

Energimyndighetens titel på projektet – svenska <b>Prestandautvärdering av säkra, skalbara och förnybara organiska energilagringssystem</b>	
Energimyndighetens titel på projektet – engelska <b>Performance evaluation of safe, scalable and renewable organic matter based electrical energy storage systems</b>	
Universitet/högskola/företag <b>Uppsala Universitet</b>	Avdelning/institution <b>Inst. för Materialvetenskap</b>
Adress <b>Box 35, 751 03 Uppsala</b>	
Namn på projektledare <b>Martin Sjödin</b>	
Namn på ev övriga projektdeltagare <b>Rikard Emanuelsson</b>	
Nyckelord: 5-7 st <b>Organiska batterier, protonbatterier, vattenelektrolyt, nanostrukturering, ledande redoxpolymerer</b>	

## Förord

I och med projektet ”prestandautvärdering av säkra, skalbara och förnybara organiska energilagringssystem” vill vi skapa grunden för en ny typ av säkra, energieffektiva och hållbara elektriskt energilagringssystem för lokal lagring och produktion av el. Projektet har genomförts av Prof. Martin Sjödin och Dr. Rikard Emanuelsson på avd. för nanoteknologi och funktionella material, inst. för Materialvetenskap, Uppsala Universitet och har finansierats av Energimyndigheten samt av Uppsala Universitet.

## Innehållsförteckning

Sammanfattning .....	1
Summary .....	2
Inledning/Bakgrund .....	3
Genomförande .....	4
Resultat .....	5
Diskussion.....	6
Publikationslista.....	6
Referenser, källor.....	6
Bilagor .....	7

## Sammanfattning

Syftet med projektet har varit att utveckla och utvärdera prestanda för organiska energilagringssystem som lämpar sig för storskalig energilagring vilket skulle bidra till en omställning till ett kretsloppssamhälle genom att möjliggöra batterier

som potentiellt kan framställas från förnybara råmaterial. Som utgångspunkt har vi valt en vattenbaserad elektrolyt, för säkerhet och för att hålla kostnaden nere, och de aktiva elektrodmaterialen är baserade på ledande polymerer till vilka högkapacitiva redoxgrupper bundits in kovalent, s.k. ledande redoxpolymerer (LRPer). För att nå ett vattenbaserat batteri har LRPer designats, specifikt för att cykla protoner och vara kompatibla med vattenelektrolyt, syntetiserats och undersökts som batterimaterial. De mest lovande materialkombinationerna som framtagits har kombinerats till kompletta battericeller och battericellernas prestanda har utvärderats med avseende på laddningskapacitet, effekt, cyklingsstabilitet, laddmetod, självurladdning och temperaturkänslighet. Batterierna ger en materialspecifik kapacitet på 87 respektive 75 mAh/g för katod respektive anod vilket i stort sett motsvarar den teoretiska kapaciteten och batteriet kunde laddas fullständigt på ca 1 minut genom potentialstegsuppladdning som batteriet visade sig kunna hantera med god cyklingsstabilitet med 100% coulombisk effektivitet och 98% återstående kapacitet efter 500 upp- och urladdningscykler. Genom projektet har vi visat organiska batterier med vattenelektrolyt baserade på LRP-strategin är en fullt framkomlig väg för att utveckla vattenbaserade organiska batterisystem och vi har presenterat prestandaparametrarna för utvärdering av tredje part. Vi har dessutom tagit fram metoder för att nanostrukturera de aktiva materialen vilket ger utökade möjligheter för att framställa batterimaterial för storskalig elektrisk energilagring. För att vattenbaserade organiska batterier ska realiseras krävs viss förbättring av prestandan, men vi är övertygade om att detta projekt bidragit till att komma närmare det kretsloppsbaseade energisystemet.

## Summary

The aim of the project has been to develop and evaluate the performance of organic energy storage systems, suitable for large-scale energy storage, which would contribute to a transition to a recycling society by enabling batteries that can potentially be produced from renewable raw materials. As a starting point we have chosen a water-based electrolyte, for cost- and safety reasons, and the active electrode materials are based on conducting polymers to which high-capacity redox groups have been covalently attached to form so-called conducting redox polymers (CRPs). To achieve a water-based battery, CRPs have been designed specifically to cycle protons and to be compatible with water electrolytes, synthesized and investigated as battery materials. The most promising material combinations have been combined into complete battery cells and the performance of the battery cells has been evaluated with regard to specific capacity, power, cycling stability, charging method, self-discharge and temperature sensitivity. The batteries provide a material-specific capacity of 87 and 75 mAh / g for cathode and anode respectively, which largely corresponds to the theoretical capacity and the battery could be fully charged in about 1 minute by potential step charging which the battery proved to handle with good cycling stability with 100% coulombic efficiency and 98% remaining capacity after 500 charge and discharge cycles. During the project we have shown that organic batteries with water-based electrolyte based on the CRP strategy is a fully viable

way to develop water-based organic battery systems and we have presented the performance parameters for evaluation for stake-holders. We have also developed methods for nanostructuring the active materials, which provide increased opportunities for producing battery materials specifically for large-scale electrical energy storage. In order for water-based organic batteries to be realized, some improvement in performance is likely required, but we are convinced that this project has contributed important steps towards a renewable energy system.

## Inledning/Bakgrund

För att skapa ett samhälle som är helt oberoende av icke förnybara resurser måste allt vi producerar tillverkas från återvunnet material med undantag för det som kan produceras från biomassa. Material som är baserade på biomassa kan återföras till de naturliga livscyklerna genom förbränning och omvandlas till biomassa genom naturliga processer som t.ex. fotosyntes och kvävefixering. En fullständig övergång till ett återvinningssamhälle ställer därför extrema krav på utveckling av alternativa lösningar inom hela samhället. Centralt i detta arbete är att göra energiproduktionen förnybar, vilket är inom räckhåll då energi kan produceras från förnybara resurser såsom vatten, sol och vind. Men energin måste även kunna lagras med hjälp av teknik som endast är beroende av återvinningsbara eller förnybara komponenter. Syftet med detta projekt har varit att utveckla elektriska energilagringssystem för lokal energilagring som enbart baseras på element som finns i de naturliga livscyklerna (dvs. organiska material) och som kan produceras i energi- och resurseffektiva processer. Om dessa energilager produceras från biomassa skulle detta till och med ge ett negativt koldioxidavtryck då kol binds in i energilagren. Utveckling av metoder för att producera de material som används i detta projekt från biomassa har dock inte undersökts närmare i detta projekt som istället fokuserat på att utvärdera prestandan av organiska energilager som potentiellt kan produceras från biomassa.

Energilager baserade på organiska material finns i dagslägen endast på forskningsstadiet och hur dessa bäst ska utformas är relativt öppet. Med stöd från bland annat Energimyndigheten utvecklade vi det första helorganiska protonbatteriet, vilket presenterades 2017 i Journal of the American Chemical Society, baserat på en materialteknologi som är relativt unik. Materialen är uppbyggda av en ledande polymer till vilken redoxgrupper med hög laddningskapacitet binds in och vi kallar dessa material för ledande redoxpolymerer. I detta projekt har vi dels vidareutvecklat batteriteknologin, för att nå en produkt med bättre prestanda och med komponenter som är bättre anpassade för storskalig användning, och dels utvärderat och presenterat batteriets prestanda på devisnivå, vilket är nödvändigt för att intressenter ska kunna ta del och själva utvärdera teknologins möjligheter. Två utmaningar har adresserats specifikt i projektet, 1) att ersätta den organiska elektrolyten som användes i batteriets originalutformning med vattenbaserad elektrolyt och 2) att utveckla nanostruktureringsmetoder för att möjliggöra utveckling av energilagringssystem för storskalig elektrisk energilagring. Att gå från en elektrolyt baserad på organiskt lösningsmedel till en vattenbaserad elektrolyt innebär stora fördelar för

både kostnad, säkerhet och uppladdnings- och urladdningshastighet men det innebär även att de aktiva materialen måste utvecklas och göras kompatibla med den vattenbaserade elektrolyten. Förändring av de aktiva materialen påverkar även metoder för att nanostrukturera material och på så sätt påverka laddningstransportegenskaper. Båda dessa utmaningar har adresserats och löst inom ramen för det tv-åriga projekt som genomförts under ledning av Prof. Martin Sjödin vid avdelningen för Nanoteknologi och funktionella material, inst. för Materialvetenskap, Uppsala Universitet med finansiering från Energimyndigheten och från Uppsala Universitet.

## Genomförande

Projektet har genomförts vid Uppsala universitet på institutionen för Materialvetenskap under ledning av Prof. Martin Sjödin i samarbete med Dr. Rikard Emanuelsson och studenter knutna till dessa huvudaktörer. Arbetet har genomförts i två arbetspaket där det första syftar till att ta fram karakteristika för de olika organiska batterierna som utvecklats samt att utvärdera vilka begränsningar och möjligheter den utvecklade tekniken har, speciellt med avseende på förutsättningarna för industrialisering efter projektets slut. Arbetspaketet omfattar således optimering av produktionsprocesser och prestandatestutvärdering för optimerade batterienheter. Arbetet är experimentellt och ett iterativt arbetssätt har antagits där material syntetiseras och utvärderas och nya målmaterial designas utifrån erhållna resultat vilka sedan i sin tur syntetiseras och utvärderas. (Totalt har ett 20-tal material utvärderats) Syntesmetoder har utarbetats för individuellt för varje målmaterial och utvärdering har framförallt varit elektrokemisk. Material med fördelaktiga egenskaper har sedan kombinerats och använts i kompletta battericeller och batteriprestandan har utvärderats med avseende på laddningakapacitet, effekt, möjliga laddningsmetoder, cyklingsstabilitet, självurladdningskaraktäristik och temperaturkänslighet.

I arbetspaket två har nanostruktureringsstrategier som förväntas medföra lägre material- och tillverkningskostnader av batterilagringssystemen utarbetats. Nanostruktureringen syftar till att möjliggöra en övergång från tunnfilmsbaserade batterier till battericeller som kan produceras som bulkmaterial. Vi har i detta arbete utgått från de mest lovande batterimaterialen från arbetspaket 1 och arbetsmetoden har varit att belägga porösa substrat med de aktiva materialer och på så sätt erhålla ett poröst, nanostrukturerat kompositmaterial. För att möjliggöra nanostrukturering har ett antal metoder för substratbeläggnings utvärderats och därtill fler olika typer av substrat. Kompositmaterialens elektrokemiska, morfologiska och termiska egenskaper har därefter utvärderats med elektrokemiska metoder, ytavbildningsmetoder (SEM) respektive termogravimetriska metoder.

Parallellt med de två arbetspaketen har en patentansökning genomförts för initiering av framtida industrialisering. Och två avhandlingar har även presenterats som delvis baseras på resultaten i detta projekt.

Projektet har koordineras and Prof. Martin Sjödin genom månadsvisa fokusmöten där även deltagare från bredare samarbeten med bland annat Sveriges Lantbruksuniversitet deltagit. Vidare har resultaten kommunicerats med FOV Fabrics, UU AB samt Exeger Sweden AB för framtida samarbete.

## Resultat

Under projektet har en komplett battericell baserad på teknik med organiska material och en vattenbaserad elektrolyt utvecklats med materialspecifik kapacitet på 87 respektive 75 mAh/g för katod respektive anod. Laddningskapaciteten i battericellen motsvarar i stort den teoretiska kapaciteten i utvärderade celler och batteriet kunde laddas fullständigt på ca 1 minut. Detta skedde genom en potentialstegsuppladdningsmetod som batteriet visade sig kunna hantera med god cyklingsstabilitet med 100% coulumbisk effektivitet och 98% återstående kapacitet efter 500 upp- och urladdningscykler. Mätningar vid -24°C batteriets prestanda negativt och både cyklingsstabilitet och självurladdningskaraktäristik förbättrades något vid den lägre temperaturen. För att komma till den slutgiltiga battericellen har 18 batterimaterial med kapacitet mellan 65 och 120 mAh/g tagits fram och karaktäriserats elektrokemiskt. Tre batterityper har tagits fram och testats baserat på utvecklade material. Vidare har en unik materialfamilj utvecklats, ledande redoxoligomerer, och denna materialfamilj har under projektet patentskyddats. Denna materialfamilj möjliggör en produktionsmetod för elektrodframställning som vi kallar post-deponeringspolimerisering (PDP) som har utarbetats och utvecklats under projektet. Metoden presenteras i referens [1] och undersöks i detalj i referens [2] och den möjliggör även en metod för användning av ledande polymerer som ledningsadditiv [3] vilket kan vara tillämpligt för en rad användningsområden. Vidare har metoden varit avgörande för att nå målet i arbetspaket 2 där PDP använts som metod för att belägga ett poröst kolstrubstrat med ledande polymer och på så sätt åstadkomma ett poröst nanostrukturerat kompositmaterial baserat på de aktiva materialen som framtagits i arbetspaket 1. Kompositmaterialet visade sig ha fördelaktiga egenskaper med avseende på mängd åtkomligt aktivt material, vilket var ett av huvudsyftet med detta arbetspaket. [4]

Sammanfattningsvis har vi genom projektet

- tagit fram ett helorganiskt batteri med vattenbaserad elektrolyt. Batteriet tål potentialstegsuppladdning och laddas på mindre än en minut och har förhållandevis god cyklingsstabilitet.
- patentskyddat den bakomliggande teknologin genom att skydda materialfamiljen ledande redoxoligomerer som visat sig vara avgörande för att ta fram batterimaterial utifrån anslagen strategi
- tagit fram metoder för framställning av nanostrukturerade, porösa elektrodmaterial baserade på ledande redox polymerer
- publicerat fyra peer-reviewgranskade artiklar, och två avhandlingar.

## Diskussion

Realisering av organiska energilagringssystem som lämpar sig för storskalig energilagring skulle möjliggöra omställningen till kretsloppssamhället genom att erbjuda batterier som potentiellt kan framställas från förnybara (odlingsbara) råmaterial. För storskalig lagring krävs säkra och billiga lösningar vilket gör billiga och brandsäkra vattenelektrolyter mer lämpade än organiska elektrolyter. Inbindning av kol i storskaliga energilagringssystem innebär även ett negativt koldioxidavtryck vilket ut klimathänseende är positivt. Detta förutsätter dock att materialen framställs från biomassa vilket är en viktig del i vidareutveckling av den framtagna teknologin. I detta projekt har vi dock visat att organiska batterier baserade på ledande redoxpolymerer är en framkomlig väg för att utveckla just vattenbaserade organiska batterisystem. Vi har tagit fram och presenterat prestandan för de utvecklade batterierna för att ge intressenter möjlighet att utvärdera teknologins potential. Och vi har även visat vilka möjligheter den nya teknologin kan medföra med t.ex. möjlighet till potentialstegsuppladdning vilket möjliggör mycket korta laddtider och bibehållen prestanda ner till  $-24^{\circ}\text{C}$ . Vi har även visat att dessa batterimaterial kan utformas till porösa, fristående elektroder vilket kan ge betydande möjligheter för utveckling av elektroder för storskalig elektrisk energilagring. Men, metoden är med största sannolikhet även tillämplig för ledande redox polymerer designade för andra tillämpningar än batteritillämpningar och vi förutser att utveckling av nanostrukturerade ledande redoxpolymerer kan få stor användning inom flera områden, som t.ex. katalytisk vattenspjälkning för vätgasproduktion, av central betydelse för energiomställningen.

## Publikationslista

### Peer-review-granskade forskningspublikationer

- 1) C. Strietzel, M. Sterby, H. Huang, M. Stromme, R. Emanuelsson, M. Sjodin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 9631-9638
- 2) H. Wang, R. Emanuelsson, C. Karlsson, P. Jannasch, M. Strømme, M. Sjodin, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**.
- 3) C. Strietzel, K. Oka, M. Strømme, R. Emanuelsson, M. Sjodin, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, *13*, 5349-5356
- 4) K. Oka, R. Löfgren, R. Emanuelsson, H. Nishide, K. Oyaizu, M. Stromme, M. Sjodin, *Chemelectrochem* **2020**, *7*, 3336-3340

### Avhandlingar

- 1) Huan Wang, *Towards quinone/pEDOT conducting redox polymers as energy storage materials*, ISBN 978-91-513-1021-3
- 2) Christian Strietzel, *Designing Quinone-based Organic Batteries*, ISBN 978-91-513-1154-8

### Patent

- 1) C. Strietzel, R. Emanuelsson, M. Sjodin, *Conducting Redox Oligomers*, SE 1950142-8

## **Bilagor**

- Administrativ bilaga
- Vetenskapliga artiklar (1-4)
- Avhandlingar (1-2)
- Patent