

Stationære batterier til lagring af sol- og vindelektricitet

– kræver nye billige materialer med lav miljøpåvirkning

Verden over forskes der intensivt i nye, billige vandige batterier til lagring af strøm fra vindmøller og solceller. To af de stoffer, der forskes i, er organiske antrakinoner som anode og uorganiske ferrocyanider som katode. De har begge vist lovende resultater.

Af Solveig Kjeldgaard^a, Emil Drazevic^a,
Bo Brummerstedt Iversen^b og Anders Bentien^a

^a Kemi og Bioteknologi, Institut for Ingeniørvidenskab, Aarhus Universitet

^b Kemisk Institut, Aarhus Universitet

Både organiske antrakinoner og uorganiske ferrocyanider er meget billige at producere, dertil har de lav miljøpåvirkning og så kan de modificeres, således at opløseligheden kan ændres fra totalt uopløselig til meget opløselig. Hermed kan stofferne bruges i både almindelige tørrelle-batterier, som kræver uopløselige stoffer, og i flowbatterier som kræver høj opløselighed.

Stabilitet og forsyningssikkerhed

De seneste år er prisen på strøm fra solceller og vindmøller faldet dramatisk, og den er ifølge International Renewable Energy Agency [1] på niveau med eller lavere end prisen på strøm fra kulkraft. Denne gode nyhed er dog kun en del af løsningen; der produceres kun strøm, når solen skinner eller vinden blæser, og det vil skabe store problemer med stabilitet og forsyningssikkerhed i elnettet. Denne grundlæggende udfordring kan løses på flere måder:

- (i) Udvidelse af højspændingsnettet til udlandet, således at der eksporteres strøm, når der er overskud, og importeres, når vi mangler strøm.
- (ii) Et mere intelligent forbrug af strøm, for eksempel styring af varmepumper og andet effektkrævende udstyr, som tænder, når der er overskud af strøm og slukker, når der er mindre strøm til rådighed.
- (iii) Lagring af strøm. I realiteten bliver fremtidens løsning en kombination af alle tre teknologier og fordelingen er et spørgsmål om prisen på de forskellige teknologier.

Med hensyn til lagring af strøm findes der en række teknologier, som blandt andet omfatter vandeletkrolyse, hvor strømmen bruges til at danne hydrogen, som kan bruges i brændselscel-

ler til at lave strøm på et senere tidspunkt. Alternativt er der de seneste år lavet en del forskning i at bruge water-gas-shift/steam-reforming-processer til at omdanne hydrogen og CO₂ til metan. Der forskes også i hydrogenopgradering af biogas, således at CO₂ i biogassen reduceres og umiddelbart kan bruges i gasnettet.

Batterier – en fleksibel lagringsteknologi

Batterier er dog den mest fleksible løsning af alle lagringsteknologier, da det er en strøm-til-strøm-teknologi, som omdanner/lagrer med et relativt lille tab, samtidig med at den kan implementeres fra kWh til MWh skala. Problemet er dog, at en større udbredelse af batterier er forhindret af den relativt høje pris, som kan kvantificeres ved *levelised-cost-of-electricity storage*:

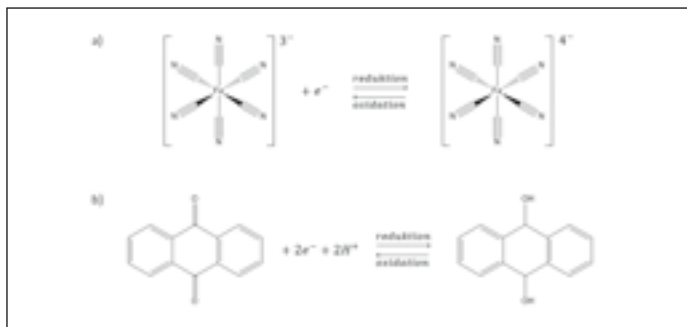
$$LCES = \frac{CC \text{ [kr kWh}^{-1}\text{]}}{N \cdot \eta}$$

og udtrykker omkostningerne ved opbevaring og afladning af en kWh strøm i en cyklus. CC er prisen på batteriet pr. kWh, N antallet af cyklusser i løbet af levetiden, og η er virkningsgraden.

I både EU og USA er der enighed om, at det helt store genembrud for stationær ellagring vil ske, når slutprisen på batterier kommer under 1.000 kroner pr. kWh, svarende til en LCES på mindre end 35-50 øre pr. kWh pr. cyklus.

Afhængigt af molekylemasser og hvilke materialer som anvendes i et batteri, vil 1 kWh svare til en vægt på minimum 5-10 kg. Hvis der samtidig skal tages højde for arbejds løn og fortjenester i forskellige led, betyder det, at materialeprisen for elektrokemiske aktive stoffer i batteriet skal være væsentligt under 100 kroner pr. kg. Dette er et meget lavt tal, hvis der tales om forarbejdede og rene kemikalier.

I vores forskning har vi valgt at undersøge vandige batterier på grund af pris, sikkerhed og miljømæssige hensyn. Den store ulempe ved vandige batterier er det relativt lave cellepotentiale,



Figur 1. a) Ferrocyanid redox-reaktion. b) Antrakinon redox-reaktion.

Ferrocyanid og antrakinon er miljøvenlige materialer, og derudover ligger prisen for begge på omkring 15-30 kr./kg. Ferrocyanid bruges blandt andet som additiv i køkkensalt, mens antrakinoner dannes naturligt i blandt andet rabarber. De er derfor velegnede som elektrodematerialer til storskala energilagring, hvor stabilitet, miljøhensyn og pris er centrale. På trods af at antrakinonen er et organisk molekyle, betragtes det generelt som stabilt. Det skyldes de to aromatiske ringe, som omringer og stabiliserer den centrale og reaktive ketonring. Antrakinon kan degradere til antron, hvilket kan forhindres ved at sætte de rette funktionelle grupper på antrakinonen.

som typisk vil være mindre end 1,6-1,8V, da der skal vælges elektrokemisk aktive materialer inden for det "elektrokemiske vindue" for vand. Det vil sige, det må ikke reagere med vandet og danne oxygen eller hydrogen, hvilket for eksempel sker, når

Li-metal kommer i kontakt med vand. Med et samtidigt krav om elektrokemisk aktivitet, lav materialepris og miljøpåvirkning, så reduceres mængden af mulige grundstoffer og molekyler til kun at omfatte Ti, Zn, Mn, Fe, Cu og en række organiske molekyler, for eksempel antrakinoner, som blandt andet findes i rabarber.

Vi har de seneste år i vores forskning arbejdet med ferrocyanid og antrakinoner [2-6] som udgangsmolekyler til vandige batterier. Figur 1 viser de grundlæggende strukturer og redox-reaktioner, som gør dem anvendelige i batterier. Udover at begge molekyler er yderst elektrokemisk reversible og stabile, så er nogle af de attraktive egenskaber, at strukturen kan skræddersys, således at de kan bruges i både "tørrelle"-batterier og flowbatterier.

Tørrelle-batterier

Et muligt katodemateriale til vandige tørrelle-batterier er berlinerblåt og analoger dertil. Disse har den generelle kemiske formel $A_xMFe(CN)_6$, hvor M er et overgangsmetal og A typisk er kalium eller natrium. Berlinerblåt ($M = Fe$) blev fremstillet første gang allerede i 1704, og blev, som navnet antyder, brugt som farvestof. I de senere år er analoger ($M = Zn, Cu, Mn, Co, Ti$) til berlinerblåt blevet undersøgt som katodemateriale på grund af en række attraktive egenskaber.

Berlinerblåt og analoger baseret på overgangsmetaller er meget stabile og uopløselige i vand, og de egner sig derfor godt som elektrodemateriale. Disse kan nemt fremstilles ved at blande metalsulfat (MSO_4) og kaliumferrocyanid

Din arbejdssikkerhed
Køle- og fryseskabe til miljøer
hvor eksplosive gasser kan forekomme

bioline

GRAM
Biostorage you can depend on

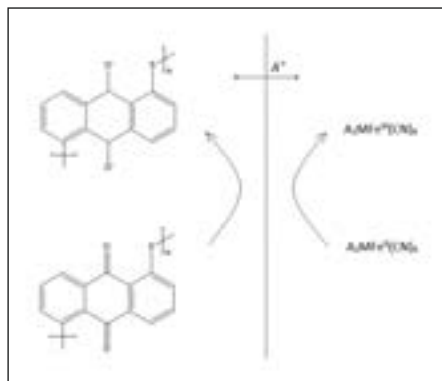
Gram Commercial A/S | Aage Grams Vej 1 | DK-6500 Vejens | Tlf. 7320 1300 | info@gram-bioline.com | www.gram-bioline.com

($K_3Fe(CN)_6$), hvorved der udfældes krystallinsk berlinerblå eller tilsvarende analog. De har en åben gitterstruktur, som kan interkalere hydrerede ioner i vandig elektrolyt, for eksempel kalium eller natrium.

På anodesiden kan der eksempelvis bruges organiske antrakinon-molekyler. Som molekyler har de dog en lille opløselighed i vand, når de reduceres elektrokemisk. Dette medfører, at molekylet langsomt diffunderer til katodesiden, og batteriet mister kapaciteten over tid. For at mindske denne effekt kan man relativt let lave molekylet til en polymer, som i praksis er uopløselig i vand, hvorved levetiden øges væsentligt [2,3], figur 2.

Organiske-uorganiske flowbatterier

En forudsætning for, at et molekyle kan bruges i vandige flowbatterier, er, at de har høj vandig opløselighed. Katode- og anodemolekyler opløses i vand i to forskellige tanke, hvorfra de pumpes ud i en elektrokemisk celle, hvor strømmen omdannes til kemisk energi ved opladning og vice versa ved afladning. Den elektrokemiske celle er sammensat af to kulstofelektroder, som er elektrisk ledende og separeret fra hinanden med en ionselektiv membran, figur 3. På den ene elektrode sker oxidation, mens der på den anden sker reduktion samtidig med en udveksling af en ion gennem membranen. Vandopløseligheden afgør



Figur 2. Skematisk fremstilling af et poly-antrakinon (anode)/berlinerblå (katode) batteri. Antrakinonen er polymeriseret for at forhindre opløselighed. Når kinonen er reduceret, er den på ionform, hvor ladningen balanceres af en positiv kation (A^+), som udveksles gennem en separator fra katodesiden. På katodesiden oxideres berlinerblå, hvorved A^+ forlader strukturen.

både energi- og effekttætheden af et flowbatteri og i kommercielle vanadium-flowbatterier bruges 1,6 M vanadiumopløsninger, som svarer til en energitæthed på 43 Ah pr. L.

En af de interessante egenskaber ved organiske molekyler er, at deres opløselighed i vandet kan styres og øges væsentligt ved at sætte funktionelle grupper på molekylet, for eksempel sulfon-, carboxyl-, hydroxy- og fosfatgrupper. Vandopløseligheden kan øges op til 1-4 mol pr. L, som svarer til 50-200 Ah pr. L. Desværre findes der endnu ikke et stabilt organisk molekyle, der kan bruges

som katode [4-6]. Et godt alternativ er dog ferrocyanid ($A_xFe(CN)_6$) med monovalente metaller ($A = K^+, Na^+, Li^+, NH_4^+$), hvilket giver ferrocyanid med meget høj opløselighed. Dette er i kraftig modsætning til de uopløselige berlinerblå og analogerne.

Et flowbatteri med ferrocyanid som katode og en modificeret antrakinon (Metusalem [7], figur 3) som anode giver et cellepotentiale på 1V, en høj levetid og en energi- og effekttæthed på omkring 15 Ah pr. L. Dette er lavere end vanadium-flowbatteriet, men fordelene er, at materialerne kan produceres meget billigt i stor skala.

E-mail:

Solveig Kjeldgaard: solveig@eng.au.dk

Emil Drazevic: edrazevic@eng.au.dk

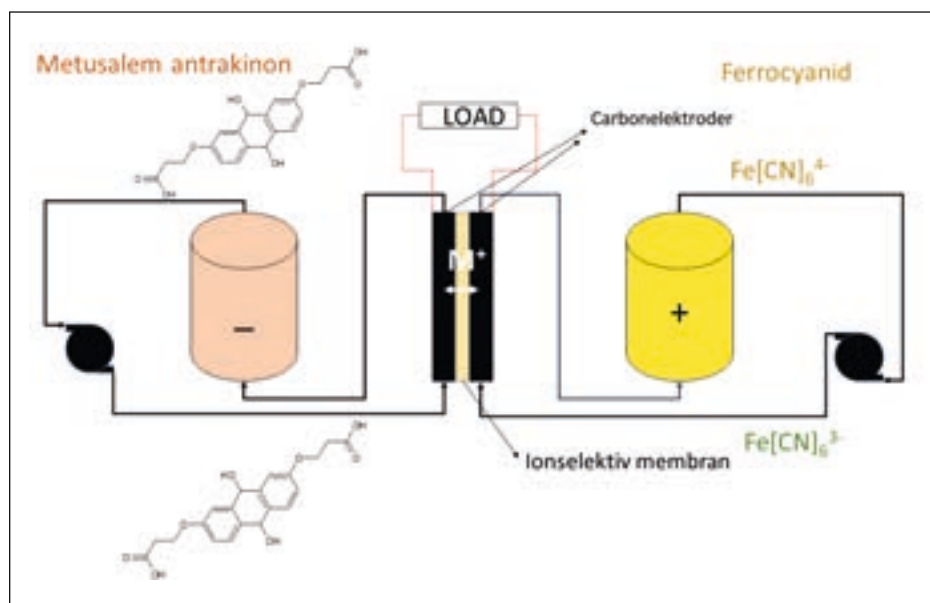
Bo Brummerstedt Iversen:

bo@chem.au.dk

Anders Bienten: bienten@eng.au.dk

Referencer

1. Renewable Power Generation Costs in 2017, Renewable Energy Agency.
2. Investigation of low-cost oligoanthraquinones for alkaline, aqueous rechargeable batteries with cell potential up to 1.13 V E. Drazevic, AS. Andersen, K. Wedge, ML. Henriksen, M. Hinge and A. Bienten Journal of Power Sources 381, 94-100 (2018).
3. Anthraquinone Oligomers as Anode-Active Material in Rechargeable Nickel/Polymer Batteries with Aqueous Electrolyte. C. Clausen, E. Drazevic AS. Andersen, ML. Henriksen, M. Hinge, and A. Bienten ACS Applied Energy Materials (2018).
4. Differential pH as a method for increasing cell potential in organic aqueous flow batteries A Khataee, K Wedge, E Drazevic, A Bienten Journal of Materials Chemistry A, 5, 21975-21882 (2017).
5. Organic Redox Species in Aqueous Flow Batteries: Redox Potentials, Chemical Stability and Solubility. K. Wedge, E. Drazevic, D. Konya, A. Bienten Scientific Reports, 2016. 6.
6. Direct Solar Charging of an Organic-Inorganic, Stable and Aqueous Alkaline Redox Flow Battery with a Hematite Photoanode. K. Wedge, J. Azevedo, A. Khataee, A. Bienten and A. Mendes. Angew. Chem. 55, 7142-7147 (2016).
7. Alkaline Quinone Flow Battery with Long Lifetime at pH 12. DG. Kwabi, K. Lin, Y. Ji, A. Aspuru-Guzik, R G. Gordon, MJ. Aziz, Joule 9, 1894-1906 (2018).



Figur 3. Skematisk billede af flowbatteri med "Metusalem"-kinonen som anode og Ferro/Ferricyanid som katode. For kinonen er det carboxylgrupperne i enderne, som gør det opløseligt i vand, mens det for ferrocyaniden er de monovalente kationer typisk K^+ . Opløsningerne pumpes ind i en elektrokemisk celle, hvor redoxreaktionerne foregår på overfladen af carbonelektroder, samtidig med at der udveksles en kation mellem de to sider. De to opløsninger er separeret af en ionselektiv polymermembran, som stort set kun tillader transport af kationer gennem den.