

Se nanomaterialer blive til - in situ krystallografi

Med en vifte af teknikker, der anvender røntgen- og neutronstråling, er det muligt reelt at observere, hvordan nanopartikler "fødes" og vokser på tværs af deres kemiske syntese. Forståelsen af, hvordan nanopartikler dannes, giver os vigtig viden, som kan bruges til at optimere materialer til batterier, solceller m.m.

Forfattere



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



Espen D. Bøjesen, ph.d.-studerende espen@chem.au.dk



Steinar Birgisson, ph.d.-studerende steinar@chem.au.dk



Peter Nørby, ph.d.-studerende noerby@chem.au.dk



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

Nanopartikler er pr. definition partikler, der er mindre end 100 nanometer (0,0001 mm) i alle tre dimensioner. Vi har været omgivet af nanopartikler i tusindvis af år – fx sodpartikler fra bål og brændeovne eller saltpartikler, der dannes i luften fra skumsprøjt ved havet. Nanopartikler har desuden været syntetiseret kemisk til en række anvendelser i flere årtier, men det er først siden årtusindskiftet, at udviklingen virkelig har taget fart. Dybest set erkendte man, at materialer, der var velkendte på mikrometer og millimeterskala, kunne ændre egenskaber fuldstændigt, hvis de blot blev fremstillet som tilstrækkeligt små partikler.

Et stort delsegment indenfor dette "univers" er *uorganiske* nanopartikler, dvs. partikler bestående af bl.a. metaller, halvledere, keramer eller mineraler. De finder i dag anvendelse mange steder. Det er uorganiske nanopartikler, der nedbryder sod og skadelige røggasser fra bilers udstødning. Tilsvarende er det ofte uorganiske nanopartikler, der bruges som katalysatorer, der via kemisk industri skænk os alt fra plastik, gummi og tøjfibre (nylon, akryl, polyester, osv.) til maling og alverdens lægemidler. Udfordringen for materiale-kemikerne er at udvikle nanopartikler, som fungerer optimalt i alle disse mange anvendelser.

Syntese på højtryk

Der findes mange måder at fremstille uorganiske nanopartikler på og en af de enkleste er *solvothermal syntese*, der dybest set er en trykkognings-proces af ionforbindelser opløst i fx vand eller simple alkoholer. Typisk anvendes temperaturer på 150-450°C samt tryk på 100-350 atm. For at kunne opnå så høje tryk, udføres synteserne i lukkede reaktorer.

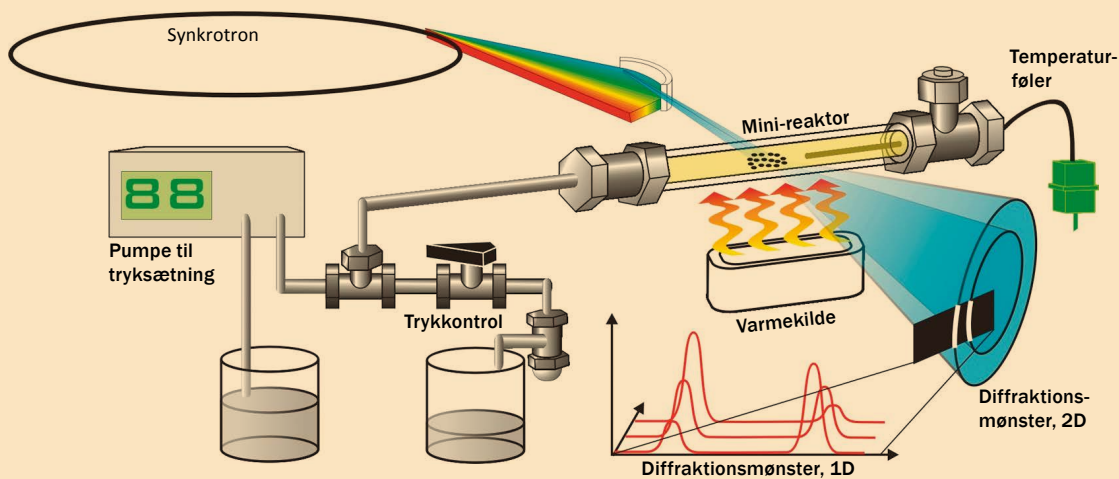
De kan være beholdere (tilsvarende en almindelig trykkoger) eller mere avancerede flow-systemer, opbygget af rør, varmezoner og ventiler, hvor reaktant-opløsningen tilsættes kontinuerligt vha. højtrykspumper. Det er en meget produktionsvenlig fremgangsmåde og derfor interessant, idet syntese kapaciteten nemt kan sættes i vejret (større rør, større pumper, osv.).

Fælles for alle reaktorerne er, at de er hermetisk forseglede; de kemiske reaktioner, der forløber indeni er skjult for omverdenen. For en materialekemiker, der prøver at udvikle en syntese for et konkret nanomateriale, er dette stærkt generende. Det eneste, man ved, er, hvad man startede med af reaktanter, samt hvilket synteseprodukt man fik ud af reaktoren i sidste ende. Selve forløbet ind imellem er en "black box".

At se de usynlige

Et problem ved studier af nanopartikler er, at de er langt mindre end bølglængden af almindeligt, synligt lys. Selv i syntese produkterne, man fremstiller, er individuelle nanopartikler derfor usynlige for det blotte øje. En løsning findes i at bruge røntgenstråling, der også er lys, blot med langt kortere bølglængde. Et alternativ er neutronstråling, der har tilsvarende egenskaber.

Røntgen- eller neutronstråler afslører tilstedeværelsen af nanopartikler, idet strålingen spredes på en ordnet facon af den atomare struktur i partiklerne. Uorganiske nanopartikler har næsten altid *krystalstruktur*. Det vil sige: Et velordnet, grundlæggende mønster af atomer, som gentages igen og igen på tværs af hver eneste partikel i alle tre dimensioner. Udsat for en røntgen- eller neutronstråle spre-



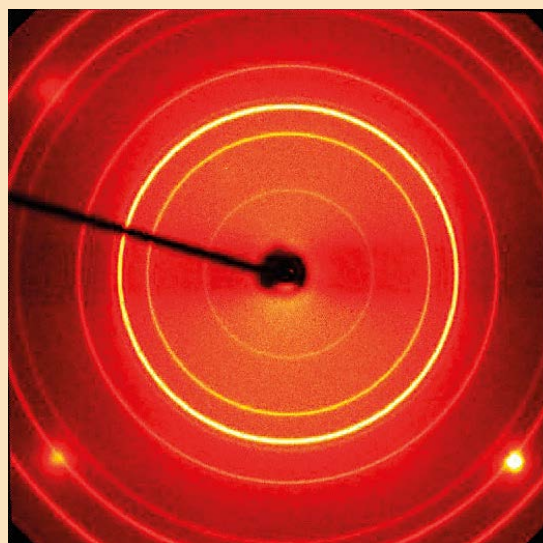
Den eksperimentelle opstilling bag "live"-optagelserne af nanokrystalers fødsel og opvækst. Cirklen øverst repræsenterer synkrotronen, hvorfra røntgenstråling kommer ud og rammer den opvarmede, tryksatte mini-reaktor, hvori nanokrystallerne dannes. Deres "fingeraftryk" fanges på detektoren.

Pulverdiffraktion

Pulverdiffraktion opstår ved samtidig spredning af enten røntgen- eller neutronstråling fra et stort antal små krystaller. Normalt anvendes stråling med én bestemt, udvalgt energi. Under dette forhold spredes strålingen ud i kegler, der ligger indeni hinanden – de kommer til at fremstå som cirkler, når man fanger deres tværsnit på et røntgenkamera. Det fælles centrum er den direkte, ikke-spredte stråle, dvs. den store andel af den rå intensitet, som blot passerer lige igennem materialeprøven, der måles på.

Analysen af et pulverdiffraktionsmønster starter med at reducere 2D-billedet til et 1D-datasæt. Her udmåler man den vinkel, der udspændes imellem den direkte stråle og den spredte stråling, efterhånden som man bevæger sig udad gennem ringene. Et 1D-diffraktionsmønster bliver dermed en række klare, veldefinerede toppe. Hver eneste af dem er skabt af én bestemt type af gentagelses-sekvens, der forekommer blandt atomerne, mens man bevæger sig gennem materialet. Sådanne sekvenser kan der være rigtig mange af indenfor et 3D-krystalgitter, og hvert materiale har sit eget, helt unikke sæt.

Det afgørende skridt i analysen af pulverdiffraktionsmønstre kaldes for Rietveld-forfining. Her holder man det målte 3D-gitter op imod en verificeret model af materialets struktur, sådan som den *ville se ud* uden nogen som helst forstyrrende



Kredit: Henrik L. Andersen

Råt pulver-diffraktogram af $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartikler, et magnetisk materiale. De enkeltstående diffraktionspletter kommer fra prøveholderen, som er en safir-krystal ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

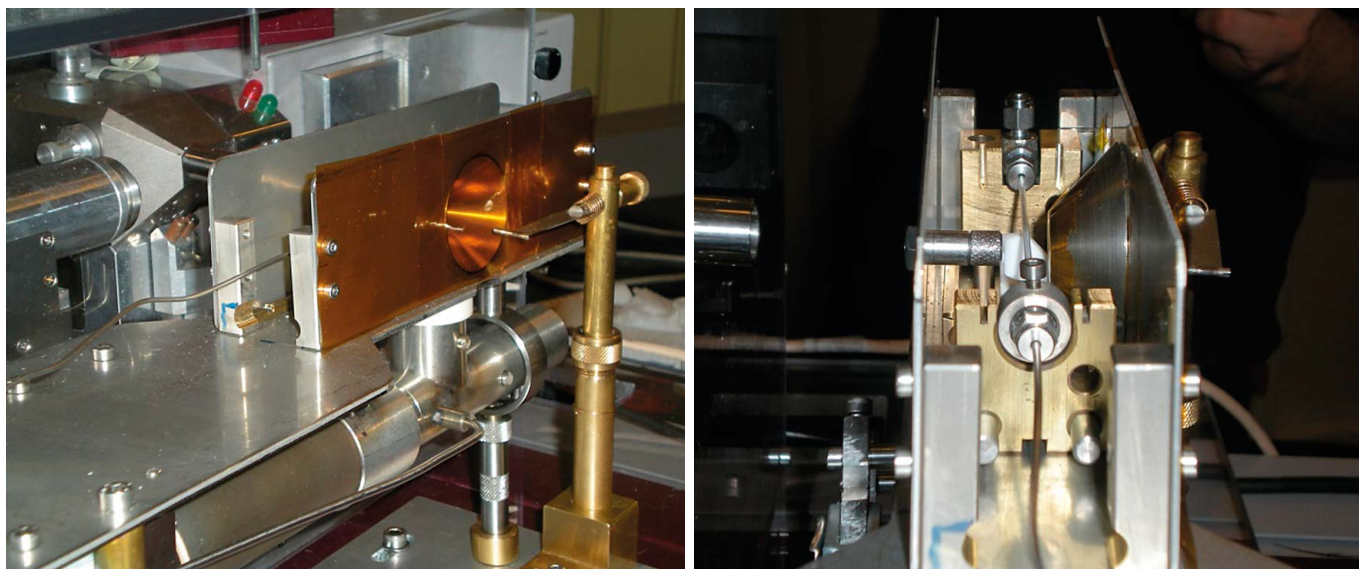
elementer. Herefter justerer man på en række parametre, der alle har direkte link til visse fysiske egenskaber – fx partikelstørrelse, spændinger i krystalgitteret, "huller" i strukturen, osv. Hver af disse medfører små ændringer i et diffraktionsmønster. Når man har et match, ved man derfor præcis, hvilke fysiske karakteristika der præger netop det foreliggende materiale – konkret de nanopartikler, man har fremstillet.

der partiklerne kollektivt strålingen ud i et mønster af ringe, der ligger indeni hinanden med et fælles centrum. Dette kaldes også et diffraktionsmønster, eller mere specifikt et *pulver*-diffraktionsmønster, idet partiklerne reelt er individuelle korn i et meget fint krystalpulver. Mønsteret er et unikt fingeraftryk af det materiale, nanopartiklerne består af. Med pulverdiffraktion kan forskellige materialer lynhurtigt skelnes fra hinanden, og derudover kan der også ud fra diffraktionsmønstret udtrækkes et væld af information om bl.a. størrelse og facon af nanopartiklerne, urenheder, spændinger i krystalgitterne og meget mere.

Kunsten i at udvikle bedre nanomaterialer er at henhøre alle disse strukturelle aspekter til hvert materiales overordnede egenskaber – herunder deres anvendelighed. Atomar struktur og egenskaber hænger uløseligt sammen. Med viden om begge har en materialekemiker grundlag for at udvikle nanopartikel-syntesen derhen, at krystalstrukturen ændres i bestemte retninger, dvs. egenskaberne tilpasses bestemte anvendelser.

Nanomaterialer "live"

At bruge røntgen- eller neutronstråling til karakterisering af nanopartikler er imidlertid også en ele-



In situ studier af solvotermale synteser bruger ofte en miniature-reaktor. På grund af det lille rumfang behøver sådanne reaktorer ikke tykke vægge. Tynde vægge gør det nemmere for røntgen- eller neutronstrålerne at trænge igennem reaktoren. Der er også mindre stof, der skal opvarmes, idet syntesen starter. En praktisk løsning er at bruge et tyndt rør som reaktorbeholder.

gant måde at få indsigt i deres kemiske dannelse indeni en solvotermal syntesereaktor. Muligheden ligger i, at disse typer stråling begge kan gennemtrænge stof. Røntgen/neutron-strålen har altså mulighed for at gennemtrænge væggene i de kemiske syntesereaktorer. Dette vil virke, hvis strålingens energi er høj nok, væggene er tilpas tynde eller de er lavet af velvalgte materialer. Med de rette tekniske greb bliver slutresultatet altså pulverdiffraktionsmønstre af nanopartikler, som stråler ud *gennem* væggen af en lukket reaktor.

Det næste praktiske problem er, at dannelse af nanopartikler i et solvotermalt miljø ofte er meget hurtigt – i størrelsesorden nogle få sekunder. Denne hastighed skal pulverdiffraktions-målingerne kunne matche. Hvert datasæt skal meget gerne optages *hurtigere* end reaktionens eget tempo, da måleresultatet ellers bliver et udværet gennemsnit af hele det kemiske forløb. I praksis betyder det, at man skal kunne optage hvert diffraktionsmønster på ca. 1 sekund. Det er et ekstremt højt tempo, især fordi hvert datasæt også skal være af høj kvalitet. Man kæmper her med det problem, at kun en lille del af intensiteten i den stråling, der rammer prøven, kommer ud som diffraktion, hvorimod størstedelen passerer lige igennem og er tabt. Det stiller store krav til den rå intensitet af røntgen- eller neutronkilden, der leverer den indkommende stråling. Alt dette indfries imidlertid af de kommende forskningsfaciliteter MAX-IV synkrotronen og European Spallation Source (ESS) ved Lund, der begge har kapacitet til at levere en enorm intensitet af hhv. røntgenstråling og neutroner.

Overordnet er hele denne metode et eksempel på *in situ* karakterisering (latin: på stedet), afspejlende at

man måler “live” på en proces, imens den forløber. Resultatet er en “film”, der viser hele dannelsesforløbet af nanomaterialerne – men en film, der ikke er udtrykt i billeder, men derimod i termer af alle de forskellige egenskaber, pulverdiffraktionen giver indsigt i.

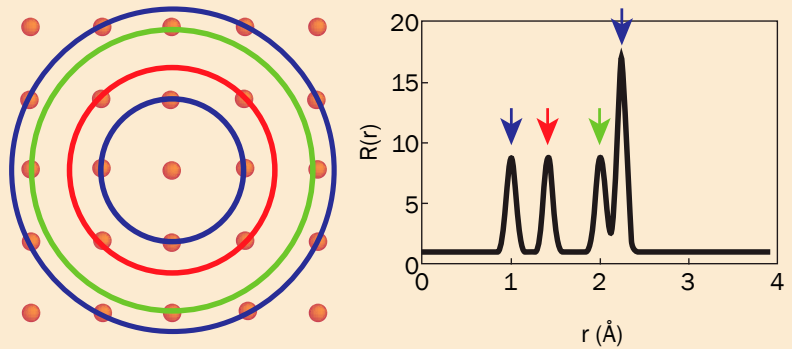
Danske forskere har udviklet, benyttet og forfinet *in situ* diffraktion i årevis og ved Institut for Kemi ved Aarhus Universitet har vi studeret dannelsesforløbet for en enorm vifte af nanomaterialer, heriblandt magnetiske materialer, batterimaterialer, termokrome stoffer, metal-katalysatorer, ion-ledende materialer, foto-katalytiske materialer og termoelektriske materialer. Forskerne i Aarhus har samtidig udvidet deres *in situ* teknik til at omfatte et helt nyt og værdifuldt repertoire.

Kombi-teknikker

Pulverdiffraktion er kun ét eksempel på ordnet spredning af røntgen- eller neutronstråling. Der findes andre teknikker, som også kan eksekveres *in situ* som beskrevet ovenfor. For nanomaterialer er en af de mest interessante “småvinkel-spredning”, som kan optræde både som røntgen- og neutronspredning. Her måler man det spredningsfænomen, som opstår *helt inde omkring* den direkte røntgen- eller neutronstråle. Dette signal rummer information om nanostrukturer på en 1-100 nm skala, altså noget mere overordnet end den atomare struktur, som diffraktionen giver indsigt i. Småvinkel-spredning har herudover den store fordel, at signalet opstår, uanset om materialet, man måler på, har en krystalstruktur eller ej. En del materialer er ikke 100 % krystallinske, idet der er enklaver af “uordnet” struktur ind imellem. Et typisk eksempel er overfladen af nanopartikler, hvor atomerne ikke let

Princippet i PDF-analyse

Princippet i PDF-analyse er grundlæggende ret enkelt. Det illustreres nemmest med et "2D-materiale", som det der er vist i figuren. Udgangspunktet er et vilkårligt atom i strukturen – her valgt som det i midten. Hver af ringene omkring repræsenterer en konkret afstand, hvori man finder et bestemt antal naboatomer. Hver giver anledning til en "top" i det færdige PDF-plot, der er vist til højre. Størrelsen af toppen afhænger af, hvor mange gange netop dén afstand forekommer mellem atomer.



Længde-enheden i PDF-plottet er Ångstrøm (forkortet "Å"), svarende til 0,1 nanometer. Det er den mest passende skala, når man bevæger sig i atomernes verden.

Figur efter Dipankar Saha

I rigtige materialer er der naturligvis naboer i 3D og mange forskellige atomer i spil. Hver PDF-top er imidlertid stadig udtryk for en bestemt orden i strukturen. Krystallinske materialer har således adskillige tydelige toppe, tilsvarende en høj atomar orden, som også rækker langt – fx på tværs af en hel nanopartikel. Uordnede materialer, væsker og gasser har kun én eller ganske få PDF-toppe, der tilsvare deres umiddelbare kemiske bindinger – i almindeligt vand (H_2O) ville det fx være afstanden hydrogen-ilt.

Hvor stopper et PDF-plot så? For nanopartikler er svaret simpelt: Når man er nået til den længst mulige interatomare

afstand, man kan tænke sig. Det vil her sige to atomer, som sidder på hver deres (stik modsatte) side af en partikel. I data ser man da også, at PDF'en "klinger af" omkring denne afstand, såfremt partiklerne blot er nogenlunde ensartede i størrelse.

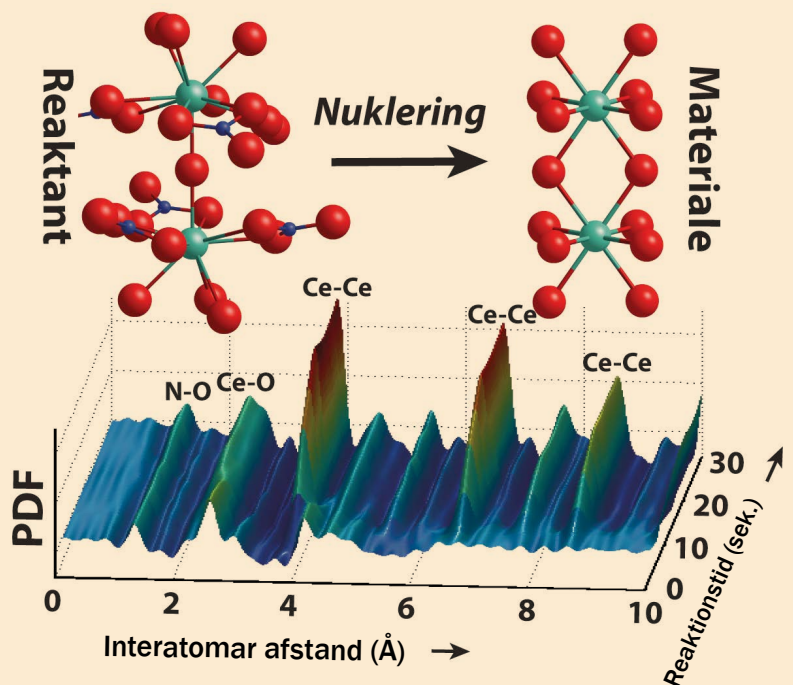
In situ PDF

Styrken i PDF-analyse er, at man ser overgangen fra de kemiske reaktanter i opløsningen, der er udgangspunkt for solvothermal syntese, over til de færdige nanopartikler.

Her ses fx resultatet af et *in situ* studium af dannelsesforløbet for materialet CeO_2 syntetiseret i vand ved 200 °C og 250 bar. CeO_2 -nanopartikler er bl.a. et af de aktive materialer i bilkatalysatorer og derfor genstand for stor interesse.

Udgangsstoffet er ammonium-cerium-nitrat, $[NH_4]_2Ce(NO_3)_6$, opløst i vand. Her viser PDF-analysen, at cerium-atomer danner et bestemt kemisk kompleks med omgivende nitrationer, som vist øverst til venstre. Turkise atomer er cerium, røde er ilt og lilla er nitrogen. Komplekset er bl.a. kendetegnet ved afstanden Ce-O, der ses i PDF-plottet nederst.

Syntesen startes simpelthen ved at tilføre varme. Det sker med ét slag til tiden 0, og herefter viser PDF-plottet, hvordan der opstår en række nye interatomare afstande som tiden går. Disse afstande kan entydigt relateres til afstande mellem cerium-atomer, som er karakteristiske for det færdige nanomateriale, hvis struktur er vist øverst til højre. Samtidigt ændres Ce-O afstanden sig en anelse i takt med, at reaktant-komplekset udtømmes, og CeO_2 -krystalstrukturen etableres.



Videre læsning:
Mere om krystallografi og spredningsteknikker:
Krystallografi – kemikere-
rens genfundne redskab.
Aktuel Naturvidenskab nr.
5/2013.

Mere om produktion af
nanokrystaller og solvo-
termal syntese:
Nanopartikler på samle-
bånd. Aktuel Naturviden-
skab nr. 2/2014.

finder sig til rette i krystalstrukturen. Det forekommer også, at dannelsesprocessen for nanopartikler forløber i to stadier: En indledende dannelse af atomart uordnede partikler som herefter, over tid, krystalliserer. Derfor er det værdifuldt at kombinere småvinkel-spredning med pulverdiffraktion.

Et eksempel på et materiale, der har været studeret på denne måde af forskerne i Aarhus, er aluminium-mineralet böhmit (kemisk formel AlOOH). Det er et udgangsstof for det keramiske materiale aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), som anvendes som bæremateriale i utallige katalysatorløsninger over hele verden. Via kombinerede småvinkel- og pulverdiffraktions-undersøgelser opdager man, at der sker en dannelse af uordnede partikler forud for en mere gradvis krystalliserings-proces.

Total-spredning

Den nyeste *in situ* måleteknik, som forskerne ved Aarhus Universitet har udnyttet sammen med Columbia University (New York), kaldes for *total-spredning*. Ved matematisk behandling af totalspredningsdata kan man udregne en unik funktion kaldet Pair Distribution Function (analysen kaldes ofte for PDF-analyse), hvor *pair-distribution* henviser til "par" af atomer. Faktisk hvilket som helst par af atomer, man kunne ønske at pege på i materialets struktur, hvor som helst i en given nanopartikel, og i enhver kombination. PDF-analyse udmåler afstandene imellem ethvert sådant sæt af atomer. For mikrokrySTALLINSKE materialer vil afstandene mellem alle atompar være veldefinerede, både

i atomernes nærmiljø og længere borte i strukturen. For nanopartikler, der ofte er delvist uordnede, er "nære naboer" imidlertid overrepræsenteret i forhold til atomer, der ligger længere fra hverandre; og der måles selvfølgelig ingen atompar, som har længere indbyrdes afstand end størrelsen af partiklen.

Slutresultatet af en PDF-analyse er derfor en strukturel kortlægning af et nanomateriale *både* hvad angår nærmiljøerne omkring alle atomerne *og* de længere afstande, der går på tværs af hver partikel. Den nære orden er imidlertid essentiel for forståelse af kemiske bindingsforhold, og her hæver PDF-analyse sig unikt over pulverdiffraktion, som kun "ser" de gennemsnitlige strukturelle aspekter for materialet. PDF kan også skelne ordnet struktur fra uordnet og virker lige godt på begge.

PDF-analyse fungerer også for de rå reaktanter, der findes opløst i reaktionsblandingen, forud for at syntesen overhovedet er begyndt. Man kan bl.a. se, hvilke konstellationer de danner med opløsningsmidlet, og hvilke af disse der deltager aktivt i nanopartikel-dannelsen, hvornår det sker og i hvilke trin. Med *in situ* PDF-analyse har forskerne fra Aarhus Universitet med andre ord udviklet en teknik som for første gang gør det muligt at måle *alle* strukturkemiske forhold i en solvothermal nanopartikelsyntese, både før, under og efter.

I øjeblikket benytter man mest røntgenstråling til PDF-analyse, men ESS vil i høj grad bane vejen for udviklingen af *in situ* PDF-analyse med neutroner. ■