

Nanopartikler på samleband

Nanopartikler er efterspurgt til mange teknologiske formål – fx til brug i katalysatorer. En udfordring er at producere ensartede nanopartikler i meget store mængder. Med en revolutionerende metode kaldet *superkritisk-flowsyntese* kan nanopartikler i praksis produceres på samleband.

Forfatterne



Jacob Becker er center manager for CMC, Aarhus Universitet
jbecker@chem.au.dk



Peter Hald er laboratorie-manager for CMC, Aarhus Universitet
ph@chem.au.dk



Jan Harry Hales er projektkoordinator, Teknologisk Institut
jhhs@teknologisk.dk



Bo Brummerstedt Iversen er professor og leder af CMC, Aarhus Universitet
bo@chem.au.dk

Der findes mange forskellige slags nanopartikler. Nogle er skadelige, fx de såkaldt “ultra-fine” partikler af kulstof og sod, der kan findes i røggasser fra fabrikker og dieselmotorer. Andre er ekstremt nyttige og essentielle for moderne teknologi. Et stort flertal af disse hører til kategorien *uorganiske* nanopartikler, hvor “uorganisk” betyder, at partiklerne ikke er kulstof-baserede i organisk eller biologisk forstand. De kan til gengæld bestå af næsten alle andre grundstoffer i det periodiske system. Så det kan være nanopartikler af fx metaller, keramiske stoffer, ler, halvleder-materialer eller mineraler.

Nanopartikler er spændende, fordi de kan have fysiske eller kemiske egenskaber, der er helt forskellige fra større partikler af det samme stof. Størrelsen alene får materialets egenskaber til at ændre sig. Denne erkendelse bredte sig blandt videnskabsfolk for ca. 15 år siden og betød, at et helt nyt forskningsfelt åbnede sig: Nanoteknologi. Her fokuserer man bl.a. målet på at manipulere den fysiske størrelse af materialer. Det har givet forskerne et helt nyt redskab til at påvirke materialernes egenskaber og udvikle teknologisk forbedrede løsninger og produkter. Den slags tager tid, så mange af dem er først nu ved at nå ud i industrien og den almindelige handel. Ét anvendelsesområde af nanopartikler har imidlertid allerede bredt sig betydeligt, nemlig til brugen i *katalysatorer*.

Kemi på speed

Katalysatorer er stoffer, der hjælper kemiske reaktioner på vej. De får kemiske reaktioner til gå hurtigere. Denne effekt oplever vi alle steder i vores hverdag, om end vi sjældent opdager det. Det er katalysatorer, der nedbryder sod og giftige gasser i biler og dieselmotorers udstødning. De bruges i raffinaderier til behandling af råolie og er dermed ansvarlige for stort set alle brændstoffer til hele vores transportsektor.

Katalysatorer er også essentielle for industriel syntese, fx produktionen af kunstgødning – uden hvilken milliarder af menneskeliv ville gå tabt pga. global hungersnød. Eksemplerne er nærmest endeløse.

For de katalysatorer, som er faste stoffer, er mekanismen, at molekyler kan lande på materialets overflade og bruge selve overfladen som en arena for deres reaktion med hinanden. Det er meget mere effektivt end, hvis molekylerne tilfældigt skulle støde ind i hinanden et vilkårligt sted i reaktionsmiljøet. Så en reaktion, der naturligt ville tage måneder eller år om at forløbe, kan nu pludselig overstås på sekunder.

Det følger naturligt, at katalysator-materialer med større overflade er mere effektive. Her er partikelform et godt valg, da partikler har overflade “hele vejen rundt”. Imidlertid bidrager partiklernes indre stadig ikke til katalysen. Så løsningen er naturligt at gøre partiklerne så små, at de næsten er “ren overflade” – og partikler i den størrelsesorden er netop nanopartikler. Med dem spilder man hverken plads eller materiale, og man kan derfor lave katalysatorer, der er mere effektive.

Udfordringen er naturligvis at lave nanopartikler, der passer til de kemiske reaktioner, man vil katalysere. Denne udvikling alene er en milliardindustri hele verden over. Det er imidlertid ikke nok at finde det perfekte katalysator-materiale – man skal også kunne fremstille nanopartikler af det i enorme *mængder*. Ellers kan materialet være nok så smart – opfindelsen vil aldrig forlade forskningslaboratoriet og komme samfundet til gavn.

Syntese ved trykkogning

Der er mange måder at fremstille nanopartikler på. Flere af dem har kemikerne brugt i årtier – meget længere end begrebet nanoteknologi har eksiste-

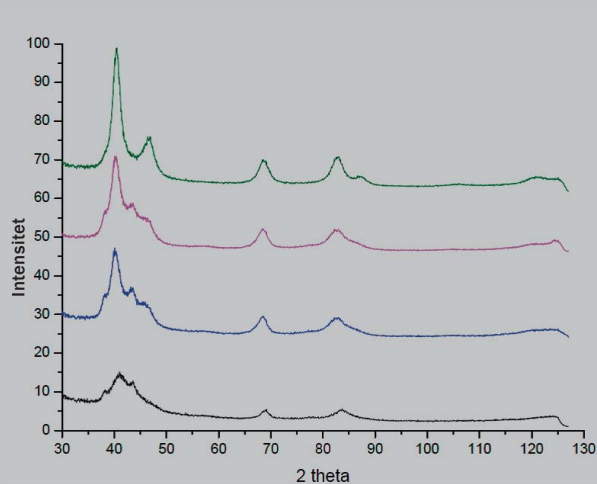


Niels Kristian Madsen (3. år studerende) i færd med at fylde en almindelig autoklave under en af undervisningstimerne i kurset Eksperimentel Materiale-kemi på Aarhus Universitet. Den blå væske, der her fyldes i, er en vandig opløsning af metal-saltet kobbersulfat (CuSO_4).

Krystallografi og elektronmikroskopi

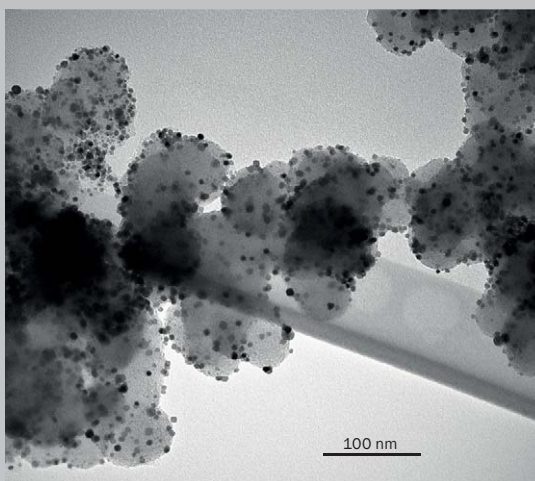
Nanopartikler er langt mindre end bølgelængden af synligt lys. Det betyder, at individuelle nanopartikler ikke kan skelnes med almindelige lysmikroskoper. Man må derfor benytte andre værktøjer for at studere dem, så sammen-

hængen mellem fx partikelstørrelse og nyttige egenskaber kan udforskes. De to vigtigste metoder, vi bruger på Center for Materialekrystallografi, CMC er *krystallografi* og *elektron-mikroskopi*.



Krystallografiske målinger (optaget med teknikken *pulverdiffraktion*) af forskellige nanopartikler, syntetiseret i jagten på det ideelle katalysatormateriale. Hver af toppene er kendetegn for visse afstande mellem atom-lag i partiklernes krystalgitter; dette er et absolut entydigt "ID" på selve materialet. Bredden af toppene fortæller om nanopartiklernes størrelse.

Graf: Martin Bondesgaard



Elektron-mikroskopi billede af et katalysatormateriale i en brændselscelle. Brændselsceller omdanner et flydende brændstof direkte til elektrisk strøm. De fremstillede nanopartikler er de bittesmå, sorte korn, der er fordelt på væsentligt større kulstof-partikler. Kulstoffet sørger for den elektriske kontakt.

Foto: Christian Kallesøe

ret. En af de mest anvendte metoder kaldes for *solvothermal syntese* – bedst beskrevet som “syntese ved trykkogning”. Det er almindelig væske-kemi, men i stedet for, at den afvikles i bægerglas på laboratoriebordet, bruger man små trykbeholdere kaldet *autoklaver*. Heri fylder man en opløsning af de kemikalier, som er udgangsstoffer for syntesen (kaldes for *reaktanter*). Det er som regel salte af metaller, fx klorider (CaCl_2 , TiCl_4 , FeCl_3 , etc.), nitrater (LiNO_3 , $\text{Ce}[\text{NO}_3]_3$, $\text{Y}[\text{NO}_3]_3$, etc.), sulfater (MnSO_4 , CuSO_4 , MgSO_4 , etc.), eller hydroxider, peroxider, hydrider, carbonater, osv. – alt efter hvilket materiale, man ønsker at syntetisere. Opløsningsmidlet er ofte vand eller alkoholer, men kan også være fx acetone eller andre organiske stoffer.

Efter fyldning lukkes autoklaven og stilles i en ovn, typisk ved 100-250°C. Fordi den er hermetisk tilsluttet, stiger trykket indeni med temperaturen. Det betyder, at væsken ikke begynder at koge, fordi kogepunktet (for enhver væske) flytter sig med det omgivende tryk. Varmen får imidlertid de kemiske reaktioner til at gå i gang. Reaktant-komplekserne fra opløsningen finder sammen i små klumper af atomer, som vokser til bittesmå krystal-korn, der igen vokser videre til større krystaller – som er de færdige nanopartikler. Slutproduktet bliver dermed en suppe af faststof-partikler, der flyder rundt i væske. Dette kaldes for en *suspension*. Et hverdags-eksempel fra køk-

kenet er Maizena, der røres ud i vand og (for en tid) kan holde sig opblandet med væsken.

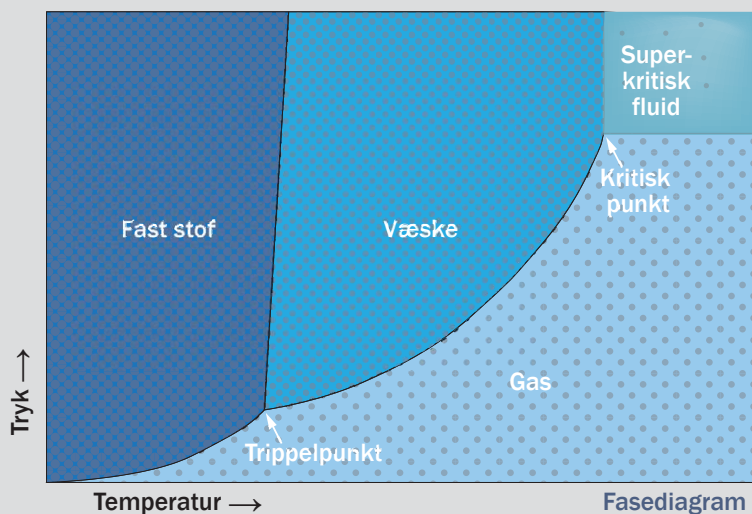
Kunsten med solvothermal syntese er at standse krystalvæksten, før nanopartiklerne bliver for store og samtidig sørge for, at de forbliver nogenlunde ens i størrelsen. Det sidste er essentielt, idet partiklernes egenskaber jo varierer med størrelsen. En blanding af størrelser vil gøre egenskaberne mindre veldefinerede. Desværre kan en ensartet partikelstørrelse være svær at opnå i autoklaver. Det skyldes især, at de eneste “håndtag”, man som kemiker har til at styre syntesen, er ovnens *temperatur* samt hvor lang *tid*, autoklaven står i den. Desuden kan autoklavesynteser være langsomme og dyre til storproduktion, fordi man syntetiserer portionsvist. Så der har skullet en anden og smartere teknologi på banen.

Fra portion-syntese til samleband

Det effektive alternativ til autoklaverne har vist sig at være *flow-syntese*. Her erstattes portionsbeholderen af et rørsystem, der forsynes fra højtrykspumper, og som både har opvarmede zoner og kølezoner, som væsken flyder igennem. Til slut passerer den igennem en udløbs-ventil, der opretholder det høje tryk indeni rørsystemet. Herfra kan der aftappes en konstant strøm af nanopartikel-suspension. Det løser problemet med produktionskapacitet, for et rørsystem (inkl. pumper, opvarmning, køling,

Fasediagrammer og superkritiske fluider

Et *fasediagram* er et 2D-kort, der viser, ved hvilke tryk og temperaturer et vilkårligt stof er en væske, en gas eller et fast stof. Diagrammet udpejler også overgangene imellem de tre faser – fx, hvordan et kogepunkt udvikler sig med tryk



Alle stoffer har deres eget fasediagram. Det viste er for CO_2 – et stof vi normalt kun oplever som en gas. Ved de rette tryk og temperaturer kan CO_2 imidlertid også være både en væske, et fast stof eller et superkritisk fluid. Der forskes fx meget i at bruge superkritisk CO_2 som en miljøvenlig erstatning for skadelige, organiske opløsningsmidler.

og temperatur. Vands kogepunkt er eksempelvis kun 100°C ved et lufttryk på 1 atm. – netop det tryk, vi har her ved jordoverfladen. På toppen af Himalaya, hvor lufttrykket er lavere, koger vand allerede ved ca. 75°C. Og ved 221 atm. overtryk (eller mere) koger vand slet ikke, uanset temperaturen. Dette tryk er det *kritiske tryk* for vand. Der er tilsvarende en *kritisk temperatur*, som ligger ved 374°C – ved højere temperaturer kan vand ikke tvinges tilbage på væskeform, uanset trykket.

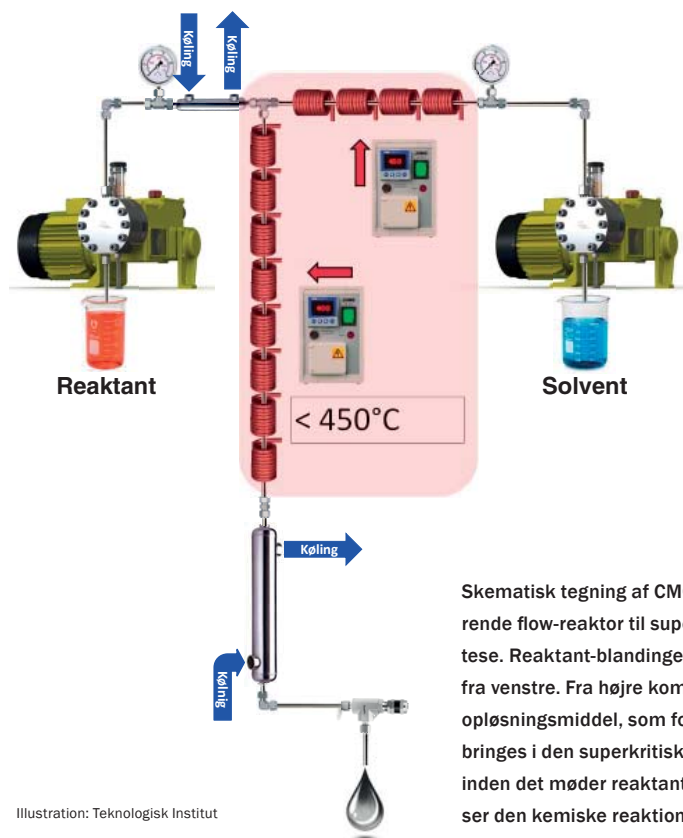
Sammenfattende siger man, at vand er i sit *superkritiske domæne* ved tryk over 221 atm. kombineret med temperaturer over 374°C. For almindelig alkohol (ethanol) er de tilsvarende betingelser 241°C og 63 atm., mens de for CO_2 er 31°C og 73 atm. Hvert stof har sin helt egen opførsel og sit eget fasediagram. Fælles er, at egenskaberne ændrer sig brat omkring det kritiske punkt. Det omfatter bl.a. vægtykde, molekyl-transportegenskaber og hvor polært stoffet er. Superkritisk CO_2 minder fx om et organisk opløsningsmiddel, og vand mister fuldstændigt sin molekylære polaritet og bliver frit blandbart med oliestoffer. Disse egenskaber varierer med temperatur og tryk – man kan slukke og tænde for dem, alt efter om man befinder sig i det superkritiske domæne, lige udenfor (det “nær-kritiske” område) eller et helt tredje sted i fasediagrammet. Det er disse variationsmuligheder, der gør superkritiske fluider så spændende at bruge til kemisk syntese.

etc.) er nemt for ingeniører at gøre større og dermed også mere effektivt. Det åbner muligheden for dagligt at lave nanopatikler i kilo- eller tonsvis med et simpelt system.

Flow-syntese konceptet er imidlertid smartere endnu. Man har nemlig her muligheden for at “kick-starte” den kemiske reaktion. Det gør man ved at operere ikke bare med én men med to indledende væskestrømme – den ene med reaktanter i, den anden bare med det rene opløsningsmiddel. Sidstnævnte forvarmer man til høj temperatur – typisk 350-450°C. Det betyder, at trykket i systemet skal være meget højt – ofte 250-350 atm. Dette styrer man heldigvis nemt med pumperne og udløbsventilen.

Den forvarmede væskestrøm føres ind i et T-formet sammenløb, hvor den kolliderer med den (stadig kolde) væskestrøm med reaktanterne i. Under sammenblandingen udjævnes temperaturen mellem den kolde og den varme strøm, og reaktantstofferne oplever derfor en opvarmning fra stuetemperatur til flere hundrede grader på mindre end et sekund. Det udløser en omgående reaktion og dannelsen af meget ensartede nanopartikler – præcis det, man som materialekemiker er ude efter.

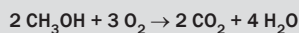
Denne type flow-syntese kaldes også for *superkritisk syntese*. Navnet kommer af, at stærk tryksæt-



Skematisk tegning af CMC's eksisterende flow-reaktor til superkritisk syntese. Reaktant-blandingen kommer ind fra venstre. Fra højre kommer det rene opløsningsmiddel, som forvarmes og bringes i den superkritiske tilstand inden det møder reaktanten (og udløser den kemiske reaktion). Efter sammenblanding flyder væsken med de nydannede nanopartikler igennem en opvarmet zone, en kølezone og nederst en højtryksventil, som der aftappes fra.

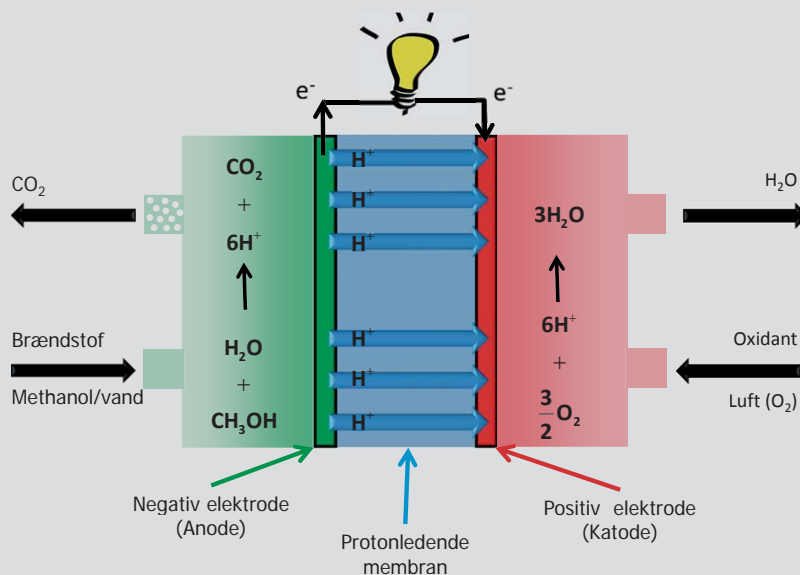
Sådan virker en brændselscelle

Alle kemiske reaktioner er et spørgsmål om, at elektroner omorganiserer sig, når kemiske bindinger brydes og gendannes på vejen fra reaktant til produkt. I en brændselscelle deler man den kemiske reaktion op, så elektronerne tvinges igennem et eksternt, elektrisk kredsløb. For brændselsceller, der kører på metanol (CH_3OH), er den overordnede kemiske reaktion forbrændingen af metanol med luftens ilt, som bliver til CO_2 og vand (H_2O):



Opdelingen af reaktionen sker på hver sin side af en membran i brændselscellen, der er besat (på begge sider) med katalytiske nanopartikler. Der er to forskellige katalysator-materialer i spil, der hver er optimeret til den (halv) reaktion, der foregår på den ene hhv. anden side af membranen.

Begge er imidlertid baseret på grundstoffet platin, som er et dyrt ædelmetal, så selv om der kun bruges ca. 2 mg pr. brændselscelle, er det stadig en betydelig del af cellens samlede pris. CMC's forskning retter sig derfor i øjeblikket særligt imod at begrænse brugen af platin – dvs. at finde nye materialer, der indeholder mindre platin, men som virker lige så godt.



Figuren viser virkemåden af en brændselscelle. Begge sider af membranen i midten er besat med katalysatorpartikler, der assisterer de kemiske reaktioner til højre hhv. venstre. Den elektriske strøm opstår ved at forbinde de to sider af membranen med hinanden.

Kilde: Teknologisk Institut



↑ Ph.d.-studerende Henrik Hellstern i færd med at justere en af varme-zonerne på CMC's nyeste flow-reaktor (hver af dem er omsluttet af brunt isoleringsmateriale). De kan varme den passerende væskestrøm til 450°C.

→ Et udsnit af CMC's nyeste syntesereaktor, der er ved at blive indkørt. I baggrunden ses en af højtrykspumperne, der forsyner reaktanter til systemet. Den kan levere et tryk på 400 atm. – samme tryk som der findes i havet i 4 km's dybde.

Fotos: Jesper B. Rais

Mini-brændselsceller i høreapparater

Idéen med at erstatte batteriet i høreapparater med en brændselscelle blev udklækket på Teknologisk Institut sammen med dele af den danske høreapparat-industri (Danmark har faktisk 50 % af verdensmarkedet indenfor branchen).

Pengene til projektet er blevet doneret af Højteknologifonden samt Rådet for Teknologi og Innovation, der begge støtter tværgående forskning mellem universiteter og industri. Formålet var bl.a. at udvikle høreapparater, der var smartere at håndtere – ikke alle finder batterierne, der i øjeblikket anvendes, nemme at udskifte. Desuden kan batterierne pga. deres konstruktion begynde at aflade sig selv uden at brugerne er opmærksomme på det. Det nye koncept er at have en "ladestation" med en indbygget brændstoftank, ca. samme størrelse som en fjernbetjening, som man kan have med sig overalt, og som i løbet af 30 sekunder kan genopfylde høreapparatets brændselscelle med metanol – nok til at den vil kunne køre nonstop i 24 timer.

Efterhånden som den nye teknologi begyndte at virke endnu bedre end hvad projektets partnere havde håbet, flyttede målsætningen sig imidlertid også. Nu håber man at kunne drive teknologien helt derhen, at høreapparater med brændselsceller kan kobles på fx mobiltelefoner, musikanlæg, MP3-afspillere, iPods, osv. uden at belastningen får høreapparatet til at løbe tør for strøm indenfor 24 timer. Det vil give nuværende høreapparatbrugere en væsentligt bedre hverdag og måske helt redefinere "høreapparater" som noget alle i befolkningen bruger som et smart, diskret lydnlæg – lige til at proppe i øret.



Principtegning af det nye brændselscelle-drevne høreapparat. Brændselscellen sidder i bunden – bemærk brændstoftanken til metanol. Det er ikke noget stort apparat; længden af selve ørehængen måler kun ca. 25 mm.

Designtegning af "opladestationen" for det nye brændselscelle-drevne høreapparat. Selve høreapparatet er her tegnet generisk – den virkelige model bliver både mindre og slankere.

ning og opvarmning får opløsningsmidler til at skifte fysisk tilstand fra en almindelig væske til et "superkritisk fluid". Forvarmningen af opløsningsmidlet gør netop denne væskestrøm superkritisk. Betegnelsen skyldes, at væsker har en såkaldt "kritisk temperatur" og et "kritisk tryk", som bl.a. er tærsklen for, hvornår man undertrykker kogning totalt. For vand ligger grænsen ved 374°C og 221 atm. Herover, i det *superkritiske domæne*, har væsken helt andre egenskaber, som kan kontrolleres med temperatur og tryk. Det giver kemikerne flere "håndtag" til kontrol af syntesen og til at skræddersy de nanopartikler, der kommer ud – fx til brug i katalysatorer.

Miniature-brændselsceller som batterier?

Ved Aarhus Universitet har vi arbejdet med superkritisk flow-syntese i ca. 10 år. Gennem de sidste 4 år har indsatsen været båret af *Center for Materialekrystallografi (CMC)*, som er en af Danmarks store investeringer i grundforskning bevilliget af Danmarks Grundforskningsfond. Synteseteknikkens mange fordele er i mellemtiden blevet erkendt flere andre steder i landet, hvilket i de senere år har medført adskillige frugtbare samarbejder for CMC. Det største af dem er med Teknologisk Institut, hvor man i årevis har samarbejdet om at udvikle og fremstille katalysator-nanopartikler til brændselsceller. Det er netop denne katalysator, der er vist og beskrevet i faktaboksen på side 35.

Brændselsceller omdanner et brændsel – i dette tilfælde alkoholen metanol – direkte til elektrisk strøm via en kemisk reaktion. Katalysatorens rolle er at sænke den temperatur, reaktionen forløber ved. Det er essentielt for den konkrete anvendelse af netop disse brændselsceller, som er meget speciel: De skulle være så små og kompakte, at de kunne indbygges i et høreapparat og overtage rollen som strømkilde fra batteriet.

Dette var aldrig prøvet før, men udviklingen er lykkedes over al forventning. Således kunne Teknologisk Institut sammen med CMC og andre samarbejdspartnere i 2013 præsentere en funktionel metanol-brændselscelle, der kun målte 7 x 7 x 8 mm³ – og som fint fungerer ved de ca. 35°C, der er temperaturen bag det menneskelige øre. Den nye katalysator er ikke blot effektiv, den er også nem og økonomisk at fremstille via superkritisk syntese.

Faconen af mini-brændselscellen tilpasses i øjeblikket, så den passer perfekt i et høreapparat, og der udvikles elektronik til strømstyring m.v. Det sker bl.a. sammen med de danske firmaer Widex og GN ReSound (der laver høreapparater) samt Sonion, der udvikler komponenter hertil. Man regner med at kunne begynde bruger-tests af brændselscelledrevne høreapparater allerede i 2014 og forhåbentlig begynde markedsføring i 2015. ■

Videre læsning:
Mere om krystallografi:
AN nr. 5-2013.

Announce