

# Lagring af solenergi i molekylære batterier

Forskerne ved "Center for Exploitation of Solar Energy" på Kemisk Institut, Københavns Universitet, arbejder på at finde en bæredygtig måde til at løse verdens stadigt stigende energibehov. Specielt fokuseres der på, hvordan solenergi kan lagres i molekyler. Her har det fotoaktive molekyle dihydroazulen, DHA, vist sig at være specielt lovende.

Af Stine T. Olsen, Mogens Brøndsted Nielsen, Henrik G. Kjaergaard og Kurt V. Mikkelsen, Kemisk Institut, Københavns Universitet

Mørket har lagt sig, lyset tændes, kaffemaskinen brygger aftenkaffen, smartphonen ligger i opladeren, komfuret kører på højeste blus, mens bøfferne steges, børnene spiller Playstation - alt imens el-måleren ude i gangen tigger lystigt op i watt-forbruget.

Sidste års samlede energiforbrug udgjorde  $552 \times 10^{18}$  J på verdensplan, hvilket svarer til en kapacitet på 17 TW [1]. Dette energiforbrug har været og er stadig stødt stigende, og det estimeres, at det vil fordobles inden for de næste 30 år. Hidtil er denne store energiefterspørgsel hovedsageligt blevet mødt af fossile brændstoffer (86% i 2015), men de senere års øget fokus på bæredygtighed og grøn energi har ført forskningen over på udnyttelsen af solens enorme ressourcepotentiale. Solen leverer mere energi på en time end hvad verdenen bruger på et helt år. Dog vil en stigende andel af fluktuerende solenergi grundet

dag-nat, sol-skyet og sommer-vinter kræve en effektiv lagringsmetode for at sikre energiforsyningen hele dagen og året rundt og dermed være sammenlignelig med fossile brændstoffer.

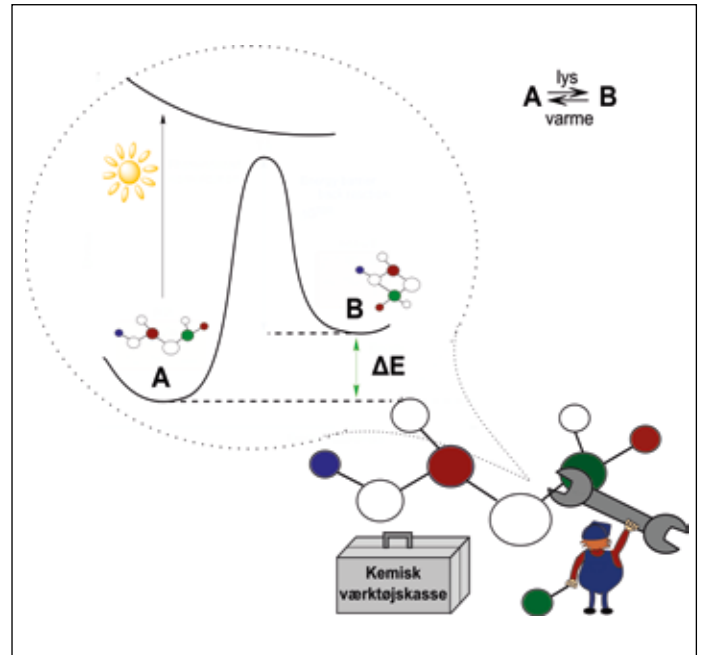
Lagring af solens energi kan ske i forskellige energiformer. Effektive og kommercielt tilgængelige lagringsløsninger for energi i form af elektricitet er allerede kendt i dag i form af batterier, højtliggende vandreservoarer, elektrolyse, etc. Lagring i form af varme er dog langt fra så effektiv med de nuværende kommercielle teknologier, som bl.a. inkluderer sten- og vandbaserede lagre, da disse materialer har en relativ lav varmekapacitet (ofte refereret til i litteraturen som *sensible heat storage*, lagringskapacitet  $\sim 10$  Wh/kg = 36 kJ/kg). På forskningsstadiet er der dog mere lovende metoder på vej, såsom varmelagring ved faseskiftende materialer (omkring 10 gange så lovende som *sensible heat storage*) og brugen af fotoaktive molekyler, også kendt som MOST-systemer (MOlecular Solar Thermal systems) [2]. Specielt lagring ved brug af MOST-systemer er attraktiv, hvis energitætheden kan bringes på niveau med Li-ion-batterier,

280 Wh/kg = 1.0 MJ/kg, hvilket synes muligt. Dog er det ikke lige gyldigt, hvilket fotoaktivt molekyle man vælger til sit MOST-system. Dette har forskerne ved "Center for Exploitation of Solar Energy" ved Københavns Universitet sat fokus på.

### Molekylære sol-varmebatterier:

MOST-systemer anvender fotoaktive molekyler **A**, der er i stand til at absorbere fotoner fra solen og herved gennemgå en reversibel isomerisering til en metastabil form **B**. Denne højenergi-form vil vende tilbage til **A** under frigivelse af den lagrede energi,  $\Delta E$ , i form af varme, se figur 1. Processen er en lukket energicyklus, idet kun varme frigives til omgivelserne, hvilket er yderst fordelagtigt sammenlignet med åbne processer som f.eks. forbrænding af fossile brændstoffer, der foruden energi også frigiver  $\text{CO}_2$ . For at opnå en så effektiv lagring af solvarmen, skal **A** vælges med omhu ud fra følgende MOST-kriterier:

- 1) Absorption af sollyset i området 300-750 nm.
- 2) Absorptionsspektrene af de to isomerer **A** og **B** må helst ikke overlappe.
- 3) Stort kvanteudbytte: fotoreaktionen skal forløbe effektivt.
- 4) Høj lagringskapacitet: energiforskellen mellem de to isomerer **A** og **B** skal være stor.
- 5) Lang lagringstid: levetiden af **B**-isomeren skal være lang.
- 6) Kontrol over varmefrigivelsen: kontrolmekanisme for tilbagereaktionen.
- 7) Hverken **A** eller **B** må undergå fotodegradering.



Figur 1. Schematisk illustration af lagringsideen i et MOST-system. Ved absorption af fotoner fra solen undergår det fotoaktive molekyle **A** en isomerisering til sin mere energirige form **B**. Tilbagegangen forløber under frigivelse af varme. På molekylenniveau skal MOST-systemet skræddersyes, så der lagres en tilstrækkelig mængde energi over en tilpas lang periode.



## Hold dit kliniske laboratorium kørende 24/7

### ELGA vandbehandlingsanlæg til klinisk laboratorium – dækker alle behov for rent vand

- Specielt udviklet til hospitaler med fuldautomatisk back up
- Dokumenteret overvågning af vandkvalitet
- Opfylder klinisk standardkrav (CLSI) for rent vand
- Sikker og stabil vandforsyning til klinisk laboratorium
- Højt serviceniveau med vagtordning

Kontakt vores vandspecialist for mere information

Mette Linding Nygaard, Sales Engineer - ELGA Labwater, KRÜGER AQUACARE  
mob.: +45 26 28 31 41 / email: MLN@kruger.dk



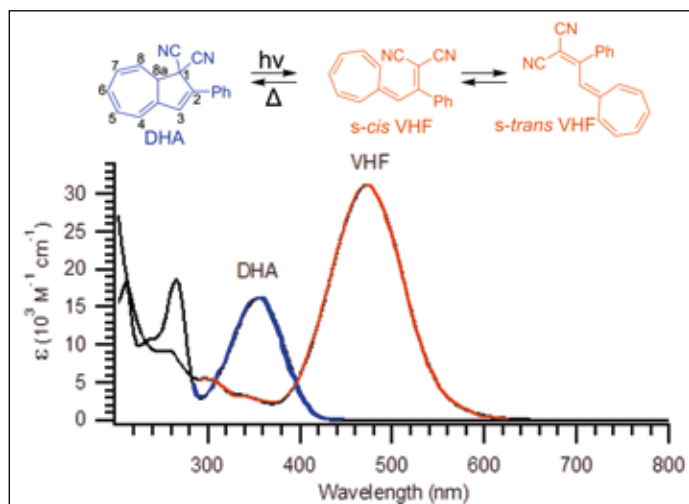
Energilagring på molekylniveau har den fordel, at vi er i stand til at udnytte kemien og dermed skræddersy det perfekte sol-varmebatteri ud fra små ændringer i molekylestrukturen af det fotoaktive molekyle **A**. Hidtil har bl.a. norbornadien været undersøgt, idet den besidder en stor lagringskapacitet (1 MJ/kg). Dog forløber norbornadiens fotoisomerisering med et lavt kvanteudbytte og kun i UV-området [3]. I skrivende stund er der endnu ikke fundet et molekyle, som opfylder alle betingelser, men vi har i de sidste fire år haft en lovende kandidat i kikkerten: det fotoaktive molekyle dihydroazulen, DHA.

## Dihydroazulen som sol-varmebatteri

Det fotoaktive system DHA/VHF er allerede i sin oprindelige form et yderst lovende sol-varmebatteri, se figur 2. Eksperimentelt er det observeret, at DHA-systemet møder ovenstående kriterier 1-3, da DHA absorberer i det synlige område omkring et maksimum på 353 nm, hvorimod VHF absorberer omkring 470 nm (i acetonitril; dog også lidt ved 353 nm). Hermed forventes de to isomerer ikke at konkurrere nævneværdigt om absorptionen af sollyset ved 353 nm. Ydermere foregår den lys-inducerede omdannelse af DHA til VHF med højt kvanteudbytte (55% i acetonitril), og tilbagereaktionen fra VHF til DHA er ikke lys-induceret. Dvs. man kan kvantitativt omdanne al DHA til VHF ved belysning. Dog er systemet begrænset af VHF's relative korte halveringstid på 218 min (i acetonitril-opløsning), hvilket gør lagring hen over længere perioder såsom sommer-vinter umulig. Ligeledes har DHA i sin oprindelige form en lav lagringskapacitet, 0.11 MJ/kg [4], sammenlignet med et teoretisk estimeret muligt maksimum på 1 MJ/kg for MOST systemer [2a]. I vores center har vi siden 2013 arbejdet på at modificere DHA/VHF-systemet, så det kan møde MOST-kriterierne bedre, men samtidig uden at påvirke de allerede fordelagtige iboende egenskaber. I vores arbejde kombinerer vi kvantekemisk modellering med syntese og spektroskopiske målinger.

## Skræddersyning af DHA-molekylet

Centeret på KU har forsøgt at kortlægge en strategi for at gøre DHA-systemet optimalt mht. de fleste af MOST-kriterierne.



Figur 2. DHA undergår en lys-induceret ring-åbningsreaktion, hvorved VHF dannes. Over tid vender den metastabile VHF tilbage til DHA i en proces, der ikke involverer lys. Nummerering af atomerne i DHA's to ringe er angivet. Omdannelsen imellem de to isomerer kan følges ved markante ændringer i UV-Vis absorptionsspektrene, som er vist nederst (optaget i acetonitril). Reproduceret med mindre ændringer fra [S.L. Broman, M.B. Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 21172-21182] - publiceret af "the PCCP Owner Societies".

Kvantekemiske beregninger har forudsagt adskillige interessante mål-molekyler, som er blevet fremstillet og studeret [5-8]. Figur 3 illustrerer nogle af centerets resultater - med fokus på forøgelse af lagringskapaciteten og lagringstiden af DHA-systemet ved at funktionalisere systemet på forskellig vis (alle ændringer er markeret med grønt i figuren). Det er tydeligt, at små ændringer i den molekylære struktur af DHA kan give anledning til store effekter, hvis ændringerne vælges med omtanke.

Ved blot at erstatte den ene CN-gruppe i den oprindelige DHA (**8**) med et H (**5**) ses en mærkbar ændring i både lagringstiden og kapaciteten [5]. Lagringskapaciteten er mere end fordoblet, og samtidigt ændres lagringstiden fra timer til år, hvilket er yderst fordelagtigt mht. brug i sol-varmebatterier. Lagringen er dog lidt for effektiv, da vi ikke kan sætte tilbagereaktionen i gang, uden at molekylet nedbrydes! Skiftes H'et ud med en methylgruppe fås en vis grad af tilbagereaktion, men stabiliteten er stadig ikke god. Ved at indsætte en sidegruppe i form af en elektrondonerende NH<sub>2</sub> (**4** og **6**) opnås atter en markant ændring [7], dog mest udtalt for systemet med to CN-grupper. Det er ikke underordnet,

	Lagringskapacitet (MJ/kg)	Lagringstid (t <sub>1/2</sub> )
<b>1</b>	0.51	?
<b>2</b>	0.38	sekunder
<b>3</b>	0.30	sekunder
<b>4</b>	0.29	?
<b>5</b>	0.25	år
<b>6</b>	0.25	?
<b>7</b>	0.21	sekunder
<b>8</b>	0.11	timer

Figur 3. Skræddersyning af DHA vha. substituenten og ændring i aromaticiteten. Lagringskapaciteten er bestemt teoretisk vha. DFT beregninger, hvorimod lagringstiden i form af halveringstiden (t<sub>1/2</sub>) af det dannede VHF er bestemt eksperimentelt. Spørgsmålstegn angiver, at molekylet endnu ikke er syntetiseret. Et derivat af **3** er fremstillet, og den opgivne halveringstid er for dette molekyle.

hvor NH<sub>2</sub>-gruppen placeres, idet kun en placering i position 3 medfører en stigning i lagringskapaciteten. Denne favorable position er både gældende for DHA med en og med to CN-grupper. Omvendt vil en elektrondonerende gruppe på DHA's position 3 desværre fremme tilbagereaktionen [9] og dermed have en negativ effekt på lagringstiden. Generelt betyder en substituents placering og elektroniske egenskaber meget for tilbagereaktionens hastighed. Vi har således fundet, at VHF's omdannelse til DHA fremmes af elektrontiltrækkende grupper på DHA's position 2 og af elektrondonerende grupper på position 3 eller 7 [9,10].

Ved at gøre DHA særligt stabil ved at introducere en aromatisk benzenring i strukturen (1-3) opnås i særdeleshed en stor energiforskel imellem DHA og VHF, idet denne aromaticitet vil gå tabt i VHF-isomerer [8]. Forøgelsen i energiforskellen sker dog på bekostning af VHF-isomerens levetid, som bliver ultrakort, og på bekostning af DHAs fotoaktive egenskaber (undergår uønskede lys-inducerede reaktioner). Levetiden vil dog formentligt kunne øges ved at skifte den ene CN i 2 ud med et H.

Figur 3 giver kun et lille indblik i nogle af de variationer af DHA-strukturen, som vi arbejder med i vores center. I lidt mere eksotiske makrocycliske molekyler indeholdende to DHA-enheder har vi vist, at energifrigivelsen kan ske trinvis for de to korresponderende VHF-enheder - dvs. den kan ske på to tidsskalaer, en hurtig (timer) til øjeblikkelige behov og en langsom (uger) til langtidshov [11]. Vi har endvidere vist, at kobber-ioner kan sætte gang i VHF-til-DHA tilbagereaktionen [12] og arbejder derved på at imødekomme kriterium 6 for de systemer, hvor tilbagereaktionen er langsom. I et optimalt system er tilbagereaktionen sat helt i stå, men kan sættes i gang af en katalysator. Ovenstående homogene katalyse med kobberioner i opløsning er måske ikke den mest ideelle metode, men et første vigtigt skridt på vejen.

Vores tilgang er meget systematisk, da vi ønsker at lære, hvad konsekvensen af hver lille strukturel ændring er. Ved at kombinere de enkelte modifikationer, hvoraf nogle er fordelagtige for lagringskapaciteten, andre for lagringstiden, andre igen for stabiliteten, håber vi at kunne skræddersy det helt rigtige molekyle, som kan opfylde omend ikke alle, så de fleste af de ønskede kriterier.

### MOST-applikationer

Foruden fordelene i at være et lukket system og dermed bæredygtig, besidder MOST-systemer en række fordelagtige applikationer. Først og fremmest agerer molekyler på mikroskopisk niveau, hvilket muliggør små og transportable varmebatterier. Dette kan der f.eks. drages nytte af under opvarmning af telte, udendørs madlavning, varmedunke, osv. Ydermere introducerer organiske molekyler muligheden for et fleksibelt og transparent design, og dermed for implementation af varmebatterier i f.eks. vinduer og maling eller til af-insing af bilruder.

Et hybrid solanlæg bestående af et MOST-system kombineret med et vand solvarmeanlæg (*concentrated solar power*, CSP) kunne introducere en såkaldt opgradering til de nuværende implementerede solvarmeanlæg med cirkulerende varmeoverførselsvæsker. Her skal molekylerne gøres opløselige i vand eller et alkoholisk medium.

De brede applikationsmuligheder kombineret med den bæredygtige tilgang gør MOST-systemer til et videnskabeligt område, hvor en systematisk tilegnelse af fundamental viden om fotoisomerbare systemer måske kan munde ud i nye løsninger til verdens stadig stigende energibehov.

**Tak** til Københavns Universitet og Carlsbergfondet for økonomisk støtte.

### Referencer

- BP, Statistical Review of World Energy, BP Annual Technical Report, 2016.
- a) Kucharski, T.J.; Tian, Y.; Akbulatov, S.; Boulatov, R. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 4449-4472; b) Moth-Poulsen, K. i *Organic Synthesis and Molecular Engineering* (Red.: Nielsen, M.B.), Wiley, Hoboken, USA, 2014, pp. 179-196; c) Lennartson, A.; Roffey, A.; Moth-Poulsen, K. *Tetrahedron Lett.* 2015, 56, 1457-1465.
- Yoshida, Z.-I. *J. Photochem.* 1985, 29, 27-40.
- Olsen, S.T.; Elm, J.; Storm, F.E.; Gejl, A.N.; Hansen, A.S.; Hansen, M.H.; Nikolajsen, J.R.; Nielsen, M.B.; Kjaergaard, H.G.; Mikkelsen, K.V. *J. Phys. Chem. A* 2015, 119, 896-904.
- Cacciarini, M.; Skov, A.B.; Jevric, M.; Hansen, A.S.; Elm, J.; Kjaergaard, H.G.; Mikkelsen, K.V.; Nielsen, M.B. *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 7454-7461.
- Broman, S.L.; Kushnir, O.; Rosenberg, M.; Kadziola, A.; Daub, J.; Nielsen, M.B. *Eur. J. Org. Chem.* 2015, 4119-4130.
- Hansen, M.H.; Elm, J.; Olsen, S.T.; Gejl, A.N.; Storm, F.E.; Frandsen, B.N.; Skov, A.B.; Nielsen, M.B.; Kjaergaard, H.G.; Mikkelsen, K.V. *J. Phys. Chem. A* 2016, 120, 9782-9793.
- a) Skov, A.B.; Broman, S.L.; Gertsen, A.S.; Elm, J.; Jevric, M.; Cacciarini, M.; Kadziola, A.; Mikkelsen, K.V.; Nielsen, M.B. *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 14567-14575; b) Skov, A.B.; Petersen, J.F.; Elm, J.; Frandsen, B.N.; Santella, M.; Kilde, M.D.; Kjaergaard, H.G.; Mikkelsen, K.V.; Nielsen, M.B. *ChemPhotoChem*, 2017, 1, 206-212.
- Kilde, M.D.; Hansen, M.H.; Broman, S.L.; Mikkelsen, K.V.; Nielsen, M.B. *Eur. J. Org. Chem.* 2017, 1052-1062.
- Broman, S.L.; Jevric, M.; Nielsen, M.B. *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 9542-9548.
- a) Petersen, A.U.; Broman, S.L.; Olsen, S.T.; Hansen, A.S.; Du, L.; Kadziola, A.; Hansen, T.; Kjaergaard, H.G.; Mikkelsen, K.V.; Nielsen, M.B. *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 3968-3977; b) Vlasceanu, A.; Broman, S.L.; Hansen, A.S.; Skov, A.B.; Cacciarini, M.; Kadziola, A.; Kjaergaard, H.G.; Mikkelsen, K.V.; Nielsen, M.B. *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 10796-101800.
- Cacciarini, M.; Vlasceanu, A.; Jevric, M.; Nielsen, M.B. *Chem. Commun.*, 2017, 53, 5874-5877.



## Nyhed: Interchim® Spe 6.25ws Compact Solid Phase Extraction Workstation



Information om Interchims® nye Spe 6.25ws:

[www.md-scientific.dk](http://www.md-scientific.dk)