

Ηλεκτροχημική σειρά υλικών καθιστά εύκολη την πρόβλεψη των καταστάσεων οξείδωσης

Μετάφραση και επιμέλεια: Δρ Σπύρος Κιτσινέλης

Μια νέα ηλεκτροχημική σειρά θα πρέπει να προσφέρει στους επιστήμονες έναν καλύτερο τρόπο κατανόησης και πρόβλεψης των καταστάσεων οξείδωσης στα υλικά. Η ομάδα που δημιούργησε τη σειρά με τη βοήθεια της μηχανικής μάθησης λέει ότι θα μπορούσε να βοηθήσει στην επιτάχυνση της έρευνας σε τομείς όπως η ανάπτυξη μπαταριών και νέων υλικών.

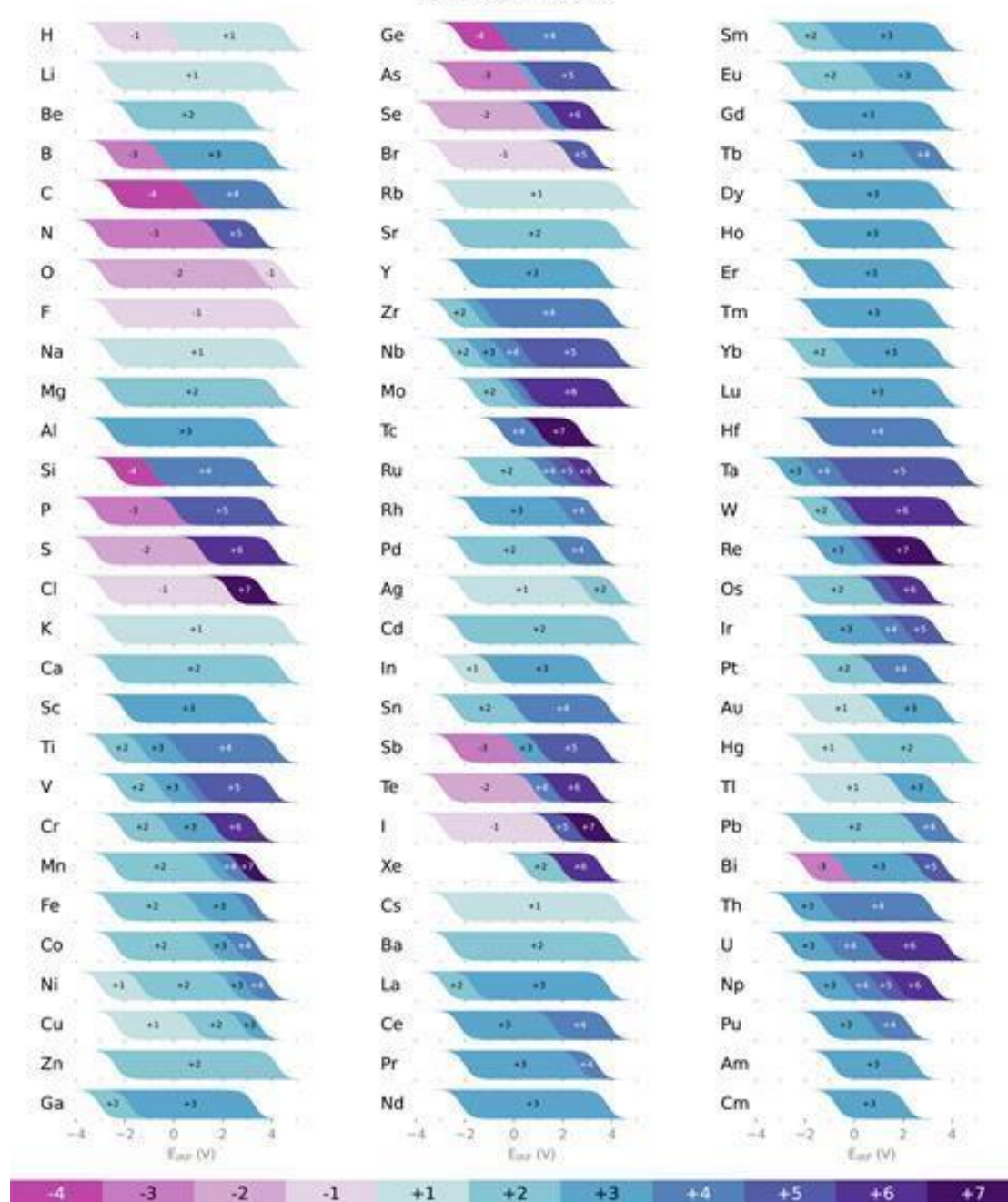
Οι καταστάσεις οξείδωσης των ιόντων είναι απαραίτητες για την εξαγωγή σχέσεων δομής-ιδιότητας στα υλικά. Οι τιμές τους εξαρτώνται τόσο από τις θέσεις των κοντινών σωματιδίων όσο και από το ηλεκτρονιακό τους χημικό δυναμικό. «Διαφορετικά ιόντα αποκτούν ή χάνουν ηλεκτρόνια - ή αλλάζουν την κατάσταση οξείδωσης - σε διαφορετικά ηλεκτρονιακά χημικά δυναμικά», εξηγεί ο Tim Mueller, ο οποίος ηγήθηκε της μελέτης στο Ερευνητικό Ινστιτούτο Toyota στις ΗΠΑ. Προσθέτει ότι υπάρχει μια καθιερωμένη λίστα δυναμικών στα οποία συμβαίνει αυτό, η οποία είναι γνωστή ως ηλεκτροχημική σειρά.

Αλλά αυτή η «τυποποιημένη» σειρά βασίζεται σε ιόντα σε υδατικό διάλυμα, επομένως έχει πολλά μειονεκτήματα όταν χρησιμοποιείται σε άλλα συστήματα. Αν και είναι ένα πολύτιμο εργαλείο στην ηλεκτροχημεία, η αποτελεσματικότητά της στη χημεία των υλικών είναι περιορισμένη λόγω του σχετικά μικρού συνόλου αντιδράσεων στις οποίες κατασκευάστηκε. «Το πιο σημαντικό», σημειώνει ο Mueller, «ένα ιόν σε ένα υλικό στερεής κατάστασης βρίσκεται σε ένα πολύ διαφορετικό περιβάλλον από ένα ιόν που περιβάλλεται από νερό.» Εξηγεί ότι η κατασκευή μιας ηλεκτροχημικής σειράς για ιόντα σε υλικά είναι μεγάλη πειραματική πρόκληση, και γι' αυτό δεν είχε γίνει ως τώρα. «Συνειδητοποιήσαμε ότι μπορούσαμε να το πετύχουμε χρησιμοποιώντας μηχανική μάθηση, αναλύοντας τα μοτίβα σε μια υπάρχουσα βάση δεδομένων υλικών.»

Η ομάδα εκπαιδευσε το μοντέλο χρησιμοποιώντας ένα σύνολο δεδομένων με περισσότερες από 50.000 καταχωρήσεις από τη βάση δεδομένων δομών ανόργανων κραστών (ICSD). Η προσέγγιση βασίζεται στην αρχή ότι όλα τα ιόντα σε ένα μόνο υλικό έχουν το ίδιο ηλεκτρονιακό χημικό δυναμικό. Αρχικά, μάντευαν τυχαία τις ηλεκτρονιακές τιμές χημικού δυναμικού στις οποίες ένα ιόν θα μεταβαλλόταν από τη μια κατάσταση οξείδωσης στην άλλη. «Ονομάζουμε αυτές τις τιμές τα όρια μεταξύ των καταστάσεων οξείδωσης», λέει ο Mueller. Οι ακριβείς θέσεις τέτοιων ορίων εξαρτώνται από τα τοπικά ατομικά περιβάλλοντα, τα οποία ποικίλλουν μεταξύ των υλικών, και για να ληφθεί υπόψη αυτό το εύρος, οι ερευνητές έκαναν τα όρια ασαφή.

ICSD-Derived Electrochemical Series

<https://oxi.matr.io>



Πηγή: © Tim Mueller

Η ομάδα ελπίζει ότι η ηλεκτροχημική σειρά της θα βοηθήσει τους ερευνητές που θέλουν να προσαρμόσουν υλικά σε νέες εφαρμογές

«Ο αλγόριθμος εκπαίδευσης μετατόπισε επαναληπτικά τις οριακές θέσεις για να βρει αυτές που μεγιστοποιούσαν την πιθανότητα παρατήρησης του συνόλου δεδομένων μας», εξηγεί ο Mueller. Για να ελέγξει την ακρίβεια της προσέγγισης, αυτός και οι συνάδελφοί του εκπαίδευσαν μοντέλα σε υποσύνολα των δεδομένων εκπαίδευσης. Στη συνέχεια, τα μοντέλα αξιολογήθηκαν με βάση το πόσο καλά προέβλεψαν τις καταστάσεις οξείδωσης για συνθέσεις στις οποίες δεν είχαν εκπαιδευτεί. «Διαπιστώσαμε ότι η μέθοδός μας ξεπέρασε σημαντικά τα άλλα μοντέλα αιχμής», λέει ο Mueller, τονίζοντας ότι το εργαλείο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη καταστάσεων οξείδωσης με βάση μόνο τη χημική σύνθεση ενός υλικού.

Η νέα σειρά δεν παρέχει άμεσα τιμές, αλλά τις καθορίζει με μια γραμμική προσαρμογή στην υπάρχουσα σειρά. Περιλαμβάνει επίσης αβεβαιότητα ως προς τα δυναμικά για να λαμβάνονται υπόψη τα διαφορετικά περιβάλλοντα στα οποία μπορεί να βρεθεί ένα ιόν σε ένα υλικό στερεάς κατάστασης.

Ο Aron Walsh από το Imperial College του Λονδίνου στο Ηνωμένο Βασίλειο, ο οποίος δεν συμμετείχε στην έρευνα, σχολιάζει: είναι εντυπωσιακό ότι το μοντέλο προβλέπει σωστά τη φύση μικτού σθένους ενώσεων όπως το BaBiO_3 , με συνδυασμό βισμούθιου(III)/βισμούθιου(V) αντί βισμούθιου(IV). Λέει ότι, παρόλο που το σύνολο δεδομένων εξαιρεί ορισμένους τύπους υλικών όπως μοριακούς κρυστάλλους και υβριδικά πλαίσια, το μοντέλο έχει πολλές εφαρμογές για ανόργανους κρυστάλλους.

Ο Mueller επισημαίνει ότι το εργαλείο καλύπτει κοινές καταστάσεις οξείδωσης για 84 στοιχεία, γεγονός που το καθιστά εφαρμόσιμο σε ένα ευρύ φάσμα υλικών, αλλά αναγνωρίζει ότι υπάρχει περιθώριο βελτίωσης. «Οι κύριοι περιορισμοί αυτής της προσέγγισης αυτή τη στιγμή είναι ότι δεν καλύπτουμε όλες τις γνωστές καταστάσεις οξείδωσης για όλα τα στοιχεία και η ακρίβεια του μοντέλου μας θα μπορούσε να βελτιωθεί. Και τα δύο αυτά θα μπορούσαν να αντιμετωπιστούν τουλάχιστον εν μέρει εάν υπήρχαν περισσότερα δεδομένα.»

Πηγή

T Mueller et al, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2024, 121, e2320134121 (DOI: 10.1073/pnas.2320134121)