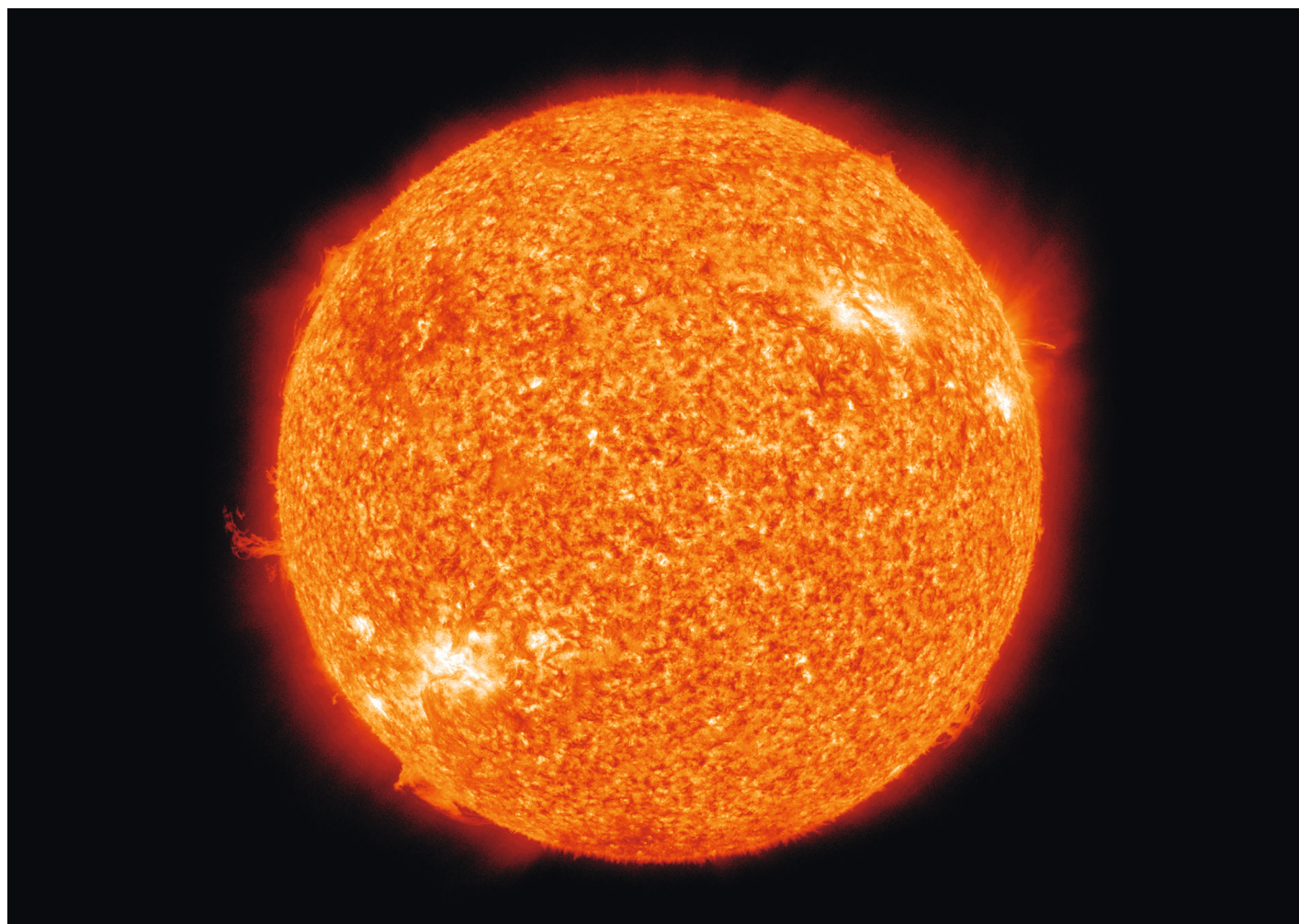


Molekyl-lagring af solenergi

eller kunsten at lagre lidt forårssol til vinteren



På Chalmers arbejder svenske forskere med at fremstille nye molekyler til effektiv lagring af solenergi. Herunder med design af praktisk anvendelige tekniske løsninger med opkonvertering af lys. Det er målet at have en ny prototype færdig i løbet af lysets år 2015.

Af Anders Lennartson, Victor Gray og Kasper Moth-Poulsen, Chalmers Tekniske Universitet
Oprindelig trykt i "Kemivärlden", oversat fra svensk

I menneskets tidligste historie var solens varmende stråler den eneste mulige energikilde. Først da vi lærte at beherske ild, blev det muligt at flytte til nordligere, koldere breddegrader. Strofen "Solen sveder, land segner i havet" fra beskrivelsen af ragnarok i *Voluspá*,

ældre Edda, afspejler antageligt det værst tænkelige mareridt for forfrosne nordboer i vikingetiden. At de resterende vers udlover flammende ild i overflod, var givetvis en stakket trøst.

"Jorden skulle i sig selv være mørk og kold, hvis den ikke fik lys og varme tilført fra solen", skrev Berzelius i første del af *Lärbok i kemien* fra 1808. Dette gælder naturligvis stadig den dag i dag: Uden sol er liv på jorden umuligt.

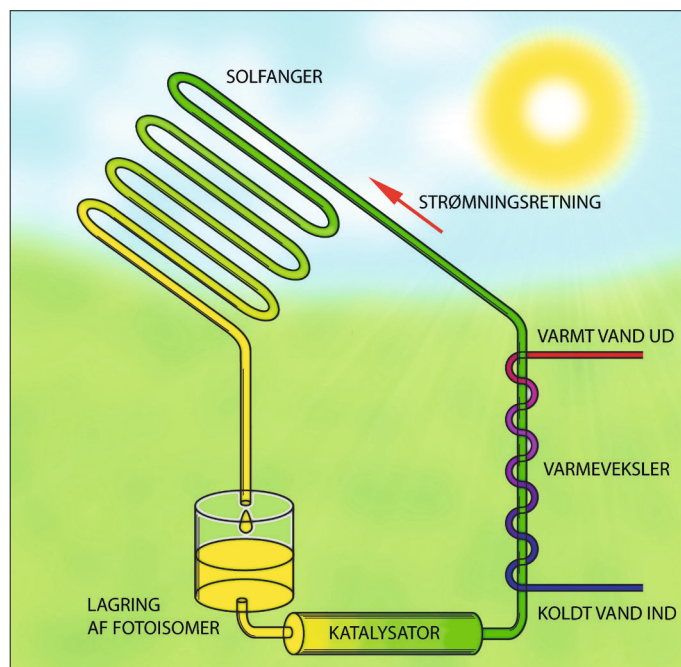
En stor del af solenergien stråler tilbage fra jorden og ud i

verdensrummet. Hvis det var muligt at udnytte bare en brøkdel af denne energi, så ville det gøre verdens energiforsyning uafhængig af olie og kul.

Selvom udviklingen af solceller har gjort enorme fremskridt i løbet af de senere år, så er de ikke specielt gode til at lagre solenergien. Hvis man vil udnytte solens energi effektivt, så er det nødvendigt at opfinde komplementerende teknologier, som sammen sikrer energiforsyningen hele døgnet og året rundt.

MOST-systemet

Blandt de mindre kendte metoder til at lagre solenergi er MOST (MOlecular Solar-Thermal)-system. Ideen, som oprindeligt blev lanceret i et tysk tidsskrift [1] for lidt over 100 år siden, bygger på at lade sollyset absorberes af en substans, som kan gennemgå en *reversibel fotoinduceret isomerisering* til en metastabil (foto)isomer. Et eksempel på dette er *trans*-stilben, som ved bestråling med ultraviolet lys omdannes til *cis*-stilben. *Cis*-formen har højere energi, fordi phenylgrupperne er tvunget ud af plan på grund af steriske effekter. Ved brug af en katalysator kan *cis*-formen omdannes tilbage til *trans*-formen, og energiforskellen mellem de to former frigøres som varme. *Cis*-stilbenet kan i princippet gemmes, til man har størst behov for at udnytte den lagrede energi: Om natten, om vinteren, eller til et tidspunkt hvor et rumfartøj befinder sig i skyggen bag jorden eller måske en anden fjern planet. Nu er der bare det problem, at stilben kræver UV-bestråling for at isomerisere, og derfor kan dette molekyle kun udnytte en meget lille del af solens stråler. Desuden er energiforskellen mellem *cis*- og *trans*-stilben ganske lille, omkring 5 kJ/mol. Et andet problem er, at både *cis*- og *trans*-stilben absorberer lys ved cirka samme



Figur 1. Skitse af et system til lagring af solenergi med et MOST-system. Den aktive substans pumpes gennem en solfanger, hvor solenergi omdannes til kemisk energi. Den energirige isomer kan siden gemmes, til man vil frigive energien. Dette klares ved at pumpe molekylerne igennem en katalysator og en varmeveksler, hvor den frigivne energi f.eks. kan anvendes til at varme vand. Vi har bygget fungerende prototyper for dette system i vores laboratorium.

MULTI | MARKETING

70 25 25 18

Reklamevand
Hurtig levering, fra
kr. 2,99

Vand med logo
Vandtryk.dk

Kuglepenne
med logo - bestil fra
100 stk.

Kuglepenne med logo
Penz.dk

Logobolsjer
Danske, 2.500 stk.
kr. 2.500

Bolsjer med logo
Slik-med-logo.dk

Alle priser er eksklusiv moms og fragt. Forbehold for prisændringer.



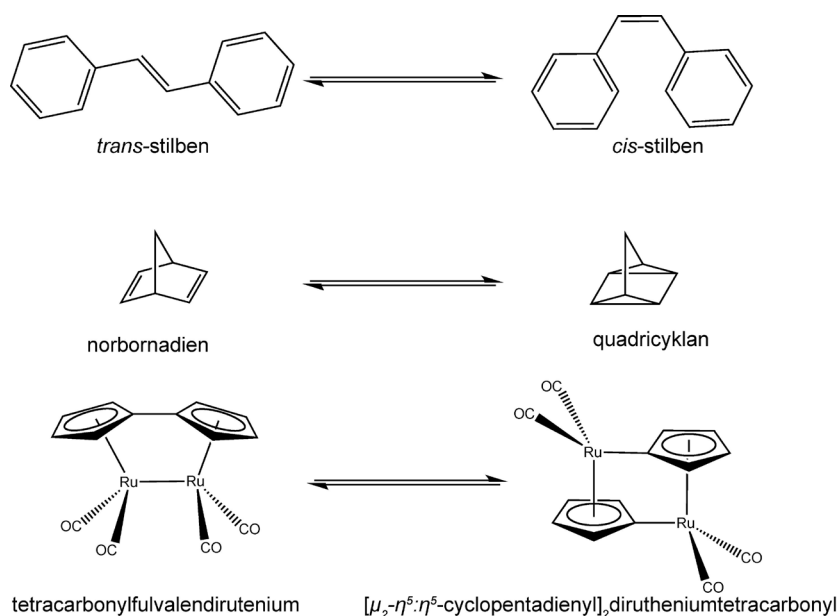
Illustration af kommende molekylebaseret energilagringssystem på Chalmers (Chalmers/BOID).

bølgelængde. Fotoner, som absorberes af *cis*-stilben, udnyttes ikke til energilagring, eller endnu værre, de kan få *cis*-stilbenet til at gå tilbage til *trans*-formen, og så er alt energien tabt.

To forskellige MOST-mokyle-systemer

Vores forskning fokuserer på to forskellige MOST-mokyle-systemer: Norbornadien (bicyclo[2.2.1]heptadien) quadricyclan (quadricyclo[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]heptan) og en metalorganisk ruthenium-forbindelse (tetrakarbonylfulvalendirutenium).

Norbornadien blev fremstillet for første gang i 50'erne og har flere gode egenskaber. Det er en væske, som let kan pumpes mellem en solfanger og et molekylelager, og lagringskapaciteten er derudover betydeligt højere end for stilben, ca. 90 kJ/mol ved fotokemisk isomerisering til quadricyclan. En vigtig detalje, når man sammenligner med stilben, er, at fotoisomeren, quadri-



Figur 2. Tre forskellige molekyler som kan lagre solenergi.

cyclan, ikke har nogen dobbeltbindinger og derfor udelukkende absorberer lys med meget korte bølgelængder. De to isomere konkurrerer derfor ikke om at absorbere lyset. Desværre absorberer norbornadien kun i UV-området, og en af de store udfordringer er at flytte absorptionen til den synlige del af spektret. Dette forsøger vi at opnå ved at syntetisere derivater med elektrontiltrækkende og elektrondonerende substituer ved dobbeltbindingerne. Det er dog en svær balancegang, fordi man samtidig ikke vil øge molekylvægten alt for meget, og man risikerer også, at den modsvarende quadricyclan har for kort lagringstid, det vil sige, at aktiveringsenergien for den energifrigivende proces er for lav.

Et andet system er den metalorganiske forbindelse, tetrakarbonylfulvalendiruthenium. Komplekset er gult og absorberer altså synligt lys. Samtidig er fotoisomeren ($[\mu_2-\eta^5:\eta^5\text{-cyclopentadienyl}]_2\text{diruthenium-tetrakarbonyl}$) farveløs og absorberer kun UV-fotoner. Ulempen med dette system er, at kvanteudbyttet for den fotokemiske isomerisering er lavt, det vil sige, at bare en lille del af

de absorberede fotoner leder til dannelsen af fotoisomere. Vores udfordring med dette system er således at øge kvanteudbyttet og dermed effektiviteten af energilagringssystemet.

Foton op-konvertering via triplet-triplet annihilation

Præcis som i eksemplet med norbornadien, så lider mange lovende solenergiteknologier af samme problem, nemlig at absorptionen ikke matcher solspektret optimalt. Her på Chalmers arbejder vi sammen med Maria Abrahamssons og Bo Albinsons forskergrupper på en anden komplementerende metode for at forbedre matchet mellem absorption og det indkommende lys fra solen. Metoden kalder vi på dansk "foton op-konvertering via triplet-triplet annihilation", og den indebærer, at to fotoner med lav energi omdannes til en foton med højere energi. Det er vigtigt at pointere, at vi ikke skaber energi, men at vi kombinerer to lavenergi fotoner til at danne en høj-energi foton, figur 3.

Processen med at kombinere energien fra flere fotoner sker i flere trin, figur 3: Først absorberer et molekyle A, det indkommende lys og exciteres. Det exciterede molekyle er i første omgang i en singlet tilstand, men undergår intersystem krydsning (fra engelsk *intersystem crossing*) og danner dermed en triplet tilstand. Fra triplet-tilstanden kan energien overføres til et molekyle B, som dermed exciteres til en triplet tilstand samtidig med, at A henfalder til grundtilstanden. I et system som eksponeres kontinuerligt med lys, vil der dannes flere triplet exciterede B-molekyler. Hvis to triplet exciterede B-molekyler mødes, kan de udveksle energi således, at det ene molekyle bliver exciteret til en højere liggende singlet tilstand, mens det andet relaxerer til grundtilstanden. Til sidst kan det singlet exciterede molekyle relaxere og i processen udsende en foton, som har højere energi end de to fotoner, som anvendtes til at drive processen.

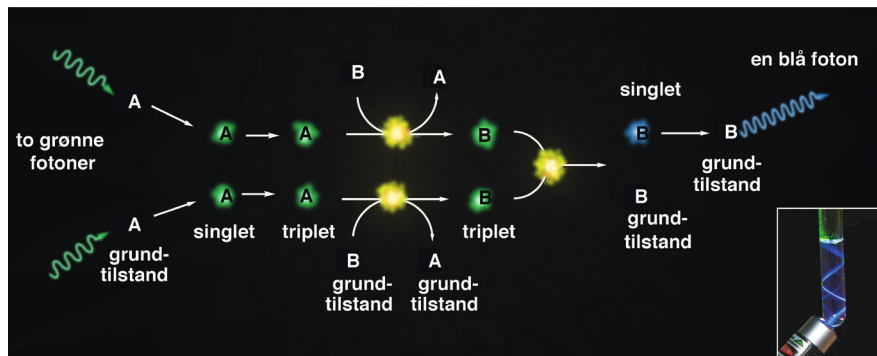
På trods af den relativt komplicerede proces

har denne type af foton opkonvertering flere fordele sammenlignet med andre opkonverteringsteknikker. Frem for alt fungerer den ved lav intensitet, ikke koherent lys, som f.eks. sollys. Processen blev allerede opdaget i løbet af 1960'erne, men har i løbet af det seneste år skabt fornyet interesse, fordi det nye molekylsystem har været med til at forøge effektiviteten betragteligt. Den største udfordring er nu at udvikle systemer, som kan fungere i fast fase, og som ikke er følsomme overfor reaktion med ilt. Dette gør vi ved at studere de forskellige energioverførselstrin i processen og derefter konstruere supramolekulære forbindelser, hvor energioverførslen mellem A- og B- molekyler samt energioverførslen mellem de 2 B-molekyler kan ske intramolekylært, eller inden for et enkelt supramolekylært system.

For at opsummere arbejder vi nu på at fremstille nye molekyler til effektiv lagring af solenergi, med nye katalysatorer, så energien kan udnyttes mere effektivt. Endvidere arbejder vi med design af praktisk anvendelige tekniske løsninger med opkonvertering af lys. Vi håber på at have en ny prototype færdig i løbet af lysets år 2015, som i praksis kan demonstrere denne type af kemisk energilagring kombineret med fotokemisk foton opkonvertering.

E-mail:

Kasper Moth-Poulsen: kasper.moth-poulsen@chalmers.se



Figur 3. Illustration af foton opkonverteringsprocessen, hvor to grønne fotoner omdannes til en blå foton. Nederst i højre hjørne vises processen i en kuvette, hvor grønt laserlys opkonverteres til blåt lys.

Reference

1. F. Weigert, *Jahrbuch für Photographie, Kinematographie und Reproduktionsverfahren* **1909**, 109.

Læs mere:

A. Lennartson, A. Roffey, K. Moth-Poulsen, *Tetrahedron Letters* **2015**, 56, 1457-1465.

K. Moth-Poulsen, Molecular systems for solar thermal energy storage and conversion, in *Organic Synthesis and Molecular Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., **2014**, pp. 179-196.

V. Gray, A. Lennartson, P. Ratanalert, K. Börjesson, K. Moth-Poulsen, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5330-5332.

K. Börjesson, A. Lennartson, K. Moth-Poulsen, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2013**, 1, 585-590.

K. Börjesson, D. Dzebo, B. Albinsson, K. Moth-Poulsen, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 8521-8524.

V. Gray, D. Dzebo, M. Abrahamsson, B. Albinsson, K. Moth-Poulsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 10345-10352.

LabDays 2015

- ny fagmesse for laboratorieteknik



- Diagnostik
- Forskning
- Bioteknologi
- Kvalitetskontrol
- Laborarieudstyr
- Fagkonferencer

labdays.dk

Århus 23. - 24. september