

Høj-entropi-legeringer til katalyse

Katalyse på høj-entropi-legeringer er et helt nyt felt inden for katalyse og materialevidenskab.

Af Jan Rossmeisl, Center for High Entropy Alloy Catalysis (CHEAC), Kemisk Institut, Københavns Universitet

Der er de seneste år opstået et helt nyt felt inden for katalyse og materialevidenskab, der vedrører høj-entropi-legeringer til katalyse. I 2020 startede grundforskningscenteret CHEAC på Kemisk Institut ved Københavns Universitet med lektor Kirsten M.Ø. Jensen, lektor Maria Escudero Escribano, professor Matthias Arenz samt professor og centerleder Jan Rossmeisl. Denne artikel giver et indblik i dette nye forskningsområde.

Den grønne omstilling kræver, at vi finder nye måder at lave kemikalier og brændsler på, og den centrale del af Power-to-X og energikonvertering er elektrolyse. Der mangler nye og

bedre katalysatorer, især elektrokatalysatorer, til mange af de vigtige reaktioner. De fleste reaktioner, ved sure betingelser, beror på katalysatorer af ædle og sjældne metaller, for eksempel platin og iridium til elektrolyse i syre. For at disse Power-to-X reaktioner skal blive betydelige på en global skala, skal elektrokatalysatorerne være 10-50 gange bedre end i dag, således man kan opnå det samme udbytte, men med kun 2-10 procent af den mængde ædelmetal, der anvendes i dag.

At opdage nye katalysatormaterialer er derfor en del af udfordringen med at omstille til bæredygtig kemisk produktion.

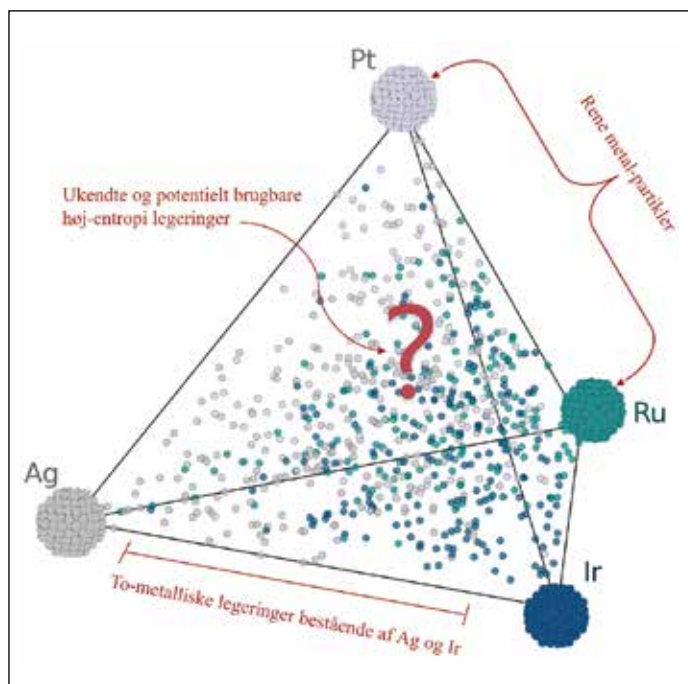
De fleste legeringer, vi bruger i dag, består primært af et par metaller måske sat sammen med andre grundstoffer. Bronze, messing og rustfrit stål er eksempler. Indtil nu har man kun i mindre grad blandet lige meget af mange forskellige elementer



Designet og produceret i
Danmark siden 1901

bioline gram-bioline.com

GRAM
Biostorage you can depend on



Figur 1. En tegning af kompositionsrummet for Pt, Ag, Ru og Ir. Hjørnerne er de rene metaller, kanterne er binære legeringer, i midten er blandinger med alle fire elementer, hvis egenskaber endnu ikke er udforsket. Figuren er lavet af Martin L.S. Nielsen og Christian M. Clausen.

sammen og udforsket mulighederne i det. Her er høj-entropi-legeringer en ny og lovende klasse af materialer.

Komposition og fremstilling af høj-entropi-legeringer

Høj-entropi-legeringer fik deres navn i 2004, og de er blandinger af fire-fem eller flere metaller i stort set lige mængder. Legeringens krystalstruktur kan være veldefineret, men de forskellige elementer er fuldstændigt tilfældigt blandede. Ikke alle blandinger kan danne høj-entropi-legeringer. Typisk opnår man nemmest en høj-entropi-legering, hvis elementerne ikke er for forskellige, hvad angår størrelse og valens [1]. Legeringerne kan laves på forskellige måder. En måde er først at smelte metallerne og så afkøle blandingen tilpas hurtigt, så krystalstrukturen dannes, uden at metal-atomerne bytter plads og finder deres mest optimale naboer. På denne måde fryses uordenen ind i materialet. De seneste år har flere forsøg vist, at legeringerne også kan laves som nanopartikler og ved stuetemperatur. Det betyder, at navnet høj-entropi faktisk ikke er helt retvisende - det er ikke på grund af entropien, at de er stabile ved lave temperaturer. Nogen kalder dem derfor komplekse-faste-opløsninger, hvilket måske er et mere korrekt, men også et noget mere kedeligt navn.

Et paradigmeskift synes at være på vej

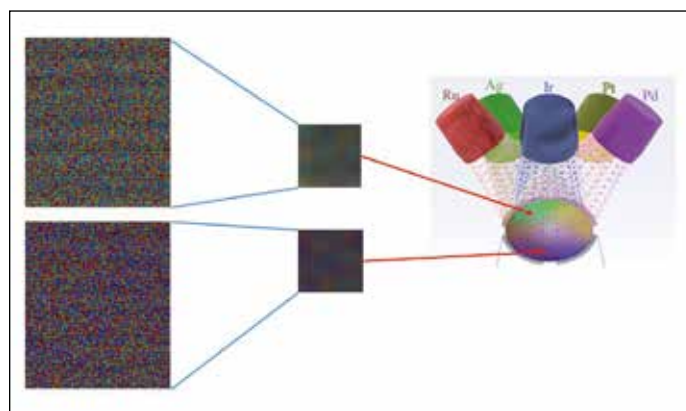
Med høj-entropi-legeringer åbner der sig et kæmpe rum af nye udforskede materialer. Der er ikke bare mange tusinde kombinationer af elementer, men givet én kombination er der et kompositionsrum, hvor man ved at ændre mængden af de forskellige elementer på en blød og sammenhængende måde kan variere egenskaberne af materialet (figur 1). Man har med én kombination altså et kontinuert rum af materialer. Vi tænker for det meste på valg af materialer som noget diskret, enten bruger man det ene eller det andet, men med høj-entropi-legeringer har man et helt rum, hvor man kan komme fra det ene til det andet materiale ved at ændre sammensætningen. Denne egenskab har

fået nogen til at foreslå, at høj-entropi-legeringer kan være et paradigmeskift fra at "bruge de materialer vi har" til at "designer de materialer vi har brug for" [2]. Som tidligere nævnt er det en lovende klasse af materialer og det betyder også, at de fleste håbefulde anvendelser ligger i fremtiden. Indtil videre har man kun i meget begrænset grad benyttet sig af, at man kan designe og optimere egenskaberne, og det er netop det, vi arbejder på.

I Center for High Entropy Alloy Catalysis undersøger vi, om høj-entropi-legeringer kunne være mulige katalysatorer til elektrokatalyse. Det er der en god grund til: En god katalysator skal binde reaktions-intermediaterne med en bindingsenergi så tæt som muligt på en optimal værdi. Det betyder, at det kan være en fordel at kunne justere egenskaberne. Men det gør det også muligt at opdage materialer på en ny måde. Overfladen af en høj-entropi-legering har mange forskellige lokale atomare kompositioner, der hver især vil have lidt forskellig bindingsenergi. På en almindelig ensartet overflade har man en eller nogle få forskellige bindingsenergier, men på en høj-entropi-legering har man en fordeling af energier, og nogle af de lokale atomare kompositioner er måske optimale for katalysen. Hvis man kender de bedste lokale kompositioner, kan man optimere sandsynligheden for, at de tilfældigt vil opstå på overfladen ved at kontrollere kompositionen for hele materialet [3]. For eksempel hvis man finder, at palladium-atomer med et sølv-atom ved siden af er nær perfekte til iltreduktion, så opnår man den højeste aktivitet ved at blande lidt sølv i palladium. Det er godt nok ikke en høj-entropi-legering, når der kun er to elementer i materialet, men man kan finde dette materiale, selvom man startede med flere elementer. Det vil sige, at høj-entropi-legeringer også giver en strategi for at opdage lovende materialer, om de så ender med at indeholde to, tre eller flere elementer. Palladium er desværre lige så sjældent, som det platin det kunne erstatte, men det viser princippet. Platin-gruppe-metallerne og deres naboer er rigtig gode til at danne høj-entropi-legeringer, og nogle kan sågar findes naturligt i platin-årer.

Machine-learning som redskab

Det store antal mulige legeringer gør det umuligt at afsøge dem alle eksperimentelt, men man kan afsøge dele af materialerummet. Man kan lave et par eksperimenter og benytte machine-learning til at foreslå det næste eksperiment, der af algoritmen regnes for at være en lovende komposition eller



Figur 2. Til højre en disk med fem elementer Pt, Pd, Ag, Ru og Ir. På disken viser farven gennemsnitskompositionen. I midten er to legeringer med forskellige kompositioner valgt ud. Til venstre et zoom ind, der viser, ved hjælp af farver, at på overfladen er mange forskellige lokale atomare arrangementer, der tilsammen har samme gennemsnitskomposition, men som hver især er forskellige [4].

et sted i rummet, hvor der mangler data. På den måde kan man, med relativt få eksperimenter, få en god idé om, hvor de interessante kompositioner er [5]. Det er en metode til at generere det mest brugbare data med så få eksperimenter som muligt og algoritmen hjælper med at interpolere mellem datapunkterne.

Egentlig er katalytisk aktivitet en sum over aktiviteterne af alle de mange forskellige lokale atomare overfladearrangementer, dvs. et resultat af en masse lokale aktiviteter. Eksperimenterne måler et slags gennemsnit over mange atomare arrangementer. Det betyder, at man, baseret på eksperimenter og kompositioner, ikke vil kunne forudsige aktiviteter af kompositioner, der er lidt anderledes end dem, der er testet. For at lave forudsigelser skal vi derfor bruge information om alle de lokale atomare arrangementer, når nu det er aktivitetens natur (figur 2). Kvantemekaniske beregninger af bindingsenergier af tusindvis af forskellige atomare arrangementer kan bruges til at beregne fordelingerne af bindingsenergier for overfladerne. I princippet er det den information, en model behøver for at lave forudsigelser. Der findes for nogle reaktioner en teori for, hvordan man kommer fra bindingsenergi til katalytisk aktivitet og det betyder, at man kan sammenligne tendenser mellem simuleringer/teori og eksperiment.

Perspektiverne

I CHEAC kombinerer vi eksperimenter med teori og kvantemekaniske simuleringer for at forstå, hvordan de kemiske, katalytiske overfladereaktioner forløber, og hvordan de kan

påvirkes af den atomare struktur. Så ét perspektiv er en meget dybere forståelse af katalyse baseret på kombinationen af data fra eksperiment og data fra simulering. Et andet perspektiv er nye katalysatormaterialer. Det kan blive svært at finde billige alternativer til ædelmetaller, men ved at optimere aktiviteten kan man bruge mindre af ædelmetallerne, hvilket kan bringe flere teknologier i spil til den grønne omstilling. Måske bliver høj-entropi-legeringer virkelig et paradigmeskift fra *at bruge de materialer, vi har til at designe de materialer, vi har brug for*.

E-mail:

Jan Rossmeisl: Jan.Rossmeisl@chem.ku.dk

Referencer

1. High-entropy alloys by B.S. Murty J.W. Yeh, S. Ranganathan, Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2014.
2. Manufacturing High Entropy Alloys, Pathway to Industrial Competitiveness, Mforesight 2018.
3. High-entropy alloys as a discovery platform for electrocatalysis. T.A.A. Batchelor, J.K. Pedersen, S.H. Winther, I.E. Castelli, K.W. Jacobsen, J. Rossmeisl Joule 3 (3), 834-84, 2019.
4. Complex-Solid-Solution Electrocatalyst Discovery by Computational Prediction and High-Throughput Experimentation. T.A.A. Batchelor, T. Löffler, B. Xiao, O.A. Krysiak, V. Strottkötter, J.K. Pedersen, ...Angewandte Chemie International Edition 60 (13), 6932-693 2021.
5. Bayesian Optimization of High-Entropy Alloy Compositions for Electrocatalytic Oxygen Reduction. J.K. Pedersen, C.M. Clausen, O.A. Krysiak, B. Xiao, T.A.A. Batchelor, T. Löffler, ...Angewandte Chemie 133 (45), 24346-24354, 2021.

LABORATORIEVÆGTE

– EUROPÆISKPRODUCERET VEJUDSTYR I TOPKLASSE

BISCO

WEIGHING SOLUTIONS

- Perfekte til R&D-laboratorier inden for den kemiske, farmaceutiske og kosmetiske industri
- Hurtig og præcis vejning
- Læsarheder op til 7 decimaler
- Nemt at overføre vejeresultater til PC



Mød os på stand 23 på
LabDays 2022

BISCO VÆGTE A/S | AVEDØREHOLMEN 84 | 2650 HVIDOVRE
TLF. +45 4495 1996 | SALE@BISCO.DK | WWW.BISCO.DK