

# Multivalentni akumulatorji

Jan Bitenc

Vsi si želimo akumulatorjev, ki bi bili narejeni iz dostopnih in okolju prijaznih surovin ter bi hkrati v enaki masi oziroma volumnu shranili več energije kot trenutni Li-ionski akumulatorji. Ena izmed možnosti je uporaba kovin, ki so sposobne izmenjati več elektronov na en atom (magnezij, kalcij, aluminij). Omenjene kovine imajo bistveno manjšo nagnjenost k tvorbi dendritov, ki predstavljajo varnostno tveganje. Tvorba dendritov preprečuje uporabo kovinskega litija, ki bi bistveno zvišal energijsko gostoto litijevih akumulatorjev. Težavo pri razvoju multivalentnih akumulatorjev predstavlja pomanjkanje elektrolitov in primernih anorganskih katod. Razvoj nove generacije elektrolitov skupaj z organskimi katodnimi materiali odpira nove možnosti uporabe akumulatorjev, osnovanih na dostopnih in okolju prijaznih materialih.

## Pot k obnovljivim virom vodi preko shranjevanja električne energije

Naraščajoče energetske potrebe človeštva, zmanjševanje zalog fosilnih goriv in z njihovo uporabo povezano onesnaževanje našo družbo spodbujajo k čim hitrejšemu prehodu na obnovljive vire energije. Pri tem prehodu zaradi časovne odvisnosti obnovljivih virov energije (dnevno-nočni cikel, vremenska nihanja) imajo ključno vlogo sistemi za shranjevanje energije, ki bodo omogočili vzdrževanje ravnovesja med proizvedeno in porabljeno električno energijo. Tu imamo na voljo različne načine shranjevanja električne energije: mehansko (črpalne hidroelektrarne, stiskanje zraka, visokofrekvenčni vztrajniki), električno (superprevodne tuljave, kondenzatorji), elektrokemijsko (različni akumulatorji, baterije) in kemijsko (elektroliza vodika, sinteza metanola ...). Vse te tehnologije imajo nekatere prednosti in pomanjkljivosti

(cena, odzivni čas, specifična moč, energijska gostota, izkoristek ...). Večino trenutnih zmogljivosti za shranjevanje električne energije predstavljajo črpalne hidroelektrarne, ki imajo veliko pomanjkljivost. Zahtevajo ogromno prostora in primerno višinsko razliko med spodnjim in zgornjim rezervoarjem ter tudi zelo visoko začetno naložbo. Zato se v prihodnosti predvideva predvsem povečana uporaba akumulatorjev, kajti ti zahtevajo bistveno manj prostora in jih je možno namestiti neposredno ob mestu, kjer potrebujemo izravnavo med ponudbo in povpraševanjem po električni energiji. To je izjemnega pomena zaradi cene prenosa električne energije, ki je lahko izjemno visoka. Hkrati imajo akumulatorji tudi zelo dober izkoristek in hiter odzivni čas.

Trenutno so prevladujoča akumulatorska tehnologija Li-ionski akumulatorji. Zaradi velike količine akumulatorjev, ki bodo potrebni pri hitrem razvoju električne mobilnosti in shranjevanju energije iz obnovljivih virov, raziskovalci intenzivno preiskujemo uporabo sistemov, osnovanih na okolju prijaznih in cenovno dostopnih materialih. Tu se nam ponuja ogromno možnosti, saj nov akumulatorski sistem lahko oblikujemo s poljubnim parom reverzibilnih redukcijsko-oksidacijskih reakcij (redoks reakcij), kar ponuja ogromno različnih kombinacij. Praktično mora biti potencialna razlika med reakcijama dovolj velika, da nam celica daje primerno napetost, saj produkt napetosti skupaj s kapaciteto določa energijo celice. Elektrodi morata biti v stiku s primernim elektrolitom, ki ne reagira z elektrodama ali pa v stiku z njima tvori stabilno pasivno plast. Prednost pri uporabi je, če reakciji na elektrodi vključujeta izmenjavo skupnega iona, saj moramo drugače potrebne ione za redukcijsko-oksidacijsko reakcijo zajemati iz

elektrolita, kar lahko bistveno poveča potrebno količino elektrolita in zniža energijsko gostoto celice. Pri snovanju novega akumulatorskega sistema ne smemo pozabiti na ostale lastnosti, kot so cena, varnost, predvidena življenjska doba, moč in podobno. V trenutno najbolj pogostih Li-ionskih akumulatorjih je anoda grafit (potencial blizu kovinskemu litiju), v katerega se vgrajujejo litijevi ioni med polnjenjem, katoda pa je anorganski material, v katerega se litijevi ioni vgrajujejo med praznjenjem. Elektroliti so različne anorganske litijeve soli, raztopljene v organskih polilih.

### Multivalentni akumulatorji kot okolju prijazna alternativa Li-ionskim akumulatorjem

Med alternativnimi anodnimi materiali (tistimi z nizkim redukcijsko-oksidacijskim potencialom) so posebej zanimive kovine natrij, kalij, magnezij, kalcij in aluminij. Uporaba čistih kovin kot anodnih materialov ima tudi veliko prednost, saj je njihova gravimetrična kapaciteta bistveno višja kot kapaciteta grafitne anode. Pomanjkljivost kovinskih anod alkalijskih kovin (litija, natrija, kalija) je rast dendritov, ki med delovanjem tvorijo strukture z visoko površino. Te strukture so izjemno reaktivne in

predstavljajo varnostno tveganje za nastanek požara. Zato v trenutnih Li-ionskih akumulatorjih uporabljamo grafitno anodo, ki omogoča varno reverzibilno delovanje anode z vgrajevanjem in izgrajevanjem litijevih ionov med grafitne plasti. Cena, ki jo plačamo pri uporabi grafitne anode, je desetkrat nižja gravimetrična kapaciteta anode (tabela 1), kar se seveda kaže tudi v energijski gostoti končne celice.

Alternativna možnost je uporaba multivalentnih kovin (magnezija, kalcija in aluminija) kot anod, saj ponujajo nekajkrat višjo gravimetrično in volumetrično kapaciteto kot grafitne anode. Zaradi višje gostote in izmenjave dveh ali treh elektronov na atom kovine imajo tudi izjemno visoke volumetrične kapacitete. V primeru aluminija je volumetrična kapaciteta skoraj desetkrat višja od grafitne anode. Takoj vidna pomanjkljivost so višji redukcijsko-oksidacijski potenciali, kar pomeni ob katodah z enako napetostjo precej nižjo napetost celic. Velika razlika je predvsem v primeru aluminija, ki ima približno 1,4 V višji potencial, medtem ko je razlika v primeru magnezija (0,7 V) in kalcija (0,2 V) že bistveno nižja. Ključna prednost je količina teh kovin v Zemljini skorji. Medtem ko je litija le 0,002 odstotka, so aluminij, kalcij in magnezij med desetimi

Tabela 1: Primerjava različnih kovinskih anodnih materialov s praktično uporabljeno grafitno anodo iz Li-ionskih akumulatorjev. \*SHE označuje standardno vodikovo elektrodo.

| Material                 | Gravimetrična kapaciteta (mAh/g) | Volumetrična kapaciteta (mAh/ml) | Potencial proti SHE* (V) |
|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| litij                    | 3862                             | 2063                             | -3.05                    |
| natrij                   | 1166                             | 1128                             | -2.71                    |
| kalij                    | 685                              | 591                              | -2.93                    |
| magnezij                 | 2206                             | 3834                             | -2.36                    |
| kalcij                   | 1337                             | 2073                             | -2.87                    |
| aluminij                 | 2981                             | 8048                             | -1.66                    |
| grafit (C <sub>6</sub> ) | 372                              | 837                              | -3.00                    |

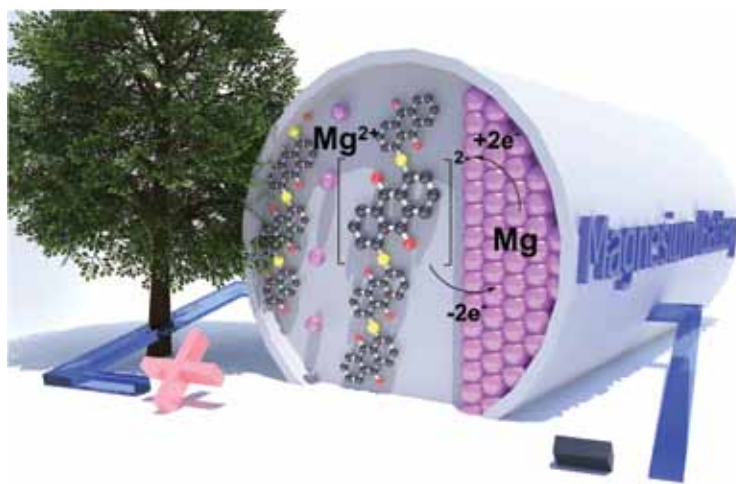
najpogostejšimi elementi, hkrati pa njihova nahajališča niso zemljepisno omejena.

### Izzivi, povezani z uporabo multivalentnih elektrolitov in katod

Bistvena razlika med anodami alkalijskih ter multivalentnih kovin je tudi razlika pri nastanku pasivnih plasti, ki nastanejo ob reakciji elektrolita na površini kovine. Te so v večini primerov alkalijskih kovin prevodne za alkalijske ione, medtem ko so pasivne plasti v primeru multivalentnih kovin pogosto ionsko neprevodne. To pomeni veliko omejitev pri pripravi elektrolitov, ki morajo biti stabilni pri nizkem redukcijsko-oksidaacijskem potencialu. V primeru magnezija to pomeni, da smo večinoma omejeni na topila na osnovi etrov, za razliko od litija, kjer je ta nabor možnih topil bistveno širši, saj imamo na voljo še karbonate, nitrile, ionske tekočine ... Podobno je v primeru kalcija in aluminija, kjer le nekaj elektrolitov omogoča reverzibilno odlaganje kovin. V primeru magnezija so bili prvi elektroliti osnovani na kombinaciji organsko-kovinskih spojin (spojin, kjer imamo kovalentno vez med kovino in ogljikovim atomom) z različnimi Lewisovimi kislinami. Težava organsko-kovinskih elektrolitov je nezdržljivost s številnimi katodami, zato je razvoj vodil v smeri kom-

binacije magnezijevega klorida z različnimi solmi. Takšni elektroliti so še vedno problematični zaradi korozije kloridov, vendar so različne skupine v zadnjih letih razvile elektrolite brez korozivnih sestavin, kar bistveno olajša praktično uporabo celic in poenostavlja sestavljanje celic.

Druga pomembna omejitev je vgrajevanje multivalentnih ionov v anorganske strukture. Bistvene težave tu ne predstavlja velikost ionov, ampak njihov velik naboj. Velika gostota naboja povzroči močno interakcijo z okoljem in hkrati tudi izrazitejšo težnjo k ireverzibilnim stranskim reakcijam. Zato je na voljo le nekaj materialov, ki so sposobni vgraditi multivalentne ione. Ti materiali večinoma vsebujejo žveplove ali selenove anione, saj imajo veliki anioni oslABLJENE interakcije z multivalentnimi kationi. Na žalost nam ti ioni zaradi precej večje atomske mase bistveno znižajo specifično kapaciteto v primerjavi z oksidi. Primer take spojine je molibdenov sulfid ( $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ), ki ima tudi relativno nizko praktično napetost, okrog 1 V. Nizek potencial ga kljub razmeroma dobremu elektrokemijskemu delovanju dela nezanimivega za praktično uporabo. Alternativna možnost so različni plastoviti materiali, kjer pa pogosto naletimo na hiter upad kapacitete z naraščajočim številom polnjenj oziroma praznjenj.



*Slika 1: Shematska predstavitev magnezij-organskega akumulatorja, ki za anodo uporablja kovinski magnezij in kot katodo organski polimer na osnovi antrakinonske skupine. Koncept organskega akumulatorja s kovinsko anodo predstavlja možnost akumulatorja nove generacije z visoko energijsko gostoto na osnovi okolju prijaznih materialov. Reproducirano iz vira 1 z dovoljenjem John Wiley and Sons (Bitenc, Pirnat, Bancič, Gaberšček, Genorio, Randon-Vitanova, Dominko, 2015).*

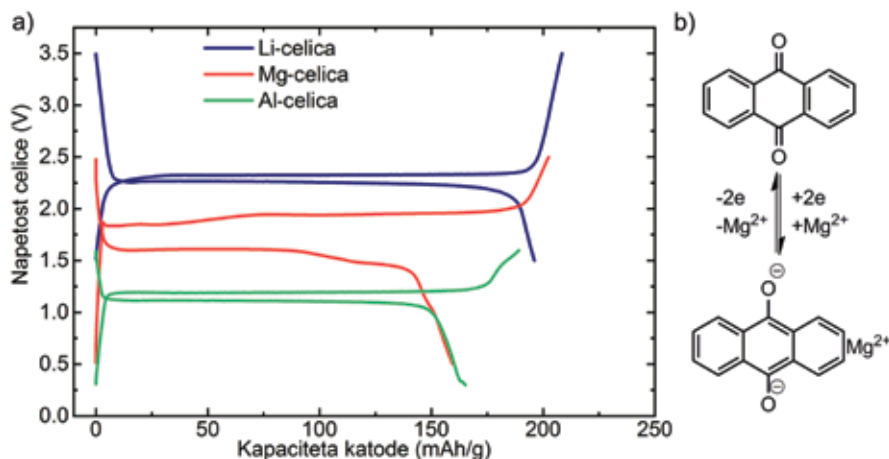
Rešitev predstavljajo organski materiali, saj omogočajo bistveno večjo prožnost pri interakciji z različnimi kationi. Te materiale je možno pripraviti tudi iz različnih organskih surovin. Pri njihovi sintezi običajno uporabljamo precej nižje temperature, kar bi v prihodnosti lahko znižalo ogljični odtis sinteze materialov (slika 1). Organski katodni materiali so bili do sedaj že uspešno uporabljeni z različnimi multivalentnimi kovinami. Kljub temu imajo pomembno pomanjkljivost, saj so preproste organske molekule pogosto zelo topne v raztopinah elektrolitov, kar povzroči hiter upad kapacitete. Topnost lahko zmanjšamo s pripravo polimerov, ki odapljanje preprečijo. To pogosto pomeni zvišanje molske mase, kar pri enakem številu izmenjanih elektronov pomeni zmanjšanje gravimetrične kapacitete. Če pa so vmesne enote razmeroma majhne, je tudi zmanjšanje kapacitete razmeroma majhno, z neposrednim povezovanjem elektroaktivnih skupin pa se mu je možno popolnoma izogniti. Nižja gostota organskih spojin pomeni nižjo volumetrično kapaciteto, vendar to lahko nadomestimo z izjemno visoki-

mi volumetričnimi kapacitetami kovinskih anod. Trenutne primerjave med delovanjem organskih katod v mono- in multivalentnih sistemih kažejo določeno znižanje kapacitet ter tudi malce hitrejši upad kapacitet v večini primerov. A z izbiro primernih polimernih materialov je te razlike mogoče bistveno zmanjšati in doseči primerljive rezultate med mono- in multivalentnimi akumulatorji. Organski materiali nam ponujajo tudi možnost sinteze izjemno raznolikih spojin z različnimi redukcijsko-oksidacijskimi potenciali, ki jih lahko po potrebi prilagodimo, da ustrezajo stabilnostnemu oknu uporabljanih elektrolitov. Pri modifikaciji organskih spojin moramo biti pozorni, da ohranjamo čim manjšo maso elektroaktivne skupine, saj drugače bistveno zmanjšamo specifično kapaciteto katode.

### Delovanje multivalentnih organskih akumulatorjev

Pri našem delu uporabljamo modelne katode iz razreda antrakinonov, ki imajo napetost 2,25, 1,60 in 1,10 V proti litijevi, magneziji in aluminijevi anodi (slika 2a). Te vre-

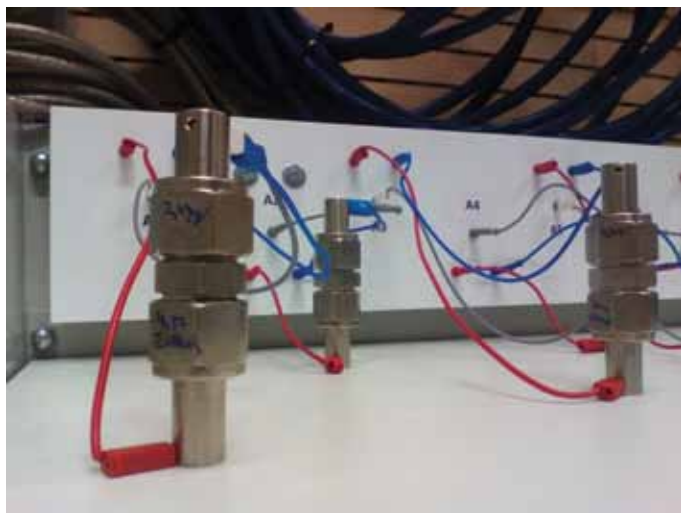
Slika 2: a) Napetost celic z antrakinonsko katodo ter litijevo (modra), magnezijevo (rdeča) in aluminijevo (zeleno) anodo. Spodnja krivulja prikazuje potek napetosti pri praznjenju, zgornja pa pri polnjenju. Povprečna napetost praznjenja v litijevi celici znaša 2,25 V, v magnezijevi celici 1,60 V in aluminijevi celici 1,10 V. Najvišjo kapaciteto dosežemo v litijevi celici, medtem ko je kapaciteta v magnezijevi in aluminijevi celici nekoliko nižja. b) Shema prikazuje delovanje katode v primeru magnezijevega akumulatorja.



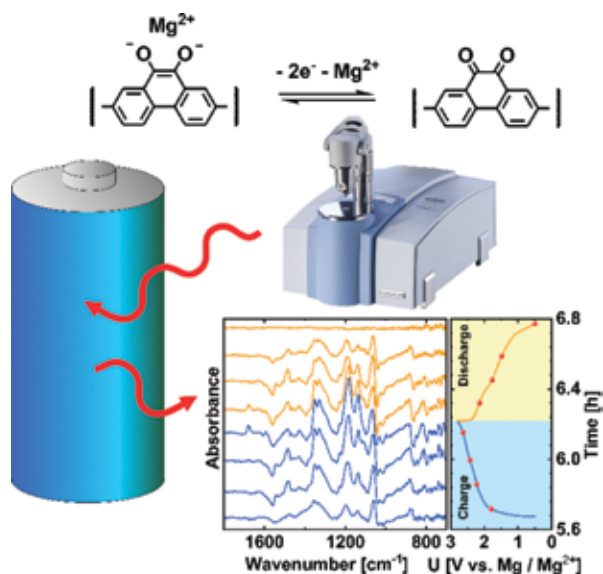
dnosti ne sledijo popolnoma pričakovanim razlikam v potencialu kovin, saj je razlika med potencialom litija in aluminija 1,4 V. Razlog je interakcija med aluminijevimi ioni in organsko spojino, ki zviša njen redukcijsko-oksidacijski potencial za približno 0,3 V. Teoretična kapaciteta antrakinona je 257 mAh/g, kar je precej več od anorganskih katod. Kljub temu si zaradi nižjih napetosti organskih spojin prizadevamo za uporabo spojin, osnovanih na benzokinonu, ki nam ponuja še bistveno višjo kapaciteto (496 mAh/g) ter tudi precej višjo napetost, 2,7 V, proti litiju. Z uporabo nekaterih spojin, ki imajo več elektroaktivnih skupin na enem obroču, je to kapaciteto možno še povečati. Vendar je v primeru spojin z izjemno visokimi kapacitetami pogosta težava stabilnost delovanja ter tudi realna izkoriščenost visoke teoretične kapacitete. Pri uporabi organskih materialov se osredotočamo na tako imenovane materiale n-tipa, ki v svojem nevtralnem stanju prejmejo elektron, se reducirajo in tvorijo negativno nabiti ion (slika 2b). Takšni materiali lahko enostavno koordinirajo pozitivno nabite kovinske ione, ki nastanejo pri odtapljanju kovin. Druga možnost so materiali p-tipa, ki potrebujejo v nabitem (pozitivno) stanju anione za kompenzacijo naboja. Anioni običajno izvirajo

iz elektrolita, kar pomeni, da potrebujemo veliko količino elektrolita, ki bistveno zniža energijsko gostoto celic.

Ključni korak pri raziskovanju teh organskih materialov je tudi preiskovanje elektrokemijskega mehanizma. Znan mehanizem je potreben pogoj za izračun energijske gostote sistema ter tudi potrditev, ali imamo opravke z materialom tipa p ali n. Za preiskovanje mehanizma smo razvili posebno celico s silicijevim oknom, ki prepušča infrardečo svetlobo in nam tako omogoča meritve infrardečih spektrov elektrode med elektrokemijskim delovanjem. Takšne meritve imenujemo *operando*, saj elektrodo spektroskopsko analiziramo med polnjenjem in praznjenjem. Seveda imajo vse komponente celice (aktivni material, vezivo, prevodni ogljik ter elektrolit) svoje infrardeče spektre, ki se do določene mere prekrivajo. Vendar lahko z odštevanjem spektrov med različnimi točkami elektrokemijskega delovanja izločimo tiste komponente, ki se med delovanjem ne spreminjajo (vezivo, prevodni ogljik, elektrolit). Odšteti infrardeči spektri katode nam zelo natančno pokažejo, kaj se dogaja z organsko katodo med polnjenjem in praznjenjem, do katerih sprememb pride pri sprejemanju in oddajanju naboja ter ali so te spremembe ponovljive. Glavne spremembe se dogajajo



Slika 3: Laboratorijske elektrokemijske celice med testiranjem.



*Slika 4: Prikaz koncepta operando ATR-IR (attenuated total reflectance infrared spectroscopy, infrardeča spektroskopija oslabiljenega totalnega odboja) spektroskopije med elektrokemijskim delovanjem celice. Med delovanjem celice merimo infrardeče spektre elektrode, ki nam po odštevanju prikažejo spremembe v elektrodi, ki se zgodijo med praznjenjem in polnjenjem. S spektri lahko potrdimo mehanizem delovanja ter odkrijemo stranske reakcije. Reproducirano iz vira 2 pod licenco CC BY (Vizintin, Bitenc, Kopač Lautar, Grdadolnik, Randon-Vitanova, Pirnat, 2020).*

znotraj molekul aktivnega materiala, kjer gre za prerazporejanje elektronskega naboja in koordinacijo s kationi. Hkrati nam spektri lahko pokažejo tudi formiranje pasivnih plasti, ki nastanejo pri reakciji elektrolita z elektrodo. Formacija pasivnih plasti je lahko tudi znak razpada elektrolita, kar lahko pomeni veliko težavo pri dolgotrajnem delovanju akumulatorja.

### **Pogled naprej in bodoči izzivi**

Za doseganje visoke energijske gostote je pomembno, da naše organske spojine koordinira multivalentni kation, ki ni koordiniran z anioni. Koordinirani (usklajeni) kation bistveno zniža energijsko gostoto, saj anion izvira iz soli in ne anode, kar bi pomenilo, da moramo za popolno izkoriščanje kapacitete organske molekule v celici raztopiti ogromne količine soli, kar bi vodilo do bistvenega znižanja praktične energijske gostote. Tu ima pomembno vlogo sestava elektrolita, tako sol kot topilo, vendar smo v primeru topil omejeni predvsem na etrska topila. Pri solih je v idealnem primeru kovinski kation šibko koordiniran z anionom in za njegovo desolvacijo ni treba vložiti preveč energije, kar olajša transport katio-

nov ter zniža prenapetost pri delovanju celic. Nekaj takšnih elektrolitov že obstaja, vendar pogosto še ne zagotavljajo optimalnega delovanja z obema elektrodama. Kljub temu je bil v zadnjih letih dosežen bistven napredek in se združljivost z obema elektrodama izboljšuje in odpira pot k praktično uporabnim akumulatorjem.

Multivalentni akumulatorji so izjemno zanimivi tip akumulatorjev, ki ponujajo številne prednosti s stališča dostopnosti uporabljenih materialov in tudi možnosti uporabe kovinskih anod. Vendar zaradi različnih lastnosti nastalih pasivnih plasti in bistveno močnejših interakcij multivalentnih kationov z anorganskimi katodami onemogočajo uporabo elektrolitov in katod, ki jih poznamo iz že uveljavljenih Li-ionskih akumulatorjev. Uporaba novih pristopov z organskimi katodami in novo razvitimi multivalentnimi elektroliti omogoča dolgotrajno delovanje teh akumulatorjev. Njihovo delovanje je bilo preiskovano in potrjeno z različnimi analitskimi tehnikami. Kljub temu nas v prihodnjih letih čaka še kar nekaj izzivov, da njihovo delovanje še izboljšamo in jih s tem približamo praktični uporabi.

**Slovarček:**

**Elektroda.** Del elektrokemijske celice, ki vsebuje aktivni material in med delovanjem sprejema in oddaja elektrone. Elektroda je v akumulatorjih običajno sestavljena iz delcev aktivnega materiala (običajno vsaj 90 masnih odstotkov) in prevodnega ogljika, ki ju povezuje vezivo. Ta kompozit je v tanki plasti nanosen na kovinsko folijo, ki omogoča električni stik.

**Anoda.** Elektroda, ki ima nižji redukcijsko-oksidiacijski potencial (redoks potencial) in pri praznjenju oddaja elektrone. Pri polnjenju se proces obrne. V Li-ionskem akumulatorju je to običajno grafit.

**Katoda.** Elektroda, ki ima višji redukcijsko-oksidiacijski potencial in pri praznjenju sprejema elektrone. V Li-ionskem akumulatorju je to običajno anorganski material (na primer litijev kobaltat,  $\text{LiCoO}_2$ ).

**Elektrolit.** Snov, ki omogoča prenos ionov med elektrodama in onemogoča njun elektronski stik. Najpogosteje je to raztopina različnih soli, vendar poznamo tudi trdne elektrolite.

**Dendriti.** Visokopovršinske strukture, ki nastanejo pri odlaganju določenih kovin. Zaradi velike površine so visoko reaktivne in predstavljajo tveganje za požar.

**Gravimetrična kapaciteta.** Kapaciteta materiala, deljena z maso aktivnega materiala. Pove nam količino naboja, ki ga lahko shranimo na enoto mase.

**Volumetrična kapaciteta.** Kapaciteta materiala, deljena z volumnom aktivnega materiala. Pove nam količino naboja, ki ga lahko shranimo na enoto volumna.

**Pasivna plast.** Plast na elektrodah, ki nastane zaradi razpada elektrolita. Plast je lahko stabilna in zaščiti elektrodo pred nadaljnjimi reakcijami ter omogoča nemoteno delovanje, primer grafitna anoda v Li-ionskih akumulatorjih. V primeru magnezijeve kovinske anode plast popolnoma blokira prehod magnezijevih ionov.

**Desolvatacija.** Proces odstranitve molekul topila, ki obdajajo kovinski ion v elektrolitu. Proces desolvatacije se zgodi, ko ion iz elektrolita preide v strukturo katode.

**Zahvala**

Za finančno podporo bi se avtor rad zahvalil Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije v okviru projektov Z2-1864 in J2-1867 ter podjetju Honda R&D Europe GmbH. Za prispevke k raziskovalnem delu in diskusije bi se rad zahvalil sodelavcem na odseku za Kemijo materialov na Kemijskem inštitutu, predvsem prof. dr. Robertu Dominku in dr. Klemnu Pirnatu.

*Literatura:*

Bitenc, J., Pirnat, K., Bančič, T., Gabersček, M., Genorio, B., Randon-Vitanova, A., Dominko, R., 2015: *Anthraquinone-Based Polymer as Cathode in Rechargeable Magnesium Batteries*. *ChemSusChem*, 8 (24): 4128–4132.

Vizintin, A., Bitenc, J., Kopač Lautar, A., Grdadolnik, J., Randon-Vitanova, A., Pirnat, K., 2020: *Poly(Phenanthrene Quinone)/Graphene Cathode Material and Investigation of Its Redox Mechanism through Operando ATR-IR Spectroscopy in Li- and Mg-Batteries*. *ChemSusChem*, 13 (9): 2328–2336.



*Jan Bitenc je znanstveni sodelavec na Kemijskem inštitutu na Odseku za kemijo materialov, kjer se ukvarja z razvojem organskih katodnih materialov za različne multivalentne organske akumulatorje. Doktoriral je na temo magnezijevih akumulatorjev, v zadnjih letih je svoje delo razširil tudi na področje aluminijevih in kalcijevih akumulatorjev, kjer z uporabo različnih organskih materialov razvija akumulatorje nove generacije. S podjetjem Honda R&D Europe že več let sodeluje pri razvoju magnezij-organskih akumulatorjev.*