ALTERNATOR
Misliti znanost.

Kemija na električni pogon (in obratno)

27. 2. 2020

Številka: 07/2020

Avtorja:

- Nejc Hodnik
- Urša Petek

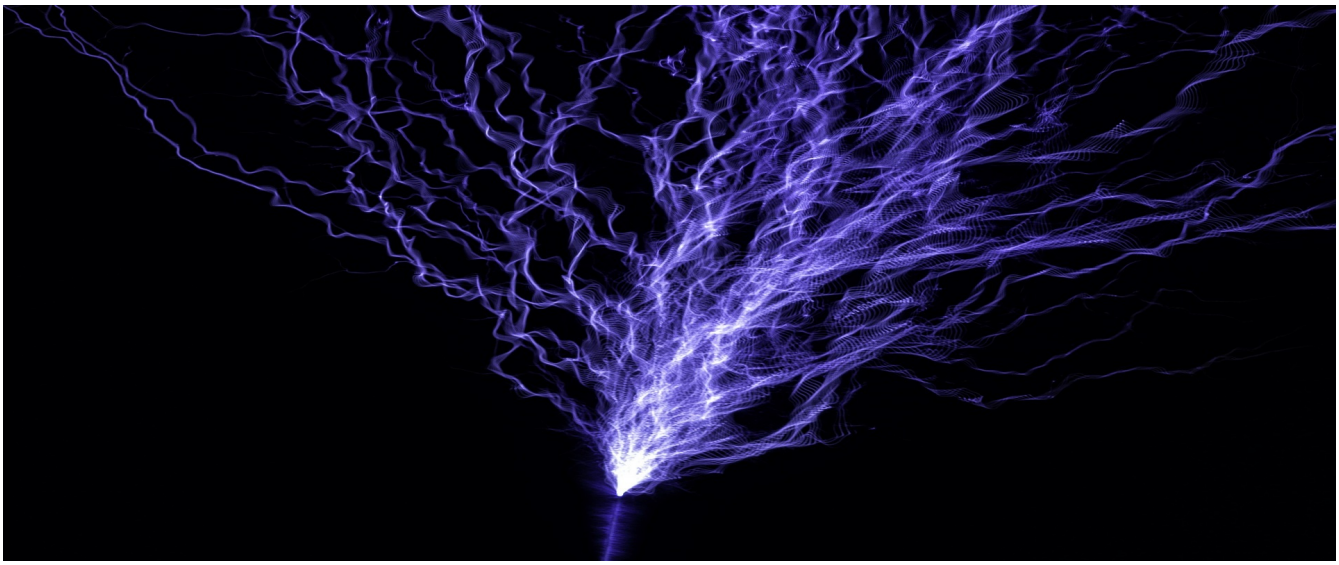


Foto: Arne Hodalič

Leta 1800 sta ugledni londonski kirurg Anthony Carlisle in kemik William Nicholson od predsednika najelitnejše znanstvene inštitucije tistega časa, britanske Kraljeve družbe, izvedela za najnovejši izum iz Italije. Šlo je napravo, iz katere se je neprekinjeno pretakala »električna tekočina« – baterijo. V nekaj tednih sta iz srebrnih in cinkovih ploščic ter vmesnih plasti v kislini omočenih cunj tudi sama sestavila ta instrument in z njim izvedla poseben poskus – s pomočjo baterije in platinskih žic sta vodo razcepila na vodik in kisik. Skoraj 220 let kasneje je preučevanje materialov za elektrokemijsko pretvorbo vode bolj živahno kot kadarkoli prej – tudi na Kemijskem inštitutu, kjer je bil letos ustanovljen nov Laboratorij za elektrokatalizo.

Naprava za generiranje elektrike iz snovi – prva baterija

Iznajdba italijanskega znanstvenika Alessandra Volte je na prelomu v 19. stoletje postala takojšnji hit med znanstveno srenjo. Marca leta 1800 je Volta v pismu (https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstl.1800.0018) predsedniku Kraljeve družbe, siru Josephu Banksu, opisal svoj najnovejši izum – šlo je za sklad izmeničnih ploščic cinka in srebra z vmesnimi plastmi kartona, omočenega v slani vodi. Naprava je za razliko od vsem poznanih elektrostatičnih razelektritev, ki povzročijo le hipne električne šoke, ustvarjala stalen pretok »električne tekočine«. Danes bi rekli, da je sestavil prvo baterijo, ki je generirala enosmerni električni tok.

Električni tok je tekel, ko sta bila oba konca baterijskega sklada med seboj povezana preko električnega prevodnika. Najpogostejši prevodnik za sklenitev tokokroga je bil kar Alessandro Volta sam. Ko je z mokrimi rokami prijel oba pola baterije, je tok z enega konca na drugega tekel skozi njegovo telo. Hkrati je izumitelj prevzel tudi vlogo senzorja – delovanje naprave je preučeval in opisoval kot ščemenje, omrtvičenje in celo bolečino, ki jo je zaznaval zaradi električnega toka.

Voltov baterijski sklad je bila prva tehnološka iznajdba, s katero je ljudem uspelo ukrotiti do tedaj nerazložljivo moč elektrike. Čeprav Volta tega ni vedel, je elektriko v napravi generirala kemijska reakcija med cinkom in vodo, ki sta si med seboj preko zunanjega prevodnika izmenjevala elektrone.

Londonska baterijska »eksplozija«

Prejemnik Voltovega pisma, sir Banks, je takoj prepoznal revolucionarnost inovacije in pomen opisanega izuma. Še preden

so njegovo pismo na sestanku Kraljeve družbe javno prebrali, se je (sicer zaupna) beseda o novem izumu izmuznila iz njegove pisarne in se viralno razširila (https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201813519) med londonsko znanstveno srednjo. Baterija je bila narejena iz dostopnih materialov (kot ploščice srebra so recimo uporabili kar srebrne kovance) in zelo enostavna za izdelavo, zato so jo lahko drugi raziskovalci na podlagi Voltovega opisa hitro sestavili in začeli preizkušati.

V nekaj tednih, odkar je pismo prispelo v London, so v laboratorijih po mestu mnogi dobro obveščeni znanstveniki že sestavljali svoje baterijske sklade in – seveda – skrbno reproducirali Voltove eksperimente. Električni šoki so bili leta 1800 v Londonu hit poletja.

Ko na elektriko priklopimo vodo

Medtem ko so se nekateri znanstveni navdušenci tako kot Volta zanimali predvsem za učinke elektrike na človekova čutila, pa se je pozornost drugih, bolj v kemijo usmerjenih znanstvenikov, hitro preusmerila v preučevanje učinka, ki ga ima elektrika na kemijsko snov. Prvi med njimi je bil kemik William Nicholson. Skupaj z Anthonyem Carlislom sta pri preučevanju svoje prve baterije, sestavljene po Voltovih navodilih, z zanimanjem opazila, da na omočenem stiku zgornje ploščice z žico nastajajo majhni mehurčki. Nicholson je pravilno ugotovil (http://sciences.amisbnf.org/en/livre/account-new-electrical-or-galvanic-apparatus-sig-alex-volta) , da gre za vodik.

To opažanje ga je spodbudilo, da se je posvetil vprašanju, kakšen učinek ima prehod električnega toka na vodo. Na vsak konec baterije je pritrdil po eno žico iz platine, nato pa obe pomočil v isto posodo rečne vode. Kaj se je zgodilo? Na obeh žicah so pričeli nastajati mehurčki plina – potekala je kemijska reakcija. Pod vplivom električnega toka je na eni žici nastajal vodik in na drugi kisik. Voda se je razkrajala na elemente. Ravno obratno kot v bateriji, ker je kemija poganjala elektriko, je elektrika v vodi vsiljevala kemijsko reakcijo. Razpad vode na plina kisik in vodik zaradi električnega toka je znan kot elektroliza.

Elektrokemija vode – vodik in trajnostna energija?

Skoraj 220 let po iznajdbi baterije in odkritju elektrolize zavzemajo elektrokemijske pretvorbe vode vedno pomembnejše mesto v diskurzu o energijski prihodnosti. Omenjajo se kot perspektivne tehnologije za pretvorbo in shranjevanje električne energije brez ogljičnega odtisa, kar je relevantno predvsem v luči omejevanja podnebnih sprememb.

Ko z elektriko vodi vsiljujemo kemijsko reakcijo, imajo nastali produkti višjo kemijsko energijo. Rečemo lahko, da *električno energijo pretvorimo v kemijsko*. V obratni smeri pa to shranjeno energijo ponovno (z nekaj izgubami) pretvorimo nazaj v elektriko. Na tak način lahko v t. i. elektrolizerju iz vode s pomočjo elektrike pridobivamo vodik, v gorivni celici pa pri reakciji vodika in kisika ponovno dobimo električno energijo in vodo. Na tej krožni shemi začasnega shranjevanja električne energije v vodiku temelji ideja o vodikovi ekonomiji, ki jo je predstavil legendarni elektrokemik Bockris že leta 1971 v reviji *Science* (https://science.sciencemag.org/content/176/4041/1323) .

Ko se vprašamo, zakaj taka brezogljična energijska shema še ni bolj razširjena, se izkaže, da mikavni koncept prinaša množico tehnoloških in ekonomskih izzivov. Prvi je seveda ta, da je električno energijo treba nekako pridobiti, in to po tržno vzdržni ceni. Potem so tu še neizogibne energijske izgube, značilne za vsako pretvorbo energije iz ene oblike v drugo, ter visoke cene elektrokemijskih naprav (elektrolizerjev in gorivnih celic). Enostavna niso niti vprašanja skladiščenja in transporta vodika ter izgradnje potrebne infrastrukture. Pod črto so vodikove tehnologije v tem trenutku enostavno še predrage in premalo optimizirane, da bi lahko v praksi prevzele znaten delež trga energetskih pretvorb.

Ključ do uspeha je učinkovit elektrokatalizator

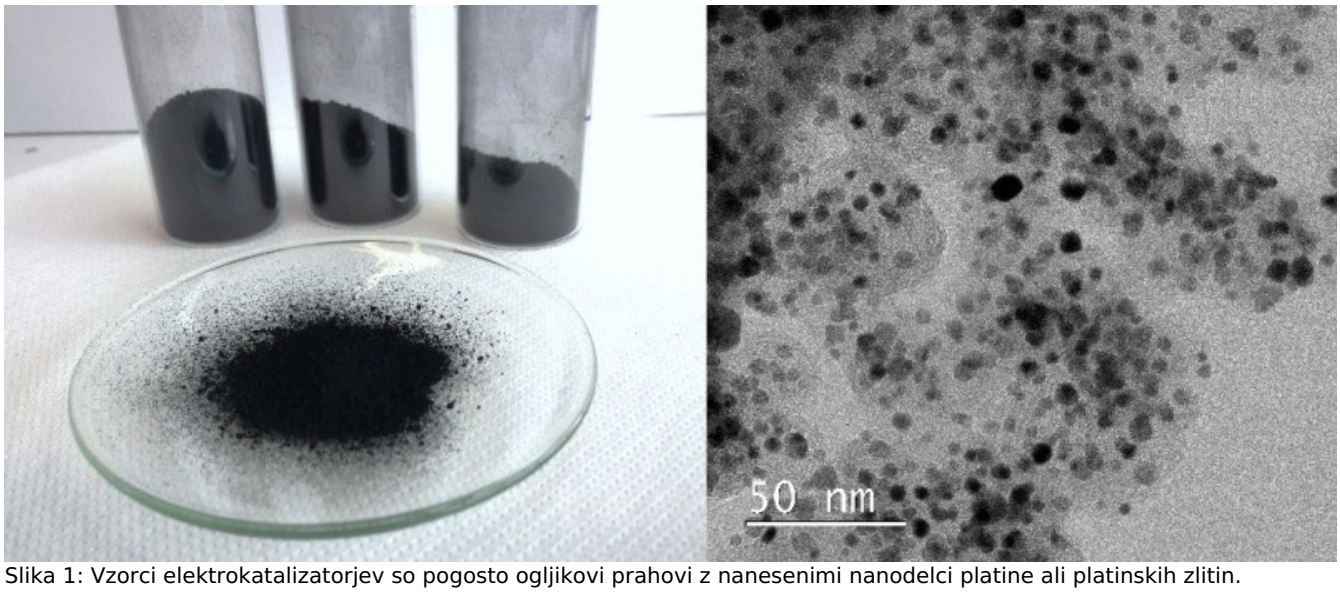
K visoki ceni pretvorbenih naprav in k energijskim izgubam ključno prispeva ena komponenta elektrokemijskih naprav. Gre za tako imenovani elektrokatalizator – od njega je odvisno, kako hitro bo kemijska reakcija potekala in kako učinkovita bo pri tem pretvorba med kemijsko in električno energijo. *Na površini katalizatorja namreč molekule, ki se pri reakciji spreminjajo, to storijo bistveno lažje in hitreje, kot če katalizatorja ni.*

Pomembno je, da je material kemijsko stabilen, saj so pogoji elektrokemijskih reakcij pogosto korozivni. Carlisle in Nicholson sta za elektrolizo vode v prvem poskusu uporabila dve žici iz medenine (zlitina bakra in cinka). Ko je ena od žic, namesto da bi na njej nastajali mehurčki kisika, v vodi zgolj oksidirala, je kemijsko podkovani Nicholson medenino nadomestil z žicama iz platine. Njegova intuicija se je ponovno izkazala za pravilno. Na tej kovini so se veselo razvijali ne samo mehurčki vodika na enem koncu, ampak tudi kisika na drugem, platinski žici pa se pri tem nista spremenili. Platina se je torej izkazala kot primeren elektrokatalizator za elektrolizo vode, medenina pa ne.

Ob podrobnejših raziskavah sta se za razvoj kisika še bolje od platine odrezala kovini iridij in rutenij, platina pa se najbolje obnaša v obratni reakciji – pri redukciji kisika v gorivnih celicah. Vse tri kovine so *žlahtne kovine*, ki lahko zaradi svoje kemijske stabilnosti opravljajo službo elektrokatalizatorja tudi v korozivnem okolju. Slednje je značilno za trenutno tehnološko najbolj dovršene elektrokemijske naprave, ki za delovanje potrebujejo kislino. Kar pa je slaba novica za ekonomsko konkurenčnost vodikove tehnologije. Žlahtne kovine so redke in drage ter zato glavni krivec za visoko ceno elektrolizerjev in gorivnih celic.

Sodobni elektrokatalizatorji so nanomateriali

Čeprav po dveh stoletjih razvoja med elektrokatalizatorji še vedno dominirajo žlahtne kovine, pa so raziskave materialov vendarle močno napredovale. *Namesto žic so sodobni elektrokatalizatorji pogosto nanodelci kovin, pritrjeni na površino ogljikovih saj*, kot je prikazano na spodnji sliki. Izredno majhna velikost delcev kovine namreč pomeni bistveno večjo površino na enako enoto mase, torej boljšo izkoriščenost kovine za isto ceno. Kataliza namreč, kot že rečeno, poteka zgolj na površini kovine. Če na primer 5 gramov platine (kolikor je lahko najdemo v običajnem prstanu) raztegnemo v tanko žico, bo njena površina primerljiva z listom pisarniškega papirja. Če enako maso platine razporedimo na ogljik v obliki nanodelcev, pa lahko njena površina presega področje košarkarskega igrišča.

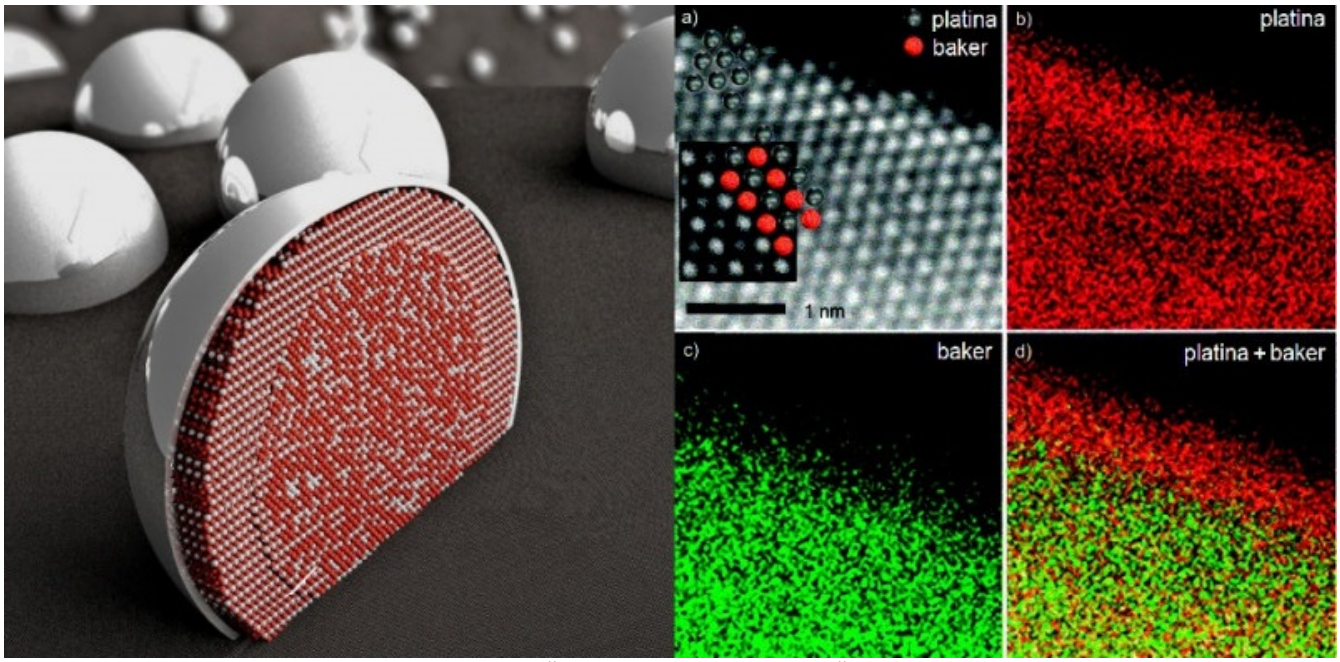


Slika 1: Vzorci elektrokatalizatorjev so pogosto ogljikovi prahovi z nanesenimi nanodelci platine ali platinskih zlitin.

Dizajn materialov na atomskem nivoju

Samo z zmanjšanjem delcev kovine pa zgodba razvoja elektrokatalizatorjev še ni končana. Elektrokemijske reakcije so izredno izbirčne – že malenkostne razlike v razporeditvi atomov v nanodelcih se lahko odražajo v zelo drugačni elektrokemijski aktivnosti.

Izkaže se na primer, da lahko v notranjosti nanodelca del platinskih atomov zamenjamo z bakrovimi (kot je prikazano na spodnji sliki) in s tem ustvarimo rahle napetosti v strukturi kovine. Čeprav je celotna površina delca še vedno prekrita zgolj z atomi platine, pa te komaj zaznavne napetosti vplivajo na interakcijo delca z molekulami, ki reagirajo na njegovi površini. Nanodelci zlitine bakra in platine imajo zato višjo aktivnost kot čista platina, hkrati pa se zmanjša tudi potrebna količina platine v materialu (delno jo nadomesti cenejši baker).

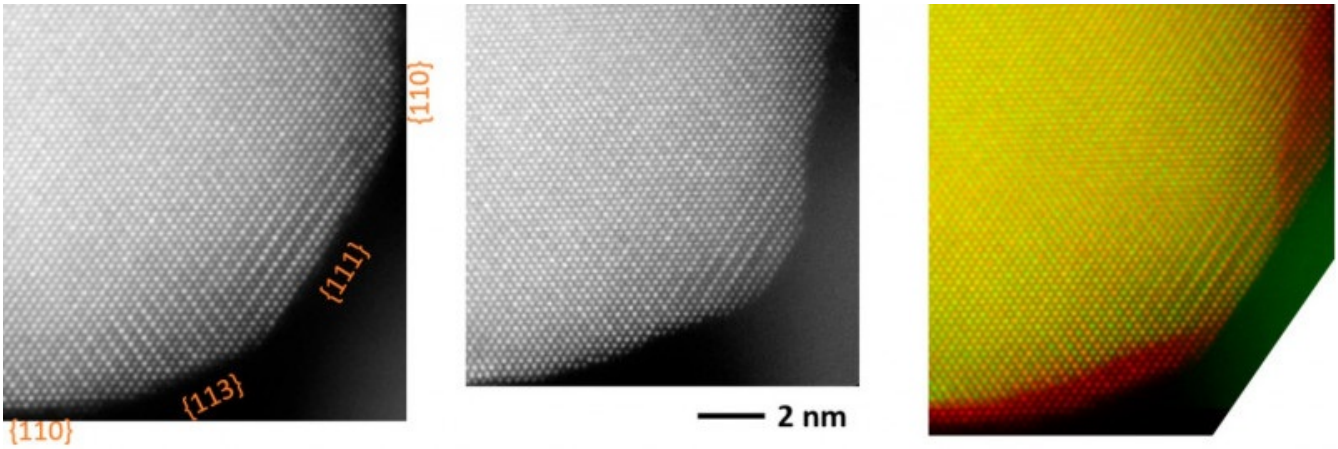


Slika 2: Nanodelec na levi tvorijo atomi bakra (rdeči) in platine (sivi). Na površini delca se nahaja tanka plast zgolj iz atomov platine, ki jo kaže slika, in elementna analiza z elektronskim mikroskopom na levi. Prirejeno po: glejte seznam virov.

Podrobno preučevanje temeljnih mehanizmov, preko katerih struktura snovi vpliva na aktivnost katalizatorjev, je v osrčju raziskav materialov za elektrokatalizo. Šele ko natančno razumemo osnove obnašanja sistema na nivoju atomov in nanodelcev, lahko načrtujemo dizajn boljših materialov. Tak pristop rodi sadove, ko fundamentalne študije strukture delcev v nekaj letih vodijo do razvoja postopka za precizno kontrolirano sintezo nanomaterialov (https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201903568) z željenimi lastnostmi. To pa lahko na dolgi rok zagotovi pocenitev in bolj učinkovito delovanje elektrokemijskih naprav.

Stabilne žlahtne kovine … korodirajo?

Nova dimenzija kompleksnosti pa se pokaže, ko upoštevamo, da noben katalizator ni popolnoma stabilen, ampak da se med delovanjem struktura delcev ves čas počasi spreminja. Tudi žlahtne kovine, ki so sicer izbrane ravno zaradi svoje stabilnosti, med elektrokatalitskim procesom počasi korodirajo, zaradi česar se učinkovitost elektrokemijskih naprav sčasoma slabša. Strukturne spremembe delcev zaradi korozije platine so sicer počasne, a na dolgi rok vseeno povzročijo slabše delovanje katalizatorja in posledično elektrokemijske naprave. Za razvoju učinkovitih katalizatorjev se je torej treba sočasno boriti na dveh frontah – optimizirati je treba ne le njihovo aktivnost, ampak tudi stabilnost.



Slika 3: Nanodelec iz atomov platine in bakra pod elektronskim mikroskopom, in sicer pred (levo) in po (sredina) elektrokemijskem delovanju. Barvno prekrivanje obeh slik (desno) pokaže izgubljene atome s površine. Prirejeno po: glejte seznam virov.

Da lahko preučujemo kompleksne mehanizme propadanja elektrokatalizatorjev, moramo natančno spremljati spremembe njihove strukture. Izjemna zmogljivost presevnega elektronskega mikroskopa z atomsko ločljivostjo omogoča, da lahko poiščemo isti nanodelec pred degradacijo in po njej ter natančno analiziramo spremembe njegove strukture. Zgornja slika na primer prikazuje mikroskopske slike nanodelca iz platine in bakra, in sicer pred elektrokemijskim delovanjem in po njem. Nanodelec izgubi atome s površine, pri čemer se različne površinske ploskve delca različno obnašajo. Ker so ene manj stabilne od drugih in se zaradi tega hitreje raztapljajo, se hkrati z manjšanjem velikosti spreminja tudi oblika nanodelca.

Zakaj je tako detajlno razumevanje strukture pomembno? Ker lahko degradacijske procese, če jih dobro razumemo, tudi ustrezno upočasnimo. Izkaže se na primer, da lahko z dodatkom izredno majhne količine atomov rutenija (https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.8b00405) ali zlata (https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acscatal.5b02883) na površino nanodelcev precej zaustavimo njihove strukturne spremembe in degradacijo. Na ta način se podaljša življenjska doba elektrokemijskih naprav, tehnologija pa naredi korak bližje k praktični uporabi.

Prihodnost elektrokemije je svetla

Elektrokemiki že 220 let preučujemo električno energijo, ki jo proizvajajo kemijske reakcije, in kemijske reakcije, ki tečejo na električni pogon. Naš nivo razumevanja naravnih procesov in zmogljivost razpoložljivih tehnik bi bila za začetnike preučevanja elektrokemijskih pojavov popolnoma nepredstavljiva. A potrebe družbe se spreminjajo, znanost in tehnološki razvoj pa morata temu slediti in reševati vedno nove izzive.

Seznam virov NH UP (pdf, 220 KB) (https://www.alternator.science/assets/Priloge-clankom/Seznam-virov-NH-UP.pdf)