

Fremtidens energilagring og konverteringsteknologier

- den essentielle rolle af redox-mediatorer.

Af Albert Otto Erich Hohn og Anders Bentzen, Institut for Bio- & Kemiteknologi, Aarhus Universitet

Redox-mediatorer har tiltrukket opmærksomhed inden for energikonverteringsforskning, hvor deres alsidige anvendelsesmuligheder har åbnet døren for nye innovative og banebrydende ideer. Denne opmærksomhed har positioneret dem som en nøglekomponent inden for teknologier som elektrolyse, vandige batterier og zink-luft batterier.

Terawatt-udfordringen

Fossile brændstoffer har længe domineret energisektoren på verdensplan som den primære kilde til vores energiforsyning. Trods vores betydelige fremskridt inden for bæredygtig energi, må vi anerkende, at vi stadig er langt fra at udfase de fossile brændstoffer. Ifølge BP Statistical Review of World Energy (2020) udgør de fossile brændstoffer stadig 84,3 procent af den globale energiproduktion (174.274 TWh), mens de vedvarende energiteknologier kun udgør 11,4 procent [1]. For at opfylde EU's mål om CO₂-neutralitet i 2050 er der derfor behov for vedvarende og bæredygtige teknologier til energilagring og -konvertering på terawatt-skala [2]. Denne globale energiudfordring betegnes ofte som "The Terawatt Challenge" (Terawatt-udfordringen).

Inden for energilagring og -konvertering er der generelt en forståelse af, at der er brug for materialer, som er lettilgængelige, billige og miljøvenlige. Derudover spiller den årlige globale produktion og den naturlige forekomst af grundstoffer på jorden en afgørende rolle i implementeringen af nuværende og fremtidige teknologier. I 2012 påpegede Peter Vesborg (DTU) og Thomas Jaramillo (Stanford Universitet), at 25 grundstoffer produceres i mængder, der overstiger 1 megaton årligt (Mt/år) [2]. Herved kan en energiteknologi, der

bruger 1 gram af et bestemt grundstof per watt, implementeres med en årlig kapacitet på mindst 1 terawatt (TW/år), hvis den nuværende produktion af det pågældende grundstof omdirigeres til udelukkende denne teknologi.

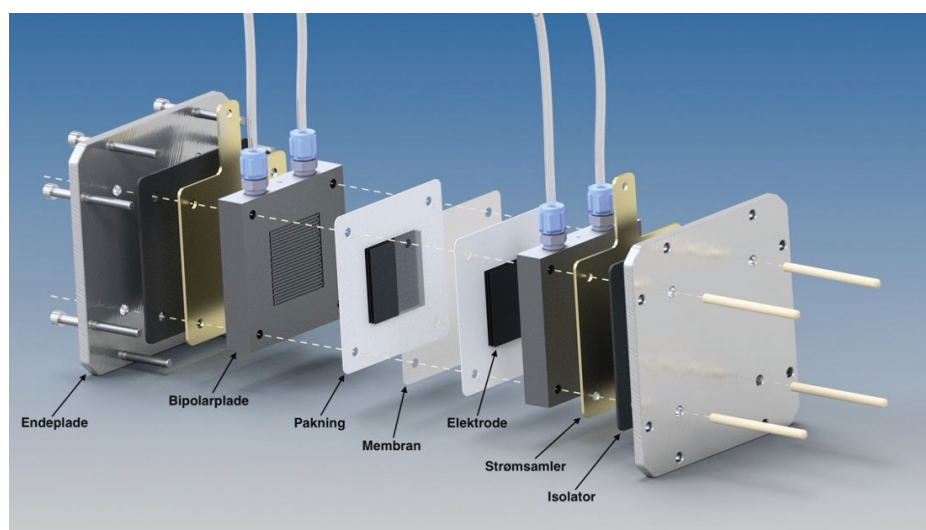
I vores forskning undersøger vi metalkomplekser som redox-mediatorer i vandige batterier (redox flow-batterier), medieret hydrogenproduktion og zink-luft batterier. En redox-mediator er et molekyle, der er opløseligt og sørger for transporten af elektroner og sommetider ioner. De undersøgte metalkomplekser består oftest af organiske ligander, som er koordineret til et centrum bestående af enten titanium (Ti), jern (Fe) eller mangan (Mn). Metallerne er udvalgt med henblik på deres elektrokemiske aktivitet, pris, tilgængelighed og enkelhed i synteseprocessen. Metalkomplekserne har desuden den ekstra fordel, at de kan opløses ved høje pH-værdier, mens metaller typisk

udfældes og danner metaloxider under disse betingelser.

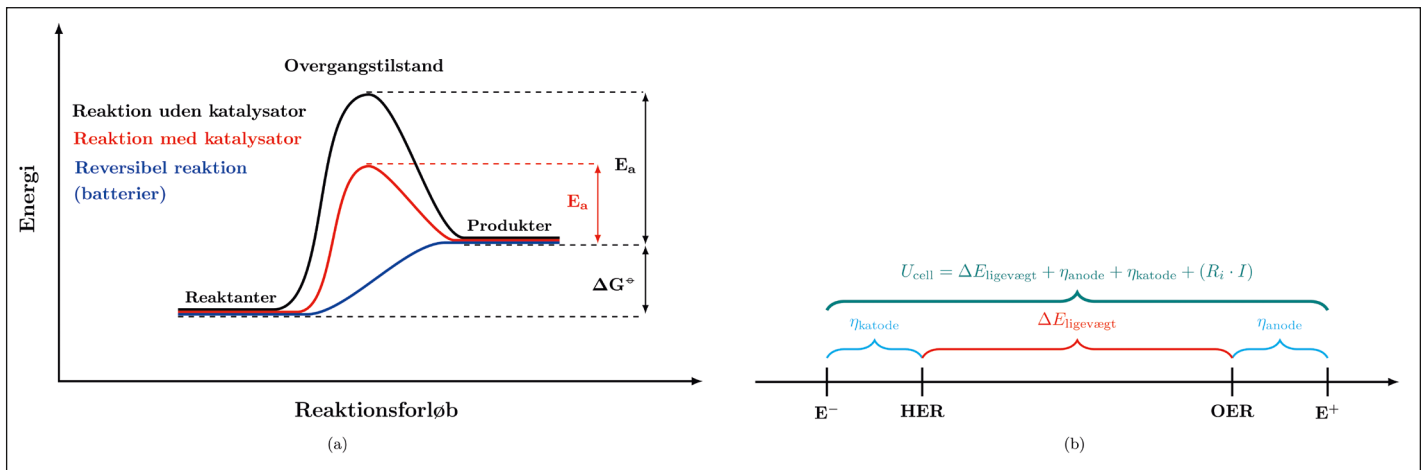
Redox flow-batterier

Et redox flow-batteri er en genopladelig enhed med separate elektrolytbeholdere, som består af katodemolekyler (positive side) og anodemolekyler (negative side), som er opløst i vand. Væskerne i elektrolytbeholderne pumpes ind i en elektrokemisk celle (stakken), hvor elektrisk energi (strøm) omdannes til kemisk energi ved at oxidere den positive side og reducere den negative side under opladning og omvendt under afladning. En illustration af en enkelt celle er vist i figur 1.

Ved konvertering af energi fra en form til en anden vil der altid forekomme en vis grad af energitab i form af varme under processen. I et batteri er dette tab forårsaget af den indre modstand (R_i), der opstår som følge af modstand i batteriets komponenter. Den



Figur 1. En illustration af en elektrokemisk celle (stakken). De essentielle komponenter, der muliggør de elektrokemiske reaktioner, inkluderer strømsamlere, elektrolytter, elektroder og membranen. Strømsamlerne sørger for elektronoverførsel mellem elektroderne og det eksterne kredsløb. De redox-aktive molekyler i elektrolytterne oxideres og reduceres på overfladen af elektroderne ved henholdsvis anoden og katoden. Membranen sørger for transport af de ioner, der deltager i de elektrokemiske reaktioner, samtidig med at forhindre at de to elektrolytter blandes.

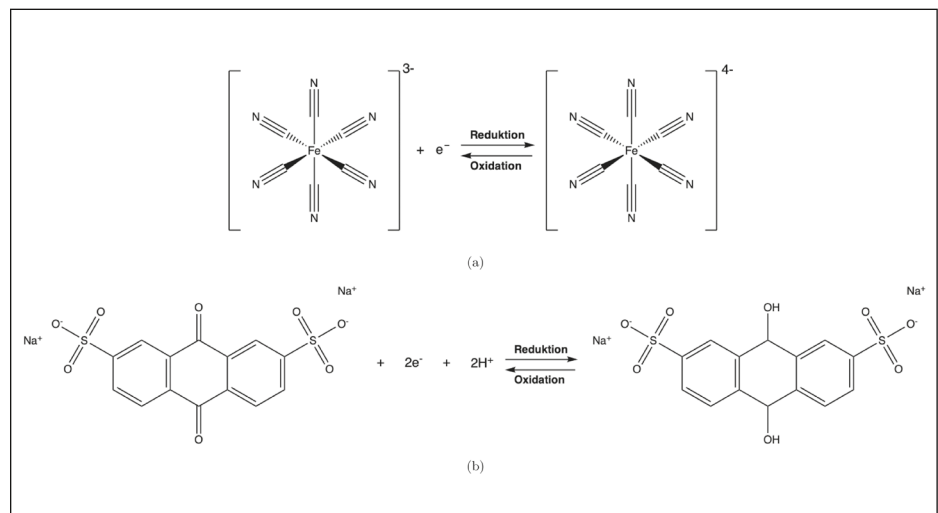
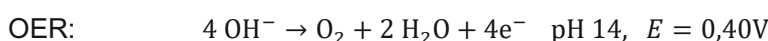


Figur 2. (a): Energiagrammet for en ikke-katalyseret, katalyseret og reversible reaktion. Brugen af en katalysator nedsænker aktiveringsenergien (E_a) for reaktionen, hvilket medfører et lavere overpotentiale og herved et lavere cellepotentiale. I batterier ønsker man en reversibel reaktion med ingen eller meget lav aktiveringsenergi, således at man undgår unødvendigt energitab og ikke har behov for en katalysator; (b): Cellepotentialet for en elektrolytisk celle. HER er standardpotentialet for hydrogenudviklingsreaktionen (-0,83V ved pH 14), OER er standardpotentialet for oxygenudviklingsreaktionen (0,40V ved pH 14), (E^-) er det negative halvcellepotentiale, og (E^+) er det positive halvcellepotentiale. Potentialeforskellen mellem OER og E^+ er det anodiske overpotentiale. Samtidig udgør forskellen mellem OER og HER den termodynamiske værdi (1,23V), også kendt som det elektrokemiske vindue for vand. Cellepotentialet beregnes som summen af overpotentialerne, den termodynamiske værdi og produktet af den indre modstand og strømstyrken.

indre modstand resulterer i spændingsfald og reduceret effektivitet af batteri under drift og derfor forsøger man at minimere R_i så meget som muligt for at undgå unødvendigt energitab. Redox-reaktionerne (oxidation og reduktion) af molekylerne i de elektrolytbeholdere foregår på overfladen af elektroderne. Disse elektroder er typisk lavet af materialer som carbonfelt på grund af dets gode elektroniske ledningsevne, store overfladeareal og porøsitet [4]. De to elektrolyt-opløsninger er separeret af en ion-selektiv membran, der kun tillader transport af specifikke ioner (kationer eller anioner) gennem den.

Vand-elektrolyse

Elektrolyse af vand er en elektrokemisk proces, hvor elektricitet anvendes til at spalte vand til hydrogen og oxygen (se elektrolysecellen i figur 4b, side 8). Processen finder sted som følge af de to halvcellereaktioner: hydrogenudviklingsreaktionen (HER, reduktion, optagelse af elektroner) og oxygenudviklingsreaktionen (OER, oxidation, afgivelse af elektroner) [3]. Potentialet (E) for disse to reaktioner varierer i forhold til pH-værdien af opløsningen og kan bestemmes ved hjælp af Pourbaix-diagrammet (potentiale vs. pH) for vand. Reaktions-skemaerne for HER og OER i en vandig basisk opløsning er:



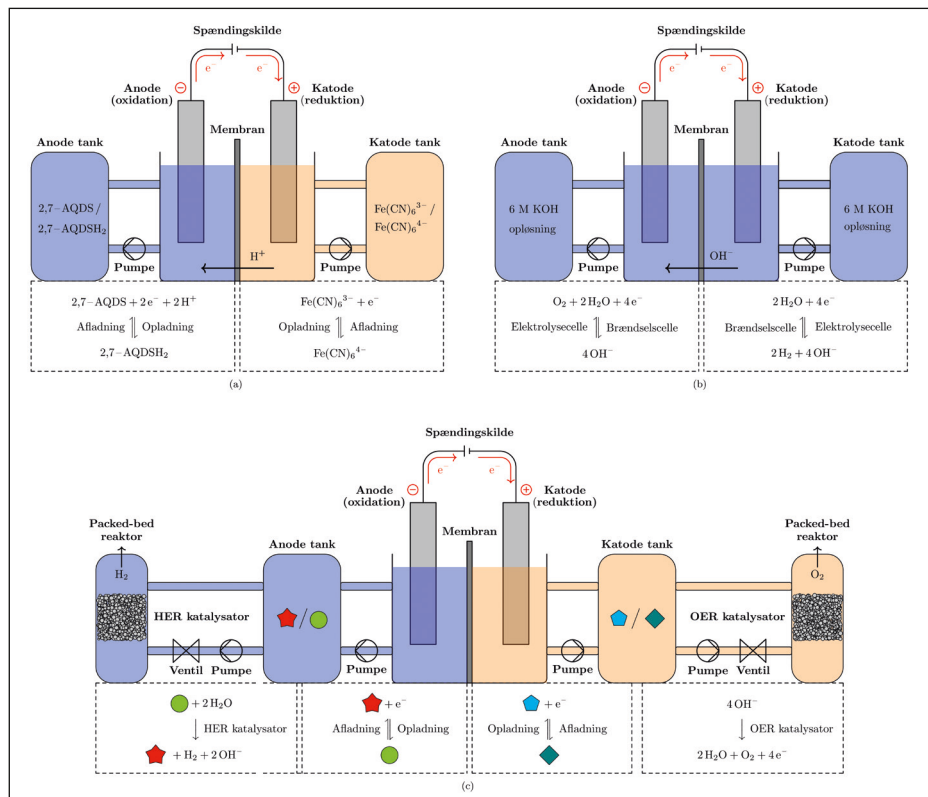
Figur 3. (a): Den kemiske struktur af ferrocyanid (reduceret form) og ferricyanid (oxideret form); (b): Den kemiske struktur af AQDS (oxideret form) og AQDSH₂ (reduceret form).

På grund af den kinetiske barriere kræver elektrolyse af vand et betydeligt højere potentiale end den termodynamiske værdi (1,23V) for, at reaktionen kan forløbe. Det ”ekstra” potentiale, også kendt som overpotentialet (η), opstår primært på grund af intrinsiske aktiveringsbarrierer på anoden og katoden. Derfor er der behov for effektive katalysatorer, der kan reducere både aktiveringsenergien og overpotentialerne. Effekten af at anvende en katalysator er illustreret på energiagrammet i figur

2a og sammenlignet med en reversible reaktion. Derudover viser figur 2b de individuelle bidrag til cellepotentialet for en elektrolytisk celle.

Organiske-uorganiske flowbatterier

Organiske molekyler vækker særlig interesse i forbindelse med redox flow-batterier, idet det er muligt at ændre deres redox-potentiale og opløselighed i vand ved at tilføje specifikke funktionelle grupper til molekylet. Typisk inkluderer disse funktionelle grupper hydroxyl-, carboxyl-, sulfonyl- og fosfatgrupper [5]. I redox flow-batterier søger man efter molekyler med høj vandopløselighed, da dette har indflydelse på både energi- og effekttætheden af batteriet. På den nega-



Figur 4. (a): Et redox flow-batteri med 2,7-AQDS som anodemateriale og ferrocyanid som katodemateriale. Figuren viser afladningsmekanismen af batteriet, hvilket betyder oxidation af den negative side og reduktion af den positive side; (b): En elektrolysecelle med 6 molar (6 M) kaliumhydroxid (KOH) som både anodemateriale og katodemateriale. Ofte benyttes der derfor kun en elektrolyttank, da begge sider indeholder det samme. Ved anoden produceres der oxygen, mens der ved katoden produceres hydrogen; (c): En illustration af et hydridsystem, som både indeholder elektrolyse og et flowbatteri. Figuren viser afladningsmekanismen af batteriet (se beskrivelse figurtekst 4a). Den røde stjerne er oxideret form af redox-mediatorer og den grønne cirkel er den reduceret form af redox-mediatorer. Den blå femkant er den oxideret form af den positive side og den mørkegrønne firkant er den reduceret form af den positive side.

tive side er der blevet undersøgt adskillige organiske molekyler, mens der på den positive side ofte anvendes det uorganiske metal-kompleks ferrocyanid (M_xFe(CN)₆) med monovalente metaller (M_x = Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺). Valget af ferrocyanid er baseret på dets høje opløselighed og fremragende stabilitet, mens der endnu ikke er fundet et organisk molekyle med tilsvarende stabilitet som et alternativ.

I vores forskning har vi arbejdet med et redox flow-batteri med anthraquinonen AQDS (2,7-anthraquinondisulfonat) som anodemateriale (se kemisk struktur i figur 3b, side 7) og ferrocyanid som katodemateriale (se kemisk struktur i figur 3a, side 7). Batteriet er illustreret i figur 4a. Præstationen af dette system i forhold til cellepotentialer og energi- og effekttæthed er lavere end kommercielle state-of-the-art vanadium flowbatterier [6,7]. Dog kan materialerne i dette system produceres meget billigt på stor skala og deres egenskaber er meget mere fleksible.

Hydridsystem af flowbatterier og medieret/afkoblet hydrogenudvikling

Et af vores igangværende projekter indebærer udviklingen af et koncept for energilagring og -konvertering, hvor elektrolyse og batterilagring integreres i en simpel hydridteknologi. Dette koncept er særlig interessant, da man kan reducere omkostningerne af systemet signifikant ved at kombinere de to teknologier. En illustration af konceptet er vist i figur 4c. Når der er overskydende vedvarende energi, kan den bruges til at oplade batteriet ved at reducere det vandopløselige metal-kompleks (redox-mediator) ved anoden og oxidere ferrocyanid til ferricyanid ved katoden.

Hvis man ønsker, at hydridsystemet udelukkende skal fungere som et redox flowbatteri, kan batteriet aflades ved at oxidere den negative side og reducere den positive side. Ønsker man derimod at producere hydrogen, så pumpes den reducerede redox-mediator ind i en packed-bed-reaktor, der indeholder en

HER-katalysator. Denne katalysator fremmer reaktionen mellem redox-mediatorsen og vand, hvilket resulterer i dannelsen af hydrogen (medieret hydrogenudvikling).

På den positive side fungerer ferrocyanid som en elektrondonor, indtil alt er oxideret. Derefter finder den konkurrerende OER-reaktion sted ved hjælp af en OER-katalysator. Den overordnede reaktion er derfor vandeletrolyse, hvor hydrogen og oxygen udledes gennem de to reaktorer. Den "grønne" hydrogen kan herefter benyttes til at producere kemikalier, gødning, brændsel, osv.

Finansiering

Den igangværende forskning er finansieret af projekterne DualFlow (Horizon Europe - European Innovation Council - Horizon-EIC-2021-Pathfinderchallenges-01-04 - Bevillingsnummer:101070788), HeySYS (Danmarks Frie Forskningsfond - Forskningsrådet for Teknologi & Produktion - Bevillingsnummer:1127-00068B) og ReZilient (Horizon Europe - European Innovation Council - (Horizon Europe, European Innovation Council - Horizon-EIC-2021-Pathfinderchallenges-01-04 - Bevillingsnummer:101115535).

E-mail:

Albert Otto Erich Hohn:
albert.hohn@bce.au.dk

Anders Bentien: bentien@bce.au.dk

Kilder

1. *Energy Mix*. H. Ritchie and P. Rosado. Our World in Data (2020), sidst besøgt 28/11/23. URL: <https://ourworldindata.org/energy-mix>.
2. *Addressing the terawatt challenge: Scalability in the supply of chemical elements for renewable energy*. PCK. Vesborg and TF. Jaramillo. RSC Publishing (2012).
3. *Carbon felt based electrode for energy and environmental applications: A review*. TXH. Le, M. Bechelany, and M. Cretin. Carbon (2017).
4. *Decoupled Electrochemical Water Splitting: From Fundamentals to Applications*. PJ. McHugh, AD. Stergiou, and MD. Symes. Advanced Energy Materials (2020).
5. *Hydrogen production from water electrolysis: Role of catalysts*. S. Wang, A. Lu, and CJ. Zhong. Nano Convergence (2021).
6. *Organic Redox Species in Aqueous Flow Batteries: Redox Potentials, Chemical Stability and Solubility*. K. Wedege, E. Drazevic, D. Konya, and A. Bentien, Nature Energy (2016).
7. *Understanding Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Guided Experimental Tour from Components Characterization to Final Assembly*. JA. Pascual, IS. Sanchez, et al. Batteries (2022).
8. *Recent Progress in Organic Species for Redox Flow Batteries*. Z. Li, T. Jiang, et al. Energy Storage Materials (2022)