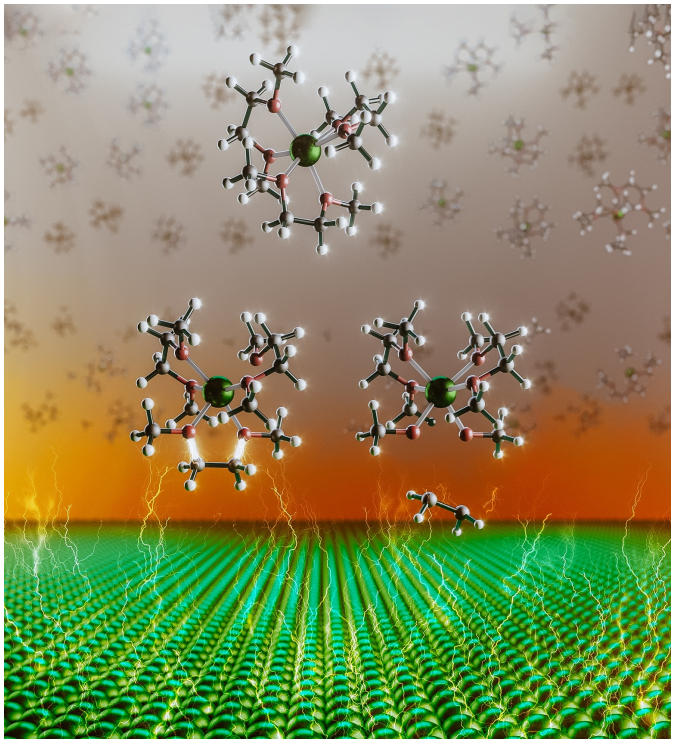
ALTERNATOR
Misliti znanost.

Na poti do zares dobrega akumulatorja: Medfazne površine in druge hudičeve reči



3. 11. 2022

Number: 32/2022

Author:

- Anja Kopač Lautar

Wolfgang E. Pauli, eden največjih fizikov prejšnjega stoletja, je rekel: »Notranjost materiala je naredil bog. Površine je naredil hudič.«

Fizika površin združuje področje fizike trdne snovi in kemije. Razvoj te veje znanosti se je začel pred približno sto leti, istočasno z razvojem kvantne fizike in teorije relativnosti, kar kaže na kompleksnost področja. Notranjost mnogih materialov je periodična in urejena, zaradi česar jo enostavno opišemo z Bravaisovo mrežo (https://sl.wikipedia.org/wiki/Bravaisova_mre%C5%BEa) , Blochovim teoremom in periodičnim potencialom (https://en.wikipedia.org/wiki/Bloch's_theorem) . Površina v sistem uvede nezveznost, elektroni odtekajo iz ene faze v drugo, pojavita se t. i. elektronski rep in električna dvojna plast (https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_(surface_science)) – kondenzator na atomski skali. Če dodamo takemu sistemu še spreminjajoči se električni potencial, pridemo do enega največjih in najbolj zapletenih izzivov današnje znanosti. S tem izzivom se ne spopadajo samo teoretični fiziki, ki jih zanima temeljna znanost in ne nujno aplikacija le-te, temveč vsi znanstveniki, katerih področje raziskav so zeleni viri energije.

Energija se vedno ohranja, kot nas poduči prvi zakon termodinamike, le prehaja iz ene oblike v drugo. Tako lahko pridobimo električno energijo iz različnih obnovljivih virov: iz kinetične energije rek (hidroelektrarne), iz svetlobne energije Sonca (sončne elektrarne) ter iz kinetične energije vetra (vetrne elektrarne). Vsi ti načini pridobivanja pa so odvisni od trenutnih vremenskih razmer: sončne energije ne moremo pridobivati ponoči ali v ljubljanski megli, pihanje vetra je spremenljivo, pretok rek je močno odvisen od količine padavin ... Zato imajo v drobnem tisku zeleni načini energije skupni imenovalec: potrebujemo način, da bomo pridobljeno energijo lahko shranili za poznejšo rabo. Tukaj lahko akumulatorji odigrajo pomembno vlogo.

Z raziskavami principov delovanja baterij in akumulatorjev se je začel ukvarjati Alessandro Volta leta 1799, ko je izumil prvo baterijo, znano kot *voltov steber* (https://en.wikipedia.org/wiki/Voltaic_pile) . Baterijo v splošnem sestavljata dve elektrodi, povezani s prevodno žico. Med elektrodama se nahaja elektrolit, tj. tekočina, ki prevaja ione. Osnovni princip (https://www.wiley.com/en-us/Electrochemical+Systems,+4th+Edition-p-9781119514602) delovanja baterije je enostaven: kemijska energija, shranjena v elektrodah, se s tokom elektronov z ene elektrode na drugo spremeni v električno energijo. Pri tem elektrolit prenaša ione, prevodna žica pa elektrone. Naslednjič, ko nam življenje da limono, kot pravijo govorci angleščine (limonin sok pa je elektrolit), lahko damo v njo bakren kovanec in pocinkan žebelj (dve elektrodi), ju povežemo s prevodno žico in si tako naredimo mini ekološko baterijo. Osnovni principi so torej enostavni. Ko želimo narediti zares dober akumulator, pa se stvari »malce« zapletejo. Ključni elektrokemijski koraki se namreč dogajajo na medfazni površini. Optimizacija in nadaljnji razvoj akumulatorjev zato med drugim zahtevata razumevanje elektrokemijskih procesov na medfazni površini med elektrodo in elektrolitom. Preden se podamo v bolj podrobno raziskovanje izzivov, ki jih prinaša raziskovanje medfazne površine, pa poglejmo, kaj sploh pomeni »zares dober akumulator«.

Zares dober akumulator in trenutno stanje

Najprej pojasnimo razliko med baterijo in akumulatorjem. Baterija je elektrokemijski sistem, ki zmore kemijsko energijo pretvoriti v električno. Proces ni reverzibilen, torej baterijo lahko uporabimo le enkrat. Akumulator ali sekundarna baterija pa omogoča pretvorbo kemijske energije v električno in obratno, torej akumulator lahko večkrat polnimo in praznimo. S tega vidika so akumulatorji bistveno bolj zanimivi za področje avtomobilske industrije, letalstva, mobilne industrije in kot shranjevalniki zelene energije. V nadaljevanju besedila bomo zato pozornost usmerili na akumulatorje.

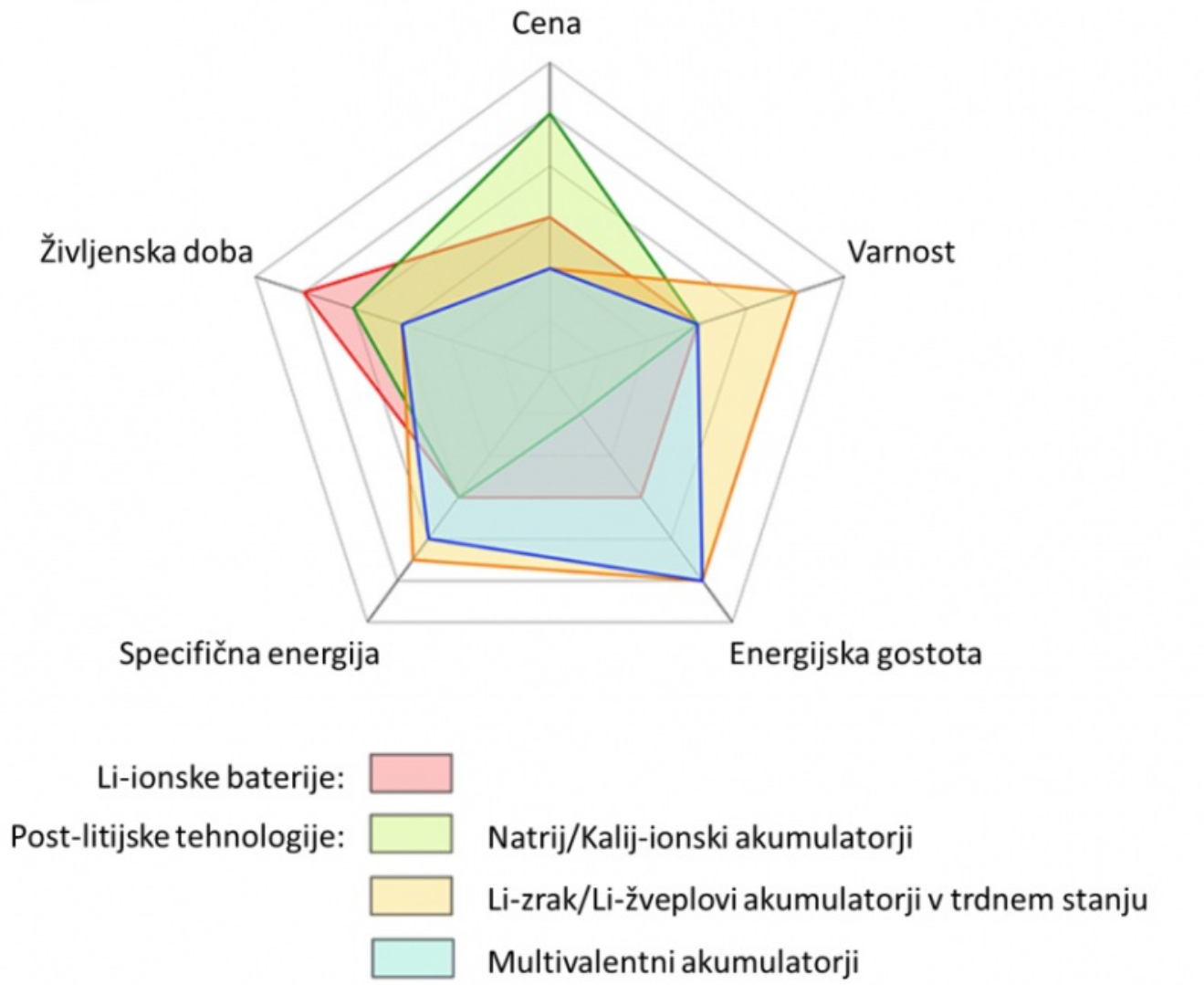
V mnogih raziskovalnih skupinah so ravno raziskave akumulatorjev in njihovo izboljšanje ena osrednjih tematik, saj se potreba po električni energiji povečuje tako zaradi naraščanja populacije kot zaradi povečane potrebe posameznika po električni energiji. Na področju akumulatorjev vodilno tehnologijo trenutno predstavljajo Li-ionski akumulatorji. Najdemo jih v vseh mobilnih telefonih, dlančnikih, električnih vozilih, kolesih ... Kljub svoji odlični zmogljivosti in uporabnosti pa imajo Li-ionski akumulatorji pomanjkljivosti (https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108677) . V prihodnosti potrebujemo akumulator, ki bo imel višjo energijsko gostoto in nižjo ceno, ter takšnega, ki bo zagotovil varnost. V Li-ionskih akumulatorjih iz anode namreč lahko rastejo dendriti, tanke žičke, ki lahko pripeljejo do kratkega stika znotraj akumulatorja, kar pa lahko vodi do požara. Ko govorimo o Li-ionskih baterijah, se porajajo tudi etična in ekološka vprašanja, saj rudarjenje litija lahko povzroči uničevanje lokalnih ekosistemov, izpostavljenost sestavnim delom Li-ionskih akumulatorjev (npr. kobaltu in manganu) povzroča resne zdravstvene težave, kobalt pa je lahko dodatno tesno povezan z izkoriščanjem otroške delovne sile.

Potreba po alternativnih akumulatorskih sistemih zato narašča. Med obetavnimi kandidati so večvalentni akumulatorski sistemi (https://doi.org/10.1039/C9NJ05682C) , torej taki, ki prenašajo več kot en elektron na en kovinski ion. Taki akumulatorji so lahko osnovani na magneziju, aluminiju, cinku ali kalciju. Zaradi večvalentne narave taki akumulatorji v teoriji omogočajo večjo energijsko gostoto, materiali so cenovno dostopni, saj so bistveno bolj pogosti v Zemljini skorji in tudi bolj varni kot litij. Seveda pa tovrstni akumulatorji prinašajo nove izzive: potrebno je razviti nov elektrolit, ki bo ostal elektrokemijsko stabilen ob stiku s temi kovinami, ter nove katodne materiale, ki bodo omogočali visoko kapaciteto pri zahtevanih visokih potencialih.

Raziskave potekajo tudi na akumulatorjih, zasnovanih na alkalijskih kovinah (https://doi.org/10.1039/C9CS00162J%20) , torej na zamenjavi enovalentnega litija z drugim enovalentnim elementom, npr. natrijem ali kalijem. Glavna prednost sta tukaj dostopnost in cena materiala. Z uporabo natrija ali kalija se izognemo ekološkim, ekonomskim in etičnim vprašanjem, vendar pa je zmogljivost takih akumulatorjev primerljiva z Li-ionskimi tehnologijami oziroma trenutno še precej slabša. Odprto ostaja tudi vprašanje varnosti, saj tudi natrij in kalij tvorita dendrite. Glede zmogljivosti imajo akumulatorji, ki temeljijo na večvalentnih tehnologijah, prednost pred tistimi, ki temeljijo na alkalijskih kovinah.

Litij-zrak in litij-žveplovi akumulatorji v trdnem stanju (https://doi.org/10.1002/aenm.201701602) pritegnejo pozornost zaradi visoke teoretične energijske gostote. Glavni izziv je razvoj elektrolita v trdnem stanju, saj imajo trenutno taki elektroliti slabo prevodnost, slabo stabilnost in problematično obnašanje na medfazni površini z elektrodama. Tudi če se izziv elektrolita reši, ostaja odprto ekološko in ekonomsko vprašanje uporabe litija.

Ponuja se torej kopica možnih kandidatov za izboljšanje trenutnih akumulatorjev, kar pa v resnici predstavlja dodaten izziv za znanstvenike. Znanost ne more usmeriti vseh svojih sil in virov v raziskovanje in izboljševanje le ene nove tehnologije, temveč raziskave potekajo vzporedno na mnogih obetavnih sistemih (https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.012) , čeprav je jasno, da bo le peščica teh zadovoljila vse zahtevane kriterije za preboj na tržišče. Kaj pomeni »zares dober akumulator«, pa je odvisno tudi od tega, za kaj bomo akumulator uporabljali. Zahteve za akumulatorje v avtomobilski industriji so drugačne od denimo zahtev za akumulatorje, ki bodo uporabljeni le kot shranjevalniki energije v električnem omrežju. Verjetno ena sama nova tehnologija ne bo prevzela celotnega tržišča, temveč bodo različne tehnologije našle svoje specifične niše.

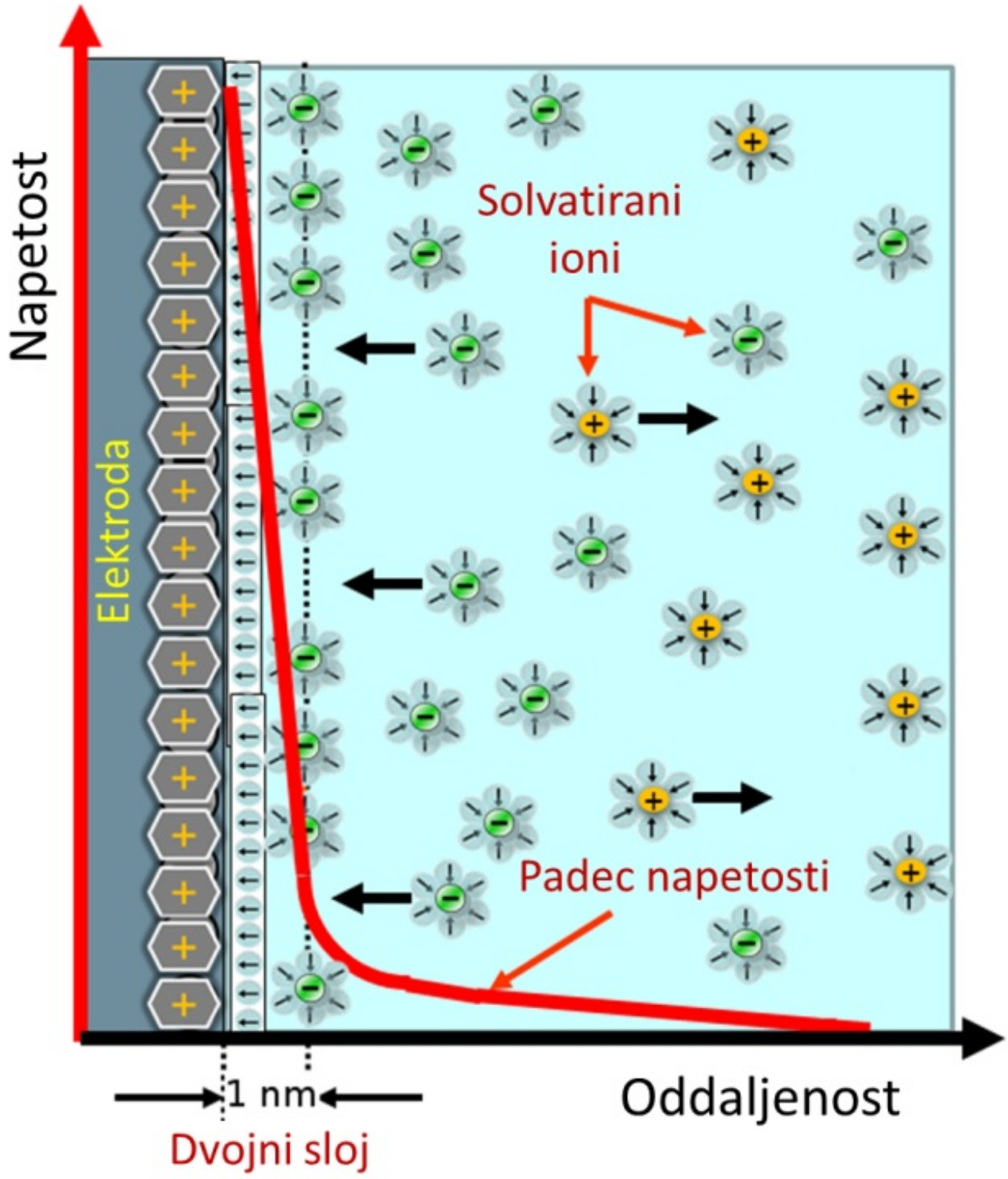


Teoretične lastnosti Li-ionskih in post-litijskih akumulatorjev (prirejeno po Tian idr. 2021 (https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00767))

Od enostavnih osnovnih principov do zapletene realnosti

Stremljenje k optimizaciji obstoječih Li-ionskih akumulatorjev in razvoj post-litijskih tehnologij vedno vodi nazaj k izzivom razumevanja medfaznih površin in elektrokemijskih procesov, ki se dogajajo na njih.

Nezveznost, ki jo medfazna površina uvede v sistem, je bistveno težje opisati kot periodično notranjost materiala. Na medfazni površini se pojavita elektronski rep ter dvojna plast, opis pa se dodatno zaplete z uvedbo napetosti v sistem (https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00097) , kar je vedno prisotno, ko naprava proizvaja ali shranjuje električni naboj, kot v primeru akumulatorja. Porazdelitev površinske elektronske gostote se spreminja z napetostjo sistema in površina (elektroda) je lahko pozitivno ali negativno nabita. Površinski naboj uravnoveša naboj v elektrolitu, tako da se v bližini površine kopiči naboj, nasproten površinskemu naboju. Površinska gostota elektronov na elektrodi ter nabiti kationi, anioni ali urejeni dipoli v elektrolitu tvorijo dvojno plast. Razdalja med tema nabitima plastema (oziroma debelina dvojne plasti) je manjša kot 100 Å in lahko doseže celo 1–10 Å, padec napetosti pa je reda velikosti 1 V. Na tem majhnem območju dvojne plasti obstaja torej ogromno električno polje (https://www.wiley.com/en-us/Electrochemical+Methods:+Fundamentals+and+Applications,+2nd+Edition-p-9780471043720) , ki lahko doseže do 10^9 V/m. (Za primerjavo: električno polje, ki so ga izmerili znotraj nevihtnih oblakov (https://doi.org/10.1063/1.1698159) tik pred strelo, je bilo v povprečju 10^5 V/m.) Prisotnost tako močnega električnega polja v dvojni plasti ima močan vpliv na obnašanje nosilcev naboja in na hitrost procesov v tem območju. Poleg tega je dvojna plast odvisna od napetosti, zato se elektrokemijski procesi in lastnosti medfazne površine s spremembo napetosti (med delovanjem akumulatorja) močno spreminjajo.



Shematski prikaz dvojnega sloja (prirejeno po Wikipediji (https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_(surface_science)))

Kako vse to opisati teoretično? Kako vse to izmeriti eksperimentalno? Lahko ponazorim kar z znanstveno šalo: Bogataš želi zmagati na stavah na konjskih dirkah. V ta namen za pomoč prosi biologa, inženirja in fizika. Tistemu, ki bo znal napovedati, kateri konj bo zmagal, obljubi milijon evrov nagrade. Motivacija je velika, vsi se resno lotijo dela. Čez nekaj časa imajo sestanek in bogataš vpraša, kako kaže. Biolog žalostno pove, da je zadeva preveč kompleksna, saj bi bilo treba upoštevati celotno genetiko, nato pa še življenjski slog vsakega konja: prehrano, skrb, osvetljenost staje, odnos z jahalcem … In odstopi od naloge. Inženir s podobno povešenim pogledom potrdi, da je sistem preveč kompleksen tudi z njegovega vidika: ne samo, da mora upoštevati življenjski proces konja, upoštevati mora tudi vse ostale dejavnike dirke, od podlage, vetra, sedla, bližine drugih konjev, vremenskih pogojev … In tudi on odstopi. Na koncu h bogatašu pristopi fizik in mu izroči poročilo, v katerem je med drugim formula, po kateri lahko izračuna, kateri konj bo zmagal. Bogataš presrečen izroči fiziku milijon evrov. »Vendar imej v mislih,« mu pove fizik, »da vse navedeno velja samo za sferno simetričnega konja, ki se giblje v vakuumu.«

Ljudje se smejijo tej šali, češ da fiziki poenostavljamo stvari in se oddaljujemo od realnosti. Spregledajo pa drugo plat: če

se kompleksen sistem ne poenostavi, se o njem lahko pove samo eno, nič kaj koristno stvar: da je preveč kompleksen za opis. Tako pristopamo tudi k raziskovanju medfaznih površin: izmerimo, kar lahko, teoretično opišemo kar se da realen (vendar precej poenostavljen) sistem, nato pa koščke informacij zlagamo skupaj. Pri raziskovanju in razumevanju procesov na medfazni površini smo uspešni zlasti takrat, ko imamo možnost pridobiti komplementarne informacije iz več metod hkrati in jih inteligentno povezati ter interpretirati: tako eksperimentalne oziroma teoretične podatke med seboj kot tudi eksperimente in teorijo.

Druga hudičeva reč

Na tem mestu naj usmerim pozornost na drugo *hudičevo* reč, h kateri je morda še težje pristopiti kot k medfaznim površinam: pomanjkanje zmožnosti kritičnega razmišljanja. Kdaj je poenostavljen sistem dober model za realnost? Ali se je morfologija, ki jo gledamo s transmisijskim električnim mikroskopom (TEM), bistveno spremenila, ker smo akumulator zaustavili in ga odprli, da lahko površino sploh pogledamo? Ali smo že z samim opazovanjem s TEM-om – torej z obstreljevanjem vzorca z elektroni – spremenili vzorec? Kdaj je teoretični opis na atomski ravni, kjer akumulator opišemo s par sto atomi, sploh relevanten? Kdaj so rezultati, ki jih pridobimo eksperimentalno, fizikalno smiselni? Ali so rezultati, ki jih dobimo znanstveniki v laboratorijih ali na superračunalnikih, prenosljivi v industrijo na makroraven, ki jih zahteva komercializacija?

Tukaj ni enoznačnih odgovorov, ni recepta, ki bi napovedal, kaj in kdaj drži kot pribito. Ključno je dvoje: prva je skromnost – dovoliti si slišati drugo mnenje, debatirati objektivno in ostati odprt za nove ideje ter opuščanje svojih, druga pa je komunikacija – komunikacija med vsemi udeleženci razvoja nove tehnologije, od teoretikov in tistih, ki izvajajo eksperiment, do tistih, ki skrbijo za prenos znanja, ter tistih, ki razvoj tudi finančno podprejo.

Kdaj bodo razviti zares dobri akumulatorji?

Naj zaokrožim tematiko s tretjo *hudičevo* rečjo: negotovostjo. Čas, potreben za razvoj novih tehnologij, je praviloma dolg. Le redko se zgodi, da pride do preboja v znanosti sunkovito, recimo ko pade komu jabolko na glavo ali ko kdo žoka žabo s kovinskimi palčkami. Če takega preboja ni, je razvoj bolj podoben maratonu – počasen in vztrajen.

Delo znanstvenikov je raziskovanje neraziskanega. To pomeni, da nujno kdaj ovržemo lastne hipoteze, da občasno porabimo mesec, leto ali dve, da s svojimi raziskavami pokažemo, da nek sistem v resnici ne deluje (kar je enako pomemben znanstveni dosežek kot dokazati, da sistem deluje, čeprav bistveno manj uporaben in zaželen v praksi). Tu pa tam pa znanstveniki dobimo odlične rezultate za nek sistem, vendar se tega sistema ne da enostavno in hitro prenesti v industrijo, na makroraven. Odgovora na vprašanje, kdaj bomo imeli zares dobre akumulatorje, torej ne moremo podati. Kar lahko ponudimo, je spoznanje, da so se raziskave (https://doi.org/10.1038/35104644) na področju kovinskih litijevih baterij začele leta 1912, Li-ionske baterije pa so na tržišče prišle šele leta 1991 – skoraj stoletje pozneje. Seveda imamo sedaj več znanja, več izkušenj, boljše eksperimentalne in teoretične metode in opremo, ki podpirajo raziskavo akumulatorjev in njihovo optimizacijo. A za končni odgovor, kdaj bomo imeli zares dobre akumulatorje in na kakšni tehnologiji bodo zasnovani, bo treba bodisi pogledati v kavno usedlino bodisi – (vztrajno) počakati.

https://www.alternator.science/en/long/na-poti-do-zares-dobrega-akumulatorja-medfazne-povrsine-in-druge-hudiceve-reci/