



Foto: Wikimedia

Vi må tænke småt, hvis opskaleringen af Power-to-X skal gå godt

Røntgenstråler gør det muligt at undersøge de bittesmå nanomaterialer, der skal være med til at accelerere den grønne omstilling.

Af Jens Edelvang-Pejrup og Kirsten Marie Ørnsbjerg Jensen, Kemisk Institut, Københavns Universitet

Danmark står på tærsklen af en ny æra inden for Power-to-X (P2X), og landets elforbrug til P2X forventes at overstige vores øvrige elforbrug inden for de næste få årtier [1]. En del af dette elforbrug vil dog gå tabt som varme, når der produceres bæredygtige brændstoffer og andre grønne produkter. Hvis vi vil reducere dette energitab, er det essentielt at benytte en katalysator, der kan reducere energibarrieren for den relevante reaktion - hvad enten det er spaltning af vand til H_2 og O_2 , som et led i energilagring eller reduktion af CO_2 i produktionen af bæredygtige kemiske udgangsstoffer. På den måde reducerer vi den energi, der er nødvendig for at få reaktionen til at forløbe, og gør processen så energieffektiv som muligt.

Lige nu er de fleste P2X-katalysatorer baseret på ædle metaller som platin og iridium, der både er sjældne og dyre. Hvis vi fortsat skal have tilstrække-

lig med ressourcer til at opfylde vores grønne ambitioner, er det altså afgørende, at vi udnytter ædelmetallerne bedst muligt, eller endda udskifter dem fuldkomment [2]. Dette arbejder vi hen imod i Center for High Entropy Alloy Catalysis (CHEAC) på Københavns Universitet, hvor vi blandt andet benytter røntgenstråler til at undersøge materialers struktur, hvordan de dannes, og hvordan de ændrer sig, når katalytiske processer finder sted.

PDF

I en parfordelingsfunktion (PDF) skifter man blandt andet plottets x-akse fra at vise vinkler til at vise afstande. Resultatet er et relativt intuitivt histogram, der viser afstande mellem *par af atomer* i strukturen. Dette gøres ved at normalisere og Fourier-transformere røntgenspredningsdata fra et bredt spænd af vinkler. Processen er lidt kompliceret, men med en god dosis erfaring og det rigtige software, kan data laves til en PDF på et øjeblik.

Når røntgensynet bliver sløret

En katalysator er oftest et fint pulver af partikler, der har en bestemt krystalstruktur. Det er denne atomare struktur, der sammen med grundstofsammensætningen afgør, hvor godt katalysatoren virker. Derfor er disse vigtige at karakterisere, så vi kan kortlægge sammenhænge mellem materialets struktur og dets egenskaber.

Et af de vigtigste redskaber, når en materialekemiker skal bestemme krystalstrukturer, er pulverrøntgenspredning, forkortet PXRD. Her skydes en røntgenstråle på pulveret fra forskellige vinkler, hvilket producerer et karakteristisk spredningsmønster som vist i figur 1c. Da bølgelængden af røntgenstrålerne er omkring 0,1 nm, omtrent samme størrelse som et atom, kan man bruge spredningsmønsteret til at beregne afstanden mellem planer af atomer i et krystallinsk materiale, og dermed finde ud af, hvordan atomerne sidder sammen.

Den simpleste måde at optimere brugen af ædelmetaller i en katalysator er at sikre sig, at mest muligt af metallet

OT FLEX på LabDays
Exhibitors FREE Lab Theater
onsdag d. 4/9 2024 kl. 10:00 - 10:25



Opentrons Flex

Opentrons' nye og budgetvenlige pipetteringsrobot Opentrons Flex, giver dig mulighed for hurtigt og nemt at opskalere dagligdagens pipetteringsworkflows. Med en open source-platform og anvendelse af blandt andet gripper, temperaturmoduler samt 1-, 8- eller 96-kanals pipetter har du mulighed for at skabe en automatiseringsløsning, der passer til dit workflow – ikke omvendt.

Kom og hør hvordan Opentrons Flex kan opgradere automatisering i dit laboratorie på LabDays **onsdag d. 4/9 2024 kl. 10:00 - 10:25**, hvor Maria Thorsager holder oplæg og står klar til at svare på spørgsmål.

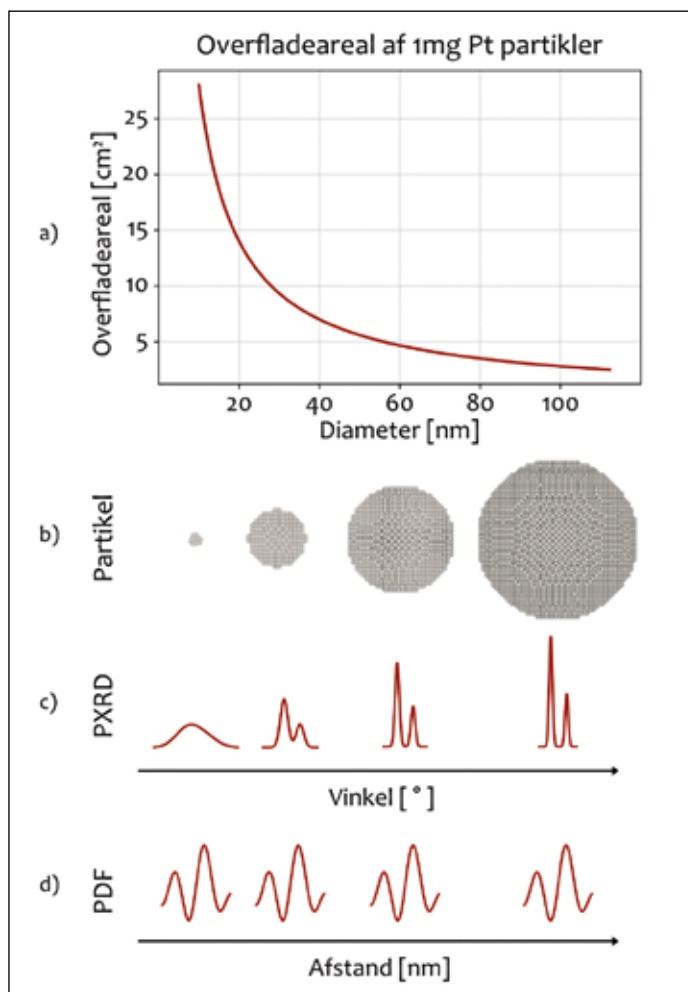


www.mikrolab.dk



er i kontakt med det kemiske reagens - altså udgangsstofferne til den relevante P2X-proces. Som illustreret på figur 1a og b sker der en drastisk stigning i overfladearealet af en given mængde metal i takt med, at metallet deles op i mindre og mindre partikler. Således bliver overfladearealet af 1 mg platin 10 gange større, når partiklerne går fra 100 nm til at være 10 nm i diameter. Kort sagt er nanopartikler altså bedre til katalyse end deres mikroskopiske søskende. Desværre er de også rigtig svære at få øje på. Figur 1c viser, hvordan de røntgenspredningstoppe, som forskere normalvis bruger til at analysere materialestruktur, bliver bredere, efterhånden som partiklerne bliver mindre. Til sidst er det næsten umuligt at sige noget om strukturen ud fra dem. Det skyldes grundlæggende, at røntgenspredning bestemmer afstanden mellem *planer af atomer*, men der er ganske enkelt ikke plads til veldefinerede planer i helt små nanopartikler.

Heldigvis kan man fra visse typer spredningsdata beregne en såkaldt parfordelingsfunktion (forkortet PDF, se faktaboks, side 6), der giver information om afstanden mellem *par af atomer* i stedet for *planer af atomer*. På den måde kan vi stadig se den atomare struktur af meget små nanopartikler og endda materialer, der slet ikke er krystallinske. Man kan sige, at når vores røntgensyn bliver sløret, så fungerer PDF'en som en slags briller, der gør det muligt at få øje på ting, der ellers ville være usynlige (figur 1d).



Figur 1. a) Overfladearealet af 1 mg Pt stiger dramatisk, når det deles op i små nanopartikler, b) nanopartikler med diameter på 10 nm, 30 nm, 60 nm, 100 nm (simplificeret, så hver kugle symboliserer 1.000 atomer). Udsnit af simuleret data for partiklerne viser, at c) spredningstoppe flyder sammen og d) PDF-toppe forbliver tydelige, når partiklerne bliver mindre.



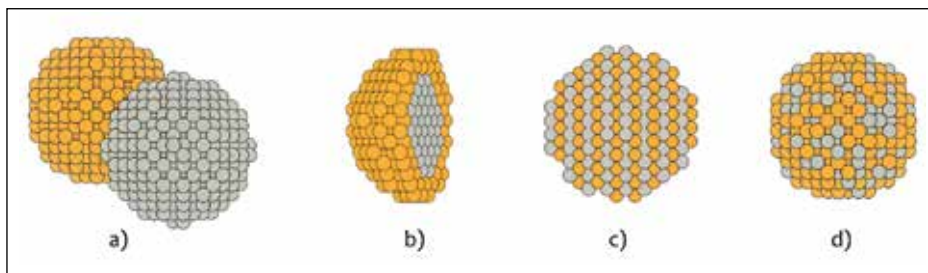
En cocktail af atomer

Udover at lave mindre og mindre nanopartikler, kan man begrænse brugen af ædelmetaller i en katalysator ved at tilsætte nogle billigere grundstoffer. Gør man det, risikerer man blot at "fortynde" effekten af ædelmetallerne, og så er man lige vidt. På den anden side har studier vist, at en blanding af flere forskellige metaller kan have endnu mere favorable egenskaber end metallerne hver for sig [3]. Dette kaldes *cocktaileffekten* - ligesom i en cocktail kan den rette balance mellem simple ingredienser blive til noget, der er endnu bedre end summen af dets bestanddele.

Det er ikke indlysende, hvordan man blander en god nanopartikelcocktail. Skal den indeholde to eller ti metaller? Være homogen eller lagdelt (se figur 2). Mulighederne er næsten uendelige, og det er en af grundene til, at cocktaileffekten er så spændende - den åbner op for et helt nyt univers af materialer, der kan justeres gradvist, indtil de har lige netop de egenskaber, der er nødvendige for at katalysere en bestemt reaktion. Det betyder dog også, at det er et enormt foretagende at undersøge og forstå disse mange milliarder nye materialer.

Shaken, not stirred

En Vesper Martini, *shaken, not stirred*. James Bond ved, hvad han vil have, og han har haft tid til at finde den perfekte opskrift. På den måde minder livet som materialekemiker meget lidt om James Bonds livsstil. For os handler det i stedet om at navigere og sortere i det store udvalg af atomare cocktails, og ikke mindst at være i stand til at reproducere en syntese, når vi får øje på en lovende blanding. For at dette ikke skal blive et sisyfosarbejde, kombinerer vi i CHEAC både teoretiske og eksperimentelle metoder til at forstå de processer, der foregår i løbet af materialernes dannelse. Dette gør os nemlig i stand til at forudse strukturen af gode katalysatorer samt at designe



Figur 2. Forskellige måder to metaller kan fordeles i nanopartikler: a) faseseparatoreret, b) "core/shell"-struktur, c) "intermetallic" og d) legering [4].

synteser, der producerer lige netop disse materialer.

Når vi går i laboratoriet for at bestemme strukturen af et materiale, tager en måling alt mellem 30 minutter og 24 timer. En typisk syntese af et materiale tager blot et par timer, så vi vil højst kunne indsamle en håndfuld målinger af strukturen, hvis vi vil følge med i dens dannelse. Derfor rejser vi ofte rundt til synkrotroner; store, internationale faciliteter, der producerer meget koncentrerede røntgenstråler, som kan foretage målinger på mindre end ét sekund! Her kan vi følge nøje med i dannelsen af nanopartikler *in-situ*, altså imens de dannes (se figur 3). På den måde kan vi identificere, hvordan faktorer som temperatur, tryk og atmosfære påvirker udfaldet af syntesen. (Hint: Nøglen til succesfulde nanopartikler er ofte, at de er *stirred, not shaken*).

Fra skrot til slot

Det er en bedrift i sig selv at syntetisere nanomaterialer, uanset om de er cocktail af mange forskellige grundstoffer eller blot nogle få. Herefter venter der en helt ny udfordring i at bestemme materialets egenskaber - er det i stand til at katalysere den ønskede reaktion, og i så fald hvor længe ad gangen. Ligesom

batterierne i vores telefoner har katalysatorer det nemlig med at blive dårligere med tiden, og også her er det vigtigt at forstå, hvilke processer der ligger til grund for en sådan deaktivering [6]. Med lidt snilde er det muligt at måle røntgenspredning på materialer, imens de katalyserer en reaktion. Det kræver, at en specialdesignet elektrokemisk celle monteres i røntgenstrålen på en synkrotron, hvorefter det elektriske potentiale kan varieres, samtidig med at der opsamles spredningsdata.

Sådanne *operando*-studier gør det muligt at følge med i strukturelle ændringer, for eksempel overgangen fra en legering til en såkaldt "core/shell"-struktur i figur 2. Et andet velkendt fænomen er "agglomerering", hvor nanopartikler sætter sig sammen i store klumper og derfor ikke længere drager nytte af den store overflade illustreret i figur 1a.

Ændringerne ledsages ofte af et fald i katalytisk aktivitet. Andre gange udgør de et nødvendigt trin i aktiveringen af en katalysator [7]. Uanset om aktiviteten stiger eller falder, giver *operando*-studier værdifulde pejlemærker i jagten på nye nanomaterialer, der kan forbedre levetiden af eksisterende Power-to-X katalysatorer. Desuden giver de uvurderlig

Ordliste

- P2X: Power-to-X
- PXRD: "Powder X-Ray Diffraction"
- PDF: "Pair Distribution Function"
- In-situ: Imens noget dannes
- Operando: Imens noget virker
- Vesper Martini: James Bonds yndlingsdrink.

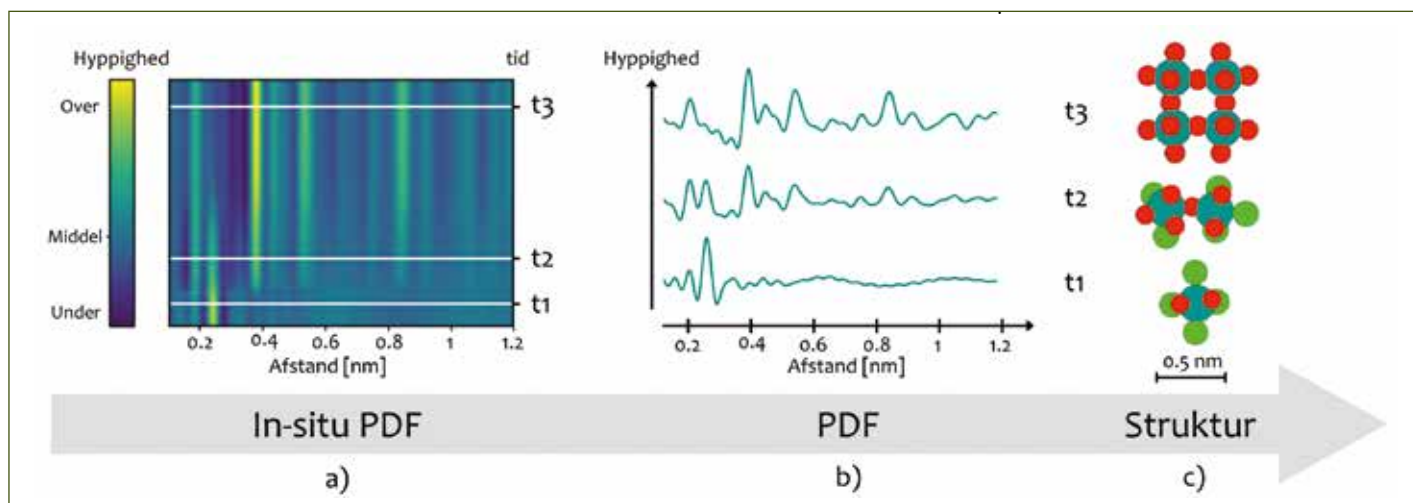
information i designet af atomare cocktails, der potentielt kan give grundstoffer, som ellers ville havne på lossepladsen, ganske ædle egenskaber og dermed reducere behovet for ædelmetaller i den voksende P2X-industri.

E-mail:

Kirsten M.Ø. Jensen:
kirsten@chem.ku.dk

Referencer

1. Analyseforudsætninger til Energinet, Energistyrelsen, 2023.
2. Kibsgaard, J. *et al.* Considerations for the Scaling-up of Water Splitting Catalysts. *Nat Energy* 2019, 4 (6).
3. Svane, K.L. *et al.* Theoretical Optimization of Compositions of High-Entropy Oxides for the Oxygen Evolution Reaction. *Angew Chem Int Ed* 2022, 61 (19).
4. Partikler simuleret af Adam Sapnik.
5. Aalling-Frederiksen, O. *et al.* Formation and Growth Mechanism for Niobium Oxide Nanoparticles: Atomistic Insight from in Situ X-Ray Total Scattering. *Nanoscale* 2021, 13 (17).
6. Pittkowski, R. *et al.* Following Structural Changes in Iridium Nanoparticles during Oxygen Evolution Electrocatalysis with Operando X-Ray Total Scattering. Preprint December 2023.
7. Arenz, M. *et al.* Tracking the Catalyst Layer Depth-Dependent Electrochemical Degradation of a Bimodal Pt/C Fuel Cell Catalyst: A Combined Operando Small- and Wide-Angle X-Ray Scattering Study. *ACS Catal.* 2022, 12 (3)



Figur 3. Et typisk workflow, der går fra a) *in-situ* PDF-data til b) separate PDF'er af tre forskellige tidspunkter i *in-situ* dataet (t1, t2, t3), til c) strukturen på de tre udvalgte tidspunkter. Disse data viser konkret dannelsen af niobiumoxid-nanopartikler med hundredvis af PDF'er i løbet af 15 minutter [5].