

Katalyse på nano-

- ny indsigt i miljøkatalysator

Katalyse spiller en afgørende rolle både i vor energiproduktion og ved løsningen af vigtige miljøproblemer. Ved brug af moderne nano-teknologiske instrumenter er der sket et gennembrud i udforskningen af katalysatorer.

Af Jeppe Vang Lauritsen, Stig Helveg og Flemming Besenbacher

■ Katalyse er et meget aktivt og spændende forskningsfelt på grænsefladen mellem fysik og kemi. En katalysator er et stof, der kan styre en kemisk reaktion og få den til at forløbe hurtigere eller i en bestemt retning – vel og mærke uden at katalysatoren selv bliver forbrugt i den kemiske proces. Selv om man har anvendt katalytiske processer i snart 100 år, så mangler man en detaljeret mikroskopisk forståelse af katalysatorer og katalytiske processer, og udviklingen af nye og bedre katalysatorer er derfor ofte en tidskrævende og vanskelig proces præget af empiri og af "trial and error"-metoden.

På det seneste er der i grund-

forskningsregi udviklet nye, avancerede eksperimentelle og teoretiske teknikker, hvilket har ført til et gennembrud i den detaljerede forståelse af katalysatorers egenskaber og struktur. Vi er dermed ved begyndelsen af en helt ny tid, hvor det måske bliver muligt at designe katalysatorer med forudbestemte egenskaber til anvendelse i den kemiske produktion.

Katalysatorer er uundværlige

Katalyse har enorm samfundsmæssig betydning, idet næsten 90% af processerne i den kemiske industri er baseret på katalyse. Katalysatorer danner således grundlaget for en industri

med en årlig omsætning på flere tusinde milliarder kr., og værdien af slutprodukterne, hvori katalysatorer indgår, udgør 10-15 % af industrilandenes bruttonationalprodukter. Også energi- og miljømæssige problemstillinger er i høj grad forbundet med katalyse, og en række konkrete problemer, bl.a. reduktion af forureningen fra biler, kraftværker og raffinaderier, kræver udvikling af nye forbedrede katalysatorer. Myn-dighederne i EU og USA har eksempelvis for nyligt besluttet at reducere miljøbelastningen af svovl som stammer fra afbrænding af diesel (figur 1).

Miljøkrav kræver bedre katalysatorer

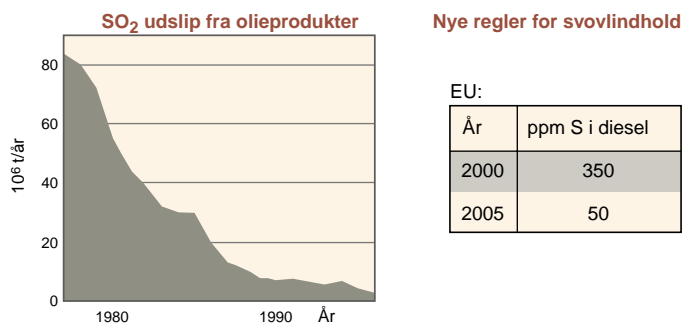
Råolie indeholder en lang række urenheder, som af praktiske såvel som miljømæssige hensyn skal fjernes før olien raffineres til benzin, diesel og andre olieprodukter. Specielt indholdet af svovl i råolie har fået meget opmærksomhed, idet afbrændingen af olieprodukter med svovl i sidste ende giver anledning til syreregn med forsuring af vandløb og søer samt skovdød til følge. Svovl fjernes katalytisk ved en proces, der hedder *afsvovling*. Desværre er de nuværende katalysatorer ikke effektive nok til at reducere svovlindholdet

tilstrækkeligt. De nye restriktioner på området kræver, at svovlindholdet i diesel reduceres fra de nuværende 350 ppm til 50 ppm inden år 2005, og der er således brug for tilsvarende mere effektive katalysatorer. Det er målet, at detaljeret grundforskning i katalysatorens opbygning og virkemåde vil gøre det muligt at designe en langt mere effektiv katalysator til afsvovling.

Katalysatorer er komplekse

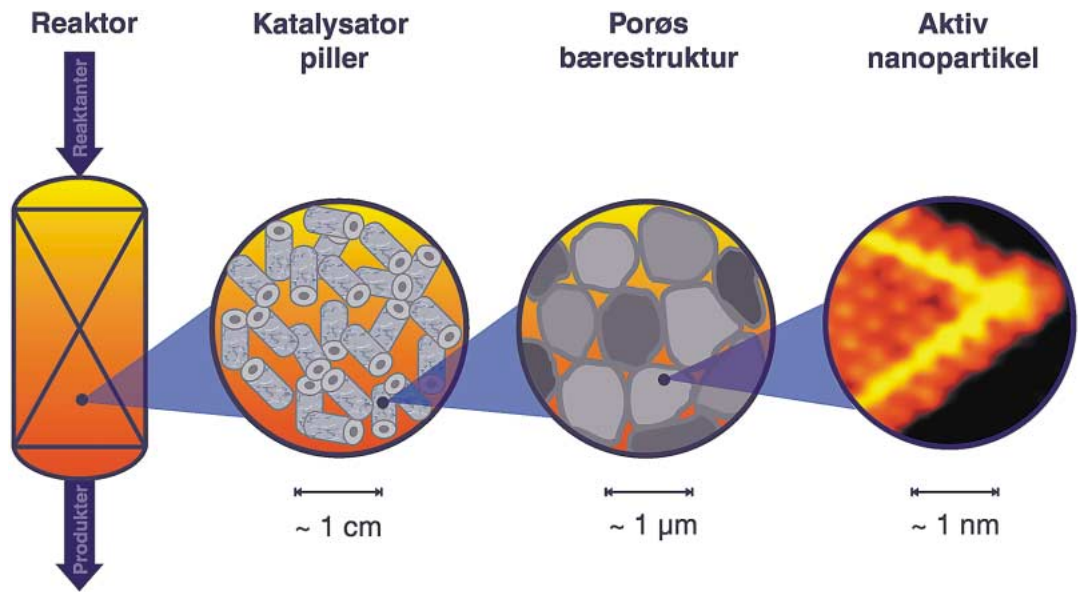
En af forklaringerne på den manglende mikroskopiske indsigt i katalysatorens virkemåde skal findes i katalysatorernes komplekse opbygning (figur 2). En typisk såkaldt *heterogen katalysator* består af meget små, aktive *nano-partikler* (diameter 3-10 nm, hvor 1 nm = 10^{-9} m), som er fordelt på overfladen af et bæremateriale med et meget stort overfladeareal.

På den måde skabes der en enorm kontaktflade mellem de aktive nanopartikler og reagerende gasser eller væsker. Et gram af en katalysator kan have et areal på størrelse med flere parcelhusgrunde! Reaktionsbetingelserne komplicerer tingene yderligere, idet katalytiske processer typisk foregår ved høje temperaturer og høje tryk.



Figur 1. Svovludslippet fra brændstoffer er reduceret betydeligt i løbet af de seneste 25 år. Der er med andre ord tale om en succeshistorie, men det er nødvendigt med yderligere reduktion. Både EU og USA har f.eks. vedtaget nye skrappe krav til svovlindholdet i diesellole.

skala



Figur 2. Katalyse i industrien foregår typisk i store tryktanke, som er fyldt med piller af et porøst bæremateriale, hvorpå de små, aktive katalysatorpartikler sidder. Den effektive kontaktoverflade med reaktanterne er enorm – op til flere parcelhusgrunde pr. gram katalysatormateriale.

Gennembrud ved hjælp af STM

Man har længe haft en idé om det grundlæggende princip bag afsvovlingskatalysatorens virkemåde, men det har ikke været muligt at iagttage katalysatorens struktur på atomart niveau (se figur 3). Hvad er f.eks. den detaljerede form af nanopartiklerne i katalysatoren? Hvordan sidder atomerne i specielt kantområderne af nanopartiklerne i forhold til hinanden? Hvor sidder de katalytisk aktive centre?

Alle disse spørgsmål har det hidtil været svært at få svar på. Vi har i CAMP-gruppen (Center for Atomic-scale Materials Physics) i Århus anvendt et Scanning Tunneling Mikroskop (STM – se boksen næste side) til at "se" de atomare detaljer af de aktive nanopartikler i katalysatoren. Billederne har afsløret en række nye og overraskende egenskaber af katalysatoren, som kan være af stor betydning for videreudviklingen af de eksisterende katalysatorer.

Resultaterne har derfor allerede vakt stor international opsigt, og resultaterne har været omtalt som "top story" i det ansete amerikanske ugeskrift *Chemical and Engineering News*.

Hvad er en katalysator?

Den klassiske definition på en *katalysator* – er et stof, der kan øge hastigheden af en kemisk reaktion uden selv at blive forbrugt. Man skelner mellem homogen katalyse, hvor både katalysatoren og reaktanterne er i samme fase (f.eks. væske), og heterogen katalyse, hvor katalysatoren er et fast stof og reaktanterne enten er en gas eller en væske. Heterogen katalyse har den fordel, at katalysatormaterialet nemt kan separeres fra produktet, der således ikke forurenes.

Forløbet af en typisk kemisk reaktion kan skitseres ved hjælp af et energiniveaudiagram som vist på figuren. For at få reaktionen til at forløbe skal reaktanter overvinde en aktiveringsbarriere (E_a), der er vist som den grønne kurve for en ukatalyseret reaktion i gasfasen. Hastighedskonstanten (k) for en given reaktion hænger direkte sammen med aktiveringsbarrieren givet ved Arrhenius' lov:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

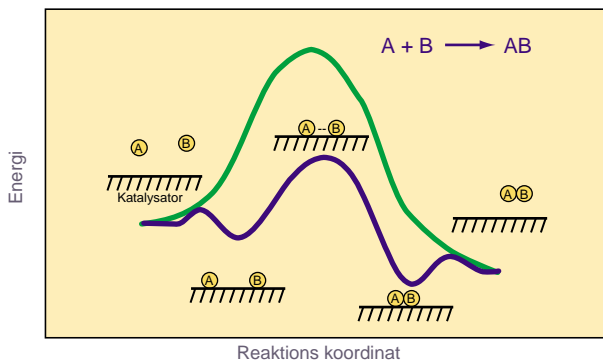
hvor A er en konstant og R er

gaskonstanten.

Fra denne sammenhæng ses det, at reaktionshastigheden kan øges, hvis man hæver temperaturen. Dette er dog sjældent hensigtsmæssigt. Hvis man derimod sænker aktiveringsbarrieren, har det samme effekt, og det er præcis, hvad en katalysator gør. Dette er skitseret med den blå kurve i energiniveaudiagrammet. På grund af den eksponentielle afhængighed kan selv en lille ændring i aktiveringsbarrieren have stor effekt på reaktionshastigheden. Den præ-

cise måde, hvormed barrieren sænkes, varierer fra system til system og er ofte svært at beskrive. Fælles for alle er dog, at det foregår ved, at reaktanter binder til aktive centre i katalysatoren, hvorved de molekylære bindinger svækkes, og nye kan opstå.

Den *katalytiske cyklus* slutes ved, at slutproduktet forlader det aktive center, der hermed gendannes. Betegnelsen *cyklus* angiver, at processen i princippet kan foregå i al uendelighed, idet katalysatoren konstant regenereres.



Energíniveaudiagram. En katalysator sænker populært sagt det nødvendige energiniveau for at en reaktion kan forløbe. Grøn kurve er uden katalysator, og den blå er med katalysator.



Foto: Et kemisk procesanlæg, hvor til Haldor Topsøe A/S har leveret katalysatorer.

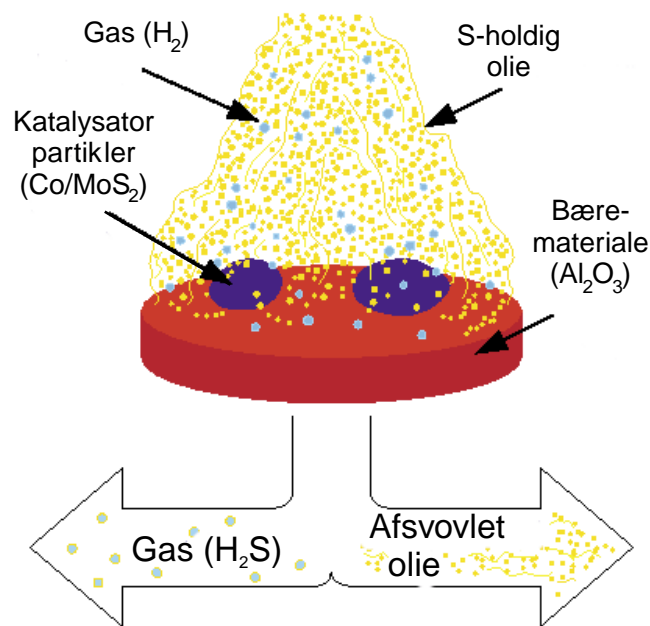


Foto: Haldor Topsøe A/S

Figur 3. Afsvovling – brint og olie ledes gennem katalysatoren ved høj temperatur og tryk, hvorved svovl fjernes fra olien som svovlbrinte.

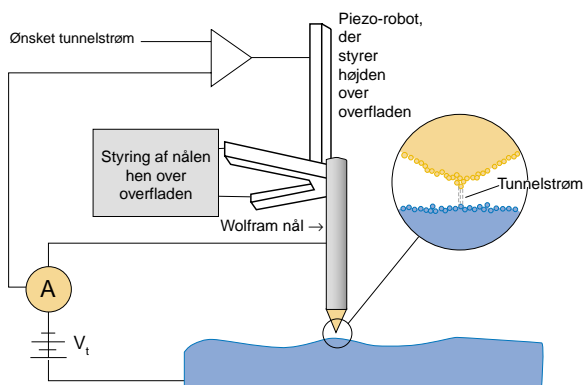
Scanning Tunneling Mikroskopi, STM

I 1981 blev Scanning Tunneling Mikroskopi, STM - teknikken udviklet. Det, som man måler med STM, er elektrontætheden på overfladen: En meget tynd og spids metalnål bliver ført meget tæt på en elektriskledende overflade; så tæt, at nålespidsens elektronsky overlapper elektronskyen for det atom, der ligger lige under nålespidsen! Når det sker, er der sandsynlighed for, at en elektron fra overfladen kan overføres til nålen og omvendt, selv om nålespidsen befinder sig 0,5nm over overfladen og slet ikke rører den. Ved at give nålen en elektrisk spænding i forhold til overfladen kan udvekslingen af elektroner mellem nålen og overfladen blive til en ganske lille strøm.

Ifølge den klassiske fysik kan

der ikke løbe en strøm i det vakuum, der findes mellem nålen og overfladen, men i kvantemekanikken er denne "tunnelering" af elektroner helt i orden, og strømmen kaldes tunnelstrømmen. Tunnelstrømmens størrelse afhænger eksponentielt af afstanden fra nålespids til overflade, så strømmen er følsom overfor selv de mindste variationer i overfladen. Ved at indstille mikroskopet til hele tiden at skulle have den samme tunnelstrøm må nålen bevæge sig op og ned alt efter, hvordan overfladen ser ud lige nedenunder. Det er disse bevægelser, som udgør målingerne i eksperimentet.

Ved at computerbehandle målingerne kan man få et 3-D billede af overfladen, og det er på de billeder, at man kan se atomerne.



Et modelsystem i laboratoriet

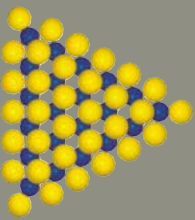
Der har været mange spekulationer om strukturen af katalysatorpartiklerne, men nu kan de skabes på kontrolleret vis i laboratoriet. Ved at anvende vores eksisterende viden omkring materialers egenskaber på overflader er det lykkedes os at fremstille et realistisk modelsystem af katalysatoren. De aktive nanopartikler i katalysatoren, som hovedsageligt består af molybdæn-disulfid (MoS_2), bliver dannet ved at metallisk molybdæn fordampes ned på en guldoverflade under tilførsel af svovlbrinte. Den detaljerede vækstproces resulterer i dannelsen af nanokrystallinske MoS_2 -partikler.

Baseret på krystalstrukturen af MoS_2 har den hidtidige opfattelse været, at MoS_2 nanopartikler måtte være sekskantede. STM-resultaterne (se boksen på næste side) viser mod forventning, at MoS_2 -nanopartikler har en trekantet form, hvilket kan have store konsekvenser, idet man ved, at det udelukkende er partiklernes kanter, som er reaktive i

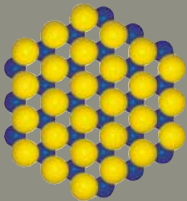
katalyseprocessen. En sekskantet partikel har to strukturelt forskellige kantstrukturer, hvorimod en trekant kun besidder én af disse. En analyse af de atomare detaljer i STM-billedet gør os i stand til at bestemme de præcise positioner af atomerne på den katalytisk interessante kant.

Atomart opløste STM-billeder giver direkte indsigt i de atomare detaljer af MoS_2 -nanopartikler. De er dog ikke katalytisk aktive endnu. Katalysatoren aktiveres ved, at brintmolekyler ledes hen over de aktive partikler, hvorved brinten reagerer med svovl. Herved dannes svovlbrinte, og der efterlades en tom plads, en såkaldt *svovl-vakance*, som man mener, er det aktive center i katalysatoren. Ved det aktive center er Mo atomer *underkoordinerede* til svovl og vil derfor kunne binde svovl fra et oliemolekyle, som "svømmer" forbi. Derved fjernes svovl fra råolien og bindes til katalysatorpartiklen. Svovlet på partiklen kan så reagere med et nyt brintmolekyle og danne en ny brintmolekyle, hvilket slutter *den ka-*

Sådan ser nanopartiklen ud

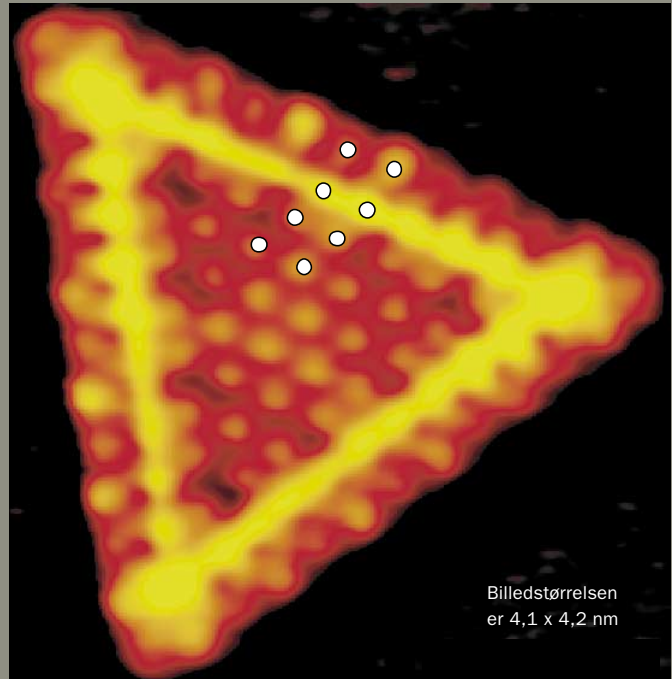


Kuglemodel, hvor svovl-atomerne er gule, og molybdænen er blå. Nanopartiklen er trekantet, og her vist som mættet med svovl. Det det samme som ses på det øverste STM-billede.



Oprindeligt troede man, at MoS₂-nanopartiklen havde form som en sekskant.

STM-billede af en enkeltlags MoS₂-nanopartikel →



Billedstørrelsen er 4,1 x 4,2 nm

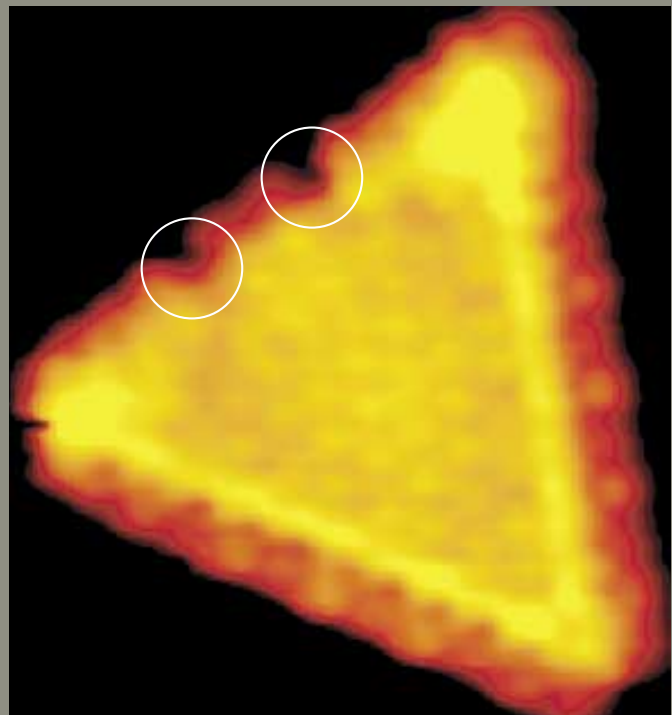
Til højre er vist STM-billeder af en MoS₂-nanokrystal, hvor de enkelte atomer i strukturen er opløst. Størrelsen af nanokrystallerne viser sig i gennemsnit kun at være 3,0 nm (1 nm = 10⁻⁹ m!), og de er omkring 0,2 nm høje. STM-billederne viser, at MoS₂-nanokrystaller har en trekantet form, og højden afslører, at nanopartiklerne kun består af et enkelt S-Mo-S lag. På baggrund af krystalstrukturen for MoS₂ har den hidtidige opfattelse været, at formen af katalysatorpartiklerne måtte være sekskantet. At de i stedet for har en trekantet form har store konsekvenser, idet man ved, at kun atomer på kanten er aktive i den katalytiske proces. Kanten er altså den vigtige parameter, og mens sekskantede eller hexagonale nanopartikler har to forskellige slags kanter, har trekanten kun én af disse.

MoS₂-strukturen er en lagdelt struktur bestående af S-Mo-S lag stablet oven på hinanden. Observerer man en partikel, der består af et enkelt lag ovenfra, ses det, at S

og Mo-atomerne i et enkelt lag danner et hexagonalt gitter. En sekskantet partikel kan afsluttes med to strukturelt forskellige kanter, det vi kalder en Mo-kant og en S-kant. S-kanten er fuldt koordineret til seks svovlatomer og derved mættet med S, mens Mo-kanten derimod ses at være underkoordineret med svovl. Under tilstedeværelsen af svovlbrinte i vækstprocessen vil også Mo-kanten blive mættet med svovl.

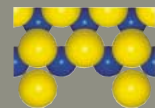
STM-billedet gør os i stand til at identificere den dannede kantstruktur, idet svovl-atomerne på kanten af MoS₂-trekanten afbildes forskudt i forhold til atomerne på midten af partiklen (vist med prikker). Denne konfiguration passer kun med en struktur, hvor hvert Mo-atom på Mo-kanten er blevet mættet med et enkelt svovl.

Tilføres modelsystemet små mængder meget reaktivt brint, ses et STM-billede som vist nederst. MoS₂-trekanten mangler nogle atomer langs kanten. Med andre ord observeres, at brintbehand-



Ligeledes et STM-billede af en enkeltlags MoS₂-nanopartikel, men her mangler der to svovl-atomer (i de hvide cirkler).

lingen har resulteret i dannelsen af svovl-vakancer i partiklen. Disse vakancer er de aktive centre i katalysatoren, hvor svovl i oliemolekyler kan bindes.



Kuglemodellen viser, at kanten ikke er mættet med svovl.

talytiske cyklus.

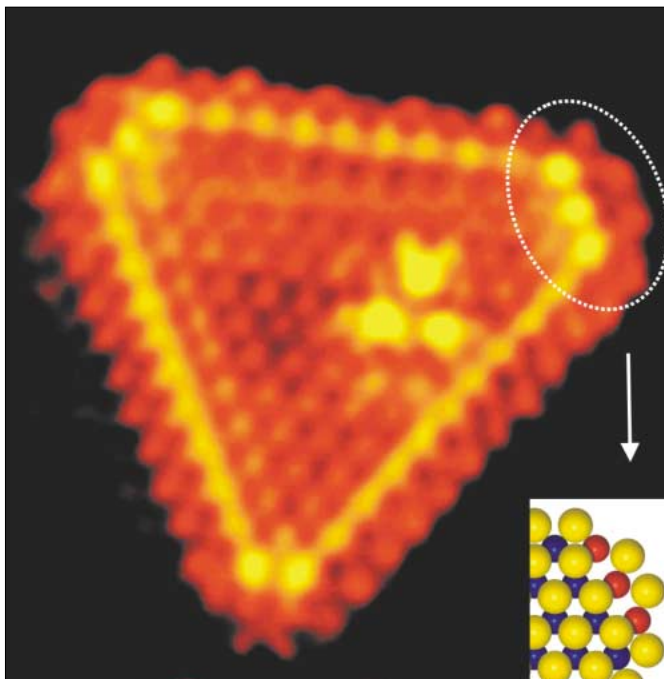
STM-eksperimenter afslører strukturen af katalysatorpartiklerne i deres aktive tilstand (se boks). Tilføres modelsystemet små mængder af meget reaktivt atomart brint, observeres dannelsen af svovl-vakancer på kanten af partiklerne. Et direkte billede af det aktive center i en katalysator er aldrig blevet observeret før i samme detaljeringsgrad, men disse nye STM-resultater giver et direkte indblik i den aktive katalysators virkemåde.

Forbedringer af katalysatoren

I bestræbelserne på at forbedre MoS₂-katalysatoren fandt man allerede på et tidligt tidspunkt ud af, at små mængder af grundstofferne kobolt (Co) eller nikkel (Ni) kan forøge effektiviteten kraftigt. Co virker som en *promoter*, dvs. en komponent, der øger aktiviteten, mens den detaljerede forståelse af kobolts indvirkning langt fra er klarlagt. Vi har derfor også undersøgt den Co-promoterende katalysator, der består af såkaldte Co-Mo-S-partikler.

Der har i tidens løb været mange spekulationer omkring strukturen af Co-Mo-S-partikler, men man har igen manglet information om Co-Mo-S nanopartikler på atomart niveau. De nye STM-resultater er yderst interessante, idet de viser, at tilsætningen af Co til MoS₂-nanopartiklerne får nanopartiklerne til at skifte form (figur 4). Co-Mo-S-nanopartiklerne har nu en sekskantet form i modsætning til trekantformen for MoS₂! Co-Mo-S-partiklen har altså to forskellige kantstrukturer, og en analyse af den atomare struktur viser, at de lange kanter svarer til dem på MoS₂-trekanten, mens de korte kanter har en ny kantstruktur, hvor Mo er skiftet ud med Co.

Tilstedeværelsen af Co på kanterne kan muligvis forklare den *promoterende effekt*, idet Co-atomerne i denne struktur allerede er *underkoordinerede*



Figur 4. Hvis man tilsætter kobolt, dannes en struktur af Co-Mo-S. STM-billedet viser, at Co-Mo-S har form som en sekskant med Co til stede på den korte af de to forskellige slags kanter. Dette kan muligvis forklare, at denne katalysator er mere effektiv. Kobolt-atomerne er vist med rødt på den lille model (svovl-atomerne er gule og molybdæn er blå).

til svovl, og derved har mulighed for at binde svovlholdige molekyler.

Samspil mellem industri og grundforskning

Projektet er udført i samarbejde med Bjerne S. Clausen og Henrik Topsøe, som fra virksomheden Haldor Topsøe A/S, der gennem katalysecenteret ICAT (Interdisciplinary Research Center for Catalysis) har medfinansieret projektet bl.a. gennem stipendier til to ph.d.-studerende (Stig Helveg & Jeppe V. Lauritsen).

Grundforskningen i katalyse er inde i en rivende udvikling og er efterhånden ved at nå et niveau, hvor man kan begynde at forudsige egenskaberne af disse komplekse systemer. Den teoretiske beskrivelse af katalysatorer er en vigtig faktor til dette. Den eksplosive udvikling i computerkraft og en videreudvikling af teoretisk fysik og kemi gør det i dag muligt at kunne regne på katalysatorer og

derved opnå en mere komplet beskrivelse. Det tætte samarbejde inden for CAMP (STM-gruppen i Århus og teori-gruppen på DTU ledet af Jens K. Nørskov) har vist sig at være frugtbart, og studiet af afsvovlingskatalysatoren er et glimrende eksempel. I øjeblikket arbejdes der intenst på at opnå yderligere information fra STM-resultaterne gennem vekselvirkning med teoretiske beregninger.

Projektet er et eksempel på, hvordan grundforskning og de redskaber, der benyttes i grundforskningen, kan anvendes direkte til at studere modelsystemer for en kompleks katalysator. Det at kunne afbilde atomare nano-strukturer med Scanning Tunnel Mikroskopet, er et uvurderligt redskab i den videre udvikling af designede katalysatorer, og det planlægges allerede nu at benytte mikroskopet på en række andre områder, hvor man mangler detaljeret indsigt på den atomart niveau. ☺

Om forfatterne



Jeppe Vang Lauritsen
ph.d.-student, M.Sc.
Inst. for Fysik og Astronomi,
Århus Universitet
e-post: jvang@ifu.au.dk



Stig Helveg, ph.d.
Haldor Topsøe's Forsknings-
og Udviklingslab., Lyngby
e-post: sth@topsoe.dk



Flemming Besenbacher
professor, dr. scient.
Inst. for Fysik og Astronomi,
Århus Universitet
e-post: fbe@ifu.au.dk

Yderlige oplysninger:

- STM-gruppen i Århus www.ifu.au.dk/CAMP
- Hjemmeside for Haldor Topsøe: www.topsoe.dk/
- Direkte link til artikel i *Chemical and Engineering News*: <http://pubs.acs.org/cen/topstory/7902/7902notw1.html>
- En god bog at starte med: *Katalyse - introduktion til kemien bag katalytiske processer af C. Jacobsen, J. Dohrup, I. Schmidt. Haldor Topsøe's Forskning- og Udviklingslab. Om STM og CAMP: Nanoteknologi er vejen frem.*
- *Aktuel Naturvidenskab* nr. 1-1999 & *Supercomputer sætter skub i forskningen*, nr. 1-2000.