoond dat dit mogelijk is. In Hoofdstuk 5 laat ik zien welke aanpassingen nodig zijn om ook bij hogere gasdruk te kunnen meten. Hoewel de ontwikkeling zich nog in een vroeg stadium bevindt, toon ik de eerste proefmetingen.