

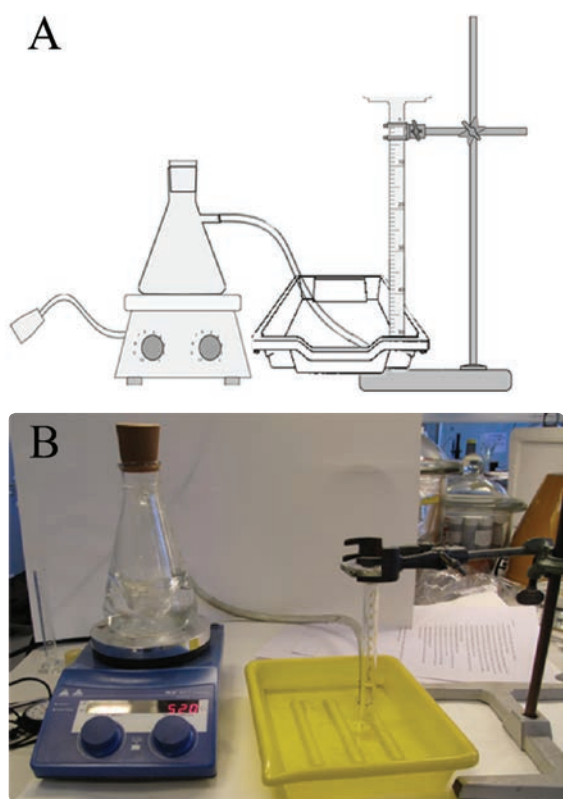
Katalyse i grænseområdet mellem fysik og kemi

– En Bohr-guldmedalje værd

OLE L. TRINHAMMER, Nanoteket, DTU Fysik,

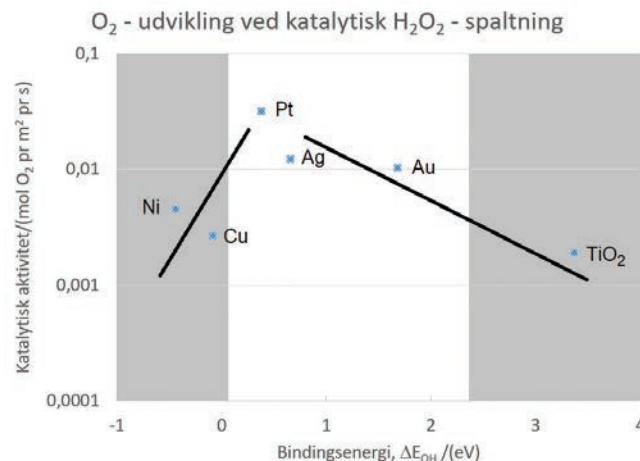
JOSEPH GAUTHIER OG HENRIK HØGH KRISTOFFERSEN, Catalysis Theory Center, DTU Fysik

Den 7. oktober 2018 modtog *Jens Kehlet Nørskov* Niels Bohrs Internationale Guldmedalje for sin forskning inden for katalyse. Et centralt element i forståelsen af katalyse er Sabatiers princip: En katalysator skal binde reagenterne godt for at indfange dem, men ikke bedre end at produkterne forholdsvis let kan slippe væk igen. Det betyder, at man typisk finder en mellemstor bindingsenergi som det optimale, se figur 1 og 2. Jens Nørskov har arbejdet med den teoretiske forståelse af dette fænomen, især i heterogen katalyse, hvor man har en fast katalysatoroverflade, hvorpå gasser eller væsker kan reagere. Den afgørende indsigt er, at reaktionsraten afhænger af aktiveringsenergien for processen og af, hvor mange steder på katalysatoroverfladen, der er ledige til at indgå i reaktionen. Jo lavere bindingsenergi, des flere steder vil være ledige og jo lavere aktiveringsenergi, des lettere kommer processen i gang. Man kunne derfor forestille sig, at man "blot" skulle lede efter materialer, der minimerer begge. Det viser sig dog, at der er en sammenhæng mellem de to energier, så det ikke er muligt at minimere begge på en gang.



Figur 1

Eksperimentel undersøgelse af spaltning af brintoverilte til ilt og vand med forskellige katalysatormaterialer i den koniske kolbe. Ilten opsamles i det omvendte måleglas og der tages tid. Se også "Vulkanplot – Sabatiers princip i heterogen katalyse", LMFK-bladet 2012 nr 3. Figure reproduced with permission from [1].



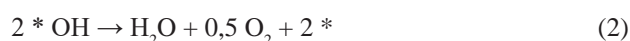
Figur 2

Resultater af et forsøg som i figur 1. Her er vist resultater fra ref. 1. Elevvejledning på fysik.dtu.dk/uddannelse/nanoteket/projekter bruger billigere materialer!

Inden man er kommet så langt, skal man dog have fundet ud af, hvilke skridt i den konkrete proces, der virker som aktivitetsbegrænsende flaskehalse. Hertil bruges kvantemekaniske beregninger i form af tæthedsfunktionaler. Tæthedsfunktionalteori, DFT, bruges til at beregne/simulere elektronfordelingen og energien af atomer sammensat, så de danner molekyler, overflader eller krystallinske materialer. Med supercomputere kan vi simulere op til 1000 atomer, hvilket er tilstrækkeligt til fx at bestemme, hvordan molekyler vekselvirker med overfladen af katalysatormaterialer. Simuleringen foregår som regel i to trin. Først lader man atomerne i katalysatormaterialet finde optimale positioner i samspillet med katalysatorens elektronfordeling, så de "falder til ro" i den mest stabile tilstand. Man siger, at man "relakserer" atomstrukturen. Dernæst beregner man bindingsenergier til overfladen for de forskellige molekyler, som indgår i processen og beregner aktiveringsenergier for de forskellige reaktionstrin, som processen forløber igennem.

Spaltning af H_2O_2 som eksempel

I det følgende vil vi bruge spaltning af hydrogenperoxid (brintoverilte) som eksempel. Processen kan opdeles i to ratebestemmende skridt:



Reaktion (1) er "langsom" mens reaktion (2) er i balance (steady state). Stjerne angiver aktive steder på katalysatoroverfladen. Betegnelsen 2 * betyder således to ledige ste-

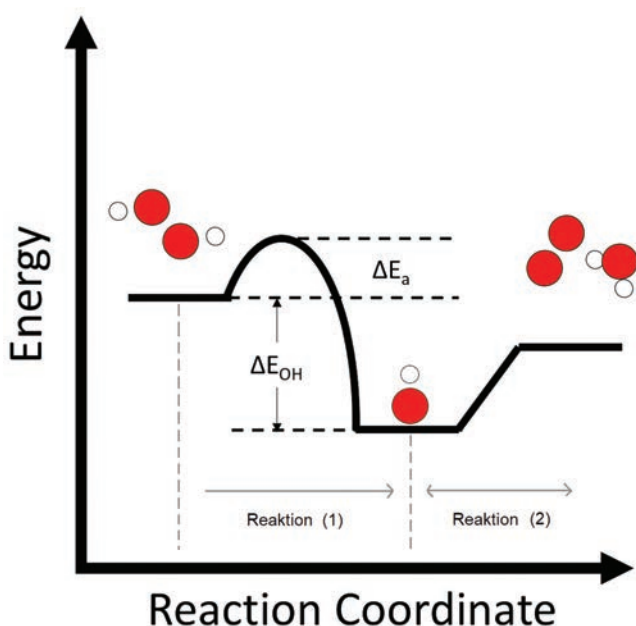
der. Disse er til rådighed for spaltningen af H_2O_2 , som deles i to OH'er, der sætter sig på hvert af de ledige steder. I næste skridt dannes et vandmolekyle mens et iltatom fraspaltes (mere korrekt: Skridt (2) skal gentages således, at de to iltatomer fraspaltes som et iltmolekyle, O_2). Herved er de aktive steder ledige igen og kan genbruges. Den samlede reaktionsrate r kan beskrives ved

$$r \sim k_1 p_{\text{H}_2\text{O}_2} \theta_*^2 \quad (3)$$

Her er hastighedskonstanten k_1 i første skridt bestemt af aktiveringsenergien, ΔE_a for reaktion (1), og af den absolutte temperatur T således

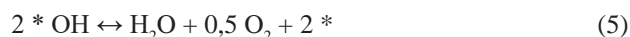
$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta E_a}{kT}} \quad (4)$$

Typiske værdier af aktiveringsenergien er brøkdele af elektronvolt, mens $kT \sim 0,04 \text{ eV}$ ved stuetemperatur ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ er Boltzmanns konstant og $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ er Plancks konstant). Forfaktoren kaldes også "stødtallet" og typiske værdier er $\frac{kT}{h} \sim 10^{13}$ pr. sekund. Faktoren $p_{\text{H}_2\text{O}_2}$ i (3) er gstrykket af H_2O_2 . I vandig opløsning erstattes det af koncentrationen.



Figur 3
Spaltning af brintoverilte H_2O_2 (tv.) til vand og ilt (th.). I midten er illustreret en katalysatoroverflade hvor OH bindes midlertidigt på mellemtrinnet mellem (1) og (2). ΔE_{OH} og ΔE_a kan beregnes med DFT. Figuren er fra en app, som Joseph Gauthier sammen med Ankit Jain er i gang med at udvikle. Her vælger man selv sine katalysatormaterialer fra en database, så man kan bestemme sammenhængen mellem aktiveringsenergien ΔE_a og bindingsenergien ΔE_{OH} se (10). App'en kan derpå vise det teoretiske vulkanplot, som svarer til figur 2. Den kommer til at hedde CatApp HS (og bliver på engelsk, HS = High School).

Den sidste faktor θ_*^2 i (3) udtrykker betydningen af brøkdele af ledige steder, θ_* på overfladen. Denne brøkdel er et tal mellem 0 og 1 og er den brøkdel af aktive steder $*$ på katalysatoroverfladen, som er frie til i vores tilfælde at modtage OH. Vi kunne kalde det "ledighedsgraden" og den afhænger af en balance mellem "frem" og "tilbage" i reaktion (2)



Balancen udtrykkes ved en relation mellem andelen af besatte steder θ_{OH} og ledige steder θ_*

$$K \cdot \theta_{\text{OH}}^2 = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5} \cdot \theta_*^2 \quad (6)$$

Her er ligevægtskonstanten K for (5) en boltzmannfaktor, som indeholder bindingsenergien ΔE_{OH} for den bundne OH idet reaktionen "fremad" mod højre i (2) er "op ad bakke", se figur 3.



Figur 4
Hold øje med CatApp'en. Her er dens logo, lavet af Megha Anand fra Jens's gruppe. App'en kan vise det teoretiske vulkanplot for katalysatormaterialer, som man selv vælger.

Ud over bindingsenergien for frigivelse af de to OH'er indgår også Gibbs energier G af vand og ilt samt entropi S fra hydrogenperoxiden. I alt er boltzmannfaktoren K således bestemt ved

$$K = \exp \left(-\frac{0,5G_{\text{O}_2} + G_{\text{H}_2\text{O}} - 2\Delta E_{\text{OH}} - TS_{\text{H}_2\text{O}_2}}{kT} \right) \quad (7)$$

Højresiden i (6) beskriver reaktionen "tilbage" i (2) og bestemmes af gstrykkene for vand og ilt og af andelen af ledige steder θ_* som kan binde OH "igen". Vi kan omskrive (6) med henblik på at finde θ_*

$$K \cdot \theta_{\text{OH}}^2 \equiv K \cdot (1 - \theta_*)^2 = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5} \cdot \theta_*^2 \quad (8)$$

Her er "dækningsgraden" af OH bestemt ved $\theta_{\text{OH}} = 1 - \theta_*$, idet vi antager, at det kun er OH, der bindes til de ledige steder. Løses (8) for θ_* fås

$$\theta_* = \frac{1}{1 + \sqrt{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5} / K}} \quad (9)$$

Hermed er ledighedsgraden θ_* på katalysatoroverfladen fastlagt, når der er reaktionsbalance ("steady state"). Man kan nu indsætte (9) i (3) og få det samlede udtryk for reaktionsraten, men det bliver noget uoverskueligt.

Reaktionsraten udtrykt ved (3) og (9) indeholder både ΔE_{OH} (bindingsenergien for OH) og ΔE_a (aktiveringsenergien for (1)). Men som skrevet i indledningen er der en sammenhæng mellem ΔE_a og ΔE_{OH} . Sammenhængen er nogenlunde lineær

$$\Delta E_a = \alpha \Delta E_{\text{OH}} + \beta \quad (10)$$

Dermed kan (4) skrives som

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\alpha \Delta E_{\text{OH}} + \beta}{kT}} \quad (11)$$

Sabatiers princip

Vi betragter nu de to grænsetilfælde, henholdsvis svag binding og stærk binding. Ved svag binding, svarende til $\Delta E_{\text{OH}} \rightarrow \infty$, vil $K \rightarrow \infty$ så kvadratroden i (9) går mod nul og ledighedsgraden af aktive steder $\theta_* \rightarrow 1$, eller 100 %, dvs. at katalysatoroverfladen er så godt som ren og reaktionen er (kun) begrænset af aktiveringsenergien i trin (1). Bemærk dog, at aktiveringsenergien $\Delta E_a \rightarrow \infty$, når $\Delta E_{\text{OH}} \rightarrow \infty$, idet hældningen α i (10) er positiv. Med andre ord

$$r \sim k_1 p_{\text{H}_2\text{O}_2} \theta_*^2 = k_1 p_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta E_a}{kT}} p_{\text{H}_2\text{O}_2} \sim e^{-\frac{\alpha \Delta E_{\text{OH}}}{kT}} \quad (12)$$

I den sidste proportionalitet er udnyttet, at β er konstant, ligesom $p_{\text{H}_2\text{O}_2}$ og $\frac{kT}{h}$ er det.

Ved stærk binding, svarende til $\Delta E_{\text{OH}} \rightarrow -\infty$, vil eksponentialudtrykket (skjult i K) i nævneren i (9) overskygge 1-tallet, så vi får

$$\theta_*^2 = \frac{K}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5}} \sim e^{\frac{2\Delta E_{\text{OH}}}{kT}} \quad (13)$$

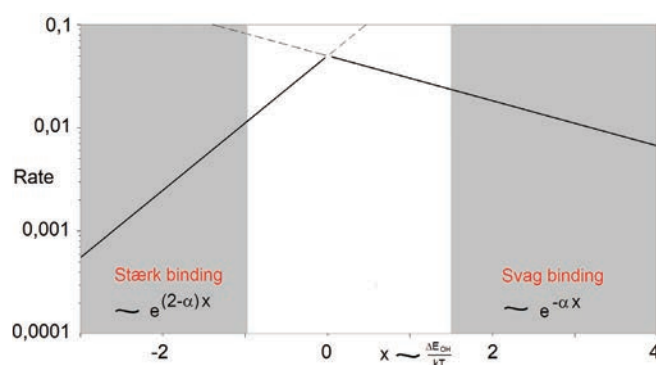
Det betyder, at ledighedsgraden $\theta_* \rightarrow 0$ for $\Delta E_{\text{OH}} \rightarrow -\infty$. Der er så godt som ingen ledige steder på katalysatoroverfladen og reaktionen går i stå.

Indsættes (13) i (3) fås reaktionsraten bestemt af et samspil mellem de to boltzmannfaktorer således

$$r \sim e^{-\frac{\Delta E_a}{kT}} \cdot e^{\frac{2\Delta E_{\text{OH}}}{kT}} \sim e^{\frac{(2-\alpha)\Delta E_{\text{OH}}}{kT}} \quad (14)$$

Hældningen α kan typisk være 0,5. Det betyder, at ved stærk binding, hvor $\Delta E_{\text{OH}} \rightarrow -\infty$, vil reaktionsraten gå mod nul. Katalysatoren er ganske vist god til at indfange hydrogenperoxid, men vil ikke "slippe" OH igen, så katalysatorens akti-

ve steder blokeres, og der dannes ingen reaktionsprodukter. I praksis varierer bindingsenergiene ΔE_{OH} inden for et interval på nogle få eV, og man vil observere begrænsning ifølge (12) i den ene ende af intervallet og begrænsning ifølge (14) i den anden ende og med en optimal bindingsenergi med forholdsvis høj reaktionsrate et sted mellem yderpunkterne – netop som udtrykt i Sabatiers princip i indledningen. Figur 5 viser (14) og (12) i samme koordinatsystem. Hvis (9) indsættes i (3), vil man få en kurve, som har samme sider som "vulkanen" i figur 5, men hvor toppen er afrundet som i figur 4.



Figur 5

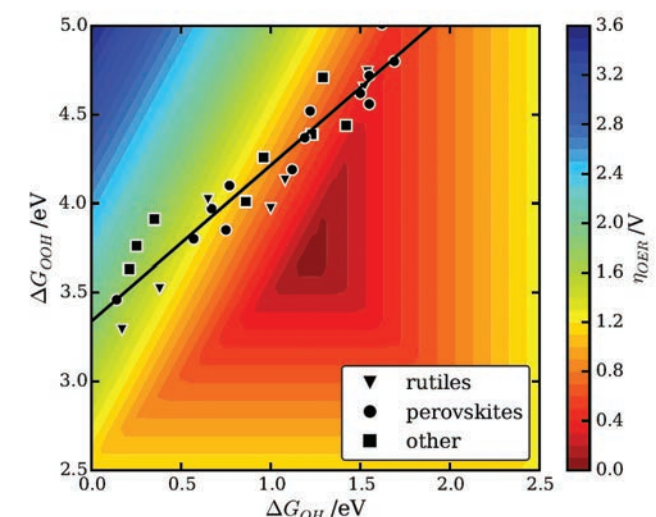
Sabatiers princip i grafisk form: Størst reaktionsrate fås ved mellemstor binding. Vulkanens sider ses med stærk binding på venstre side som beskrevet i (14) og med svag binding til højre som beskrevet i (12). Med (9) indsat i (3) fås den korrekte runding i toppen af vulkanen, som vist i figur 4. Med korrekte forfaktorer på de to eksponentialudtryk vil man også se, at toppen forskydes væk fra 0. I plottet her er benyttet $\alpha = 0,5$ og en forfaktor på 0,05 på begge sider.

En helt ny energiteknologi – katalyse ud over 2D

"Professor Jens Kehlet Nørskovs ... vision er at udvikle en helt ny energiteknologi, hvor sol- eller vindenergi, vand og CO_2 ved hjælp af de rette katalysatorer kan omdannes til brændsler og kemiske stoffer." Citat fra bohrrmedal.com.

Erkendelsen af den lineære sammenhæng mellem aktiveringsenergi og bindingsenergi gav et stort skridt fremad. Det betyder, at man har fået en udvidet teoretisk forståelse. Man kalder også sammenhængen for en skaleringsrelation. Man er selvfølgelig glad for, at man nu har forstået skaleringsfænomenet. MEN betragt nu figur 6. Man ser sammenhængen mellem to størrelser, som er afgørende for, hvor effektivt man kan spalte vand til fremstilling af brint ved elektrolyse. Den dybrøde farve i midterområdet og den mest effektive kombination af de to størrelser, mens det blå område er meget dårlige kombinationer. De sorte punkter er materialer, som man har forsøgt sig med. De ligger nydeligt omkring den lineære sammenhæng

på samme måde som i eksemplet (10) ovenfor om spaltning af brintoverilte. Skaleringsrelationer er et alment vilkår, ser det ud til. Og nu ser man, at det så er et problem, at der tilsyneladende er denne skalering. For det betyder jo, at man i sine forsøg på at optimere processen har bevæget sig op og ned langs linien uden mulighed for at komme ind det dybtrøde område. I teorien skulle det kunne lade sig gøre at spalte vand ved elektrolyse med en spændingsforskel på 1,23 V, men i praksis er man nødt til at bruge en noget større spænding, typisk 0,4 V ekstra. Man har behov for et overpotentiale, som gør at man "spilder" elektrisk energi. Men fordi skaleringslinien løber langs siden af "vulkanen", er det gennem 10 års intens forskning kun lykkedes at nedbringe overpotentialet en lille smule (cirka 0,05 V), se [2].

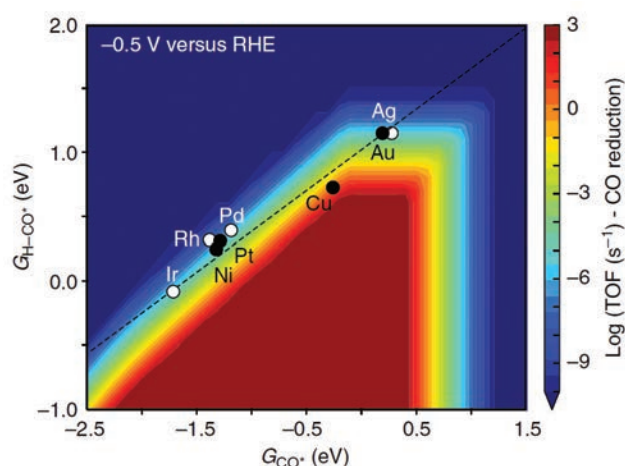


Figur 6

Todimensional vulkan. Akserne viser to vigtige størrelser (Gibbs energier), som er bestemmende for vandspaltning. Man ser en nydelig lineær skalering som bekræfter den teoretiske forståelse, der følger af (10), men som desværre forhindrer at finde materialer til katalysatoroverflader, som ville kunne give den optimale aktivitet i det dybtrøde område. Figur ved Colin F. Dickens og Jens K. Nørskov.

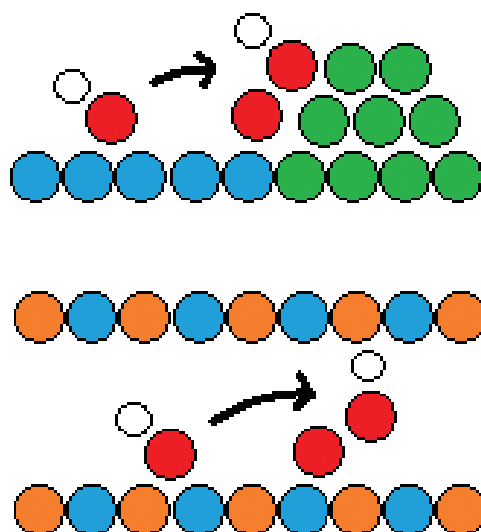
Samme problem gør sig gældende, hvis man fx forsøger at fremstille brændstof ved omdannelse af CO_2 og H_2 til fx methan, CH_4 . I den proces har man undervejs brug for at binde H til CO og figur 7 viser igen en skalering, hvis man prøver med forskellige metaller i katalysatoren. På grund af skaleringen, lægger de forskellige muligheder sig igen ved siden af det optimale, som er kombinationer i det dybtrøde område.

Skal man så bare sige, det var ærgerligt og give op, spurgte Jens retorisk, da han for nylig præsenterede sin forskning på Frederiksberg Gymnasium (Link til video er lagt ind til slut



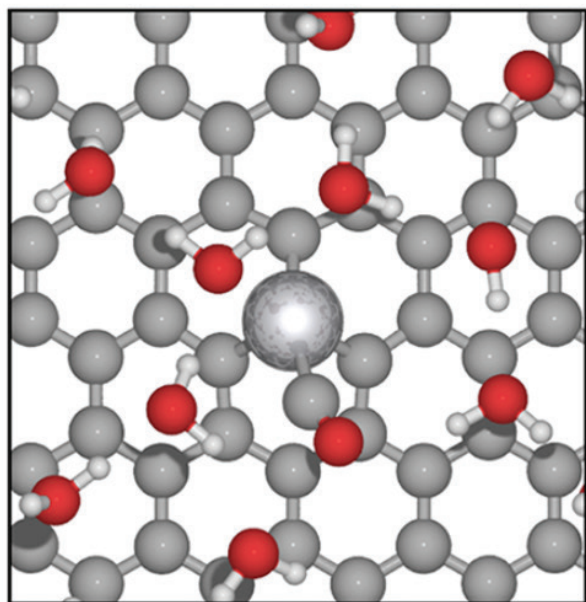
Figur 7

Akserne viser to vigtige størrelser, som er bestemmende for binding af H til CO. Denne proces er et skridt i fremstilling af kunstige brændstoffer som fx methan. Figur fra [3]. Figurteksten i originalen siger: "2D map of the rate of CO reduction as a function of H-CO transition state energy and CO binding energy. Performed at a potential of -0.5 V versus RHE". Forkortelsen RHE står for Reversible Hydrogen Electrode.

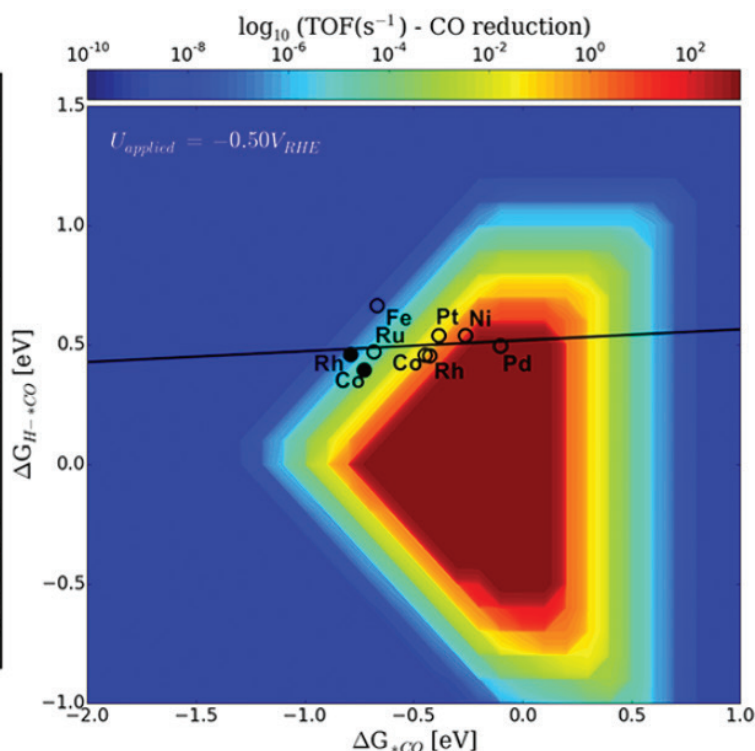


Figur 8

Katalyse ud over 2D. I forsøg på at bryde skaleringsrelationen eller ændre dens hældning, kan man forestille sig at fremstille strukturer, der rækker ud af overfladen og dermed ændrer omgivelserne ved de aktive steder. Øverst sker det ved at sammenbygge forskellige materialer i en hjørnestruktur. Nederst sker det ved at indeslutte de aktive steder i en sandwichagtig struktur, hvor "gulv" og "loft" kan indeholde aktive steder med forskellig funktion, og hvor loftet måske kan styre den vinkel, som molekylet binder til gulvet med. Figuren er tegnet på grundlag af videoen fra Jens' foredrag. Se link i slutningen af artiklen her.



Metal-doped graphene breaks transition metal scaling for CO₂ reduction



Figur 9

Til venstre ses et metalatom (stor grå kugle) indlejret i et grafenlag. På denne måde ændres hældningen på skaleringsrelationen i figur 7, så det nu er muligt at finde materialer, der giver aktiviteter i det optimale, dybtrøde område, som vist til højre. Figur fra [4].

i denne artikel). ”Nej!”, svarer han selv. Man skal bruge den øgede teoretiske forståelse til at udfinde eventuelle måder, hvorpå skaleringen kan brydes. Det er tænkeligt, at man fx kan ændre skalerings hældning ved at ændre omgivelserne ved katalysatoroverfladen. Figur 8 og 9 viser sådanne tanker. Begge figurer handler om at ændre omgivelserne omkring de aktive steder. I figur 8 bygger man ”ud af 2D”, ind i den tredje dimension. I figur 9 indlejrer man metalatomer i en grafenflade. Det ændrer hældningen på skaleringen, så man rækker ind i det dybrøde område i højre side af figuren, hvor aktiviteten er størst. Bemærk at figur 8 og 9 er teoretiske overvejelser: Det er nemt at erstatte et kulstofatom med et metalatom i en computersimulering, og det er også forholdsvis enkelt at gennemregne de to energier, som er vist i koordinatsystemet. Om det så kan lade sig gøre at fremstille materialet i praksis i stabil form er et andet spørgsmål. Men det, at teorien forudsiger, at der er noget at hente, er jo netop det, der gør det værd at prøve at realisere ideen.

Litteratur og video

1. Anders B. Laursen, Isabela Costinela Man, Ole L. Trinhammer, Jan Rossmeisl og Søren Dahl, *The Sabatier principle illustrated by catalytic H₂O₂ decomposition on metal surfaces*, J. Chem. Educ., **88** (12), 1711 (2011). DOI: 10.1021/ed101010x, Webdato: 4. oktober 2011.
2. Zhi Wei Seh, Jakob Kibsgaard, Colin F. Dickens, Ib Chorkendorff, Jens K. Nørskov og Thomas Jaramillo, *Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design*, Science **355** (6321), 146 (2017).
3. Xinyan Liu, Jianping Xiao, Hongjie Peng, Xin Hong, Karen Chan og Jens K. Nørskov, *Understanding trends in electrochemical carbon dioxide reduction rates*, Nature Comm. **8**, 15438 (2017).
4. Charlotte Kirk, Leanne D. Chen, Samira Sichrostami og Jens K. Nørskov, *Theoretical Investigations of the Electrochemical Reduction of CO on Single Metal Atoms Embedded in Graphene*, ACS Cent. Sci. **3**, 1286 (2017).

Se Jens Nørskovs forelæsning på Frederiksberg Gymnasium den 9. oktober 2018 på dette link: bohrmedal.com/livestream-9-oktober. Der er også link til undervisningsmateriale på denne adresse: bohrmedal.com/teaching-materials-2. Materialet er på dansk, og der vil senere komme materiale på engelsk.

Du kan også opleve Jens dagen før på Det Kongelige Bibliotek i Den Sorte Diamant i København på dette link: bohrmedal.com/livestream-october-8.