

Guld og flyvende grise – en opdagelse

SØREN K. KLITGAARD, KRESTEN EGEBLAD, Hanne FALSIG, ANNE METTE FREY, BETINA JØRGENSEN, DAVID HANSEN, LARS JOHANSEN og CLAUS H. CHRISTENSEN, Center For Bæredygtig og Grøn Kemi, Kemisk Institut, DTU

Denne opdagelsesrejse ind i nanokemiens verden skal illustrere nogle af kemiens seneste landvindinger gennem simple forsøg, der let kan udføres hjemme i garagen eller på gymnasiet.

Man tager to af sine guldbarrer og lægger på sit arbejdsbord. Den ene deler man i to præcis lige store stykker. Herefter sammenligner man farven af de to halve guldbarrer med den tilbageværende hele. Man erfarer hurtigt, at farven er præcis den samme. Herefter deler man den ene halve guldbarre i to præcis lige store stykker. Man kan nu konstatere, at farven af disse to kvarte guldbarrer er identisk med farven af den hele guldbarre. Herefter forsætter man med at dele en af de kvarte guldbarre i to præcis lige store stykker, sammenligner farver og deler igen, etc. etc. etc. Forsøget forsættes indtil der ses en farveforskel mellem den oprindelige guldbarre og det delte stykke. På dette tidspunkt er guldets ikke længere almindeligt guld, men nano-guld.

Top-down eller Bottom-up

Nanomaterialer defineres ofte som materialer med en størrelse i området 0,1-100 nm. En af de vigtige grunde til, at nanokemi tiltrækker sig stor opmærksomhed er, at mange af de materialer, vi kender fra vores makroskopiske verden, får helt andre og uventede egenskaber, når de er fremstillet som nanomaterialer. Guldnanokrystaller er et sådant eksempel, og det viser sig at guldkrystallers farve er meget afhængig af guldkrystallernes størrelse.

I forsøget ovenfor fremstilles guld-nanopartikler ved en såkaldt "top-down"-metode, altså en metode, hvor man starter med noget stort og så gør det mindre. En anden metode kan dog også benyttes. Kemikere kan typisk bedre lide at starte med noget småt, nemlig atomer, ioner eller mo-

lekuler, og så bygge det op til noget større. Dette kaldes en "bottom-up"-metode og i dette tilfælde er det også en noget hurtigere, samt billigere vej til fremstilling af guld-nanopartikler:

20 mL vand opvarmes til kogning og der tilsættes 3 mL 4 mM natriumcitratopløsning. Opløsningen koges et par minutter hvorefter der tilsættes 1 mL 0,012 M guldsyreopløsning. Den bleggule væske affarves først, bliver derefter violet og til sidst rød, hvorefter den tages af varmen. Guldsyre: $H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$.

Selvom den røde væske tilsyneladende ligner en ganske almindelig homogen opløsning er der i virkeligheden tale om et kolloid system. Som bekendt er en kolloid en heterogen blanding af to ikke-blandbare faser. Den røde væske der fremstilles ved ovenstående eksperiment består af ca. 10-12 nm store guld-nanopartikler opslemmet i en vandig citratopløsning. De to forsøg ovenfor illustrerer fint forskellene mellem top-down og bottom-up tilgangene til nanoteknologi, da den mere kemisk orienterede bottom-up metode altså også kan bruges til fremstilling af guld-nanopartikler. Guld-kolloider kan fremstilles i et væld af forskellige farver, da farven afhænger nøje af guld-nanopartiklernes størrelse:

2-3 nm guldparkler (gul):

Til 20 mL vand sættes 1 mL 0,012 M guldsyreopløsning ved stuetemperatur under omrøring. Hertil sættes en knivspids natriumcarbonat samt 0,3 mL 1 M kaliumthiocyanat. Efter få minutter dannes en gul væske.

5 nm guldparkler (bleg pink):

Til 20 mL vand sættes 1 mL 0,012 M guldsyreopløsning og der opvarmes til kogepunktet under god omrøring. Herefter tilsættes hurtigt en blanding af 1 ml 40 mM natriumcitrat og 0,25 mL 1 M kaliumthiocyanat. Yderligere en knivspids natriumcarbonat tilsættes og efter et par minutter skifter væsken farve til bleg pink, hvorefter den straks tages af varmen og afkøles til stuetemperatur.

sesrejse ind i nanokemiens verden

18-20 nm guldparkler (mørk lilla):

Til 20 mL vand sættes 1 mL 0,012 M guldsyreopløsning og der opvarmes til kogepunktet under omrøring. Herefter tilsættes 1,25 mL 40 mM natriumcitrat og væskens farve skifter til mørk lilla, hvorefter opløsningen tages af varmen.

Tyndalleffekten

Uden at tænke over det støder vi faktisk ofte på kolloider i det daglige. Tåge og røg er begge eksempler på kolloider, hvor henholdsvis en væske (små vanddråber) og et fast stof (røgpartikler) er blandet med en gas (luft). For at bekræfte at det faktisk er kolloider, der er dannet, kan man lyse igennem væskerne med en laserstråle. Kolloider adskiller sig nemlig fra homogene blandinger ved at udvise Tyndalleffekten, som også kendes som Rayleighspredning. Tyndalleffekten observeres, når lys spredes af partikler, der er mindre end bølgelængden for synligt lys.

Vi kender Tyndalleffekten som det fænomen, der observeres når vi ser lyskegler stråle ud fra billygter i tåget vejr eller når vi ser solstråler i et støvet rum.

Katalysator

Guld-nanopartiklernes størrelse bestemmer ikke kun, hvad farve guld-kolloiderne har. Faktisk viser det sig, at en lang række materialeegenskaber er størrelsesafhængige. Dette er en af de væsentligste grunde til, at der er så meget nyt at opdage i nanokemiens verden. Netop guld er måske et af de bedste eksempler på, at nano kan byde på noget rigtig interessant. Dette gælder ikke mindst for anvendelse af guld-nanopartikler som katalysatorer.

Et metal med katalytiske egenskaber, er et metal, hvorpå en reaktant kan bindes til overfladen, undergå en reaktion, og slutteligt forlade overfladen igen. Guld er som bekendt et ædelt metal og har derfor ikke været særligt studeret som katalysator for kemiske reaktioner. På figur 3 ses det, at guld faktisk er det eneste metal, for hvilket det gælder, at ilt er mere stabilt i gasfasen end på metaloverfladen.



Figur 1. Tyndalleffekten. Bægerglasset til venstre indeholder en gul guld-kolloid (2-3 nm guldparkler) fremstillet som beskrevet ovenfor, mens bægerglasset til højre indeholder vand. Når man lyser gennem glassene med en grøn laserstråle ses Tyndalleffekten (spredningen af laserstrålen) kun i glasset indeholdende guld-kolloiden.

Derfor har brugen af guld som katalysator i heterogen katalyse ikke været studeret i særlig høj grad indtil for omkring 15 år siden. Det har dog nu vist sig, at når guldparklerne bliver tilstrækkeligt små, dvs. nanopartikler, så bliver de katalytisk aktive og specielt gode til oxidationer med ilt. Dette kan virke noget overraskende, eftersom en



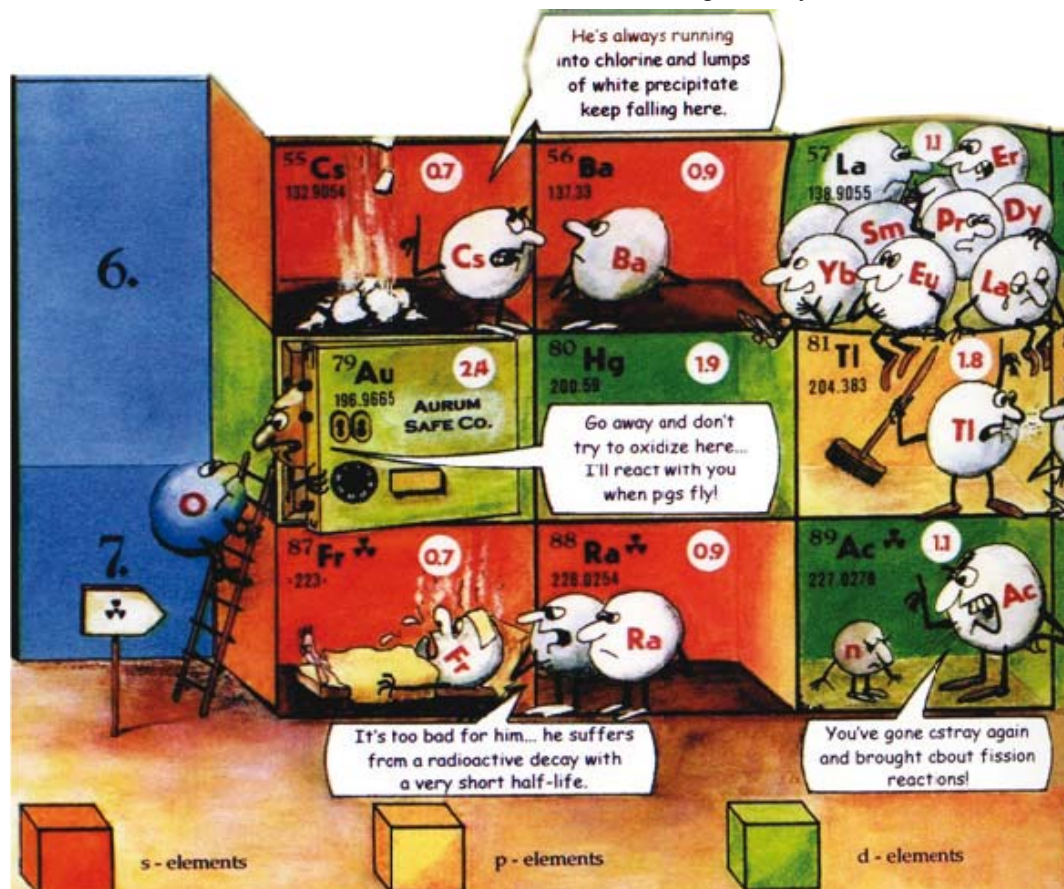
Figur 2. Guld-kolloider i forskellige farver. Kolberne indeholder kolloider bestående af guld-nanopartikler med fire forskellige partikelstørrelser. Guldparklernes størrelser er, fra venstre: 2-3 nm (gul), 5 nm (bleg pink), 10-12 nm (rød) og 18-20 nm (mørk lilla).

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
		-6,30	-5,07	-3,90	-2,51
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
-7,48		-4,62	-4,03	-1,20	-0,65
W	Re	Os	Ir	Pt	Au
-8,62			-4,65	-2,17	+0,54

Figur 3. Reaktionsenergier (i eV, 1 eV = 96 kJ/mol) for dissociation af ilt på en metaloverflade, dvs. for reaktionen $O_2 + 2^* \rightarrow 2O^*$. I reaktionsligningen angiver * et katalytisk aktivt site på metallet. Jo mere negativ reaktionsenergien er, desto bedre binder ilt på overfladen. Guld er det eneste metal, for hvilket ilt er mere stabilt som molekyle i gasfasen end som dissocieret ilt på overfladen af metallet.

katalytisk oxidation med ilt kræver, at ilt bindes til guldoverfladen. Som illustreret i figur 4, kan det at binde oxygen til guld umiddelbart virke ligeså fantastisk som at lære grise at flyve.

Grunden til at guld-nanopartikler kan virke som katalysatorer er, at der opstår en speciel nanoeffekt, der gør, at det ellers så ædle metal, nu godt kan binde sig til andre forbindelser. Denne effekt kan delvist forklares af specielt reaktive hjørner og kanter, der opstår på partikler, når de bliver små nok. Det er derfor ikke kun gulds farve der ændres, når krystallerne bliver små, men også gulds kemiske egenskaber. Forskning i hvordan guld-katalysatorer virker og hvad de kan bruges til, er derfor noget af det absolut "hotteste" indenfor heterogen katalyse for tiden.



Figur 4. Guld og grise. Ovenfor ses et karikeret udsnit af det periodiske system. Den gængse opfattelse af guld som inert ædelmetal er langt fra den virkelighed der gør sig gældende for guld-partikler i nano-størrelse. Guld-nanopartikler er nemlig særdeles reaktive over for ilt. Så reaktive, at guld-nanopartikler finder større og større anvendelse som katalysatorer for oxidationer med ilt.

Ilt er et særdeles ønskværdigt oxidationsmiddel i industrielle processer, da luft både er det billigste og mest miljøvenlige oxidationsmiddel, der findes. Nedenfor vises et simpelt eksperiment, der fint illustrerer, at guld-nanopartikler kan virke som katalysatorer for oxidation af aldehyder. Glucose findes i to former, en lukket ringsluttet form og en åbenkædet form, der er i ligevægt med hinanden. I vand ved pH 7 er ligevægten kraftigt forskudt mod den ringsluttede form. I kraft af, glucose indeholder en aldehydfunktionalitet kan glucose oxideres til den tilsvarende syre, gluconsyre.

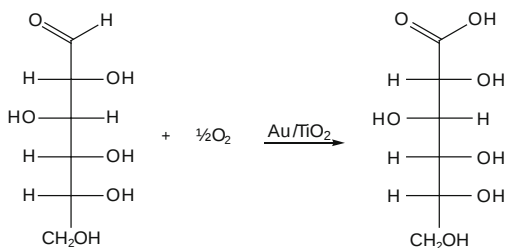
En stabil guld-katalysator

I princippet kunne guld-kolloiderne beskrevet tidligere anvendes som katalysatorer i dette eksperiment, men da de kolloide nanopartikler ikke er videre stabile og ikke let fjernes fra reaktionsblandingen, kan en noget mere stabil guld-katalysator fremstilles på følgende måde.

0,100 g guldsyre opløses i 30 mL vand i et 50 mL bægerglas. Der tilsættes ca. 30 dråber mættet natriumhydrogencarbonat opløsning indtil pH er ca. 9. Derefter tilsættes 4,95 g TiO₂ til bægerglasset, der sættes til side under omrøring i en time ved 50 °C. Herefter filtreres og skylles gentagne gange med vand, indtil filtratet ikke længere indeholder spor af chlorid-ioner. Dette kan testes ved fældning med sølvnitrat. Filterkagen tørres i en time ved 120 °C, overføres til en digel og calcineres ved 400 °C i fire timer. Katalysatoren pulveriseres og er klar til brug.

Den fremstillede guld-katalysator kan anvendes til at oxidere D-glucose til D-gluconsyre ved brug af luft som oxidationsmiddel.

9,0 g glucose opløses i 180 mL vand. Der tilsættes 20 mL 0,10 M kaliumhydroxid. Opløsningen fordeles i to vaskeflasker. 500 mg Au/TiO₂-katalysator tilsættes den ene vaskeflaske. Flaskerne lukkes med en to-hullet gummiprop, således at der gennem det ene hul er et glasrør, der går ned i væsken. Begge glasrør forbindes til en



Figur 5. Katalytisk oxidation af D-glucose til D-gluconsyre ved brug af guld-nanopartikler som katalysator.

akvariepumpe, der tændes så der bobles luft igennem væskerne. Der tilsættes en passende indikator, eksempelvis phenolphthalein. Efter en time ses, at opløsningen indeholdende guld-katalysatoren er blevet sur, mens referenceopløsningens pH er uændret.

Eksperimentet viser tydeligt, at guld-nanopartikler kan anvendes som katalysatorer for oxidation af D-glucose til D-gluconsyre ved brug af ilt som oxidationsmiddel. Der fremstilles årligt ca. 60.000 tons D-gluconsyre ved enzymatisk oxidation af D-glucose. Således illustrerer ovenstående eksperiment også, hvorfor guld-nanopartikler studeres så intenst som katalysatorer i disse år, da guld-katalyserede oxidationer i nogle tilfælde kan tænkes at være konkurrencedygtige med mikrobiologiske oxidationer. Gluconsyre kan naturligvis også oxideres videre til glucarsyre (glucoses “disyre”). Dette kræver dog lidt kraftigere reaktionsbetingelser, dvs. højere temperatur og tryk.

Nye muligheder

På grund af vores nye indblik i nanoverdenen er det således blevet muligt at udvikle nye, og ikke mindst bedre, katalysatorer. Dette gør det muligt at optimere allerede kendte reaktioner, så de kan forløbe hurtigere og billigere, uden at være til belastning for miljøet. Samtidigt vil nye katalysator også medføre, at helt nye typer af reaktioner vil kunne udvikles, hvilket kan føre til fremstilling af kendte kemiske forbindelser på nye måder, men også til helt nye kemiske forbindelser med nye og interessante egenskaber. ◇