



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Operando SXR : a new view on catalysis

Ackermann, M.D.

Citation

Ackermann, M. D. (2007, November 13). *Operando SXR* : a new view on catalysis.
Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/12493>

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/1887/12493>

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

Summary

Samenvatting voor de leek

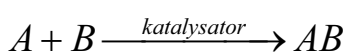
In dit proefschrift presenteer ik de resultaten van mijn onderzoek met behulp van röntgenkristallografie naar de structuur en werking van katalysatoren. Katalysatoren zijn, in algemene zin, alle elementen die men aan een chemische reactie toe kan voegen om die reactie te versnellen zonder zelf geconsumeerd te worden door de reactie. De eerste industriële toepassing van katalyse is al bijna 100 jaar oud. Met empirisch onderzoek is de afgelopen eeuw voor bijna iedere reactie wel een specifieke katalysator gevonden. Van die katalysatoren is ook bekend wat de beste omstandigheden zijn waaronder zij hun werk doen. Desondanks ontbreekt voor veel katalysatoren de fundamentele kennis van hoe de katalytische reactie precies verloopt op het meest elementaire niveau: dat van atomen en moleculen. Door deze kennis kan niet alleen uitgelegd worden *waarom* een katalysator het beter of slechter doet onder bepaalde omstandigheden, ook kan men op basis van die kennis bestaande katalysatoren verbeteren of nieuwe katalysatoren ontwikkelen voor toekomstige toepassingen.

Verreweg de meeste katalysatoren worden gebruikt in en door de (petro-) chemische industrie. Voor vrijwel ieder geïndustrialiseerd chemisch proces bestaat wel een katalysator. Maar het bekendste voorbeeld van een katalysator bij het grote publiek is de zogenaamde 3-weg katalysator, die een aantal schadelijke stoffen uit de uitlaatgassen van motorvoertuigen omzet in minder schadelijke stoffen. Deze katalysator bestaat tegenwoordig uit kleine deeltjes platina en palladium, die onder andere de omzetting van koolmonoxide (CO) met behulp van zuurstof (O₂) naar kooldioxide (CO₂) katalyseren. Deze reactie is niet alleen belangrijk voor de technologie van de huidige 3-weg katalysatoren, maar is ook van wezenlijk belang voor het beschermen van het vitale onderdeel van brandstofcellen tegen vergiftiging door CO. Het is op de elementaire stappen van deze reactie, de katalytische oxidatie van CO op platina en palladium, dat ons onderzoek zich heeft gericht.

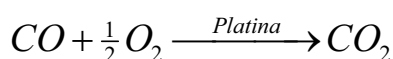
De katalytische oxidatie van CO is een voorbeeld van zogenaamde ‘heterogene katalyse’. Dit is de naam voor gekatalyseerde reacties waarbij de katalysator zich in een andere faseⁱ bevindt dan de reactanten en producten van de reactie. In heterogene katalyse vindt de echte omzetting van de reactanten *aan* of *op* het oppervlak van de vaste stof plaats. Een typisch scenario van de gehele weg van

ⁱ Met ‘fase’ wordt bedoeld vast, vloeibaar of gasvormig.

reactanten naar eindproduct zou als volgt kunnen zijn: Een enkel molecuul van reactant ‘A’ komt in contact met het oppervlak, en bindt zich daaraan (dit proces heet ‘adsorptie’). Een molecuul van reactant ‘B’ bindt zich via dezelfde weg ook aan het oppervlak. Op het moment dat een molecuul van type A een molecuul van type B tegenkomt op het oppervlak, zullen ze zich aan elkaar binden en het reactieproduct ‘AB’ maken. Dit nieuwe molecuul verbreekt vervolgens zijn binding met het oppervlak en keert terug naar de gasfase (dit proces heet ‘desorptie’). Dit gehele proces wordt meestal met een formule beschreven worden die er als volgt uitziet:



Voor de oxidatie van koolmonoxide met behulp van zuurstof op bijvoorbeeld een platina katalysator ziet de reactievergelijking er als volgt uit:



Deze formule is echter een sterke vereenvoudiging van de werkelijkheid. Zo staat er voor de O_2 in deze vergelijking een factor ‘ $\frac{1}{2}$ ’ om aan te geven dat slechts 1 van de twee zuurstofatomen uit een zuurstofmolecuul nodig is per CO molecuul. Om dat ene atoom zo ‘los’ beschikbaar te maken, moet het zuurstofmolecuul na adsorptie op het platina oppervlak eerst gescheiden worden in twee losse zuurstofatomen. De formule beschrijft echter nergens dit scheidingsproces. Ook wordt bijvoorbeeld de manier waarop de zuurstofatomen en koolmonoxide moleculen elkaar ‘vinden’ op het oppervlak niet beschreven. Echter, juist het begrijpen van al deze elementaire stappen op de atomaire schaal is noodzakelijk om echt te doorgronden hoe de katalysator werkt op fundamenteel niveau. Al ruim 40 jaar zijn wetenschappers uit de wereld van de oppervlaktewetenschappen (“*surface science*”) bezig om te proberen elk van deze elementaire stappen te begrijpen. Dit specifieke deelgebied van de oppervlaktewetenschappen heet ook wel oppervlaktechemie (“*surface chemistry*”)ⁱⁱ.

ⁱⁱ Een van de grondleggers van de oppervlaktechemie, Gerhard Ertl, heeft in 2007 de Nobelprijs voor de chemie ontvangen voor zijn aandeel in het ophelderen van chemische reacties op en aan het oppervlak van vaste stoffen.

Om processen als adsorptie en desorptie op atomair niveau te kunnen volgen, hebben deze wetenschappers technieken ontwikkeld waarmee de interactie tussen gassen en oppervlakken onder de meest ideale omstandigheden kan worden bestudeerd. Nagenoeg perfect kristallijne oppervlakken van heel zuivere metalen worden blootgesteld aan zeer kleine en nauwkeurig gedoseerde hoeveelheden gasmoleculen. Om verontreinigingen te voorkomen wordt alles uitgevoerd in Ultrahoog Vacuüm (UHV). Het nadeel van het gebruik van UHV is dat, als men gaat kijken naar het oppervlak bij hoge temperatuur (in wezen de reactietemperatuur), slechts een kleine fractie van het oppervlak bedekt is met de reactant(en) vanwege de zeer lage gasdruk; dit in tegenstelling tot het oppervlak van een katalysator bij hoge druk (~ 1 atmosfeer), dat zelfs bij hoge temperaturen nog volledig bezet is door geadsorbeerde moleculen. Om dat verschil op het oppervlak ongedaan te maken wordt in UHV experimenten vaak gewerkt bij zeer lage temperatuur. De reactiesnelheid is in bijna alle omstandigheden afhankelijk van de temperatuur, en in vele gevallen ook van de druk. Meten bij lage druk én lage temperatuur heeft onherroepelijk tot gevolg dat de snelheid van de gekatalyseerde reactie zo goed als 0 is. Dat is natuurlijk een tekortkoming wanneer men op zoek gaat naar de elementaire stappen van een chemische reactie. Wat er daadwerkelijk *tijdens* de katalytische reactie plaatsvindt op het oppervlak hoeft dus zeker niet overeen te komen met wat er waargenomen wordt in UHV bij lage temperatuur. Om met zekerheid te kunnen zeggen wat er gebeurt tijdens de reactie, moeten er metingen worden verricht *terwijl de reactie daadwerkelijk loopt*, dus bij hoge druk én hoge temperatuur, maar wel met behoud van de atomaire resolutie die haalbaar is in vergelijkbare UHV experimenten.

Een nadeel van het meten bij hoge druk en hoge temperatuur is dat een aantal technieken niet gebruikt kan worden (met name technieken die juist onder UHV goed werken en die gebruik maken van elektronen en ionen). Een techniek die de structuur van een kristal kan bepalen op de atomaire schaal *en* die geschikt is om te meten bij hoge druk, is röntgendiffractie (*'X-Ray Diffraction'* of *XRD*). Door een aantal geometrische en optische 'trucs' kan deze techniek zeer gevoelig gemaakt worden voor de structuur van het oppervlak van een kristal. Men spreekt dan van Oppervlakte röntgendiffractie (*'Surface X-Ray Diffraction'* of *SXRD*). Door een special experimentele opstelling te bouwen die deze techniek combineert met een reactor die het gebruik van hoge drukken toelaat, hebben wij de structuur van het oppervlak van platina- en palladiumkristallen kunnen bestuderen terwijl daarop CO oxidatie plaatsvond.

Wij meten daarbij niet alleen de structuur van het oppervlak van de katalysator, maar ook hoeveel CO door dat oppervlak wordt omgezet in CO₂; met andere woorden, hoe goed de katalysator presteert. Hierdoor kunnen wij veranderingen op de atomaire schaal in de structuur of samenstelling van het oppervlak direct relateren aan de prestaties van de katalysator, en dit met een tijdsresolutie van ongeveer 1 seconde. Wij kunnen hierdoor met zekerheid bepalen welke atomaire structuren horen bij goed, respectievelijk slecht presterende katalysatoren.

Wij hebben ontdekt dat bij CO oxidatie op zowel platina als palladium er minstens twee mogelijke reactiepaden zijn. In het ene geval worden, zoals eerder beschreven, CO en O₂ geadsorbeerd op het oppervlak, waarbij O₂ gesplitst wordt in twee losse O atomen. Op het oppervlak vinden O en CO elkaar, waarbij CO₂ gevormd wordt dat vervolgens het oppervlak weer verlaat. In een ander proces, dat alleen plaatsvindt als de O₂ druk relatief hoog is (en tegelijk hoog ten opzichte van de CO druk), vormt het oppervlak eerst een atomair dunne laag platina- of palladiumoxide. De CO moleculen die met deze oxidelaag in aanraking komen, oxideren vrijwel onmiddellijk allemaal tot CO₂. Wij hebben als eersten ontdekt dat dit tweede proces vele malen efficiënter (en dus sneller) is dan het eerder genoemde proces. Onder lage druk en lage temperatuur omstandigheden is dit tweede proces nooit waargenomen, aangezien de oxidelaag zich niet kan vormen bij lage temperaturen. Chemici hebben zelfs altijd verondersteld dat de vorming van een oxidelaag nadelig moest zijn voor de katalytische reactie en hebben resultaten waarin platina- en palladiumoxides zijn waargenomen daarom stevast verkeerd geïnterpreteerd.

Door het meten van de structuur van de oxidelaag *tijdens* de katalytische oxidatie van CO hebben we ook als eersten het effect van de reactie op de oxidelaag zelf kunnen onderzoeken. We hebben gevonden dat deze dunne oxidelaag verruwt als gevolg van de reactie. Dit bevestigt het scenario dat CO de zuurstof voor de oxidatie naar CO₂ daadwerkelijk uit de laag platina- of palladiumoxide haalt. De lege plek die het verdwenen zuurstofatoom heeft achtergelaten in de oxidelaag wordt vervolgens weer aangevuld met behulp van een 'vers' zuurstofmolecuul uit de gasfase. Daardoor wordt de oxidelaag continu 'omgewoeld' door de oxidatie van CO. We hebben ook gevonden dat deze verruwing de oxidelaag destabiliseert. Hierdoor kan een situatie ontstaan waarin een mengsel van zuurstof en koolmonoxide het oppervlak aanvankelijk oxideert, maar waarin na verloop van tijd, als gevolg van de verruwing, de

oxidelaag spontaan weer verdwijnt: het oppervlak wordt gereduceerdⁱⁱⁱ. De oxidatie van CO kan dan niet meer via het oxide verlopen. De reactie verloopt dan niet meer zo efficiënt en omdat de reactie niet meer via het oxide loopt, stopt het verzuimen. In plaats daarvan ontdoet het oppervlak zich langzaam van de eerder opgebouwde ruwheid. Doordat het juist de ruwheid was die de oxidelaag destabiliseerde, zorgt het verdwijnen van de ruwheid er voor dat het oppervlak op een gegeven moment weer spontaan oxideert, en dat de katalytische reactie daarmee juist weer versnelt. Onder bepaalde omstandigheden schakelt het oppervlak via dit scenario spontaan heen en weer (het oppervlak oscilleert) tussen geoxideerd en gereduceerd, terwijl daarmee samenhangend de snelheid van katalytische reactie versnelt en vertraagt. De gelijktijdige waarneming van de verandering in de reactiesnelheid én in de structuur van het oppervlak is cruciaal geweest voor de ontdekking dat deze oscillaties in reactiesnelheid het gevolg zijn van het cyclisch oxideren en reduceren van het oppervlak. De zeer nauwkeurige bepaling van de ruwheid van het oppervlak met *SXRD* tijdens de katalytische reactie, heeft bevestigd dat de vorming en verwijdering van ruwheid de drijvende kracht van deze spontane reactieoscillaties kan zijn. Deze beide inzichten zijn nieuw, en staan grotendeels haaks op wat er tot nu toe bekend was in de literatuur over CO oxidatie op platina en palladium.

In dit proefschrift worden achtereenvolgens behandeld: de CO oxidatie op twee verschillende oriëntaties van het platina oppervlak (hoofdstukken 2 en 3); CO oxidatie op palladium (hoofdstuk 4) en het model voor de ruwheid als drijvende motor voor de reactieoscillaties (hoofdstuk 5).

ⁱⁱⁱ *‘Reduceren’ is in chemische termen het tegenovergestelde van ‘oxideren’.*