

Abstract

This work presents the studies of catalyst nanoparticles with particular focus on dynamic processes. Since the catalytic ability of the catalyst resides on the surface, the key to develop new and improved catalysts is to understand the relation between the atomic configuration of the catalyst surfaces and their activity.

Transmission electron microscopy is able to visualize the nanostructure with atomic resolution and thereby reveals the atomic configuration of the surface of the nanoparticle. In the present work, both an environmental transmission electron microscope and a high pressure holder were used to study nanoparticles in situ at elevated temperature, with gases at different pressures in order to recreate the conditions found in a reactor. The environmental transmission electron microscope is going to pressures of a few mbar, and the nanoreactor is reaching atmospheric pressure. These in situ studies of catalysts are essential, since the gas atmosphere, the pressure and the temperature are all known to influence the structure of the catalyst.

The motivation of this study is the catalytic conversion of syngas into higher alcohols and two approaches are presented.

The first approach is looking at rhodium nanoparticles on different support. This was carried out as part of a bigger collaboration, where transmission electron microscopy was used to assist the development of new and improved catalysts by characterization. In addition, in situ studies of the system was performed, where the interaction between the nanoparticles and the support is addressed. However, the majority of the time was spent to start up a newly acquired high pressure holder, i.e. to identify some of the challenges imposed on the system, to help figure out what is going on and to suggest which changes are necessary to improve the system.

The second approach is looking at the activation of iron oxide for Fischer-Tropsch synthesis (not FTS itself). Since the activated metallic iron catalysts are rapidly restructured after exposure to even trace amount of oxygen or water, in situ characterization is necessary to follow during reaction conditions. A variety of different in situ experimental methods was used. Following the structural evolution of iron oxide under reaction conditions with X-ray electron diffraction, the crystal structures of the phases present during reduction and carburization were identified. In situ TEM was used to probe any changes in the structure or in the chemical properties of an individual Fe nanoparticle during reduction or carburization and to monitor the processes at the nanoscale and under reaction conditions. This was combined with in situ X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy to directly follow the carburization process, to determine whether the formation takes place on the surface or in bulk.

Resumé

Denne afhandling præsenterer studiet af nanopartikler i relation til katalysatorer med særlig fokus på de dynamiske processer. Katalysatorens katalytiske evne findes på overfladen, og forholdet mellem katalysatorens atomare struktur på overfladen og dens aktivitet er nøglen til at udvikle nye og forbedrede katalysatorer.

Ved hjælp af transmissionselektronmikroskopi (TEM) er det muligt at visualisere nanopartikler med atomar opløsning og derved afsløre den atomare struktur af katalysatorens overflader. I denne afhandling blev in situ TEM brugt til at undersøge katalysatorers dynamik ved varierede tryk og under opvarmning, dvs. under forhold som tilnærmelsesvis findes i industrielle kemiske reaktorer. Undersøgelsen blev udført ved enten at benytte et dedikeret in situ TEM, som går op til tryk på et par mbar eller ved brug af en nano-størrelse reaktor, hvor reaktioner ved atmosfærisk tryk er muligt. Disse in situ studier af katalysatorer er essentielle, da det er velkendt, at katalysatorens struktur afhænger af gassammensætningen, trykket og temperaturen.

Denne afhandling har til mål at undersøge og udvikle nye effektive metoder til katalytisk omdannelse af syngas til længere alkoholer, og to studier præsenteres.

Det første studie undersøger omdannelsen via rhodium-nanopartikler på forskellig support. Dette er en del af et større samarbejde, hvor transmissionselektronmikroskopi blev brugt til karakterisering af nye og forbedrede katalysatorer. Derudover blev in situ studier af systemet udført, hvor interaktionen mellem rhodium-nanopartiklerne og supporten undersøges. Størstedelen af tiden blev dog brugt på at opstarte en nyligt erhvervet højtryksholder - dvs. at identificere de udfordringer systemet besidder og komme med forslag til de ændringer, der er nødvendige for at få systemet op at køre.

Det andet studie undersøger omdannelsen via Fischer-Tropsch syntese (FTS) med fokus på aktiveringen af jernoxid (ikke FTS i sig selv). De aktiverede metalliske jernkatalysatorer oxideres så hurtigt efter eksponering af selv en spormængde af ilt eller vand. Derfor er en in situ karakterisering nødvendig for at kunne følge processen under reaktionsbetingelser. Der blev anvendt adskillige in situ metoder til at karakterisere aktiveringen af jernoxid. Røntgenstrålediffraktion blev brugt til at identificere kystalitstrukturen af de faser, der var tilstede under reduktionen og karbid dannelsen. TEM blev brugt til at undersøge ændringen i strukturen af de individuelle jern-nanopartikler under aktiveringen og til at overvåge processerne på nanoskala under reaktionsbetingelserne. Med en kombination af røntgenfotoelektron-spektroskopi og røntgenabsorptionsspektroskopi undersøgtes processen af karbid dannelse, om hvorvidt dannelsen af jernkarbid sker på overfladen eller som bulk.