

Se det ske!

- materialekemi på nærmeste hold

Studier af nanomaterialer forudsætter brug af teknikker, der kan vise materialernes atomare opbygning. Hertil benyttes på Haldor Topsøe A/S et *in situ* transmissions-elektronmikroskop, som allerede har givet de første resultater i studiet af industrielle katalysatorer

Af Thomas W. Hansen¹, Stig Helveg¹, Jakob B. Wagner^{1,2}, Claus J. H. Jacobsen¹ og Poul L. Hansen¹, plh@topsoe.dk

¹Haldor Topsøe A/S

²NBifAFG, Københavns Universitet

Nanomaterialer er gennem de seneste år blevet genstand for en usædvanlig opmærksomhed. Det skyldes, at nanomaterialer er byggestenene for udviklingen af nanoteknologi, som kan tænkes at udgøre den næste revolution inden for teknik og naturvidenskab.

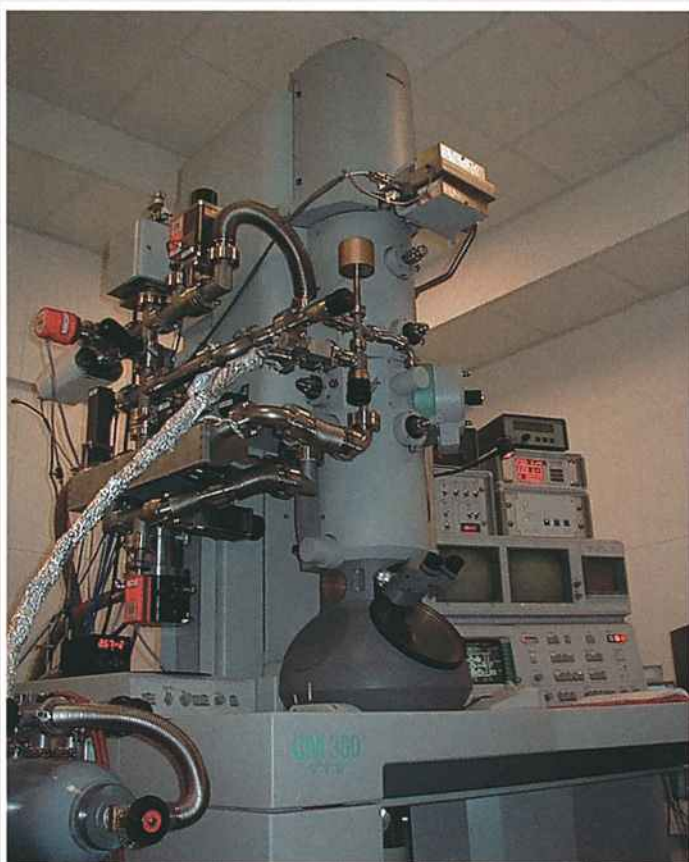
Detaljerede studier af nanomaterialer forudsætter brug af teknikker, der effektivt viser den atomare opbygning af materialerne. Eksempelvis er der nu udviklet et unikt elektronmikroskop, der, som det eneste i verden, giver atomar opløsning ved temperaturer og tryk, som er relevante ved fremstilling af funktionelle, uorganiske nanomaterialer. Med elektronmikroskopet kan man direkte visualisere, hvordan nanomaterialer bliver til, hvordan de er opbygget og hvordan deres struktur kan være dynamisk. Her beskrives nogle af de første resultater elektronmikroskopet har givet i studier af industrielle katalysatorer, der i dag repræsenterer den eneste udbredte anvendelse af nanomaterialer.

En mere detaljeret indsigt i katalysatorers opbygning og virkemåde er en forudsætning for rationelt at udvikle nye, forbedrede alternativer. Det er nødvendigt for at sikre en bedre udnyttelse af vores begrænsede råstofressourcer og en mere effektiv miljøbeskyttelse.

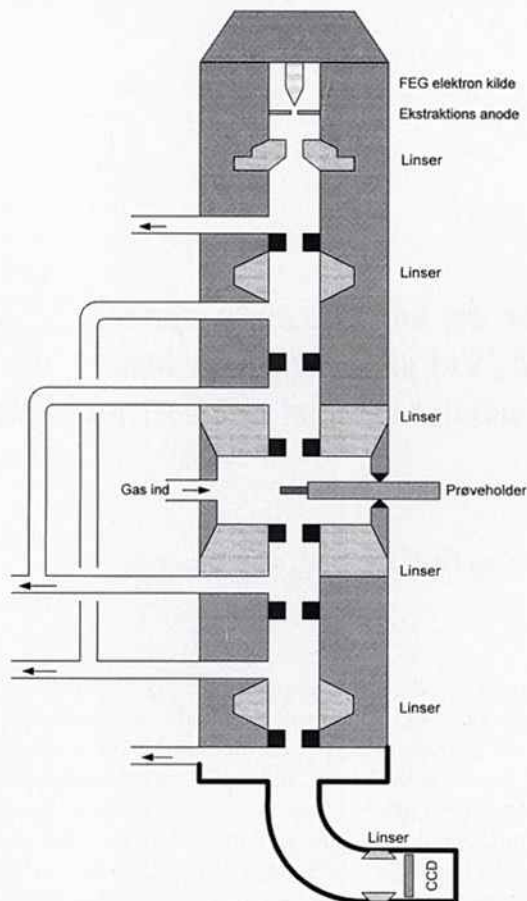
De forskellige mikroskopiteknikker

Forestillingen om at stof er opbygget af atomer er gammel, men det er først inden for de sidste to-tre årtier, at det har været muligt at afbilde den atomare struktur i materialerne vha. mikroskopiteknikker som STM (Scanning Tunneling Microscopy), AFM (Atomic Force Microscopy) og HRTEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy). STM og AFM har givet revolutionerende bidrag til vores forståelse af overfladers fysik og kemi [1], men disse teknikker er begrænsede til plane overflader. Det betyder, at andre former for mikroskopi er påkrævet for at studere de strukturelle ændringer af katalysatorer, der foregår under tilstedeværelsen af gasser ved høje temperaturer. HRTEM, som kan give atomar opløsning, udføres normalt i et instrument, hvor prøven befinder sig i højvakuum ($\sim 10^{-7}$ mbar).

En katalysator antager først sin aktive struktur ved vekselvirkning med reaktionsgassen ved reaktionsbetingelser. I en videreudvikling af HRTEM kaldet *in situ* HRTEM (se figur 1 og 2, side 2) er det nu muligt at følge dynamikken i vekselvirkninger mellem faste stoffer og gasser. *In situ* begrebet dækker over, at man udsætter prøven for forhold, der minder om dem, som den udsættes for i en reaktor, hvor vilkårene er ganske anderledes end under højvakuum. Det gør naturligvis ▶



Figur 1. I et HRTEM accelereres elektroner op til meget høj energi, mellem 100 keV og 1 MeV. Herefter sendes strålebundtet igennem prøven, hvor elektronerne spredes. Efter elektronernes passage af prøven dannes et billede fra de spredte elektroner. Generelt kan man sige, at jo højere energi elektronerne har, desto højere opløsning kan man få. Der er dog mange andre faktorer, som er med til at bestemme opløsningssevnen.



Figur 2. Skematisk illustration af *in situ* cellen. Et konventionelt transmissionselektronmikroskop (TEM) arbejder under ultra-højt vakuum (UHV) af hensyn til elektronkilden. Det er derfor en ganske stor udfordring at bygge et *in situ* TEM, hvor prøven befinder sig i en gasatmosfære. Elektronstrålen afbøjes, når den rammer atomer, det gælder både for atomerne i prøven, men også for atomerne i gassen. Dvs. at jo højere tryk man ønsker omkring prøven, desto mindre område skal gassen være begrænset til. Ved at tilføje blænder i mikroskopøjlen og pumpe hvert volumenelement mellem blænderne for sig, kan man opretholde et relativt højt tryk i prøvechamberet, mens man ved elektronkilden stadig holder et højt vakuum. Da elektronkanonen stadig kræver UHV-betingelser, bliver trykket i cellen begrænset af, hvor hurtigt og godt man pumper gassen ud af mikroskopet igen.

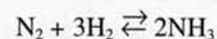
in situ teknikker særdeles værdifulde til studier af katalysatorer [2].

Elektronmikroskoper bruger, som navnet antyder, elektroner som probe, i modsætning til almindelig optisk mikroskopi, der anvender synligt lys. Afstanden mellem de enkelte atomer i faste stoffer er meget mindre end bølgelængden af synligt lys, som derfor er uegnet, når der søges information omkring stoffets atomare struktur. Ved at accelerere elektronerne op nær lysets hastighed reduceres deres bølgelængde til en størrelse, der er langt mindre end afstanden mellem atomerne, og elektronerne bliver dermed anvendelige til afbildning af disse.

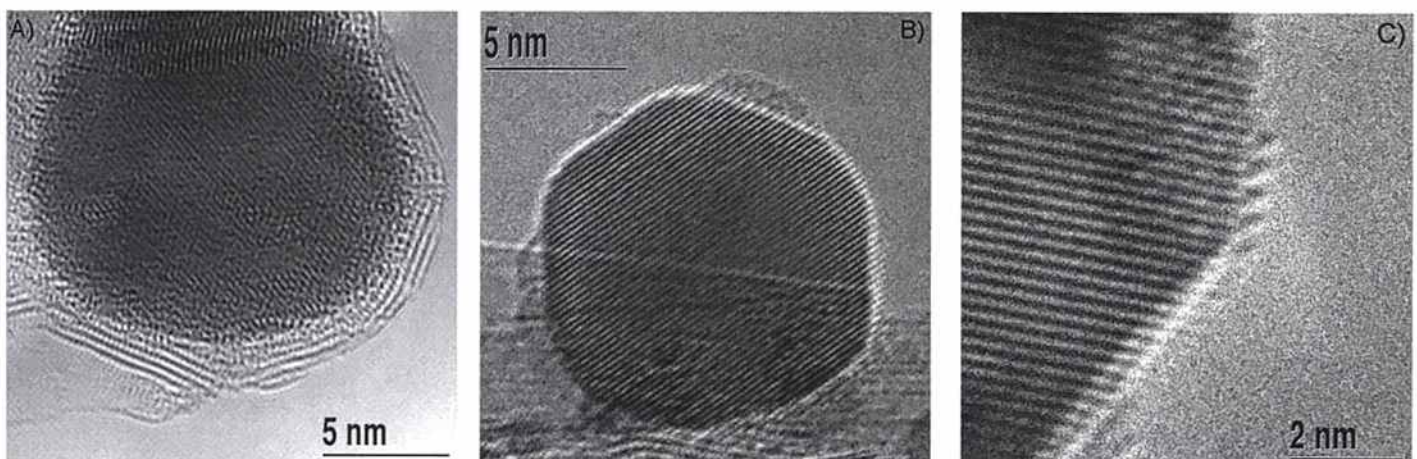
I det følgende gives et par eksempler på de resultater, der er opnået ved *in situ* transmissionselektronmikroskopet, som blev indviet på Haldor Topsøe A/S [3] for to år siden [4], se figur 2.

Ammoniaksyntese

På molekylær basis er ammoniak det kemiske produkt, der industrielt produceres mest af i verden. Det vurderes, at uden ammoniaksynteseprocessen ville jordens befolkning ikke kunne overstige 2,5 milliarder mennesker. Grunden er naturligvis, at ammoniak vigtigste anvendelse er som gødning. I kraft af betydningen for befolkningsudviklingen og pga. ammoniaksyntesens historie, som den første industrielle højtryksproces, har denne reaktion været en af de mest studerede katalytiske processer overhovedet. Ammoniak produceres ved følgende reaktion:



som er exoterm. Reaktionen kan kun bringes til at forløbe med en acceptabel reaktionshastighed og et acceptabelt udbytte af ammoniak ved højt tryk (100–350 bar), høj temperatur (380–550°C) og anvendelse af en katalysator. Bruttoreaktionen dækker naturligvis over en række elementarreaktioner. Normalt anses dissociationen af kvælstofmolekyler (N_2) til isolerede kvælstofatomer på katalysatoroverfladen for at være det hastighedsbestemmende trin i mekanismen. Den klassiske katalysator består hovedsageligt af metallisk jern, hvortil der



Figur 3. Promotorer på rutheniumkatalysator til ammoniaksyntese. Et tyndt lag af en bariumforbindelse ses på overfladen af rutheniumkrystallerne. Da der ingen ændring er i rutheniumkrystallens morfologi, antages barium at være en elektronisk promotor. A) En rutheniumkrystal optaget i et konventionelt TEM. Bærematerialet (BN) ses at dække overfladen af metalkrystallen. B) + C) Udsættes katalysatoren for en blanding af brint og kvælstof ved ca. 550°C i *in situ* mikroskopet, fjernes BN-skallen omkring rutheniumkrystallen, hvorved overfladen eksponeres. D) Model af strukturen vist i C), grå: ruthenium, rød: ilt, gul: barium.

er tilsat spormængder af såkaldte promotorer (K, Al, Ca). En promotor er en forbindelse, som tilsat i små mængder har en uforholdsmæssig stor indflydelse på katalysatorens aktivitet, dvs. den øger reaktionshastigheden for den ønskede reaktion. Billederne i figur 3 viser en nyligt udviklet rutheniumbaseret ammoniak-katalysator, der har en meget højere aktivitet end klassiske jernbaserede katalysatorer [5]. Den nye katalysator, som er den mest aktive til ammoniak-syntese set til dato, består af barium-promoteret ruthenium på et bærer materiale af bornitrid. Normalt deles promotorer op i to grupper: strukturelle og elektroniske. De strukturelle promotorer ændrer strukturen (morfologien) af katalysator krystallerne, f.eks. ved at ændre atomernes positioner i krystallerne, så der skabes flere aktive sites, hvor molekylerne kan dissociere. De elektroniske promotorer sætter sig på overfladen af katalysator krystallerne og ændrer den lokale elektronstruktur, hvilket f.eks. kan lette dissociationsprocessen. Populært kan man sige, at strukturelle promotorer giver flere aktive sites, mens elektroniske promotorer gør de eksisterende aktive sites mere aktive. Da promotorer indgår i en meget lille mængde, kan de være svære at se selv med elektronmikroskopi. Eksposteres katalysatorer til luft kan de desuden ændre tilstand eller struktur pga. de ændrede omgivelser. F.eks. kan bærer materialet dække metalkrystallerne, hvilket vil gøre det umuligt at se et tyndt lag af en anden fase på overfladen af metalkrystallerne. Ved at tilføje en gas-atmosfære, som den der er i en ammoniak-syntesereaktor, vil man igen opnå de rene overflader, se figur 3. Dette ville ikke kunne lade sig gøre i et konventionelt HRTEM. Grundige *in situ* HRTEM-studier af den promoterede rutheniumkatalysator har vist, at barium virker som en elektronisk promotor [5].

Dynamiske strukturændringer - aktivitet som funktion af omgivelser/klima

En katalytisk proces, der foregår på overfladen af metalkrystaller, er ofte afhængig af den detaljerede overfladestruktur af metalkrystallerne [6]. De krystalfacetter, som udgør overfladen af krystallerne, kan meget vel have forskellige katalytiske egenskaber – dette kaldes struktursensitivitet. Det

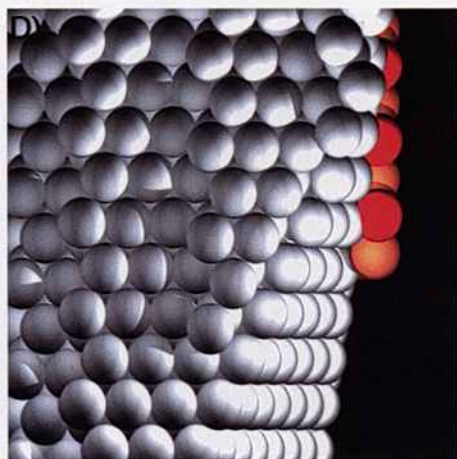
er derfor ønskeligt at kunne kontrollere formen og dermed forholdet mellem arealet af de forskellige krystalfacetter. Det har netop vist sig ved *in situ* HRTEM-studier, at krystalmorfologien ikke er fast, men afhænger dramatisk af, hvilke gasser katalysatoren er omgivet af. Et eksempel er en kobberbaseret methanolsyntesekatalysator, hvor ændringer i den gassammensætning, der omgiver kobberkrystallerne, har stor indflydelse på deres morfologi. Kobberkrystallerne er fordelt på en zinkoxidbærer, der også spiller en væsentlig rolle for ændringerne i kobberkrystallernes form. Når man varmer kobberkrystallerne op i ren brint, antager krystallerne en ganske bestemt form. Tilsættes lidt vanddamp til brint-atmosfæren, runder kobberkrystallerne så at sige op og bliver mere sfæriske. Tilsættes derimod CO til brintatmosfæren, flader kobberkrystallerne ud på zinkoxidbærmaterialet, se figur 4, side 4. Effekten af vandet kan tilskrives, at en lille del binder sig til overfladen på kobberkrystallerne. Bindingens styrke er forskellig på de forskellige facetter, og som konsekvens er der en tendens til at facetternes relative stabilitet ændres, hvilket påvirker ligevægtsformen. Tilsætning af CO forårsager en delvis reduktion af overfladen af zinkoxiden. Det gør vekselvirkningen med kobberkrystallerne stærkere. Disse ændringer i formen af krystallerne vil ændre fordelingen af de eksponerede overflader, og derved også katalysatorens aktivitet. Gasserne, der er brugt til at illustrere strukturændringer af katalysatoren, er alle enten reaktanter eller produkter ved methanolsyntesen. Dvs. at de er til stede under industrielle syntesebetingelser, men i forskellige mængder afhængigt af, hvor i reaktoren katalysatoren befinder sig. Med andre ord ser katalysatoren forskellig ud på mikroskopisk niveau og har derfor forskellig aktivitet, alt efter hvor den befinder sig. Det har naturligvis betydning for den detaljerede modellering af sådan en katalysators opførsel.

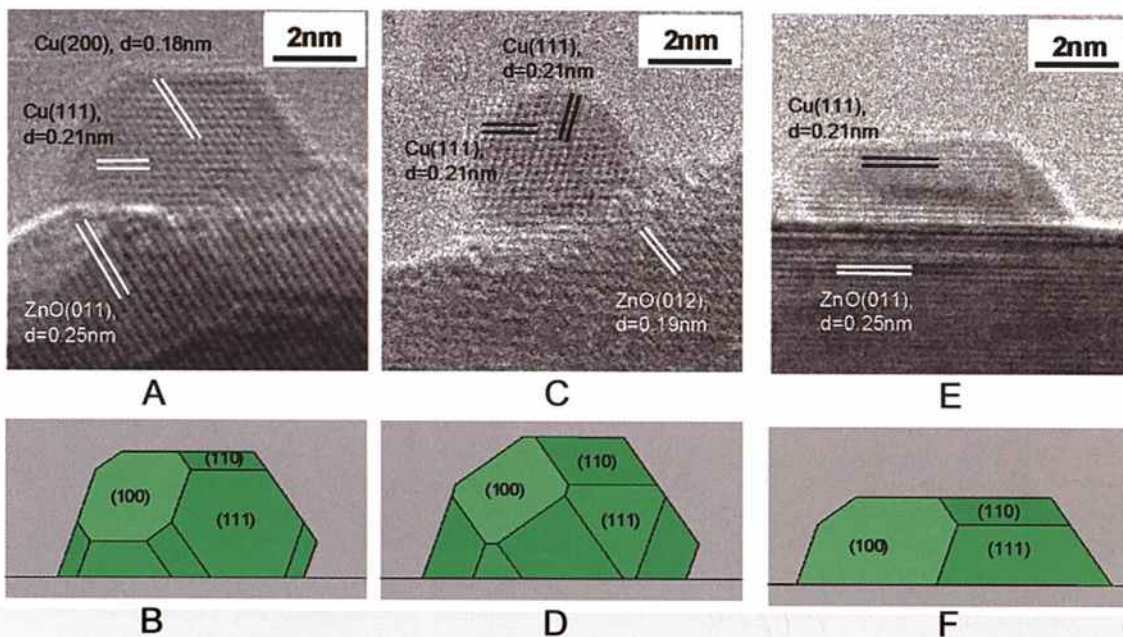
Carbon-nanofilamenter

In situ mikroskopet åbner også muligheden for direkte at visualisere dynamiske fænomener, som optræder under forløbet af en katalytisk proces. Det opnås ved at optage billedsekvenser under forløbet af en reaktion, der gennemføres direkte i *in situ* cellen. Sådanne sekvenser viser ikke blot på hvilken tidsskala processerne foregår, men giver også mulighed for - på atomar skala - at følge med i de dynamiske strukturændringer af katalysatoren. Derigennem kan der opnås informationer om de underliggende reaktionsmekanismer. Et eksempel er givet i figur 5, der viser fem billeder fra en sekvens, som illustrerer den katalytiske vækst af kul fibre med nanometerdimensioner. En nikkelkatalysator varmes op i en blanding af methan og brint. Det er velkendt, at methan dermed spaltes til brint og kul som deponeres på katalysatoren. I billedsekvensen ses, hvordan kullet afsættes som fibre, kaldet »kulwhiskers«, med diametre som bestemmes af nikkelkrystallernes størrelse. I det viste eksempel er krystallen ca. 20 nm bred. En dybere indsigt i mekanismerne kan sætte os i stand til på mere kontrolleret vis at danne sådanne nanofibre. Det er vist, at fibre kan have helt unikke fysiske og kemiske egenskaber. F.eks. regner man med at en specielt formet kul fiber, et såkaldt carbonnanorør [7], vil udgøre ledningerne i den næste generation af elektroniske nanokomponenter.

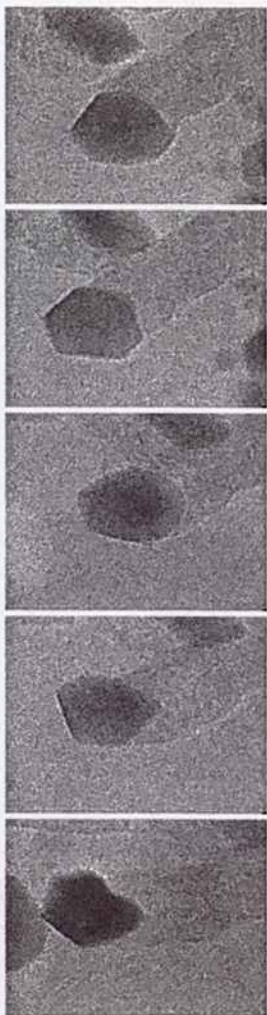
Fremtiden

Muligheden for at kunne følge kemiske processer *in situ* åbner også andre perspektiver. Foruden den katalytiske





Figur 4. Strukturændring af kobberkrystaller som funktion af atmosfære. Figuren viser kobberkrystaller på en zinkoxidbærer. Kobberkrystallerne ændrer form alt efter hvilken gas, der omgiver dem. Figur A, C og E viser kobberkrystaller omgivet af henholdsvis en ren brintatmosfære, en blanding af vand og brint og en blanding af kulmonoxid og brint. Figur B, D og F viser de respektive såkaldte Wulffkonstruktioner af krystallerne. Tallene i parentes angiver de forskellige overfladestrukturer. Kobberkrystaller omgivet af den rene brintatmosfære (A+B) antager en form med pæne store facetter. Tilsættes lidt vand til atmosfæren (C+D) ændres arealforholdet mellem de forskellige overfladestrukturer. Det resulterer i en form, der synes mere sfærisk. Gør man omgivelserne meget reducerende ved at bruge en blanding af brint og kulmonoxid (E+F), vil kobberkrystallerne antage en meget flad form. Overfladearealet af kobberkrystallerne ændres i henhold til egenskaberne af den omgivende gasatmosfære.



Figur 5. Vækst af nanofibre. Billedserien viser en 20 nm bred nikkelkrystal, der er opvarmet i en gasblanding af methan og brint til 450°C. Nikkel katalyserer dekomponeringen af methan, og kullet afsættes i en fiber. Nikkelkrystallen øverst i billedet kan bruges som reference. Det ses, at fiberen vokser ca. 80 nm i løbet af sekvensen (25 s).

vækst af kul fibre kan man eksempelvis studere dannelsen og væksten af nanomaterialer ved »chemical vapor deposition« (CVD) og finde de parametre, der optimerer materialets struktur og dermed dets egenskaber. Gassers evne til at destruere faste stoffer vil kunne studeres, hvilket f.eks. er vigtigt for valg af konstruktionsmaterialer til kemiske reaktorer i industrielle anlæg. Man vil f.eks. også kunne lære noget om hvilke processer, der ligger bag fænomenet sintring (sammensmeltningen) af nanokrystaller, og derved få nye ideer til hvordan man kan begrænse eller fremme denne vækst. Sintring er en af de vigtigste årsager til deaktivering af katalysatorer, og der er store økonomiske perspektiver i at kunne tæmme denne proces.

Der er ingen tvivl om, at den direkte visualisering af de forskellige fænomener i nanoverdenen vil bidrage betragteligt til udviklingen af nye funktionelle nanomaterialer. Adgang til sådanne materialer og en løbende udvikling af nye, forbedrede nanomaterialer er en forudsætning for, at nanoteknologi kan komme til at spille en rolle i fremtiden. Med udviklingen af *in situ* HRTEM er et nyt kraftfuldt værktøj til rådighed for arbejdet med denne udfordring.

Referencer

1. J. V. Lauritsen, S. Helveg, F. Besenbacher, *Aktuel Naturvidenskab*, 1, (2001), s. 10-14.
2. C. T. Campbell, *Science*, 294 (2001), 1471-1472.
3. <http://www.topsoe.dk>.
4. K. Meyn, *Dansk Kemi*, 80(10) (1999), 8-9.
5. T. W. Hansen, P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Dahl, H. Topsøe og C. J. H. Jacobsen, *Science*, 294 (2001), 1508-1510.
6. P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen og H. Topsøe, *Science*, 295 (2002), 2053-2055.
7. A. Krogh, M. M. Andreassen, A. Boisen, I. Schmidt, M. Brorson, S. Dahl, C. J. H. Jacobsen, *Dansk Kemi*, 82(9) (2001), s. 24-28.