

Med et atomart blik på verden:

MATERIALEUDVIKLING PÅ NANOSKALA

Fra tinknapper i fortidens militæruniformer til batteriet i din smartphone:
For alle materialer gælder, at deres egenskaber er bestemt af deres
atomare struktur. Derfor arbejder forskere på at kunne afsløre
den atomare struktur på stadig mindre skala for at kunne
udvikle nye materialer, fx til den grønne omstilling.

Forfatterne:



Olivia Aalling-Frederiksen er ph.d.-studerende og forsker i sammenhængen mellem struktur og egenskaber af nanomaterialer til katalyse.



Andy S. Anker er ph.d.-studerende og udvikler i sin forskning nye metoder til analyse af røntgenspredningsdata.

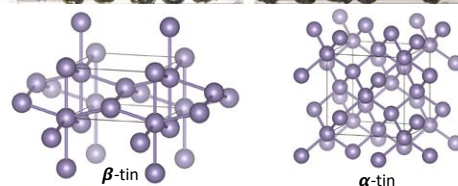
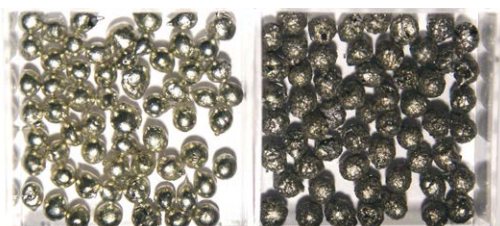


Kirsten M. Ø. Jensen er lektor og forsker i nanomaterialers struktur og røntgenspredningsmetoder.
kirsten@chem.ku.dk

Alle ved Kemisk Institut, Københavns Universitet.

I 1812 vandrede Napoleons hær over den russiske grænse i forsøget på at udvide det franske europaherredømme. Det gik imidlertid ikke som håbet, og Napoleons hær led et stort tab på over 500.000 soldater på bare 6 måneder. De mange soldater, der omkom, blev ofre for blandt andet den barske russiske natur og døde af sult, sygdom og kulde. Men hvad har det med materialer og kemi at gøre?

Spørgsmålet er, om Napoleons manglende viden om materialekemi var medvirkende til de fatale følger for hans mange soldater? Den franske hærs uniform var holdt sammen af tinknapper. Ved stuetemperatur er tin et blødt metal med en sølvlys farve, ligesom vi kender fra loddetin. Ved temperaturer under 10 – 15 °C ændrer tin dog form, og atomerne flytter sig rundt inde i materialet. Det betyder, at tin bliver mere grålig og udvider sig markant, og dermed



β -tin findes ved stuetemperatur og er et fast og skinnende metal. α -tin forekommer under 10-15 °C som et gråt, smuldrende materiale, der er meget porøst og let går i stykker. Materialets atomare struktur, bestemmer dets egenskaber.

Foto af tin: CC-BY-SA-3.0-DE.

får materialet helt andre egenskaber. For Napoleons hær betød det, at tinknapperne ikke længere var i stand til at holde soldaternes uniformer på plads, da de mødte den russiske kulde. Det kan have givet yderligere problemer for den i forvejen hårdt plagede hær, om end det i sig selv næppe har været udslagsgivende for hærens nederlag. Historien viser ikke desto mindre, at for at udnytte et materiale, behøver

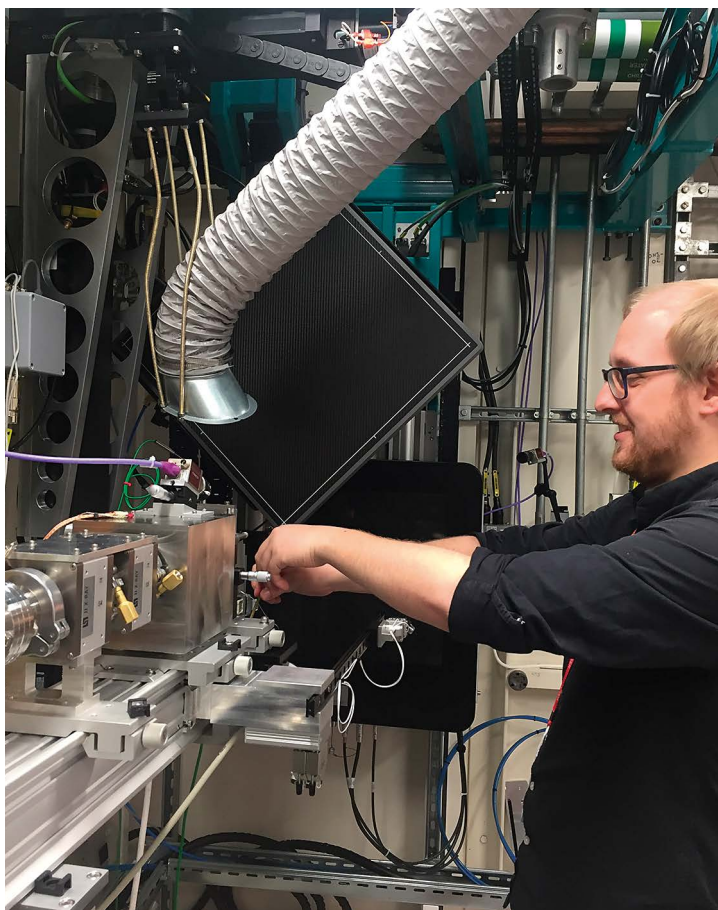
vi viden om sammenhængen mellem dets atomare struktur og dets egenskaber

Materialer i fremtidens grønne løsninger

Materialevidenskab er helt afgørende for udviklingen af vores samfund. Når vi ser os omkring, er vi omgivet af teknologi baseret på funktionelle materialer; tænk bare på din mobiltelefon, der er proppet med avancerede materialer til for eksempel batteriet, touch-skærmen og hukommelsen. Alle disse teknologier er udviklet ud fra viden om sammenhængen mellem atomar struktur og materialegenskaber.

I dag arbejder forskere over hele verden på at udvikle nye energimaterialer, der kan skabe grønne og bæredygtige løsninger, der skal adressere de klimaudfordringer, som hele verden står overfor. Det

Der gøres der klar til synkrotronmålinger – Mikkel Juelsholt er her i gang med at montere en prøve i en målestation på en synkrotron. Under målingerne kommer røntgenstråler fra synkrotronen ind gennem de stålrør, der ses i billedet, og data opsamles på de sorte detektorer i baggrunden af billedet. Foto: Kirsten M. Ø. Jensen

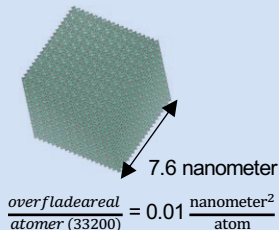
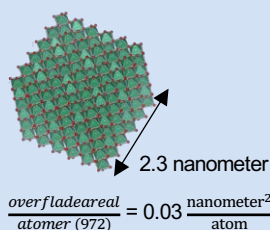
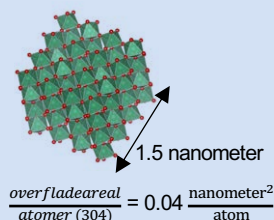
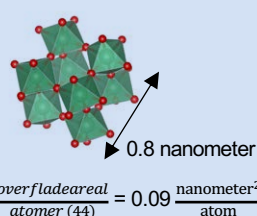


er forskning i materialer til blandt andet nye batteriteknologier, solceller og katalysatorer. Udvikling af nye katalysatorer er altafgørende for eksempelvis "Power-to-X", som er et fokusområde for den grønne omstilling i Danmark. Konceptet i Power-to-X er at bruge elektricitet fra grøn energi, for eksempel vindmøller, solceller, eller andre vedvarende kilder, til at fremstille de kemikalier og produkter, vi er helt afhængige af i moderne teknologi, såsom brint, ammoniak, eller flybrændstoffer. Disse processer kræver udvikling af helt nye katalytiske materialer. Egenskaberne af en katalysator er direkte bestemt af dens atomare struktur, særligt på overfladen, da det er her, de katalytiske reaktioner finder sted. Derfor er det helt essentielt, at vi som kemikere kan fremstille materialer, der er skræddersyede til at katalysere bestemte reaktioner.

Indenfor katalyseforskning har nanomaterialer fået meget opmærksomhed gennem de seneste årtier: Ved at udnytte nanomaterialer som katalysatorer, øges overfladearealet gevaldigt, og det er en fordel, hvis man ønsker at lave en effektiv katalysator. Samtidig har det vist sig, at andre atomare strukturer kan stabiliseres, når materialer fremstilles som nanomaterialer, og det kan give nye muligheder for katalysatorudvikling.

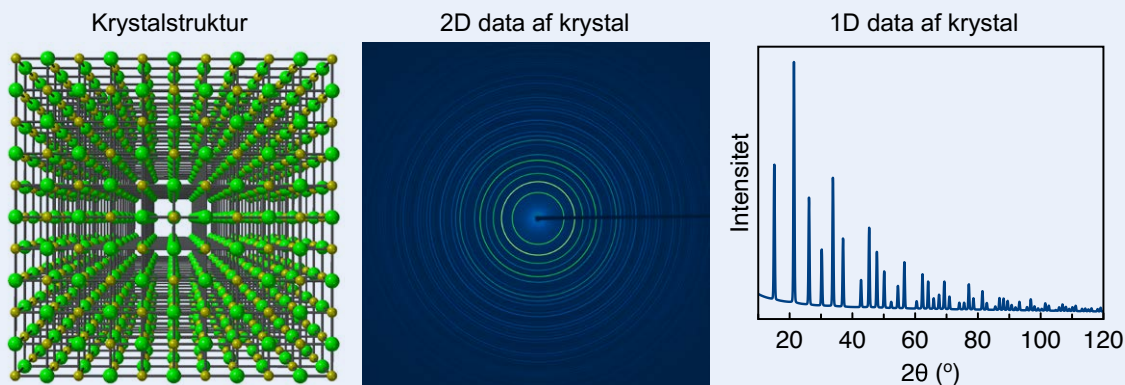
Nanomaterialer udnyttes også i andre energiteknologier. For eksempel indenfor batteriforskning, hvor der

Nano



Nano er en størrelsesbetegnelse, som betyder 10^{-9} m, så 1 nanometer = $1 \cdot 10^{-9}$ m. Betegnelsen "nanomaterialer" bruges normalt om materialer, hvor mindst en af dimensionerne er mindre end 100 nanometer.

Ved at fremstille et materiale på nanoskala kan man i mange tilfælde ændre eller forbedre dets egenskaber. Nanomaterialer har blandt andet et meget stort overfladeareal, og jo mindre nanopartikler, jo større overfladeareal. Det er for eksempel vigtigt i forbindelse med udvikling af nye katalysatorer. I vores forskningsgruppe er vi særligt interesserede i, hvordan atomer sidder sammen i nanomaterialer, og hvordan det påvirker dets egenskaber. Vi undersøger mest "ultrasmå" nanopartikler, dvs. materialer med længeskala mellem 1 og 5 nanometer.

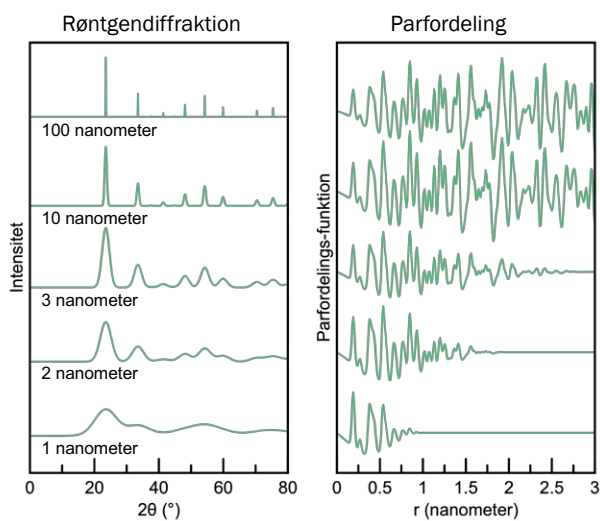


Røntgenspredning fra krystallinske materialer resulterer i skarpe Bragg-toppe. Her er vist diffraktionsdata fra den krystallinske forbindelse LaB_6 i 2D, som de ofte optages efter et spredningseksperiment, og efter integration til 1D.

Røntgendiffraktion og krystallografi

Røntgenstråling er en form for elektromagnetisk stråling med bølgelængder mellem cirka 0,001 nanometer og 10 nanometer. Da røntgenstrålers bølgelængde er i samme længdeskala som afstande mellem atomer i materialer, kan de bruges til at undersøge atomar struktur. Det blev opdaget allerede i starten af 1900-tallet, blandt andet af far og søn W. H. Bragg og W. L. Bragg. Betydningen af deres opdagelse kan ikke undervurderes. Siden da er røntgenspredning nemlig blevet brugt af kemikere, fysikere, ingeniører, geologer,

biologer og mange flere til at analysere atomar struktur. Hidtil er røntgenstråler særligt blevet brugt til analyse af krystallinske materialer, altså materialer, hvor atomer sidder sammen i ordnede 3D-gitre. Dette felt kaldes *krystallografi*, og her udnytter man, at de interferenseffekter, som opstår, når en røntgenstråle vekselvirker med et krystallinsk materiale, kan give information om atomernes placering i gitteret. For nanomaterialer kræves dog nye metoder, og det er det, vores forskning bidrager til.



Figuren viser data fra undersøgelser af niobiumoxid-partikler af forskellige størrelser mellem 1 – 100 nanometer med henholdsvis røntgendiffraktion (til venstre) og parfordelings-metoden (til højre). Yderst til højre ses en repræsentation af de nanopartikler, hvis atomare strukturer kan afsløres af disse data.

Røntgendiffraktion fra større partikler resulterer i skarpe Bragg-toppe, som kan analyseres for at finde frem til materialets atomare struktur. Små nanopartikler giver derimod kun brede "bump" i data, og det udfordrer de analysemetoder, vi normalt benytter. I stedet kan parfordelings-analyse bruges.

udvikles nye materialer, som kan lede og opbevare ioner som Li^+ og Na^+ . Også her er den atomare struktur af materialerne altafgørende: Det er den måde, hvorpå materialerne er bygget op, der afgør, hvordan ioner kan ledes gennem batteriet, og dermed hvor længe din næste smartphone holder strøm, og hvor lang tid det tager, at lade den op. Ved hjælp af nanostruk-

turering kan vi gøre det nemmere for ioner at bevæge sig gennem de materialer, der bruges i batteriet.

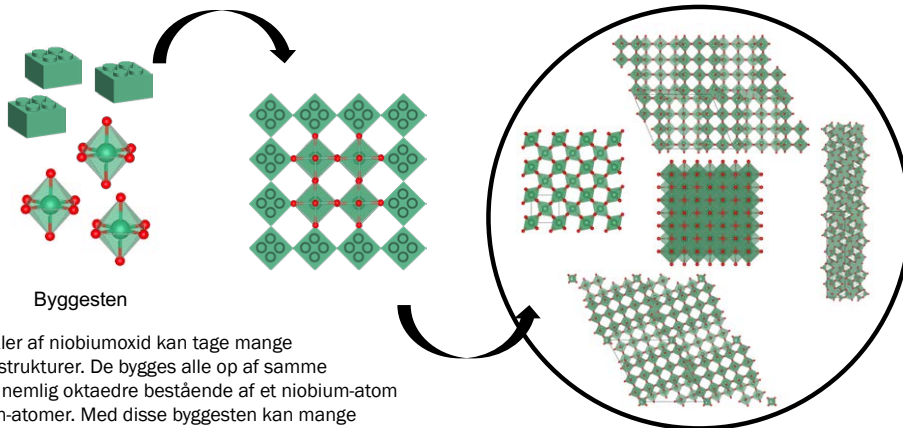
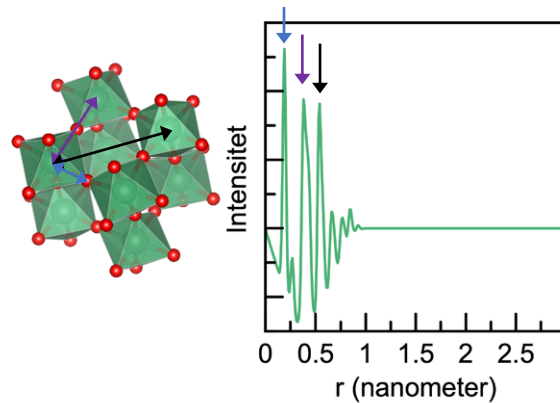
Røntgenstråler afslører atomar struktur

Det er altså helt afgørende, at vi som forskere kan karakterisere den atomare struktur af nanomaterialer, så vi kan undersøge den essentielle sammenhæng mellem struktur

og egenskaber. I materialekemi benytter vi normalt teknikkerne krystallografi og røntgendiffraktion til analyse af atomar struktur. Røntgendiffraktion er en helt uudværlig teknik, som kan bruges til at "se" atomer, og hvordan de sidder sammen i krystallinske materialer; altså i materialer, hvor atomer sidder i et ordnet 3D-gitter. Når et materiale bestråles med røntgenstråler, vek-

Diagrammet viser en parfordelings-funktion fra en nanopartikel af niobiumoxid med størrelse på cirka 1 nanometer. En top i en parfordelings-funktion viser, at der i strukturen findes par af atomer adskilt af den afstand, som placeringen på x-aksen viser. Højden af toppene reflekterer blandt andet, hvor mange par af atomer, der er i strukturen.

Placeringen af den første top (markeret med blå) giver afstanden mellem niobium og oxygen, mens de to næste toppe (markeret med lilla og sort) repræsenterer afstanden mellem forskellige niobium-atomer i nanopartiklerne. Ved at analysere alle toppenes placering og højde kan en fuld model for nanopartiklens struktur bygges op.



Nanopartikler af niobiumoxid kan tage mange forskellige strukturer. De bygges alle op af samme byggesten, nemlig oktaedre bestående af et niobium-atom og 6 oxygen-atomer. Med disse byggesten kan mange forskellige strukturer bygges, og de vil alle have forskellige egenskaber i både batterier og i katalyse.

selvirker strålerne med hver enkelt elektron, der findes i atomerne i prøven. Røntgenstrålen spredes fra elektronerne, og der opstår interferenseffekter mellem strålerne. For krystallinske materialer, hvor atomerne sidder ordnet i et 3D-gitter, resulterer interferenseffekterne i skarpe røntgendiffractionsstoppe, også kaldet Bragg-toppe. Ved at analysere disse Bragg-toppe kan vi bestemme materialestrukturer. Røntgendiffraction har været benyttet i over 100 år, og det er på den måde, at vi har opnået atomar indsigt i alle de avancerede materialer, vi nu omgiver os med.

Sammenlignet med ordnede, krystallinske materialer er strukturen af nanomaterialer dog sværere at analysere. Nanomaterialer giver ikke anledning til skarpe Bragg-toppe, men i stedet brede, diffuse "bump", som traditionelle krystallografi-værktøjer, ikke kan bruges til at analysere. Dette kaldes *nanostruktur-problemet*; og det gør det udfordrende at kortlægge den

vigtige relation mellem struktur og egenskaber for mange nye nanomaterialer. I vores forskningsgruppe på Københavns Universitet udvikler vi eksperimenter og metoder, som kan løse det problem.

I dette arbejde benytter vi en nyere røntgenteknik kaldet parfordelings-analyse (på engelsk: Pair Distribution Function analysis). I stedet for kun at fokusere på Bragg-toppe, forsøger vi med denne metode at trække viden ud af de brede bump i data, for de indeholder også information om, hvordan atomerne er arrangeret i prøven. Denne slags eksperimenter kræver intens røntgenstråling af høj energi, og vores eksperimenter udføres derfor ofte ved synkrotronfaciliteter rundt omkring i verden, for eksempel det nye MAX IV i Lund i Sverige. Parfordelings-funktionerne som opnås fra sådanne eksperimenter, indeholder information om alle afstande mellem alle atomer i prøven, og med den slags data er det muligt

at bestemme den atomare struktur af nanomaterialer.

Indsigt i kemiske reaktioner

På en synkrotron kan data til parfordelings-analyse måles på få sekunder, hvilket åbner for spændende muligheder for tidsopløste eksperimenter. Kombinationen af, at vi kan udføre tidsopløste eksperimenter og samtidig undersøge atomare strukturer af alle typer af materialer, gør, at vi kan følge en kemisk reaktion, imens den finder sted. Vi kan for eksempel studere dannelsen af materialer og få indsigt i, hvordan atomer og molekyler samler sig til nye materialer.

I et forskningsprojekt har vi undersøgt dannelsen af et særligt materiale: Nanopartikler af niobiumoxid, altså indeholdende metallet niobium (Nb) og oxygen (O). Niobiumoxider har i de senere år vist sig som potentielle materialer til Li-ion-batterier og kan også anvendes i katalyse. Niobiumoxider er sat sammen af "byggeklodser", bestå-

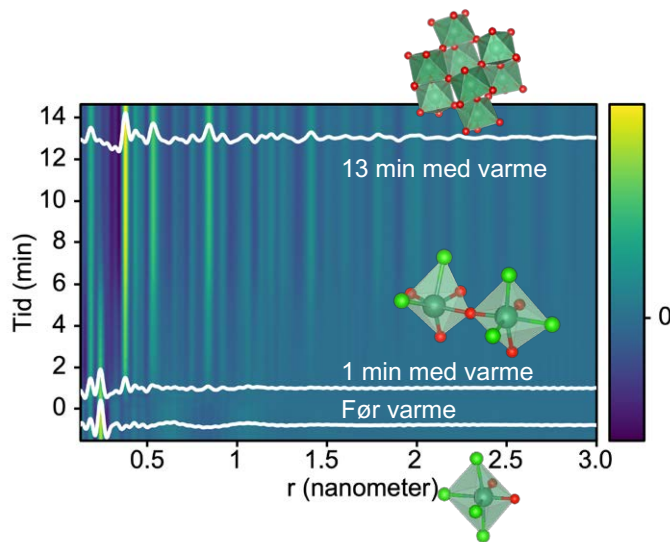
Målingerne styres fra et kontrolrum. Her er Jette K. Mathiesen, Mikkel Juels-holt, Magnus Wied, Olivia Aalling-Frederiksen, Emil T. S. Kjær, og Andy S. Anker i gang med synkrotron-eksperimenter. Foto: Kirsten M. Ø. Jensen



atomerne i blandingen samler sig til nanopartikler. Ved at måle data til parfordelings-analyse under hele eksperimentet kan vi følge reaktionen med atomar præcision og forstå, hvordan en bestemt atomar struktur dannes. Det har for eksempel gjort det muligt for os at observere, hvordan kemiske bindinger mellem niobium og klorid forsvinder, mens bindinger mellem niobium og oxygen skabes. Parfordelings-analysen kan også fortælle os, hvordan nanopartikler vokser, og hvordan niobium-atomerne sætter sig sammen. En sådan indsigt i materialedannelse er vigtig for, at vi kan blive i stand til at fremstille et nanostruktureret materiale med netop den struktur, som vi ønsker.

Nye muligheder med kunstig intelligens

I studier af kemiske processer på en synkrotron genererer vi tusindvis af filer og mange terabytes af data, og der er en lang proces fra dataopsamling til de endelige konklusioner kan drages. Processen indebærer blandt andet at læse forskningslitteratur, søge i databaser og modellere strukturer og data, og det kan typisk tage måneder at analysere data fra få dages eksperimenter. Derfor er vi i vores forskningsgruppe i gang med at udvikle nye metoder til analyse af røntgenspredningsdata, som gør brug af kunstig intelligens.



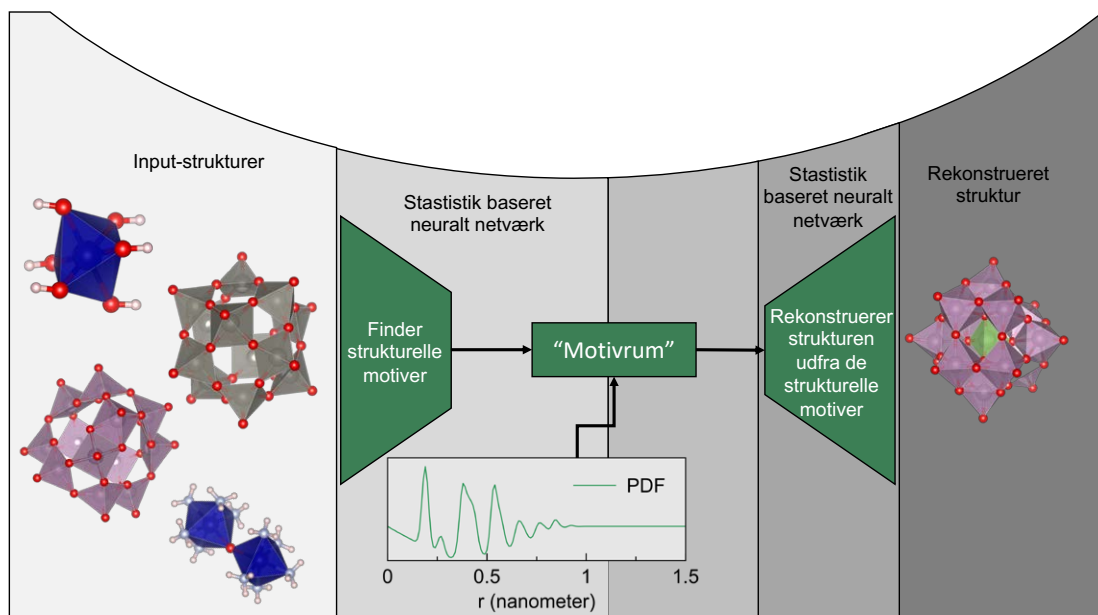
Med tidsopløste røntgenspredningsmålinger og parfordelings-analyse kan vi følge kemiske reaktioner. Den tidsopløste parfordelings-funktion viser, hvordan kemiske bindinger brydes og dannes, når toppe forsvinder og dukker op. Dermed kan vi udtrække information om, hvordan byggeklodser af $[\text{NbO}_6]$ sætter sig sammen og danner niobiumoxid-nanopartikler. De viste oktaedre har alle niobium (mørk grøn) i centeret, hvortil klorid (lys grøn) og oxygen (rød) er bundet.

ende af niobium- og oxygen-atomer, sammensat i $[\text{NbO}_6]$ -enheder med oktaedrisk geometri. Disse byggeklodser kan samle sig i nanopartikler på mange forskellige måder, og alle disse forskellige varianter vil have forskellige egenskaber. Det er vigtigt, at vi som kemikere kan styre de kemiske reaktioner, der fører til en bestemt struktur, så vi kan desig-

ne de bedste mulige materialer til ny teknologi. Det kræver indsigt, som vi kan opnå ved tidsopløste parfordelings-eksperimenter, hvor vi følger de kemiske reaktioner, der foregår.

Nanopartikler af niobiumoxid kan fremstilles ved at opløse et niobiumklorid, NbCl_5 , i et opløsningsmiddel og opvarme det, indtil

Her udnytter vi, at forskere fra hele verden siden de første røntgenspredningseksperimenter i starten af 1900-tallet har genereret så mange modeller af forskellige materialers atomare struktur, at vi har millioner af datasæt, der forbinder spredningsdata til struktur. Ved at give disse datasæt til en computer, kan vi "lære" den at genkende spor af en bestemt atomar struktur i spredningsdata. Det kan for eksempel gøres ved at træne en maskine til at huske kendetegnene ved alle strukturer i en database. Derved kan den gætte, hvilken struktur et givet datasæt kommer fra, og dette kan forkorte tiden, vi bruger på at analysere data fra måneder til



Med kunstig intelligens kan vi "lære" computeren at genkende vigtige motiver i parfordelings-funktioner ved hjælp af millioner af allerede kendte strukturer. Derefter kan computeren rekonstruere kemiske strukturer ud fra eksperimentelle data på et splitsekund.

timer. Ultimativt vil det både hjælpe os med at indsnævre den litteratur, som er vigtig at læse; det vil spare os al den tid, som bliver brugt til at søge databaser igennem, og det vil være lettere for os endeligt at bestemme den atomare struktur af nye nanomaterialer.

Indtil videre kan den kunstige intelligens dog ikke give os den korrekte struktur hver gang, men i mange tilfælde kan den give os hints, der hjælper os som kemikere til at komme videre i vores arbejde. Men hvem ved, måske kan kunstig intelligens en dag slå kemikeren.

En ting er i hvert fald sikkert: Mere data, bedre computere og udvikling indenfor kunstig intelligens gør, at vi kommer tættere og tættere på at automatisere modellering af røntgenspredningsdata. Det kan gøre udviklingen af nye materialer hurtigere og mere effektiv. ■

Læs mere:
 Artikel om brug af parfordelings-funktioner til strukturanalyse: Troels Lindahl Christiansen, Susan R. Cooper og Kirsten M. Ø. Jensen: *There's no place like real-space: elucidating size-dependent atomic structure of nanomaterials using pair distribution function analysis.* Nanoscale Advances, 2020, 2, 2234-2254

Andre relevante artikler i *Aktuel Naturvidenskab*:

Om krystallografi: *Krystallografi: Kemikerens genfundne redskab*, *Aktuel Naturvidenskab* 5, 2013

Om synkrotroner og andre store forskningsfaciliteter: *Tema-nummeret: Tre tigerspring for materialeforskningen*, *Aktuel Naturvidenskab*, 1, 2015

Om forskning i batterimaterialer: *Ion-batterier - The next generation*, *Aktuel Naturvidenskab*, 3, 2014



sdu.dk/ing #sduing

Nu tilgængelig på din hjemmeskærm!

Online oplæg og workshops for gymnasieklasser

Ingeniøruddannelserne på SDU tilbyder flere spændende oplæg og workshops, der kan bookes både fysisk og online. Her er seks eksempler på, hvordan du som lærer kan sætte ekstra perspektiv på din undervisning – også online. Vores dygtige studenterambassadører tager sig godt af dine elever, og har du særlige ønsker til indholdet, så arbejder vi sammen om at få det med.

Eksempler på online-tilbud:

- Matematik i Robotter
- Energiteknologier til grøn omstilling
- Business-modeller som vækstgenerator
- Idégenerering og iværksætteri
- TEK Expo
- Kodecaféer

Find og bestil vores oplæg og workshops her
www.sdu.dk/tek/undervisningstilbud