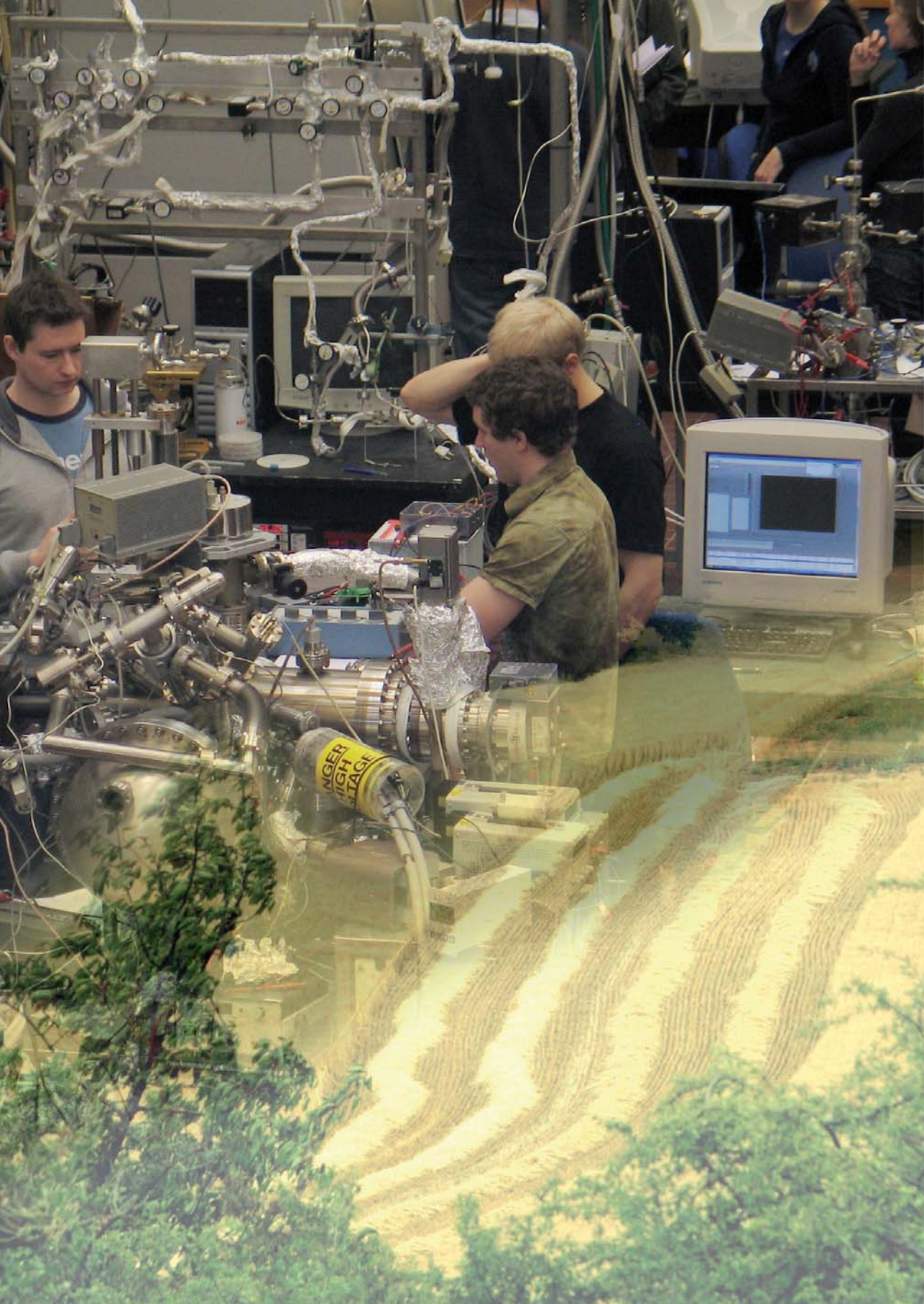




Designerpartikler forbedrer katalyse



Ole Lynnerup Trinhammer, Nanoteket, Institut for Fysik

Ib Chorkendorff, Martin Johansson, Gunver Nielsen, Jane Hvolbæk Nielsen, Rasmus

Munksgård Nielsen, Jakob Schiøtz, Lasse Bjørchmar Thomsen,

Center for Individual Nanoparticle Functionality, Institut for Fysik

Britt Hvolbæk Larsen, NanoDTU

Thomas Bligaard, Center for Atomic-scale Materials Design, Institut for Fysik

Katalyse spiller en central rolle i moderne industri. Stort set alle vores kemikalier, plastik og brændstoffer bliver fremstillet ved hjælp af katalysatorer, der sætter gang i de kemiske reaktioner. Ved hjælp af katalyse fremstiller vi kunstgødning til landbruget og renser bilernes udstødningsgas. Men trods den udbredte brug af katalyse er det først inden for de senere år, at fysikere og kemikere er begyndt at forstå, hvad der sker inden i katalysatorerne. Det har til deres store overraskelse blandt andet vist sig, at materialer, som man slet ikke troede kunne bruges til katalyse, faktisk er fantastiske katalysatorer, når de blot laves i nanostørrelse. Men nanostørrelse gør det ikke alene. Antallet og formen af partiklernes kanter og hjørner er faktisk endnu vigtigere for, hvor god katalysatoren er. Forskerne bruger deres nye viden til at designe bedre katalysatorer, som sparer på energien og bekæmper forurening.

I dette kapitel kan du læse om fysikken bag katalyse og arbejdet med at udvikle mere effektive katalysatorer. Takket være avancerede mikroskoper, følsomme målemetoder og supercomputere, der udfører store og tidskrævende beregninger, er forskernes forståelse af katalytiske processer helt ned på det atomare niveau vokset enormt de seneste årtier. Den nye viden bruges til at designe endnu bedre katalysatorer.

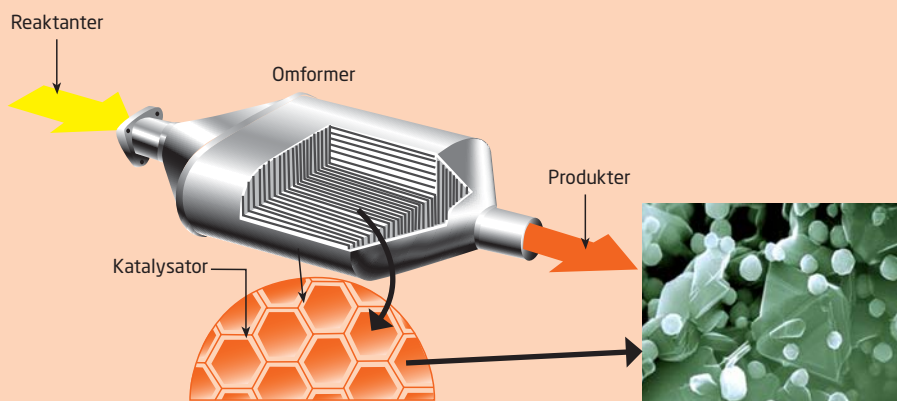
Katalysatorer fremmer kemiske reaktioner

Ordet *katalysator* kender du måske bedst som betegnelse for den del af en bil, der renser motorens udstødningsgas. Eller du har måske hørt ordet brugt om en person, der sætter gang i arbejdet, en idemager og initiativtager. Ordet *katalyse* stammer fra græsk og betyder at binde eller samle noget op. I fysik og kemi bruges ordet katalysator om et stof, der

øger hastigheden af en kemisk reaktion uden selv at blive forbrugt (boks 1). For eksempel kan man ved at tilsætte aluminium (Al), calcium (Ca) og kalium (K) til porøst jern fremstille en katalysator, der fremmer dannelsen af ammoniak (NH_3) fra nitrogen (N_2) og hydrogen (H_2) (boks 2). Man kan også producere elektricitet ved hjælp af katalyse. I en brændselscelle fremstilles elektricitet ved at lade hydrogen og oxygen reagere med platin som katalysator. Endelig bruges katalysatorer til at fjerne giftige stoffer fra eksempelvis bilernes udstødningsgas (boks 3).

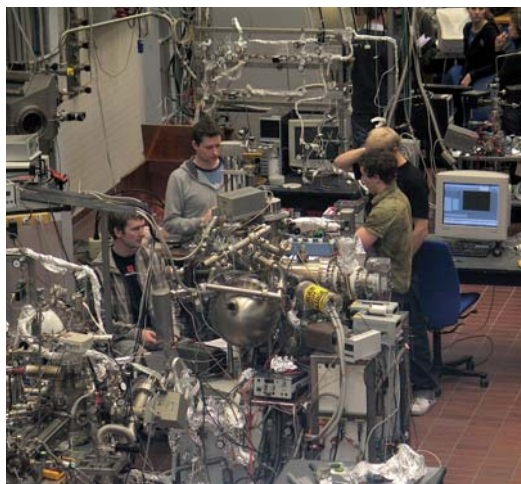
Boks 1. Katalyse: Begreber og definitioner

En katalyse er en kemisk reaktion, hvor der medvirker en katalysator. Katalysatoren får reaktionen til at foregå hurtigere og/eller med mindre energiforbrug uden selv at blive forbrugt i reaktionen. Ordet katalysator bruges i nogle tilfælde om hele det apparat, hvor katalysen foregår. I kemiske processer, som kan forløbe i begge retninger, er det forskelligt, hvilken katalysator der virker bedst i den ene og den anden retning.



Figur 1. En katalysator består af et porøst bæremateriale med katalytisk aktive nanopartikler (billede til højre) på overfladen. Katalysatoren kan sammenlignes med en tavlesvamp med kridtstøv i. Kridtstøvet inde i svampen er et billede på de aktive nanopartikler.

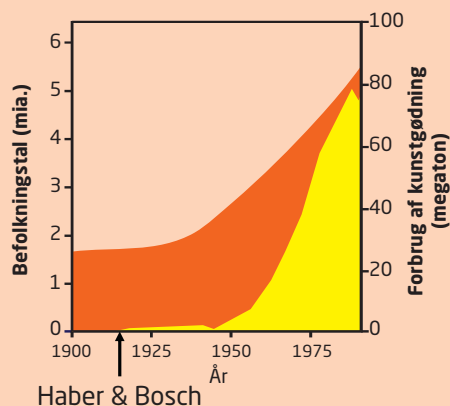
Katalyse har været kendt og brugt siden starten af 1800-tallet, men det var først i slutningen af århundredet, at forskerne begyndte at få en teoretisk forståelse af de katalytiske processer. Det skyldes blandt andet, at det er svært at måle, hvad der foregår inde i en katalysator. For at forstå i detaljer, hvad der foregår, må man have direkte adgang til processerne. I dag kan man bygge og undersøge modelsystemer i laboratoriet, der består af få millioner nanopartikler, som igen består af helt ned til 10-1000 atomer, og derefter sammenligne resultaterne med de beregninger, som teoretikerne laver på deres supercomputere (figur 2). Derved får forskerne en meget større viden om de reaktionsbetingelser og materialer, der kan forbedre katalysen.



Figur 2. Forskerne bruger avanceret måleudstyr (venstre) og supercomputere (højre), når de undersøger og regner på katalytiske processer.

Boks 2. Fremstilling af ammoniak ved katalyse

Ammoniak (kunstgødning) fremstilles ved en reaktion mellem nitrogen og hydrogen under højt tryk. Processen kaldes for Haber-Bosch-metoden opkaldt efter de to tyske kemikere Fritz Haber og Carl Bosch, som opdagede ammoniaksyntesen i 1909, mens de arbejdede for BASF. Indtil da kom al kunstgødning fra guano, fugleekskremer, som man opsamlede fra klipper i Chile. Med opdagelsen af Haber-Bosch-processen steg produktionen af kunstgødning nærmest eksplosivt. Nitrogen er en forudsætning for plantevækst og kommer foruden fra bakterier i jorden også fra kunstgødning, som er uundværlig, for at landbruget kan producere så store mængder afgrøder, som de gør i dag. I figur 3 kan du se udviklingen i forbruget af kunstgødning og befolkningstilvæksten fra opfindelsen af Haber-Bosch-metoden og til 1990.



Figur 3. Siden Haber-Bosch-metoden blev opfundet i 1909, er brugen af kunstgødning steget enormt. Samtidig er jordens befolkning steget fra ca. 1,7 milliarder til over 6 milliarder. Det skønnes, at brugen af kunstgødning giver mad til 2-3 milliarder mennesker ekstra.

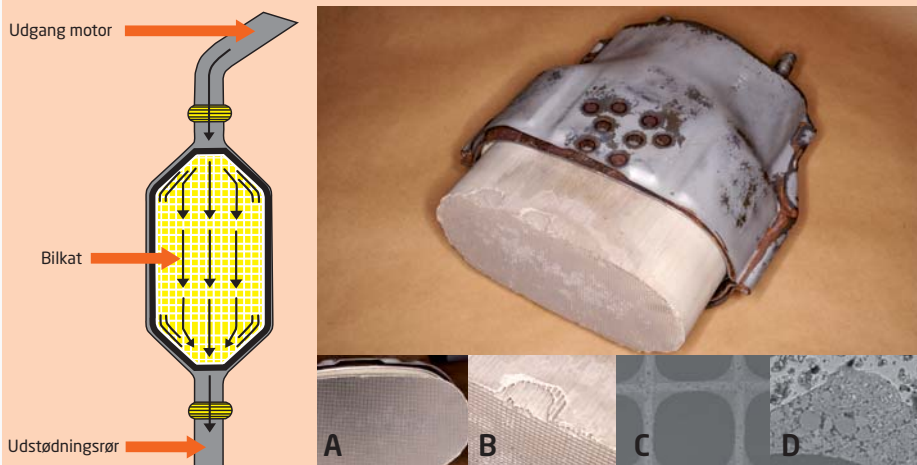
Cirka 1 % af verdens samlede energiproduktion bruges til fremstilling af kunstgødning, samtidig med at der udledes 160 millioner tons carbondioxid (CO_2) om året som spildprodukt. Derfor forskes der intensivt i at forbedre den katalytiske proces i ammoniakfremstilling. Det er allerede lykkedes at nedbringe det enorme energiforbrug væsentligt, men der skal mere til. I dag fremstilles omkring 60 % af verdens kunstgødning i øvrigt ved hjælp af teknologi fra den danske virksomhed Haldor Topsøe (figur 4).

Figur 4. En kemisk reaktor fra Haldor Topsøe på vej til et ammoniak anlæg i Indien.

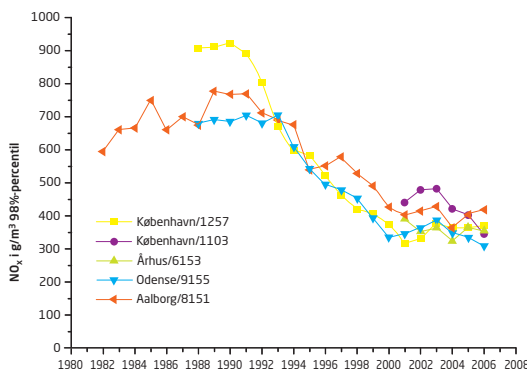


Boks 3. 'Bilkatten'

Siden 1989, hvor bilkatalysatorer blev lovpligtige, er forureningen i mange storbyer blevet væsentlig mindre (figur 6). I katalysatoren (figur 5) omdannes skadelige nitrogenoxider (NO_x), som opstår i motoren, til gasserne N_2 og CO_2 samt vand:



Figur 5. Katalysatoren kaldes for en 'bilkat' og sidder på undersiden af bilen. Udstødningsskassen passerer fra motoren gennem bilkatten og til sidst ud af udstødningsrøret (venstre). I bilkattens (a) fintmaskede struktur (b og c) sidder der nanopartikler (d), som katalyserer omdannelsen af NO_x .

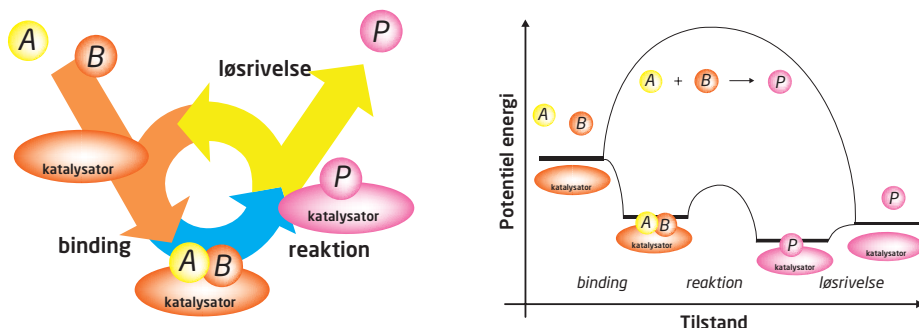


Figur 6. Smuk by eller smog-by? Smog over Los Angeles. Smog består blandt andet af NO_x 'er, og takket være bilkatalysatorer er smoggen i dag væsentligt mindre i mange storbyer. Til højre ses en graf over mængden af NO_x i luften i forskellige danske byer. Fra 1989, hvor katalysatorer blev påbudt i nye biler, faldt NO_x -forureningen væsentligt. Kilde: Kåre Kemp, DMU.

Heterogen katalyse

I de tre nævnte processer, produktionen af ammoniak, strøm og omdannelsen af giftige stoffer, leder man typisk de gasser, der skal reagere, hen over en katalysator af fast stof. Det kaldes for *heterogen katalyse* i modsætning til *homogen katalyse*, hvor alle stoffer er på samme tilstandsform, for eksempel gas. Fordelen ved en heterogen katalyse er, at man kan lede gasser eller væsker hen over katalysatoren, som er et fast stof, uden at katalysatoren blander sig med produktet. Det betyder, at den katalytiske reaktion kan foregå løbende og produktet straks er klar til videre behandling, uden at katalysatoren først skal filtreres fra.

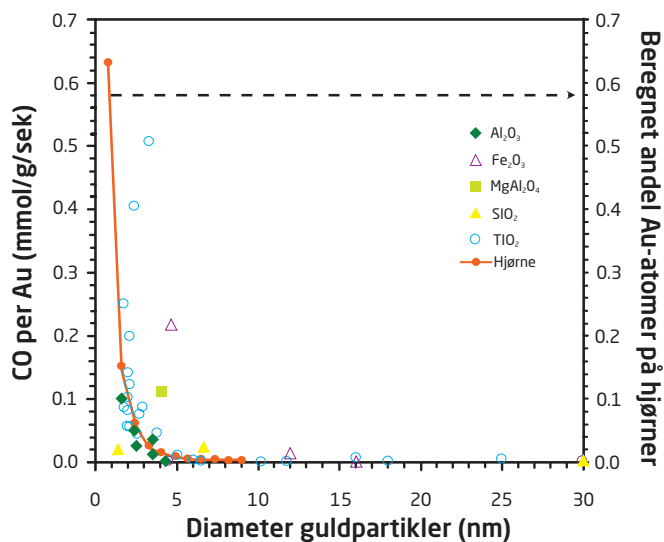
Figur 7 illustrerer en heterogen katalyse mellem molekylerne A og B. Ved at binde reaktanterne til overfladen får katalysatoren reaktionen til at forløbe hurtigere – end hvis molekylerne skulle reagere alene. Tilsammen danner A og B produktet P, som efterfølgende gøres fri af katalysatoroverfladen. Herefter kan processen gentages med nye molekyler A og B. I energidiagrammet i figur 7 kan man se, at produktet har en lavere energi, end de to molekyler havde hver for sig. Man kunne derfor tro, at processen forløb af sig selv under varmeafgivelse. Men i mange tilfælde optræder mellemtilstande med højere energi undervejs, fordi bindingerne mellem atomerne i molekylerne skal brydes, før de kan finde sammen i nye molekyler. Mellemtilstandene optræder så at sige som bjerge i landskabet langs reaktionsvejen. Fidusen ved katalysatoren er, at den sænker energien i mellemtilstandene ved at lede reaktionen ad veje uden om de største bjerge. Til gengæld skal der så bruges lidt energi til at løfte produktet fri af katalysatoren, men det vil ofte være en mindre pris at betale.



Figur 7. Venstre: Illustration af katalyse mellem molekylerne A og B. Højre: Energidiagram for reaktionen mellem molekylerne A og B. På y-aksen ses energiniveauerne i de forskellige reaktionstrin.

Katalyse på hjørner og kanter

Katalyse har været kendt i snart 200 år, og katalysatorerne er hele tiden blevet forbedrede. De sidste hundrede år har den almindeligt accepterede antagelse været, at når man først havde fundet det bedste katalysatormateriale, gjaldt det blot om at have så stor en katalysatoroverflade som muligt. Man regnede derfor med, at når man blot kværnede materialet til mindst mulige partikler og derved fik størst muligt overfladeareal, havde man også den mest effektive katalysator. Men med indførelsen af fysiske målemetoder, som for eksempel *Skanning Tunnel Mikroskopet* (STM) i 1981, kunne man begynde at studere, præcis hvor på de katalytiske partikler reaktionerne faktisk sker. Man har for nylig opdaget, at de aktive steder findes på kanterne eller hjørnerne af de enkelte katalysatorpartikler. I mange tilfælde har det vist sig, at det er partikler i nanostørrelse, der har flest af de rigtige steder og dermed størst katalytisk aktivitet.



Figur 8. Guldets katalytiske aktivitet afhænger af antallet af partikelhjørner. Målepunkterne viser guldets katalytiske aktivitet ved omdannelsen af CO til CO_2 (på forskellige oxidoverflader) som funktion af guldnanopartiklernes størrelse. Jo mindre partikler, desto større aktivitet. Kurven viser en teoretisk beregning af andelen af hjørner på guldpartiklerne som funktion af deres størrelse i et givent volumen materiale. Jo mindre partikler, des højere bliver andelen af hjørner i forhold til partiklernes samlede overflade. De eksperimentelle målepunkter og den fuldt optrukne beregnede kurve følges ad, hvilket bekræfter, at den katalytiske aktivitet afhænger af antallet af hjørner på guldnanopartiklerne.

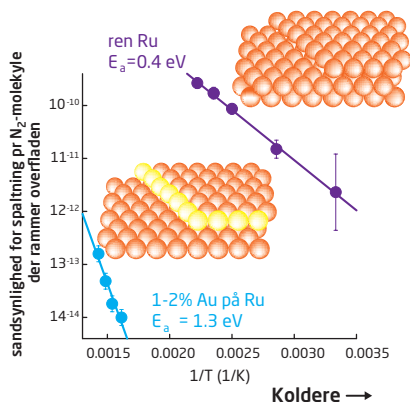
Et eksempel på katalytisk aktive nanopartikler, der overraskede forskerne, er guldnanopartikler. Guld er jo et ædelmetal og derfor meget lidt reaktionsvilligt. Normalt betyder det, at materialet også er en dårlig katalysator. En god katalysator binder stoffer til sin overflade, fastholder dem der, mens de reagerer, og slipper dem så igen. For at det kan lade sig gøre, skal materialet have en vis reaktionsvillighed. Det var derfor en stor overraskelse, da den japanske kemiprofessor Masataka Haruta først i 1980'erne ved hjælp af guldpartikler, der var ca. 2-5 nm store, fremskyndede reaktionen mellem CO (carbonmonooxid) og O₂. Guldpartikler er altså katalytiske, når de er i nanostørrelse, mens de er inaktive i mikroskopiske og makroskopiske størrelser. Punkterne på grafen i *figur 8* viser, at den katalytiske aktivitet af guldnanopartiklerne stiger (venstre y-akse), jo mindre partiklerne er.

I deres søgen efter forklaringen på nanoguldpartiklernes overraskende egenskaber lavede forskerne en beregning af antallet af hjørner på et antal partikler med varierende størrelse, men med det samme totale volumen. Som du kan se i *figur 9*, kan en stor terning med otte hjørner inddeles i 8 mindre terninger med samme totalvolumen, men nu med 64 hjørner, hvis terningerne skilles ad. Tilsvarende har nanoguldpartikler tilsammen langt flere hjørner end større guldpartikler med det samme totale volumen. Hvis den katalytiske reaktion sker på hjørnerne af en partikel, er det klart, at aktiviteten bliver større. Historien om guldnanopartiklernes aktivitet er et eksempel på den nye viden om katalytiske reaktioner og materialer, som man har fået i de senere år, og som blandt andet skyldes opfindelsen af STM.



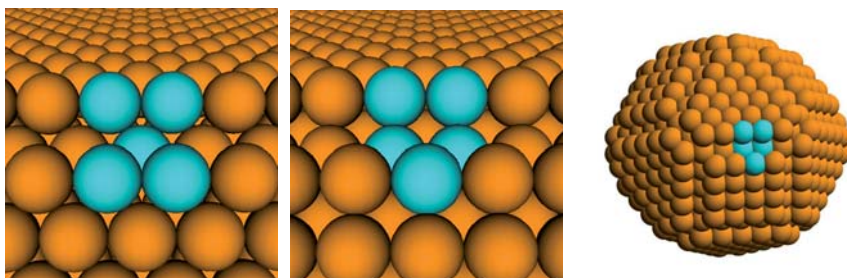
Figur 9. Små partikler har tilsammen langt flere hjørner og kanter end en stor partikel med samme totale volumen.

På andre typer partikler, for eksempel ruthenpartikler, har det vist sig, at det er kanter frem for hjørner, der er afgørende for den katalytiske aktivitet. *Figur 10* illustrerer et forsøg, hvor forskerne har målt aktiviteten på en ruthenoverflade med og uden blokering af overfladens kanter. Aktiviteten er 100.000 gange højere på den overflade, hvor kanterne er frie (illustreret ved den blå kurve), sammenlignet med den samme overflade, hvor kanterne er blokeret af ikke-reaktive guldatomer (den røde kurve). Det betyder, at det må være ved kanterne, at reaktionen først og fremmest foregår. *Figur 11* viser en model af en nanopartikel med et fremhævet aktivt sted. Forskellige aktive steder har forskellige egenskaber afhængigt af den måde, atomerne er stablet oven på hinanden.



Figur 10. Målinger af den katalytiske aktivitet ved spaltning af nitrogen på en ruthenoverflade med (blå kurve) og uden (violet kurve) blokering af kanter med ikke-reaktive guldatomer (gule).

Forklaringen på dette fænomen er, at der ved kanterne er flere forskellige bindingsmuligheder end på den plane overflade, dels fordi antallet af kanter varierer, og dels fordi opbygningen af de enkelte kanter også er forskellige (figur 11). Og det er der netop brug for i katalysen. Når for eksempel methan (CH_4) skal spaltes til CH_3 og H som led i hydrogenfremstilling, skal der både være et sted, der letter spaltningen og samtidig stabiliserer CH_3 , og et andet sted, der holder på hydrogenatomet, indtil det finder sammen med et andet hydrogenatom og danner H_2 – en proces, som måske lettes af et tredje aktivt sted på overfladen.

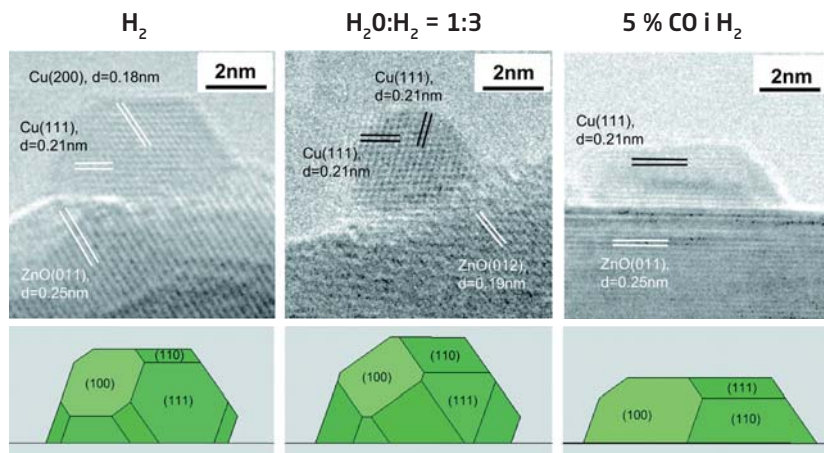


Figur 11. Kantgeometri. Kanters geometri varierer, og dermed varierer bindingsmulighederne for molekylerne i en kemisk reaktion også. Kanten på venstre billede har samme geometri som det spidse venstre hjørne ('kl. 9') på nanopartiklen til højre, mens kanten på det midterste billede svarer til det fremhævede sted på nanopartiklen, som har vist sig at være et aktivt sted.

Overfladeenergien afgør formen

Partiklernes aktivitet afhænger altså af, hvilke typer kanter de har. Kanttyperne afhænger til gengæld af partiklens størrelse og form. Og formen på en nanopartikel er ikke konstant. Den afhænger af, hvilke gasser der er over den overflade, partiklerne ligger på. Nanopartikler, der ligger på en overflade, opfører sig nemlig sådan, at de minimerer energien for partikel og overflade som helhed. I nogle tilfælde sker det ved, at partiklen trækker sig sammen til en facon, der kun rører overfladen minimalt. I andre tilfælde sker det ved, at partiklen flyder ud som en tynd hinde på overfladen. Den øverste del af figur 12 viser tre billeder taget med et *Transmissions Elektronmikroskop* (TEM) af kobbernano-partikler (Cu) på en overflade af zinkoxid (ZnO) i forskellige typer gasatmosfærer. Man kan se,

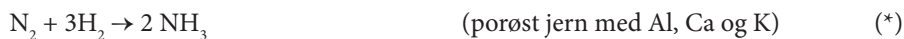
at partiklerne har forskellig form på de tre billeder, afhængig af hvilken gas der bruges i forsøget. Efterhånden har forskerne en god forståelse af overfladekræfterne, der bestemmer partiklernes form, og de kan derfor på forhånd beregne, hvilken form partiklerne vil antage. Den nederste del af *figur 12* viser tegninger af sådanne teoretiske beregninger af de tilsvarende partiklers form. Beregningerne bygger på en såkaldt Wulff-konstruktion, hvor man finder frem til partiklens form ved at lave en teoretisk model af partiklen på overfladen og derefter minimere overfladeenergien af både partiklen og overfladen samt grænsefladeenergien for grænsen mellem dem.



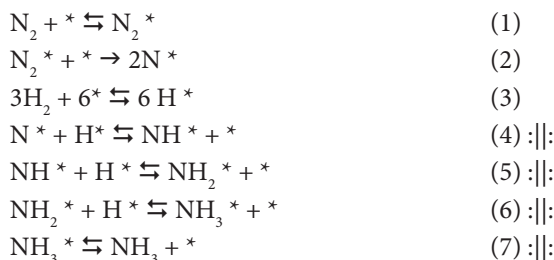
Figur 12. TEM-billeder af kobberpartikler på zinkoxid (Cu/ZnO). Over hvert billede er anført, hvilken gas der er over partiklerne. Partiklens form afhænger af gassen. Nederst er teoretiske beregninger af partiklens form (tal refererer til forskellige krystalstrukturer).

Ammoniakfremstilling – modeller fremmer forståelsen

I industrien fremstiller man ammoniak til kunstgødning ved at udskille hydrogen fra naturgas og lade det reagere med nitrogen fra luften og danne ammoniak. I bruttoreaktionen for ammoniaksyntesen reagerer et nitrogenmolekyle med tre hydrogenmolekyler via en katalysator.

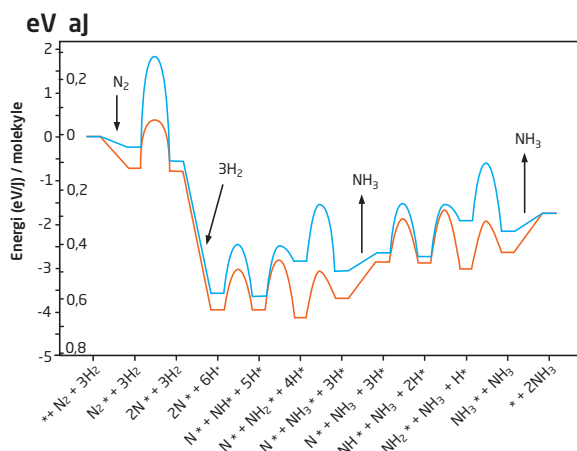


Energiforbruget ved denne proces er stærkt afhængigt af hvilken katalysator man bruger. Som nævnt går 1 % af verdens energiforbrug i øjeblikket til ammoniakproduktion, så der er store besparelser at hente ved at optimere processen. Hvis man skal gøre sig håb om at optimere katalysen, må man forstå processen til bunds. Derfor arbejder forskerne med at opstille modeller for, hvordan reaktionen foregår i katalysatoren. For eksempel opdeler man ammoniaksyntesen (*) i nedenstående 11 trin (fire trin forløber to gange), der beskriver, hvordan de enkelte atomer spaltes fra og sættes sammen til molekylerne i slutproduktet:



Stjernerne angiver aktive steder på katalysatoroverfladen, og :||: betyder, at reaktionens fire sidste trin hver gentages én gang. Modellen kaldes mikrokinetisk, fordi den beskriver reaktionerne på atomart niveau. I første trin (1) bindes et N_2 -molekyle (adsorberes) til et aktivt sted (*) på katalysatoroverfladen. I (2) reagerer det adsorberede molekyle med et nyt aktivt sted, der hjælper med at spalte molekylet i to N-atomer, som nu sidder på hvert sit aktive sted. I (3) spaltes tre H_2 -molekyler på tilsvarende måde. Herefter reagerer tre H-atomer efter tur med henholdsvis N, NH og NH_2 (4-6), og det dannede NH_3 frigøres til sidst fra katalysatoroverfladen (7). De sidste fire trin gentages for det andet N-atom, og resultatet er bruttoreaktionen (*) fra starten af dette afsnit.

Når man har splittet reaktionen op i de enkelte trin, kan man regne på for eksempel energiforbruget i de enkelte trin og på den måde få en større forståelse for, hvordan man kan reducere energiforbruget. Figur 13 viser energien af mellemtilstandene i ammoniak-syntesen beregnet på DTU's supercomputer Niflheim for de 11 trin i modellen. Den blå kurve viser forløbet af reaktionen på en plan ruthenoverflade. Den røde kurve viser forløbet af samme reaktion på en overflade med kanter. De lavere 'bakker' på den nederste kurve betyder, at reaktionen foregår hurtigere, på grund af kanterne. På den måde har man altså ved at opstille en model og regne på den lært, at man kan optimere processen ved at bruge katalysatorpartikler med flere kanter.

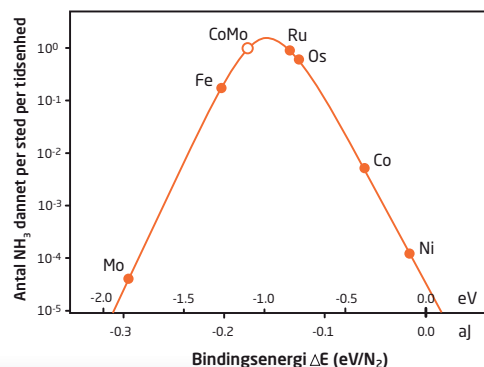


Figur 13. De beregnede energier af mellemtilstandene i ammoniak-syntesen. Katalyse af NH_3 -syntese er mere energikrævende på en plan ruthenoverflade (blå) end på en overflade med kanter (rød).

Jagten på den ideelle katalysator

I forsøget på at finde den bedste katalysator for ammoniaksyntesen har fysikerne beregnet forskellige materials aktivitet (boks 4). I det såkaldte *vulkanplot* (figur 14) (fordi det ligner en vulkan) er reaktionsraten for dannelsen af NH_3 på forskellige katalysatoroverflader sat ind som funktion af bindingsenergien for nitrogen til overfladen. På grafen kan man se, at de katalytiske metaller, der ligger til venstre for vulkantoppen, er meget reaktive med N_2 , men det betyder samtidigt, at NH_3 bindes (for) kraftigt til metaloverfladen i stedet for at hoppe af, når det er blevet dannet. På højre side af toppen slipper NH_3 let, men reaktionsraten er for lille. Den ideelle katalysator vil ligge på toppen af vulkanen, fordi reaktionsraten for NH_3 her er høj, samtidig med at det er tilstrækkeligt løst bundet til katalysatoroverfladen til, at det let løsrives efter dannelsen. For eksempel ligger ruthen tæt på toppen og er derfor en god katalysator. Men for at komme endnu tættere på vulkantoppen og den perfekte katalysator arbejder man med *legeringer* i stedet for rene metaller. For eksempel har en legering af kobolt og molybdæn (CoMo) vist sig at have gode katalytiske egenskaber. Hvis man tager prisen med i betragtningen, er jern (Fe) dog indtil videre den bedste katalysator for ammoniaksyntesen.

Figur 14. Vulkanplot for reaktionsraten i ammoniaksyntese på forskellige katalysatoroverflader. Bindingsenergien af N_2 til metaloverfladen vokser mod venstre. Her reagerer metallerne let med N, hvilket desværre også resulterer i, at NH_3 bliver siddende på de aktive steder efter dannelsen. Til højre slipper NH_3 let, men reaktionsvilligheden er lille, det vil sige, der dannes ikke ret meget NH_3 . Ruthen og legeringen CoMo ligger til gengæld tæt ved toppen af vulkanen og er således gode katalysatorer.



Boks 4. Aktivitet og reaktionsrate

For at afgøre hvor effektiv en katalysator er for en given reaktion, ser man på reaktionsraten for reaktionen ved tilstedeværelse af katalysatoren. Det kunne for eksempel være reaktionen mellem H_2 og N_2 i NH_3 -syntesen (*). De beregnede reaktionsrater med forskellige katalysatorer er vist i vulkanplottet i figur 14.

Den samlede reaktionsrate for en reaktion angiver, hvor mange molekyler der omdannes per aktivt sted per tidsenhed. Ser vi for eksempel på spaltningen af gassen N_2 , kan reaktionsraten r skrives som:

$$r = K \cdot p_{\text{N}_2} \cdot \theta_*^2$$

hvor K er hastighedskonstanten, p er gastrykket, der er et mål for molekyltætheden af N_2 , og θ_* er et tal mellem 0 og 100 %, som angiver andelen af ledige aktive steder på katalysatorens overflade. Bemærk at θ_* er kvadreret, da der skal bruges et sted til hvert af de to N-atomer i N_2 , som vist i reaktionsligning (2) på side 40. Tilsvarende

er der behov for aktive steder til at holde på de færdige NH_3 -molekyler. For disse molekyler falder θ_{a} , jo større bindingsenergien er, fordi de færdige molekyler bliver siddende på de aktive steder i stedet for at hoppe af, når de er dannet. Det er det, der giver vulkanens venstre skråning i *figur 14*. Hastighedskonstanten K afhænger af aktiveringsenergien E_a på følgende måde:

$$K = f \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

Man kan opfatte aktiveringsenergien som en bakke, processen skal hen over. Forfaktoren f kan være forskellig for de forskellige trin i syntesen, ligesom aktiveringsenergien er det. Eksponentialfaktoren kaldes Boltzmannfaktoren, hvor k er Boltzmanns konstant ($= 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), og T er temperaturen målt i kelvin. Afhængigheden af aktiveringsenergien er ganske kraftig, fordi den optræder i eksponenten i denne faktor. Jo større aktiveringsenergi, des mindre hastighedskonstant. Det giver vulkanens højre skråning i *figur 14*.

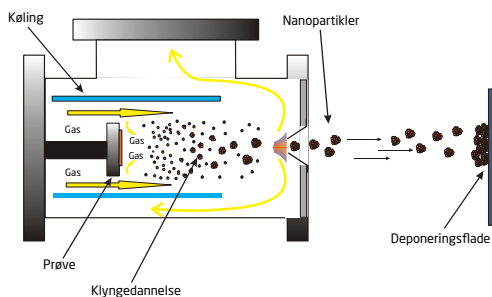
Fremstilling af nanopartikler

Et vigtigt værktøj til fremstilling af nanopartikler er en klyngekilde, som er vist i *figur 15* og *16*. Det centrale sted i kilden er en metalskive, som beskydes med ioner. Ionerne river metalatomer løs fra skiven, og disse atomer samler sig i større og større klynger, der ender med at blive til nanopartikler af forskellig størrelse.

Partiklerne sorteres efter størrelse i en elektrisk kvadrupol som den der er illustreret i *figur 17*. Kvadrupolen har fire poler, to plus- og to minuspoler, der er placeret diagonalt over for hinanden. Ved at lægge en varierende spænding over polerne skaber man et elektromagnetisk felt af en bestemt størrelse, der dirigerer de ladede nanopartikler igennem kvadrupolen. Kun de partikler med det ønskede forhold mellem ladning og masse får lov at passere, mens resten sorteres fra.

Karakterisering af nanopartikler

Efter sorteringen undersøges nanopartiklernes katalytiske aktivitet ved at deponere dem på en katalytisk inaktiv overflade. Man kan studere de deponerede nanopartikler både før,



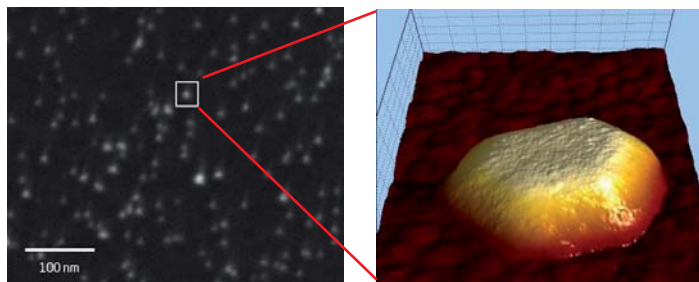
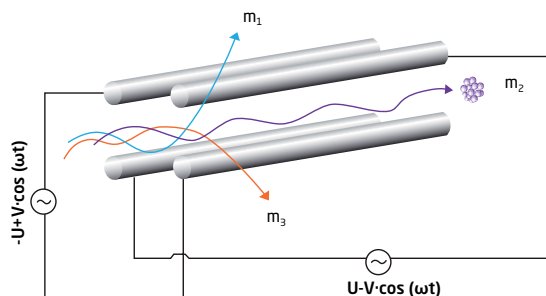
Figur 15. Klyngekilde. Argongas (Ar) strømmer ind fra venstre. Prøven er den orange skive, som påføres en negativ spænding på nogle hundrede volt. Ved at bombardere skiven med positive Ar-ioner, slås atomer løs fra prøven. Atomerne føres af gassen mod højre, mens de klumper sig sammen til større og større klynger, nanopartikler.



Figur 16. Et kig ind mod klyngekilden, mens partikeldannelsen er i gang. Det blå skær stammer fra blandingen af ioner og elektroner (et plasma) i kammeret. Farven afhænger af, hvilke stoffer der er i kammeret, her er det kobberpartikler og Ar-gas.

under og efter en katalytisk reaktion. For eksempel er det interessant at kigge på partiklerne før og efter den katalytiske reaktion. Nogle gange sker der nemlig det, at der lægger sig en hinde af et eller flere af de reaktive stoffer oven på nanopartiklerne, som derfor mister deres katalytiske aktivitet. Hvis det sker, er katalysatoren ubrugelig. Hele undersøgelsen foregår i et vakuumkammer, hvor der er monteret både et *Skanning Elektronmikroskop* (SEM) og et *Skanning Tunnel Mikroskop* (STM). Ved hjælp af mikroskoperne, kan forskerne undersøge partiklernes form. Først laver man et oversigtsbillede med et SEM, og derefter zoomes der ind med et STM på særligt interessante steder (figur 18).

Figur 17. Kvadrupol. Vekselspændinger styrer nanopartikler med en bestemt masse gennem kvadrupolen, mens de øvrige slynges ud.



Figur 18. Ruthenpartikler på carbonoverflade. Venstre: Oversigtsbillede taget med SEM. Højre: STM-nærbillede. Felterne på billedet er 2,5 nm.

Fremmede partikler findes med røntgenstråling

For at undersøge nanopartiklernes overflade for eksempelvis forurening med fremmede partikler eller ændringer i overfladens sammensætning bruger man et røntgeninduceret *fotoelektronspektrometer* (XPS = X-ray induced Photoelectron Spectrometer). Spektrometret virker ved *fotoelektrisk effekt*: Det skyder energirige røntgenfotoner ned mod overfladen, hvor de trænger ind og slår elektroner løs fra forskellige tilstande i atomerne (figur 19). De løsslåede elektroners energi fortæller, hvor stærkt de var bundet, og dermed hvilke

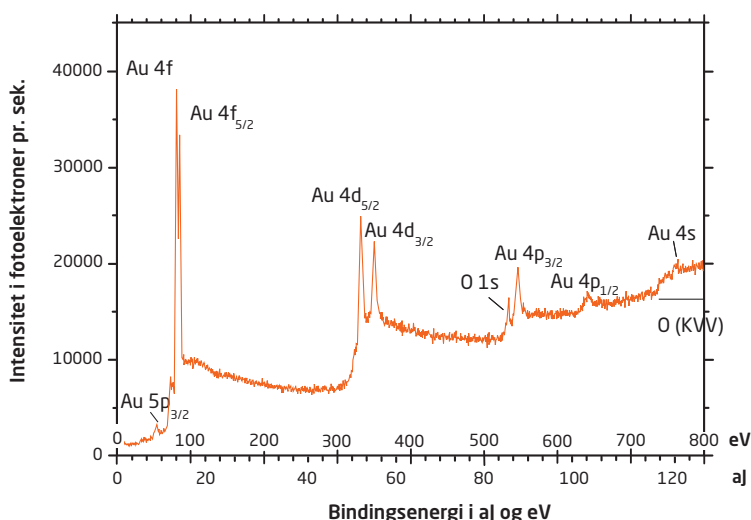
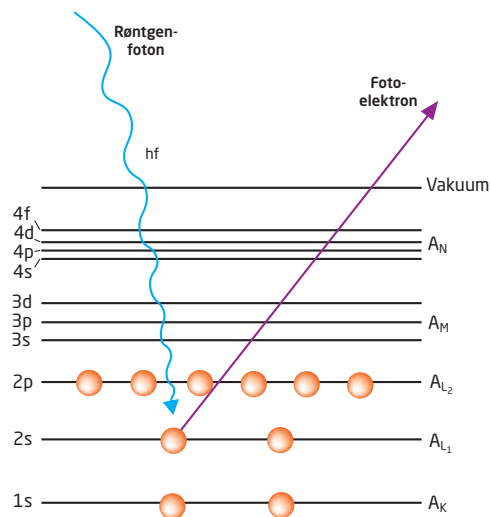
stoffer de kommer fra. Den kinetiske energi af en løsslået elektron er givet ved Einsteins fotoelektriske ligning:

$$E_{\text{kin}} = hf - A_{L1}$$

hvor f er røntgenstrålingens frekvens, h er Plancks konstant ($= 6,63 \times 10^{-34}$ J/Hz), og A er løsrivelsesarbejdet, som er et mål for, hvor meget energi elektronen taber på vej ud af stoffet.

Figur 19. Fotoelektrisk effekt. Elektronens energi, når den forlader overfladen, fortæller, hvor stærkt den var bundet, og dermed hvilket stof den kommer fra.

De løsrevne elektroner sendes ud gennem overfladen af materialet med forskellig energi afhængigt af, hvor stærkt de sad bundet i de atomer, de hørte til. Bindingsenergien og dermed også løsrivelsesarbejdet A er forskellig i forskellige atomer. Det betyder, at man kan bestemme, hvilke atomer der er i overfladen ved at måle energien af elektronerne, når de kommer ud. Figur 20 viser et eksempel på et spektrum fra en guldoverflade.

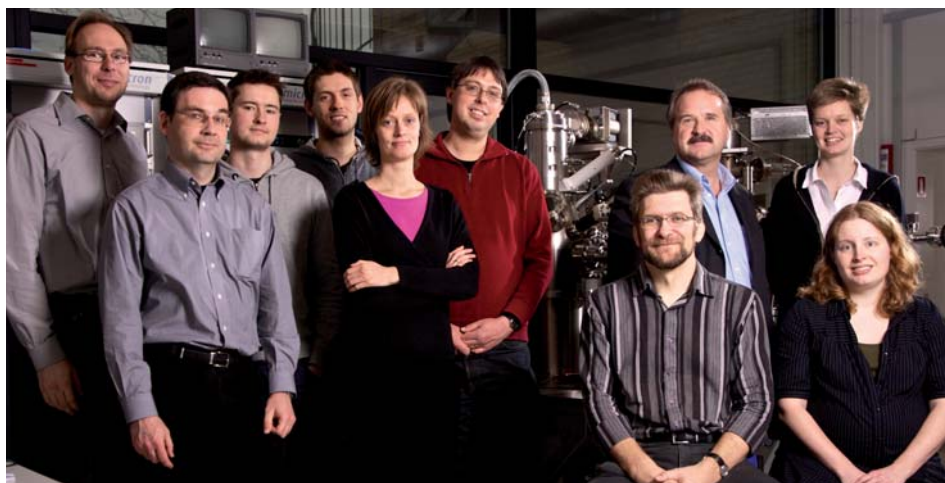


Figur 20. Spektrum af løsrevne elektroner fra guldoverflade (Au). Blandt guldatomerne har der sneget sig lidt forurening ind i form af oxygen (O) på overfladen. De viste guldtoppe kommer fra forskellige elektrontilstande i fjerde skal.

Designerpartikler

Vi har nu set, hvordan fysikerne er begyndt at forstå detaljerne i katalyse meget bedre. At det ikke kun er katalysatorpartiklernes størrelse, der har betydning, men i høj grad også deres form, kanter og hjørner. At katalysatorer kan lede reaktioner ad nye veje, der giver større udbytte, fordi de er enten hurtigere eller mindre energikrævende eller begge dele. At man kan styre dannelsen af nanopartikler og studere de reaktioner, partiklerne giver anledning til, på forskellige overflader ved spektroskopiske metoder. Den teoretiske forståelse af katalyse er især vokset frem af muligheden for at gennemregne reaktionerne trin for trin på kraftige supercomputere. I den kemiske industri har man længe vidst, at det var katalysatorernes overflader, der var aktive, men det er en nyere indsigt, at det er specielle steder på disse overflader, der er afgørende. Den nye viden skyldes udviklingen i overfladefysiske målemetoder såsom Skanning Tunnel mikroskopi og røntgeninduceret fotoelektronspektroskopi, der gør det muligt at undersøge overflader på atomar skala. Efterhånden kan forskerne fysisk måle flere og flere af de grundlæggende størrelser, såsom bindingsenergier, der indgår i de teoretiske beregninger, og dermed kan de også sammenligne de teoretiske beregninger med de eksperimentelle målinger. Det giver dem en meget større og mere detaljeret forståelse af de katalytiske processer. Designede nanopartikler kan virke som tekniske enzymer, der styrer eksempelvis produktion af kemikalier med mindre spild og energiforbrug.

Hvis forståelsen af katalyse på nanoskala fortsætter med at vokse, øjner vi i horisonten muligheden for at designe katalysatorer til nøjagtigt de formål, vi ønsker.



Kapitlets forfattere. Bagerst fra venstre: Adjunkt Thomas Bligaard, Ph.d.-studerende Lasse Bjørchmar Thomsen, Ph.d.-studerende Rasmus Munksgård Nielsen, Lektor Jakob Schiøtz, Professor Ib Chorkendorff, Vicecenterleder Britt Hvolbæk Larsen. Forrest fra venstre: Adjunkt Martin Johansson, Lektor Jane Hvolbæk Nielsen, Nanotekar Ole Lynnerup Trinhammer, Ph.d.-studerende Gunver Nielsen.