

(B)lauwe energie

De elektrochemische dubbellaag aan het werk gezet

Het vinden van duurzame oplossingen voor onze energiebehoefte vormt een enorme uitdaging die onze samenleving moet aangaan. Een nieuw type van elektrostatische generatoren blijkt in staat energie op te wekken uit bronnen die ook in Nederland overvloedig aanwezig zijn. Naast inductie en op piëzo-elektriciteit gebaseerde generatoren is er namelijk een derde manier om elektrische energie te produceren. Deze energieopwekking is steeds gebaseerd op de ladingscyclus van een condensator met een variabele capaciteit. Op deze manier kan zowel thermische restwarmte uit industriële installaties als ‘blauwe’ energie uit het mengen van rivier- en zeewater geogst worden. Mathijs Janssen

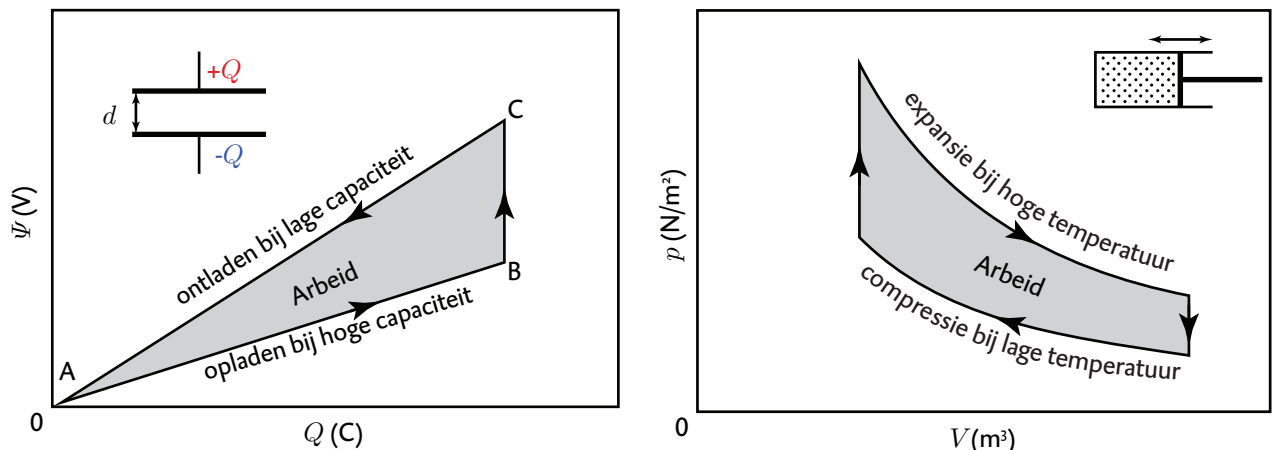
64

Het idee

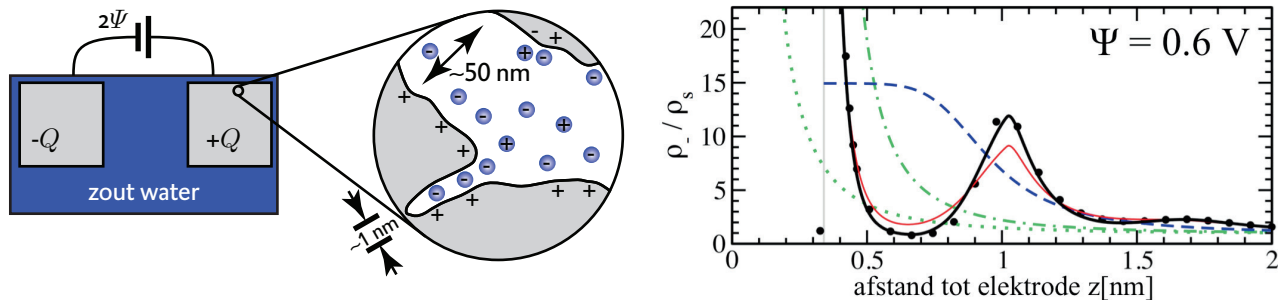
Het basisprincipe van deze energieopwekking is inzichtelijk te maken met een ladingscyclus van een condensator waarvan de plaatafstand door mechanische trillingen gevarieerd wordt. In het simpelste geval bestaat zo'n condensator uit twee parallelle geleidende platen met een luchtlaag van dikte d ertussen. De verhouding tussen de potentiaal Ψ (in volt) over de platen en de ladingen Q en $-Q$ (in coulomb) op de platen wordt gekarakteriseerd door de capaciteit $C = Q/\Psi$. Voor de plaat-

condensator geldt dat deze capaciteit omgekeerd evenredig schaal met de plaatafstand $C \sim 1/d$. Beschouw nu de ladingscyclus ABCA (figuur 1, links). We verbinden een initieel ongeladen condensator met een hoge capaciteit C_{hoog} met een batterij totdat de lading op de condensatorplaten Q en $-Q$ bedraagt (AB). De batterij levert hierbij een energie $E_{\text{laag}} = Q^2/(2C_{\text{hoog}})$. Door bij vaste lading op de platen de plaatafstand te vergroten, verlagen we vervolgens de capaciteit tot C_{laag} ; de potentiaal schiet omhoog (BC) en de energie van de condensator neemt

toe tot $E_{\text{hoog}} = Q^2/(2C_{\text{laag}})$. Tijdens het ontladen van de condensator wordt deze elektrische energie geogst. Zodra de condensator ongeladen is, vergroten we de plaatafstand en keren we terug in de begintoestand A. De essentie van deze cyclus is dat een mechanische stimulus de capaciteit op een dusdanige wijze varieert, dat meer elektrische energie geogst wordt tijdens het ontladen dan geïnvesteerd wordt tijdens het opladen door de batterij: mechanische energie is omgezet in elektrische energie. Voor praktische toepassingen levert



Figuur 1 Links: ladingscyclus ABCA van een plaatcondensator. Rechts: compressie/expansiecyclus van een warmtemachine.



Figuur 2 Links: twee tegengesteld geladen elektroden in een zoutoplossing vormen dubbellen aan het oppervlak van de poreuze koolstof. Rechts: iondichtheitsprofielen loodrecht op het positief geladen koolstofoppervlak (op $z=0$) van een acht nanometer wijde porie laten een verhoogde relatieve dichtheid ρ_-/ρ_s van negatieve ionen aan het oppervlak zien. Dichtheidsfunctionaaltheorieën (zwart en rood) komen het best overeen met simulaties (stippen) en vertonen twee dichtheitspieken, wat duidt op een gelaagde stapeling van ionen.

deze condensator echter te weinig vermogen. Dit kan worden verbeterd door een collectie van kleine vloeistofdruppels tussen de condensatorplaten te injecteren [1,2]. Het opladen van onze draagbare elektronica tijdens een rondje joggen komt op die manier binnen handbereik.

Thermodynamica

De condensatorcyclus vertoont een verbazingwekkende gelijkenis met de compressie/expansiecyclus van 'klassieke' warmtemachines (figuur 1, rechts). In zulke machines wordt een met gas gevulde zuiger alternerend in thermisch contact gebracht met twee warmtebaden van ongelijke temperatuur. Tijdens een cyclus levert de machine netto mechanische arbeid omdat de compressiestap bij lage temperatuur minder energie kost dan wat er geogst wordt tijdens de expansiestap bij hoge temperatuur. Uit de eerste hoofdwet van de thermodynamica volgt dat de oppervlakte die wordt ingesloten door de cyclus in de druk/volumerepresentatie (figuur 1, rechts) weergeeft hoeveel warmte is omgezet in mechanische arbeid. De warmtestroom, die spontaan op gang zou komen als de twee warmtebaden in thermisch contact zouden worden gebracht, is door de warmtemachine onderschept en gecontroleerd uitgevoerd.

Net zoals de thermodynamische druk- en volumevariabelen, verschijnen elektrische spanning en lading gepaard in de eerste hoofdwet van de thermodynamica. De thermodynamische beschrijving van de ladingscyclus van de plaatcondensator gaat dan ook analoog; het oppervlak ingesloten door cyclus ABCA (figuur 1, links) is gelijk aan de elektrische energie die

geogst is. Om expliciete uitdrukkingen te vinden voor de verrichte arbeid, is een toestandsvergelijking vereist. In het geval van de warmtemachine is dat de relatie tussen de druk, het volume en de temperatuur (ideale gaswet, Van der Waals et cetera), in het geval van de plaatcondensator is dat de relatie tussen de potentiaal en de lading voor gegeven plaatafstand: de capaciteit.

De condensatoren in de rest van dit artikel zijn niet de gebruikelijke met lucht gevulde plaatcondensatoren, maar nanoporeuze elektroden die zijn ondergedompeld in zoutoplossingen (figuur 2, links).

De elektrochemische dubbellaag

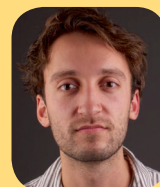
Zodra een vlakke elektrode die in contact staat met een zoutoplossing onder spanning wordt gezet, zal het elektrische veld de geladen ionen in beweging brengen. Dit proces stopt zodra de lading op het oppervlak van de elektrode volledig is afgeschermd door ionen van tegengestelde lading. De gevormde dubbellaag van ionen in de oplossing en elektronen op de plaat is in feite een plaatcondensator met microscopische afmetingen. De effectieve 'plaatafstand' van deze dubbellaag is echter groter dan de ionstraal. Door de aanwezige thermische energie zit de laag ionen niet volledig tegen de elektrode vastgeplakt, maar heeft de eigenlijke dubbellaag een gradueler verloop. De capaciteit schaalt nu met de typische lengteschaal λ_D als $C \sim 1/\lambda_D$. Deze lengteschaal, vernoemd naar de Nederlands-Amerikaanse fysisch chemicus Peter Debye, is afhankelijk van de zoutconcentratie en bestrijkt voor natriumchloride in water een ge-

bied van ongeveer 1 Ångström (bijna verzadigd) tot 1 micrometer (gedemineriseerd water).

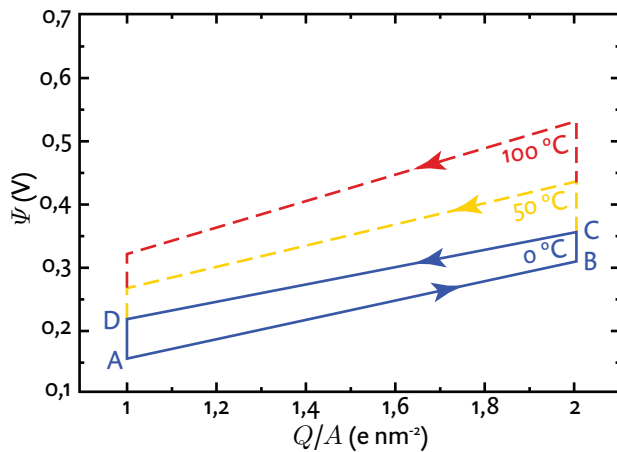
Onderzoek naar nieuwe materialen heeft geleid tot de ontwikkeling van poreuze elektroden die een gigantisch intern oppervlak bevatten. Poreuze koolstof bijvoorbeeld, koppelt een hoog geleidingsvermogen aan een oppervlak van meer dan 1000 vierkante meter per gram.

Zodra de koolstof, ondergedompeld in een zoutoplossing, als elektrode wordt gebruikt in een elektrische schakeling, zal de dubbellaag overal aan het interne oppervlak gevormd worden (figuur 2). De kleinste poriën van de elektrode, typisch slechts één nanometer breed, vullen zich daarbij met ionen die, omringd door een wolk gepolariseerde watermoleculen, al snel een effectieve diameter van een halve nanometer hebben. Wat resulteert in een gecombineerd pakings- en electrostaticaprobleem. De klassieke dubbellaagtheorieën ontwikkeld voor grote plaatafstand zijn niet in staat de experimenteel geob-

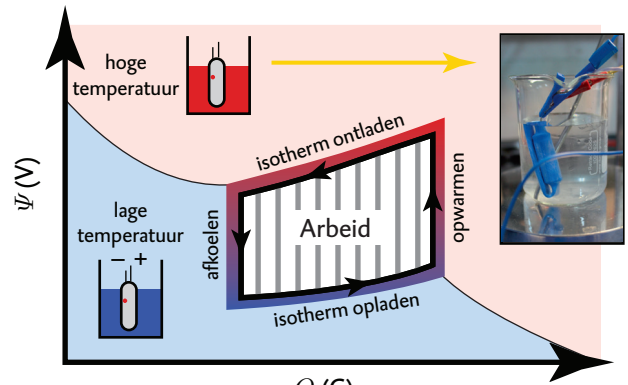
Mathijs Janssen (1989) studeerde theoretische natuurkunde in Utrecht en schreef zijn masterscriptie onder leiding van Jan Zaenen over laagdimensionale AdS/CFT-correspondenties. In 2013 begon hij met zijn promotie bij René van Roij aan de universiteit van Utrecht. Zijn eerste publicatie verscheen in *Physical Review Letters*, en werd breed opgepikt in de nationale media (onder andere voorpagina *De Telegraaf*, *Technisch Weekblad*, *Vroege vogels*).



M.A.Janssen1@uu.nl



Figuur 3 De ladingscyclus ABCDA van een blauwe machine in termen van de potentiaal ψ en ladingsdichtheid Q/A (in eenheden van elektronladingen per vierkante nanometer) met A het interne oppervlak van de elektroden. Bij toenemende rivierwatertemperatuur (stippellijnen) neemt de geleverde arbeid tot een factor drie toe.



Figuur 4 De ladingscyclus van een condensatorwarmtemachine. De foto toont de supercondensator ondergedompeld in een warmtebad.

serveerde capaciteit van de poreuze materialen te beschrijven. Zo voorspellen zij een steeds toenemende capaciteit met toenemende plaatlading, terwijl intuïtief duidelijk is dat de poriën op een gegeven moment vol zitten en de capaciteit moet verzadigen. Wij ontwikkelden daarom een dichtheidfunctionaaltheorie die de situatie beter beschrijft [3]. Een typisch resulterend iondichtheidsprofiel is in figuur 2 rechts weergegeven met een zwarte lijn. De theorie komt goed overeen met simulaties (zwarte punten) en presteert duidelijk beter dan andere theorieën (andere lijnen).

De zoutconcentratieafhankelijkheid van de capaciteit blijft echter kwalitatief behouden in alle dubbellaagmodellen. De capaciteit kan daarom zodanig gevarieerd worden dat tijdens een ladingscyclus van de elektroden energie opgewekt wordt uit twee reservoirs met ongelijke zoutconcentraties. Op een soortgelijke wijze waarin een warmtemachine mechanische energie opwekt door het onderschepen van een spontane warmtestroom, wordt dan elektrische energie opgewekt uit het nabootsen van de spontane deeltjesstroom die op gang komt wanneer de twee reservoirs worden samengebracht.

Blauwe energie

Waar rivieren de zee in stromen vindt zo'n spontaan mengproces plaats. Wanneer een liter rivierwater mengt met een overvloed aan zeewater neemt de ion-entropie toe. De vrije energie van dit water neemt hierdoor af met twee kilojoule, een energieverval

dat equivalent is aan een waterval van tweehonderd meter. De energie die geogst kan worden door dit mengproces gecontroleerd uit te voeren wordt ook wel 'blauwe' energie genoemd, daarbij verwijzend naar de kleur van de duurzame brandstof die gebruikt wordt.

Dat deze energie opgewekt kan worden met behulp van membranen was al langer bekend: daarbij wordt het osmotische drukverschil tussen twee oplossingen omgezet in een mechanisch drukverschil (in het geval van waterdoorlatende membranen), of in twee tegenovergestelde ionstromen (in het geval van een schakeling van iondoorlatende membranen). Onlangs werd op de Afsluitdijk een testinstallatie op basis van dit principe geopend door koning Willem-Alexander.

Dat blauwe energie ook opgewekt kan worden met een ladingscyclus van koolstof elektroden is een recenter idee [4]. Tijdens de ladingscyclus ABCDA (figuur 3, blauwe lijn), worden de elektroden achtereenvolgens opgeladen in zeewater (AB), gespoeld met rivierwater (BC), ontladen in contact met rivierwater (CD) en vervolgens gespoeld met zeewater (DA). Tijdens de spoelstappen verandert de Debye-lengte en daarmee de capaciteit van de elektroden. Hierdoor levert de batterij tijdens het laden bij hoge zoutconcentratie minder energie dan de hoeveelheid die er tijdens het ontladen bij lage zoutconcentratie in een andere batterij opgeslagen kan worden. Het energieverval, het oppervlak ingesloten door ABCDA, is de netto blauwe

energie die geogst wordt tijdens een cyclus. De elektroden fungeren hierbij in feite als een stofzuiger die ionen uit de zee opzuigt en loslaat in de rivier [5]. Omdat de geogste energie schaalbaar is met het aantal ionen dat op deze manier wordt overgebracht, zijn de koolstof elektroden een uitstekende keuze. Door het gigantische oppervlak worden grote hoeveelheden ionen in de dubbellaag opgevangen en losgelaten.

Hoewel deze techniek nog in de kinderschoenen staat, hebben kleinschalige experimenten het principe van deze ladingscyclus bevestigd. De poreuze koolstof vormt daarmee een goedkoop en veelbelovend alternatief voor de reeds verder ontwikkelde technieken gebaseerd op (duurdere) membranen.

(B)lauwe energie

Behalve de zoutconcentratie blijkt de capaciteit van de elektrochemische dubbellaag ook sterk temperatuurgevoelig te zijn. Bij een hogere temperatuur zijn de ionen in de dubbellaag beweeglijker en is er daarom een hogere potentiaal nodig om eenzelfde plaatlading af te scherpen. Daarmee presenteert de watertemperatuur zich, naast de zoutconcentratie, als een nieuwe thermodynamische 'knop' waaraan gedraaid kan worden ter vergroting van de geleverde arbeid in een ladingscyclus [6]. Door de elektroden te ontladen in warmer rivierwater vindt de stap CD bij een hogere potentiaal plaats (figuur 3, rode en oranje stippellijnen). Bij een uiterst temperatuurverschil van 100°C

tussen zee- en rivierwater wordt daarmee drie keer meer oppervlak ingesloten en dus drie keer meer arbeid geleverd. Water opwarmen met fossiele brandstoffen is niet nodig; met deze techniek, bevestigd in experimenten, kan namelijk een nuttige besteding gevonden worden voor de restwarmte beschikbaar uit industrie en datacenters. In feite combineren we hiermee twee energiebronnen: een verschil in zoutconcentratie en een verschil in watertemperatuur. Het thermische effect kan echter ook losgekoppeld worden. Met een commercieel verkrijgbare 'supercondensator' lieten wij zowel theoretisch als experimenteel het principe van een condensator-warmtemachine zien [7]. Deze nanoporeuze dubbellaagcondensator voert een lading/opwarming/ontlading/afkoelingscyclus uit die het elektrochemische equivalent is van de eerder besproken expansie/compressiecyclus van klassieke warmtemachines (figuur 4). De koolstof elektroden van

deze afgesloten warmtemachine kunnen met allerlei ionische vloeistoffen gevuld worden. Dat maakt het mogelijk om ook bij lage temperaturen nog een goede efficiëntie te bereiken, in tegenstelling tot de meeste andere thermo-elektrische (Seebeck)machines die bij lage temperaturen vaak slecht presteren.

Slotwoord

De ontwikkeling van de thermodynamica werd voortgestuwd door de zoektocht naar efficiëntere warmtemachines. Op een soortgelijke wijze heeft de voortgang in de bouw van nanomaterialen gevraagd om een fundamenteel begrip van de elektrochemische dubbellaag op de nanoschaal. Met een dichtheidsfunctionaaltheorie toonden wij een duidelijke zoutconcentratie- en temperatuurafhankelijkheid aan in de dubbellaagcapaciteit van poreuze koolstof elektroden. Door ladingscycli kunnen deze elektroden daarom energie oogsten uit

zowel temperatuurs- als zoutconcentratieverschillen. Door de lage kosten van koolstof zijn de voorgestelde machines aantrekkelijke kandidaten om een bijdrage te leveren aan energieopwekking uit overvloedig beschikbare duurzame bronnen.

Referenties en noten

- 1 T. Krupenkin en A. Taylor, *Nat. Commun.* **2**, 48 (2011).
- 2 M. Janssen, B. Werkhoven en R. van Roij, *RSC Adv. geaccepteerd* (2016).
- 3 A. Härtel, M. Janssen, S. Samin en R van Roij, *J. Phys. Condens. Matter.* **27**, 194129 (2015).
- 4 D. Brogioli, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 058501 (2009).
- 5 Net zoals een warmtemachine die een omgekeerde cyclus doorloopt fungeert als koelkast, kan een omgekeerde blauwe machine voor efficiënte ontzilting van water ingezet worden.
- 6 M. Janssen, A. Härtel en R. van Roij, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 268501 (2014).
- 7 A. Härtel, M. Janssen, D. Weingarth, V. Presser en R. van Roij, *Energy Environ Sci* **8**, 2369 (2015).

22^e NTvN-Prijsvraag – Uitslag

67

Het bepalen van de winnaar van de NTvN-Prijsvraag werd de jury dit jaar zeker niet makkelijk gemaakt. Van de inzendingen van promovendi of pas-gepromoveerden waren er maar liefst tien zo goed dat ze in aanmerking komen voor publicatie. Na een tweede voor de jury heel lastige selectieronde bleven er drie artikelen over die echt in de prijzen vallen. Deze artikelen hebben net dat beetje extra en worden geplaatst in het maart- en aprilnummer van het NTvN. De derde plaats levert 500 euro op, de tweede plaats 750 euro en de winnaar krijgt naast eeuwige roem een geldbedrag van 1000 euro.

De jury heeft besloten dat Ludo Cornelissen met zijn artikel getiteld *Stroom sturen door een isolator: magnonen maken het mogelijk* op de derde plaats komt. Het artikel is goed opgebouwd en de strekking van het verhaal is zo toegankelijk geschreven dat het zelfs voor niet-natuurkundigen grotendeels te volgen is. Tegelijkertijd is het artikel inhoudelijk van een goed niveau. Het artikel bevat fraaie afbeeldingen die de tekst ondersteunen. Cornelissen brengt duidelijk naar voren wat uit zijn eigen onderzoek stamt. Van harte gefeliciteerd, de 500 euro zijn voor jou.

De tweede plaats is voor Vivian Jacobs met haar artikel *Dirac-halfmetalen met holografische wisselwerkingen*. Jacobs weet lastige theoretische concepten glashelder te verwoorden. De jury is er van overtuigd dat dit artikel aan een breed lezerspubliek de nieuwste ontwikkelingen in de snaartheorie en de vastestoffysica weet over te brengen. Een brug bouwen tussen deze op het eerste gezicht heel verschillende gebieden blijkt mogelijk en wordt op een heel heldere wijze door jou inzichtelijk gemaakt. Van harte gefeliciteerd, de 750 euro zijn voor jou!

Er kan natuurlijk maar één echte winnaar zijn. De winnaar van de NTvN-Prijsvraag is Mathijs Janssen met zijn artikel getiteld: *(B)lauwe energie*. Janssen heeft een heel compleet artikel geschreven met een goede structuur, een duidelijke uitleg en een link met de toepassing. Lastige zaken zijn op een begrijpelijke en heldere manier opgeschreven zonder de diepgang uit het oog te verliezen. Janssen studeerde theoretische natuurkunde in Utrecht en studeerde af bij Jan Zaanen. Vanaf 2013 werkt Janssen aan zijn promotieonderzoek bij René van Roij. Zijn eerste publicatie kreeg meteen veel aandacht in de media, onder andere bij *Vroege Vogels*. Door het winnen van de NTvN-Prijsvraag krijgt Mattheijs Janssen eeuwige roem en een geldbedrag van 1000 euro!

Nogmaals van harte gefeliciteerd namens de jury. De prijzen zullen worden uitgereikt tijdens FYSICA 2016 op 8 april in Nijmegen. Ook dit jaar houden we de NTvN-Prijsvraag voor promovendi en pasgepromoveerden. Kijk voor meer informatie op www.ntvn.nl/prijsvraag.

Eduard Driessen, Floor Broekgaarden, Helko van den Brom en Lodewijk Arntzen
Jury van de NTvN-Prijsvraag