

Fra atomar struktur til effektiv H_2O_2 -produktion

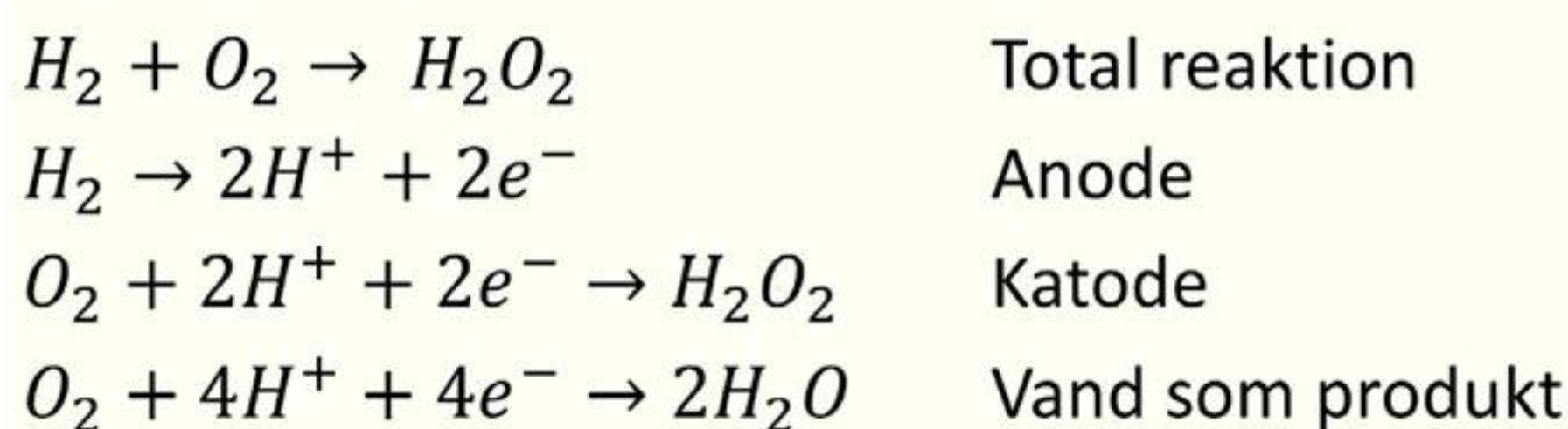
Ved at modellere den elektrokemiske reduktion af O_2 til H_2O_2 på atomar skala er det lykkedes at identificere Pt-Hg-nanopartikler som yderst effektive katalysatorer til bæredygtig H_2O_2 -produktion.

Af Rasmus Frydendal*, Davide Deiana#, Ifan Stephens* og Jan Rossmeisl*
*DTU Fysik, #DTU CEN

Brintoverilte, H_2O_2 , bruges i stigende grad som miljøvenligt oxidationsmiddel i kemiske processer såsom blegning af papir, tøj og træ. Brintoverilte bruges desuden til at rense drikkevand i katastrofeområder eller tredje verdens lande. Den årlige produktion er tæt på fire mio. ton og fremstillingsprocessen, kendt som Anthraquinone Oxidation, er energikrævende og foregår derfor på store centraliserede værker [1]. Det medfører dyr transport og høje priser. En effektivisering og decentralisering af produktionen vil derfor være af høj værdi, og dette kan opnås ved elektrokemisk reduktion af ilt til brintoverilte. Herved kan produktionen foregå decentraliseret i mindre elektrokemiske enheder, f.eks. brændselsceller [2]. Problemet ved denne form for produktion er, at der indtil nu har manglet en katalysator, der kan få reaktionen til at forløbe hurtigt, energieffektivt og endnu vigtigere ved høj selektivitet. Det er nu vha. en kombination af teoretiske modelberegninger og eksperimenter lykkedes at identificere en katalysator bestående af platin og kviksølv [3]. Dette giver mulighed for radikale ændringer af brintoverilte-produktionen.

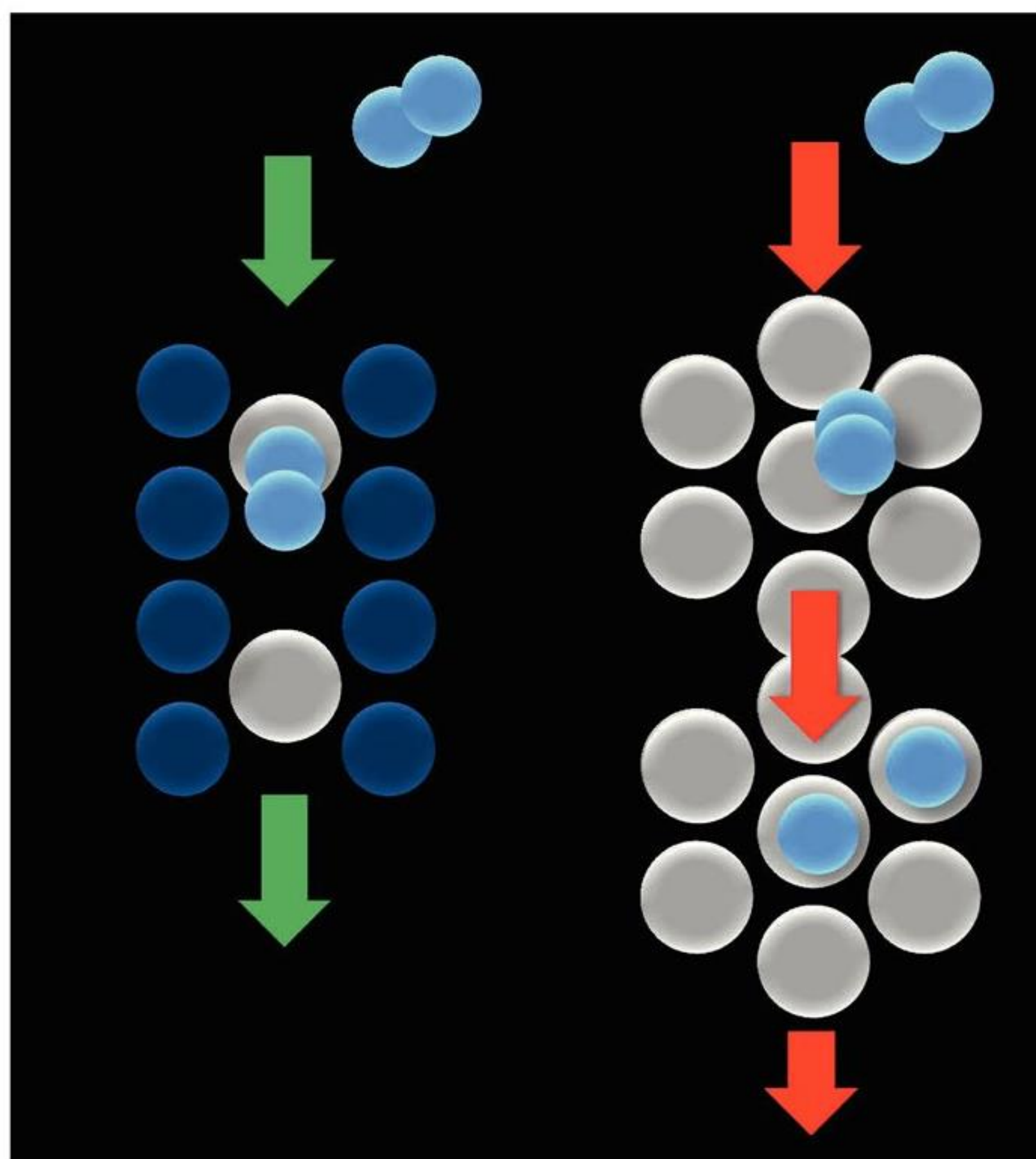
Atomar strukturmodel

Katalysatorer kan få kemiske reaktioner til at forløbe hurtigere og ved lavere energitilførsel. Derfor er industriel kemikalieproduktion et område, hvor katalysatorer kan gøre en stor forskel. For at finde nye og bedre katalysatorer er det essentielt at forstå, hvordan de kemiske processer forløber. På DTU Fysik og DTU CEN har vi udnyttet en atomar model til at identificere og designe nye katalysatorer til H_2O_2 -produktion via elektrokemisk reduktion af ilt. Herunder ses reaktionen til brintoverilte med brint og ilt som reaktanter. Den uønskede reaktion med vand som endeligt produkt er vist til sidst.



I en traditionel brændselscelle reduceres ilt til vand, og det er denne "komplette" reduktion, der skal undgås, hvis man vil producere H_2O_2 . Den komplette reduktion involverer, at

iltmolekylet deles op til to iltatomer, og denne proces foregår på katalysatoroverfladen. Udfordringen er derfor at finde en overfladestruktur, hvor iltmolekylet ikke splittes op. Via kvantemekaniske beregninger på forskellige overflader såsom platin, guld og palladium ved vi, at ilt normalt bindes til flere overfladeatomer af gangen [4], se figur 1. Her kan de to iltatomer så splittes og bindes separat på to naboatomer. I en overfladestruktur, hvor iltmolekylet tvinges til at binde sig anderledes til overfladen og ikke har mulighed for at blive skilt ad, kan reaktionen til H_2O_2 i stedet foregå ved meget høj selektivitet. Samtidig kan aktiviteten optimeres ved at vælge et materiale med den helt rigtige bindingsenergi af ilt. Hvis bindingen er for stærk, kan iltmolekylet igen blive splittet op, men hvis bindingen er for svag, reagerer meget få molekyler, og aktiviteten er lav som resultatet deraf. Dette princip er kendt som Sabatiers princip. Med kvantemekaniske beregninger undersøgte vi 30 forskellige legeringer, og PtHg₄ blev identificeret som en yderst lovende kandidat.

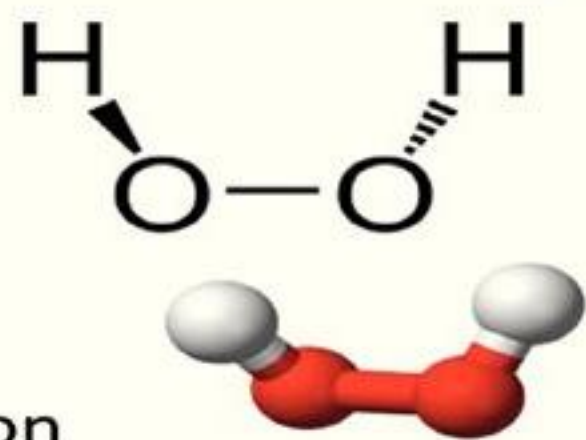


Figur 1. Her er reduktion af ilt illustreret på Pt og PtHg₄. På ren Pt splittes iltmolekylet op og reagerer til vand, hvorimod bindingen mellem iltatomerne forbliver intakt på legeringen og H_2O_2 formes.

Fakta om brintoverilte

- Massefylde: 1,463 g/cm³
- Molarmasse: 34,01 g/mol
- Kogepunkt: 150,2 °C
- Årlig produktion: ca. 4 mio. ton

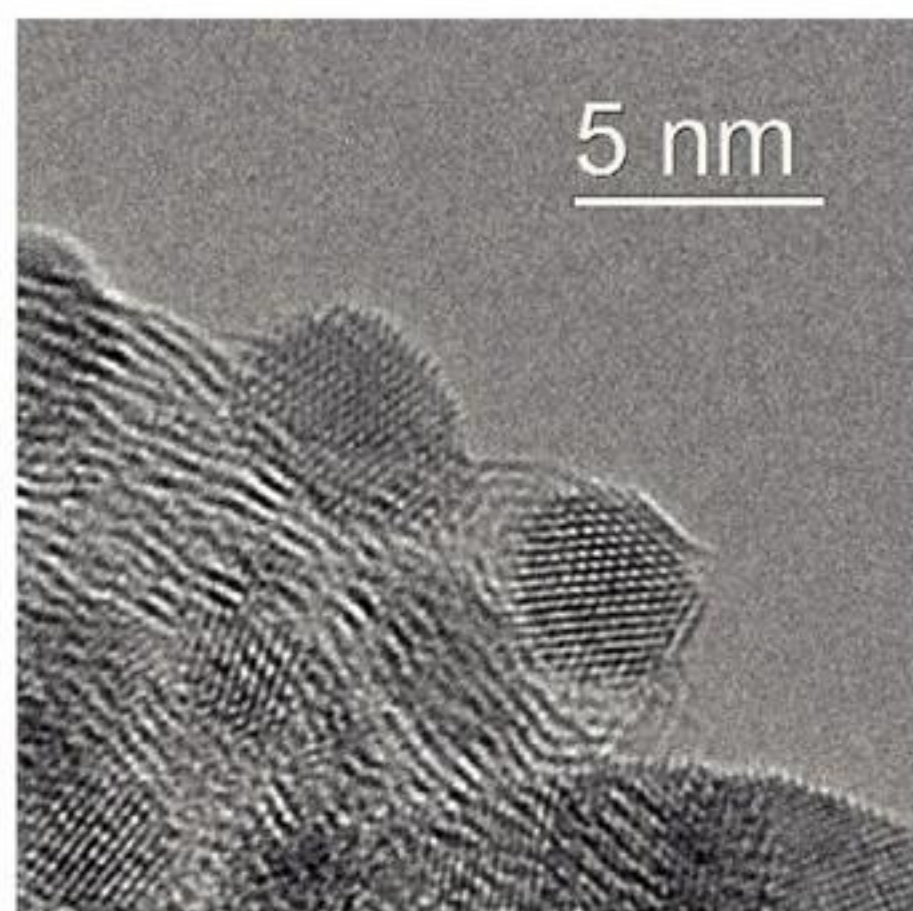
Miljøvenligt oxidationsmiddel der kun efterlader vand som restprodukt. Opløseligt i vand.



En PtHg₄-overflade besidder netop de beskrevne egenskaber, idet ikke-reaktive kviksølvatomer omringer aktive platincentre. Det forhindrer iltmolekylet i at blive splittet op, samtidig med at platincentret binder ilt med tæt på optimal styrke.

Fra model til praksis

For at undersøge om den teoretiske beskrivelse af katalysatoren er korrekt, syntetiserede vi Pt-Hg-nanopartikler til eksperimenter i et elektrokemisk set up. Kviksølv anvendes i meget små mængder, og legeringen er så stabil, at kviksølvet ikke udgør nogen stor giftfare. Aktiviteten af katalysatoren måles som en strøm, der afhænger af potentialeforskellen mellem to elektroder separeret af en elektrolyt, hvori reaktionen finder sted. Ved den ene elektrode, anoden, oxideres brint til protoner. Protonerne transporteres til katoden, hvor ilt reduceres til brintoverilte. En højere strøm indikerer en højere aktivitet. Samtidig er det essentielt, at selektiviteten er høj, og det måles parallelt. Den brintoverilte, der produceres, kan oxideres på en separat platinelektrode, hvorved mængden kan beregnes. Yderligere kunne vi bekræfte mængden af brintoverilte ved titrering med permanganat. Målingerne for Pt-Hg-nanopartikler resulterede i en aktivitet, der var ca. 10 gange højere end for de bedste katalysatorer hidtil [5]. Selektiviteten måles til at være 96% ved optimale betingelser, hvilket understreger styrken ved netop denne type katalysator. Yderligere er det vigtigt for praktisk anvendelse, at aktiviteten kan måles for nanopartikler, da det giver mulighed for et stort overfladeareal kombineret med et lavt forbrug af det dyre grundstof Pt. På figur 2 ses et billede af disse nanopartikler taget med et transmissions-elektronmikroskop på DTU CEN. Afstanden mellem atomrækkerne kan matches til strukturen for PtHg₄-legeringen.



Figur 2. Høj opløsnings-TEM-billede af PtHg₄ nanopartikler på et kulstofgitter. Billedet er taget af Davide Deiana fra DTU CEN.

H₂O₂ på en ny måde

Vha. den nye katalysator kan elektrokemisk produktion af H₂O₂ betyde en enorm reduktion i energiforbruget, ift. traditionel produktion. Derved er oxidationsmidlet ikke kun miljøvenligt at bruge, men også mere bæredygtigt at producere. De elektrokemiske enheder kan designes ud fra to grundlæggende principper, se figur 3 og 4. Den første bygger på at benytte brint som brændsel, der kan reagere med luft. Det giver en termodynamisk spændingsforskel pr. celle på 0,7 V. Idet katalysatoren er så aktiv, kan denne spænding udnyttes effektivt som supple-

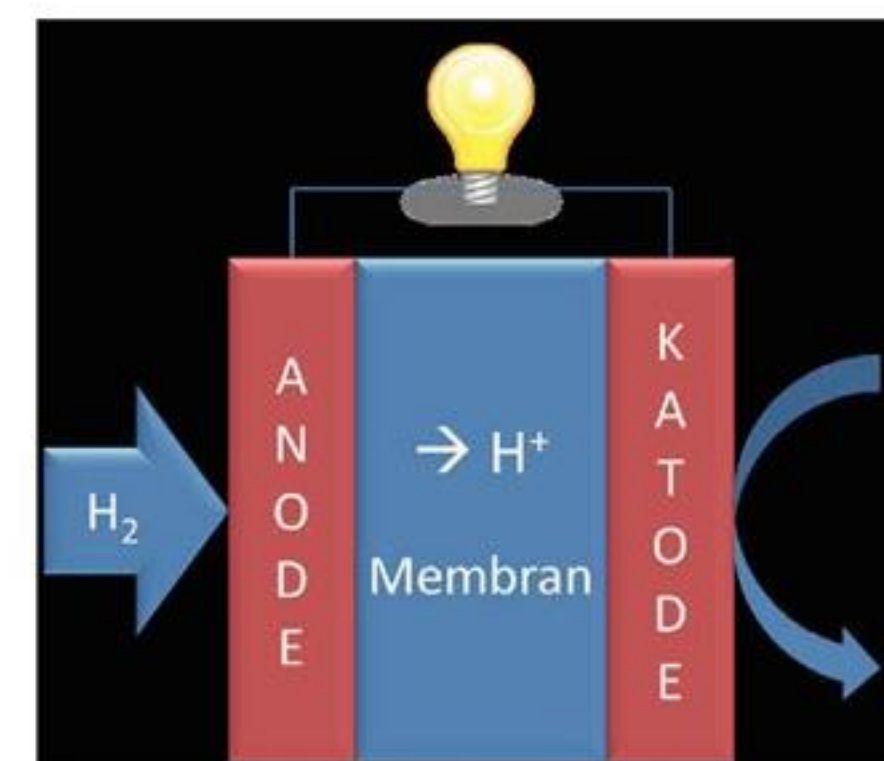
ment til elforsyning. På denne måde fungerer cellen som en brændselscelle med brintoverilteproduktion som primær funktion. En anden metode er at designe en elektrolysecelle, hvor den ene elektrode forsynes med vand og den anden med luft. Vand oxideres til ilt og protoner. Protonerne ledes igennem en membran til den anden elektrode, hvor de kan reagere med luft og forme brintoverilte. For at sådan en celle kan fungere, skal den forsynes med en spænding på mindst 0,53 V, men fordi oxidering af vand er en ineffektiv reaktion, skal spændingen være noget højere. Fordelen ved denne type er, at intet brændsel er nødvendigt, man skal bare have en strømkilde f.eks. fra solceller. Disse to typer celler har hver deres fordele, og produktionen af brintoverilte kan derfor tilpasses områdets behov. Der er stadig lang vej, før disse celler er en realitet, men med opdagelsen af den nye katalysator er de videnskabelige rammer på plads.

E-mail

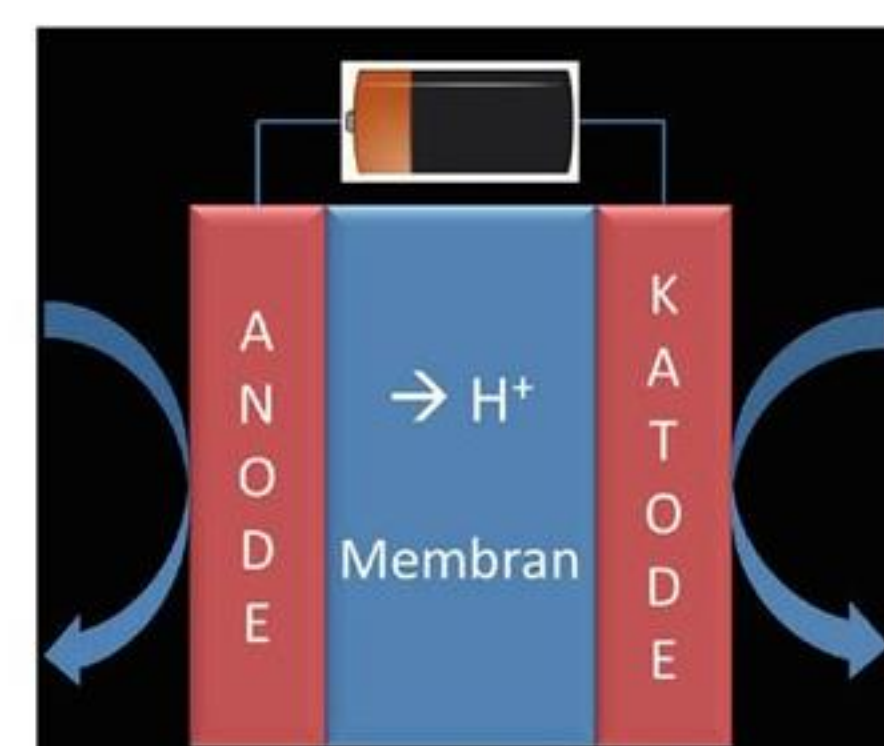
Rasmus Frydendal: rafr@fysik.dtu.dk

Referencer

1. J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, and J. L. G. Fierro, "Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 45, no. 42, pp. 6962–84, Oct. 2006.
2. C. Samanta, "Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 350, no. 2, pp. 133–149, Nov. 2008.
3. S. Siahrostami, A. Verdager-Casadevall, M. Karamad, D. Deiana, P. Malacrida, B. Wickman, M. Escudero-Escribano, E. a Paoli, R. Frydendal, T. W. Hansen, I. Chorkendorff, I. E. L. Stephens, and J. Rossmeisl, "Enabling direct H₂O₂ production through rational electrocatalyst design," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 12, pp. 1137–43, Dec. 2013.
4. P. Ni, V. Viswanathan, H. A. Hansen, J. Rossmeisl, T. F. Jaramillo, H. Pitsch, and J. K. Nørskov, "Simulating Linear Sweep Voltammetry from First-Principles: Application to Electrochemical Oxidation of Water on Pt(111) and Pt 3 Ni(111)," no. 111, 2012.
5. J. Edwards, B. Solsona, and E. Ntainjua, "Switching off hydrogen peroxide hydrogenation in the direct synthesis process," *Science (80-.)*, no. February, pp. 1037–1041, 2009.



Figur 3. Her ses en illustration af en elektrokemisk celle, der kan omdanne brint og ilt til brintoverilte, samtidig med at den producerer strøm.



Figur 4. Illustration af en elektrolysecelle der producerer brintoverilte fra vand, luft og elektricitet.

Pipettecenteret

Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.

**Pipettecenteret**

Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email. nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk

