Overfladereaktivitet

Ib Chorkendorff og Per Stoltze, Laboratoriet for Teknisk Fysik, DTH

Introduktion

Overfladereaktioner er karakteriseret ved molekyler, der reagerer på og med en fast overflade. Emnet omfatter ikke blot katalyse, selv om det naturligvis spiller en central rolle, men også fænomener som adhæsion og korrosion. Overfladereaktivitet er derfor et emne af stor teknologisk interesse. Selvom disse eksempler er velkendte på et makroskopisk niveau og har stor praktisk betydning, er det kun indenfor katalyse, at man har opnået et vist indblik i processerne på atomart niveau. Dette skyldes blandt andet, at det er inden for katalyseområdet, at overfladefysikken har været anvendt mest, mens den først nu er ved at komme i brug indenfor korrosion og adhæsion. I denne artikel skal vi gennem et par konkrete eksempler give et indtryk af, hvorledes man gennem eksperimentelle og teoretiske studier af modelsystemer kan nå frem til en forståelse af en sådan overfladereaktion.

Hvorfor modelsystemer?

Mange, men langt fra alle katalysatorer, som anvendes i den kemiske industri, består af små metalpartikler, der er anbragt på overfladen af en bærer der oftest er et oxid. Da den katalytiske reaktion foregår på overfladen af metalpartiklerne, er katalysatorerne fremstillet således at metalpartiklernes overfladeareal er stort, typisk 10-100 m^2 pr. gram katalysator.

Katalysatorer er komplicerede at arbejde med, når man vil studere reaktionsmekanismer i detaljer Man vælger derfor ofte at arbejde med modelsystemer som for eksempel enkrystaller. Der kan til dette formål fremstilles enkrystaller på for eksempel 10×10 mm^2 af mange materialer. Det kunne lyde som en alvorlig begrænsning at være henvist til at studere sådanne modelsystemer, men studier af adskillige systemer har vist at dette ikke nødvendigvis er tilfældet.

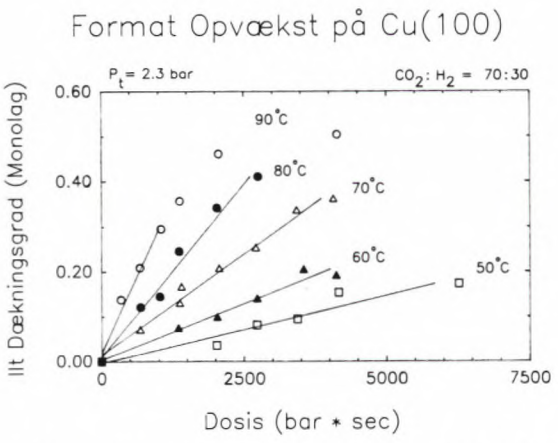
Vi skal i det følgende illustrere vor arbejdsmetoder gennem et konkret eksempel, nemlig ved studier af den katalysator der anvendes til fremstilling af methanol, CH_3OH. I den kemiske industri fremstilles methanol i enorme mængder, og methanol er selv basis for en lang række reaktioner. Fremstillingen sker ved at en blanding af H_2, H_2O, CO og CO_2 reagerer over en katalysator baseret på Cu, Zn og Al. Den præcise struktur af den aktive fase i katalysatoren er på trods af mange studier forblevet kontroversiel, og man forstår ikke i detaljer hvordan reaktionen foregår. Det er dog blevet stadigt mere klart, at reaktionerne formodentligt foregår på overfladen af metalliske Cu partikler og man er derfor gået i gang med at kortlægge de reaktioner, der kan foregå på enkrystaller af Cu. Den type studier betegnes ofte som kinetikstudier.

Kinetikstudier

Kinetiske studier udføres ved at udsætte krystallen for de gasser, der er involveret i processen, herunder de produkter, der eventuelt kan tænkes at dannes, og følge hvordan disse gasser adsorberes på overfladen, hvorledes de reagerer med hinanden og hvilke produkter der desorberes. Målingerne foretages oftest over et temperaturinterval, således at også aktiveringsenergien for de enkelte delreaktioner kan bestemmes.

Der findes en lang række elektronspektroskopier, som kan måle forskellige egenskaber ved de adsorberede molekyler og atomer. Fælles for disse målinger er, at de skal foregå under Ultra-høj-vakuum-betingelser (UHV). Ofte er resultaterne ikke entydige og eksperimenterne må udføres i en stadig vekselvirkning med beregninger, før man kan opstille en detaljeret model, der ud fra målinger på enkrystaller forudsiger, hvorledes den rigtige katalysator fungerer under realistiske tryk og temperaturer.

Der kan være en del vanskeligheder med at studere reaktioner på denne måde. Der kan dannes et eller flere produkter med meget kort levetid, nogle af reaktanterne kan være meget svagt bundet til overfladen, eller en delreaktion kan være meget langsom. Problemerne med svag binding til overfladen kan ofte løses ved at sænke temperaturen. En lille adsorptionshastighed kunne man kompensere for ved at sætte trykket op. Høje tryk kan imidlertid ikke håndteres i selve UHV-kammeret, og man forsyner derfor opstillingen med en højtrykscelle, hvor man kan udsætte krystallen for rimeligt høje tryk (1-20 atm) og realistiske temperaturer. Når eksponeringen er afsluttet kan gassen pumpes ud og krystallen tages ind i UHV-kammeret hvor den kan undersøges. Sådanne faciliteter til studier af katalytiske reaktioner på enkrystaller findes i dag hos Haldor Topsøe A/S og på Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole. Måling af reaktionshastigheder på enkrystaller kræver ekstremt rene gasser for at undgå forurening af krystallen. Krystallens areal er jo forsvindende i forhold til det aktive areal man ville have, hvis man havde den samme mængde katalysator. Videre er det ikke uden tekniske problemer at variere trykket omkring krystallen 12-14 størrelsesordner inden for nogle få minutter! Problemerne kan dog heldigvis løses. Baseret på isotopmærkningsforsøg for syntesen af methanol over den industrielle katalysator mener man, at dannelsen af format (HCOO) er et vigtigt trin i syntesen af methanol. Vi har ved hjælp af højtrykscellen og enkrystaller været i stand til at identificere format som en forbindelse, der dannes, når Cu-krystallen udsættes for en blanding af H_2 og CO_2 ved cirka 2.3 atm. Ved at måle hastigheden, hvormed denne syntese foregår ved forskellige temperaturer, kan man bestemme aktiveringsenergien for denne delreaktion i methanolsyntesen.

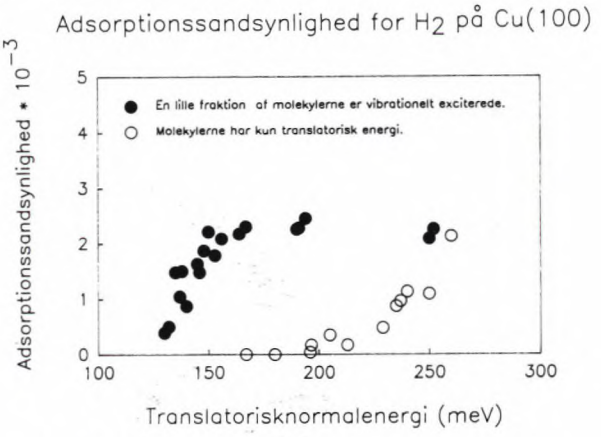


Figur 1. Mængden af ilt på overfladen som funktion af den dosis CO_2 og H_2, som krystallen har været udsat for ved forskellige temperaturer. (P. B. Rasmussen, P. A. Taylor og I. Chorkendorff, Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole)

Figur 1 viser mængden af ilt, der sidder på overfladen som funktion af den tid Cu-krystallen har været eksponeret til gasblandingen. Måling af vibrationsspektre viser, at den ilt vi ser, er iltatomerne i format. Mængden af ilt er derfor et direkte udtryk for mængden af format adsorberet på overfladen. Man ser i dette temperaturinterval en mætning, idet format er stabilt ved disse temperaturer; først ved højere temperaturer vil det reagere videre. Vi har altså her været i stand til at isolere et interessant mellemtrin.

Dynamikstudier

Ovenstående kinetiske studier giver os ingen mulighed for at forstå i detalje, hvilke parametre, der er af betydning for for eksempel adsorptionsprocessen af H_2 og CO_2. En reaktion, der har vist sig at være uventet kompliceret, og som derfor er blevet studeret i enkeltheder i de senere år, er adsorptionen af H_2 på Cu. Ved denne reaktion brydes bindingen mellem de 2 H atomer samtidig med at de bindes til overfladen. Dette er en forudsætning for, at de kan reagere videre med CO_2 på overfladen, til for eksempel format, HCOO. For Cu optræder det usædvanlige forhold at dissociationen af H_2 har en stor aktiveringsenergi. Dissociationen kan studeres ved, at man i stedet for at bruge en stor mængde gas af H_2, der indeholder brint i mange forskellige, termisk anslåede tilstande, anvender en stråle af brintmolekyler, hvor alle molekyler er i én udvalgt (kvante)-tilstand. Herved kan man bedre undersøge vekselvirkningen mellem molekylerne og overfladen og opnå en forståelse af hvilke parametre, der er vigtige for adsorptionen. Udstyrsmæssigt er situationen meget lig den foregående, hvor man har et UHV-kammer med de nødvendige analysemetoder, blot er nu højtrykscellen erstattet af en molekylestrålekilde. Dette er muligt fordi gasmængden i molekylestrålen er ganske ringe. Til gengæld kan det enkelte molekyle påføres relativt store energier på en termisk skala. Selve frembringelsen af en sådan molekylestråle sker ved en adiabatisk ekspansion gennem et lille hul fra adskillige atmosfæres tryk ind i vakuum. Molekylernes translatoriske energi kan styres ved at ændre sammensætningen og temperaturen af gassen før ekspansionen. På samme måde kan også molekylets vibrations-energi kontrolleres. Således kan brintmolekyler i en veldefineret kvantetilstand skydes mod overfladen, og man kan så for eksempel måle adsorptionssandsynligheden som funktion af molekylets energi. Videre kan man undersøge de mekanismer, der får molekylerne til at tabe energi, når de rammer overfladen, således at de bliver hængende og ikke blot hopper af igen. Et molekylestråleapparatur er netop ved at blive bygget på Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole.

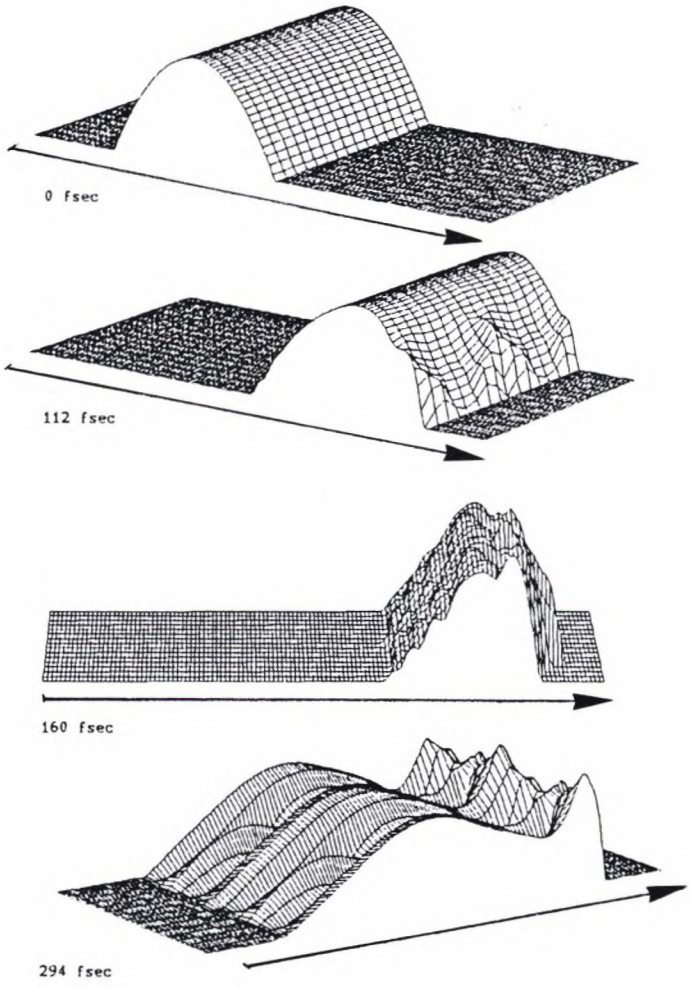


Figur 2. Adsorptionssandsynligheden af H_2 på Cu som funktion af molekylets translations-energi. Man ser, hvorledes vibrations-energi er vigtig for adsorptionsprocessen. (B. E. Hayden og C. L. A. Lamont, Phys. Rev. Lett. **63** 1823 (1989).)

Figur 2 viser et eksempel på, hvorledes et sådant udstyr kan anvendes til at undersøge de dynamiske forhold omkring en adsorptionsproces. Man har her først målt brints sandsynlighed for dissociativ adsorption som funktion af de indkomne molekylers translationsenergi alene, hvor de interne molekyltilstande ikke er befolkede. Man ser tydelig at der skal en vis aktiveringsenergi til, før molekylerne kan komme over barrieren og altså adsorberes. Hvis man nu fremstiller en stråle af molekyler, der indeholder blot en lille brøkdel molekyler, som også er i vibration, finder man betydeligt større adsorptionssandsynlighed. Altså er det ikke blot et spørgsmål om en tilstrækkelig energi for at få molekylerne til at blive hængende, men også et spørgsmål om at have den rette energifordeling mellem vibrations- og translationsenergi. At forstå hvorfor dette er tilfældet, kræver en simulering af molekylets vekselvirkning med overfladen.

Simulering og modellering

En simulering af adsorptionsprocessen kræver en detaljeret kvantemekanisk behandling baseret på den tidsafhængige Schrödinger ligning. Man kan for eksempel behandle molekylet som en bølgepakke og følge, hvordan denne bølgepakke udvikler sig i det potential, som eksisterer uden for metaloverfladen. Figur 3 viser i fire trin hvordan en indkommende H_2 bølgepakke spredes på overfladepotentia-

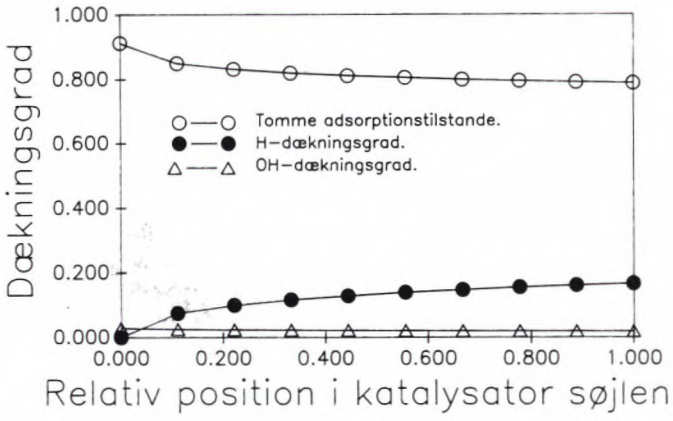


Figur 3. Et H_2 molekyle repræsenteret ved en bølgepakke er på vej mod overfladen i en kvantemekanisk simulering af adsorptionsprocessen. (Ulrik Nielsen, Det Fysiske Institut, Aarhus Universitet og Jens Nørskov, Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole.)

let. Ved systematiske ændringer i potentialet kan man bestemme årsagen til, at man netop for denne proces måler en usædvanligt høj aktiveringsenergi.

Vi har set, at man kan lave studier af delreaktioner af katalytiske reaktioner på enkrystaller, man kan studere dynamikken af de enkelte trin i stor detalje ved brug af molekylstråler, og man kan udføre detaljerede simuleringer for at tolke adsorptionsprocessens dynamik.

Men er alle disse anstrengelser på modelsystemer relevante for forståelsen af hvordan for eksempel katalysatorer fungerer? En måde at besvare dette på er, at bruge studier af katalysatorers struktur til at bestemme den aktive komponent i katalysatoren, at bruge de eksperimentelle studier af reaktioner over enkrystaller af den aktive komponent til at bestemme reaktionsmekanismen og til at skaffe data for de enkelte delreaktioner. Disse data kan så kombineres i en numerisk model for reaktionen. Modellen anvendes dernæst til blandt andet at forudsige, hvad vi forventer der skal komme ud af en industriel reaktor. Ved de industrielle betingelser kan der sidde mange forbindelser på overfladen og disse forbindelser kan deltage i talrige reaktioner, men hvis vi har forstået hvad der foregår, vil dette være korrekt beskrevet i den endelige numeriske model. Da vi ikke har brugt målinger på den industrielle katalysator som input til modellen, får vi en god test af dens forudsigelser.



Figur 4. Beregnet dækningsgrad for CO, H og OH ned gennem en reaktor, der kører i en H_2, HO_2, CO og CO_2 blanding ved 250°C, 1 atm. (Charlotte Ovesen og Per Stoltze, Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole)

"Shiftreaktionen" $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ udføres i stor skala mange steder i den kemiske industri i forbindelse med fremstillingen af H_2, og reaktionen indgår som en delreaktion i methanolsyntesen. På basis af enkrystaldata for en række reaktioner på Cu er det lykkedes at formulere en numerisk model for shiftreaktionen. En sådan model kan man blandt andet anvende til at få et billede af forholdene på den arbejdende katalysators overflade. Figur 4 viser dækningsgraden af forskellige reaktanter som funktion af afstanden ned gennem en katalysatorsøjle.

Udover at afprøve vor forståelse af mekanismen, kan den numeriske model vise, hvordan forholdene på atomart niveau afspejles i den makroskopiske kinetik. Dette viser, at studiet af delreaktioner over enkrystaller er direkte relevant for forståelsen af katalytiske reaktioner, og at den forenkling, som vi oprindeligt indførte ved at studere delreaktioner og modelsystemer, medfører at vi kan opbygge modeller systematisk og dermed angribe komplicerede reaktioner.

Perspektiver

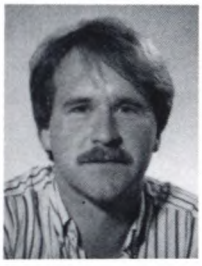
Perspektivet i studier af overfladereaktivitet er først og fremmest at forstå hvilke mekanismer der er væsentlige for reaktioner på overflader, og at forstå den fysik, der ligger til grund for dem. Området spænder derfor fra fundamentale studier, såvel eksperimentelle som teoretiske, af hvorledes molekyler udveksler energi med overfladen, til måling og forudsigelser af overfladers reaktivitet og kinetik under varierende omstændigheder. Det endelige mål er naturligvis at opnå en tilstrækkelig basal forståelse af disse fysiske fænomener, således at man kan forudsige, med en rimelig

sandsynlighed, hvordan nye materialer vil fungere, og hvorledes man kan forbedre dem.

En stor del af det her omtalte arbejde udføres gennem deltagelse i det Materialeteknologiske forskningsprogram under Centeret for Overfladereaktivitet, som også finansierer opbygningen af det omtalte molekylestråleapparatur.



Per Stoltze Civilingeniør (kemi) 1982. Lic.scient (fysik) 1986. Ansat hos Haldor Topsøe A/S 1982-87. Fondsansat ved laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole, som deltager i Center for Overfladereaktioner.



Ib Chorkendorff Lic. scient. fra Fysisk Institut, Odense Universitet (1985). Efter et ophold ved Surface Science Center, Pittsburg University, USA, blev han i 1987 ansat som lektor i overfladefysik ved Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole.