

Hermann A. Wegner

## Energiespeicherung von Sonnenlicht – molekulare Solarthermiespeicher

Die effiziente Speicherung von Energie ist eine der wichtigsten Herausforderungen der heutigen Gesellschaft. Bei Speicherung von Energie denken wir meistens an elektrische Energie und damit an Batterien. Neben mobilen Anwendungen, wie in Handys oder auch für Elektroautos, ist die Entwicklung von stationären Energiespeichern von großen Energiemengen jedoch ebenfalls wichtig, wie z.B. aus erneuerbaren Energiequellen wie Windkraft oder Photovoltaik. Nicht bei jeder Energiegewinnung wird jedoch elektrische Energie erzeugt. Oft wird auch direkt Wärme produziert, die ebenfalls eine Speicherung benötigt. Hierzu zählen z.B. Geothermie oder auch die weit verbreiteten thermischen Solaranlagen, die auf vielen Dächern von privaten Haushalten zu finden sind. Letzteres funktioniert, indem Sonnenlicht genutzt wird, um einen Wärmeträger zu erwärmen, der dann in Speichertanks aufbewahrt wird, um über einen Wärmetauscher die Energie z.B. zum Heizen oder zum Erwärmen von Wasser zu verwenden. Das Speichern erfolgt nach dem physikalischen Prinzip, analog einer Thermoskanne: Der Wärmeträger wird in einem Speicher mit möglichst guter Isolierung aufbewahrt, sodass der Wärmeverlust über die Zeit zwar nicht verhindert, aber möglichst stark verlang-

samt werden kann. Idealerweise könnte die Energie jedoch so gespeichert werden, dass der Wärmeträger die Sonnenenergie so aufnimmt, dass sie nicht als reine Wärme, sondern in chemischer Energie gespeichert wird, sodass keine physische Erwärmung erfolgt. Damit wäre keine Isolierung mehr nötig und der Energieverlust könnte stark minimiert werden.

Dafür eignen sich chemische Speichersysteme.<sup>1,2</sup> Diese funktionieren nach dem Prinzip, dass ein Stoff unter Energiezufuhr in einen anderen Stoff überführt wird, der einen höheren Energiegehalt hat. Dieser Speichersstoff kann dann durch einen externen Trigger wieder in den Grundzustand überführt werden unter Freisetzung der gespeicherten Wärmemenge. Prinzipiell lassen sich dabei verschiedene Ansätze unterscheiden. Eine Möglichkeit ist, dass eine chemische Verbindung unter Zuführung von Energie, in dem hier beschriebenen Fall von Licht, in zwei Verbindungen gespalten wird. Werden diese beiden Stoffe wieder zur Reaktion gebracht, kann die Bildungsenergie des Ausgangsstoffes wieder freigesetzt werden. Wichtig ist, dass für diese Rückreaktion eine Energiebarriere vorhanden ist, die eine spontane Rückreaktion verhindert.

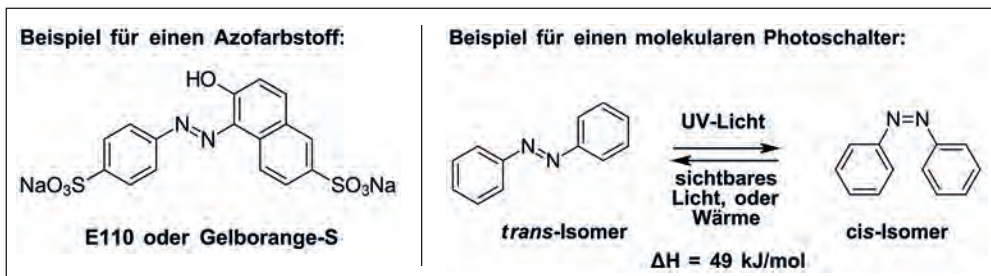


Abb. 1: Azobenzolfarbstoff E110 (links). Azobenzol als molekularer Photoschalter (rechts).

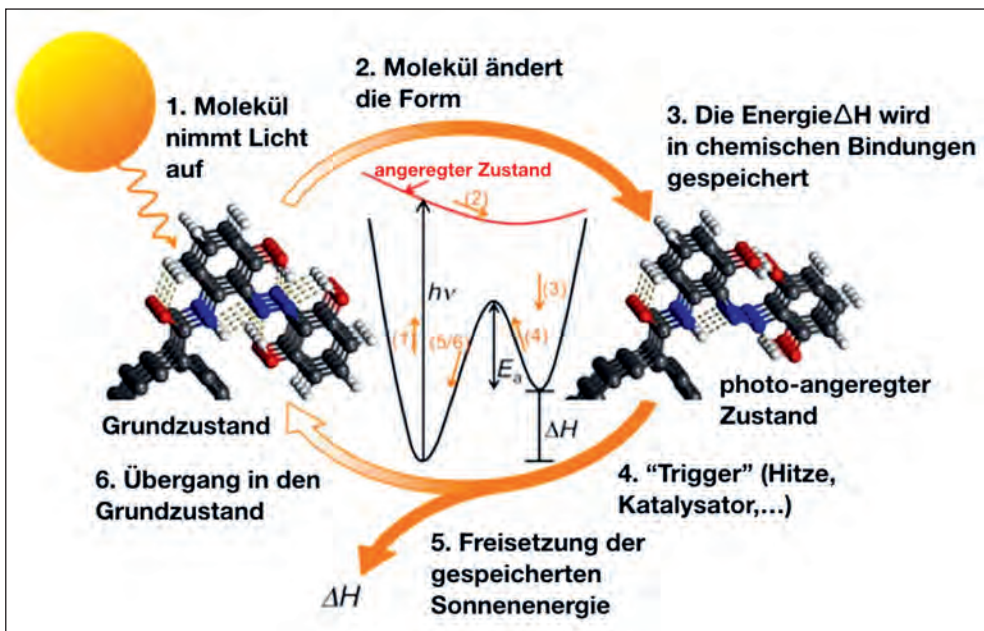


Abb. 2: Prinzip der Speicherung von Licht in Molekülen (adaptiert von<sup>4</sup>).

Eine weitere Möglichkeit ist, ein und dieselbe Verbindung von einem Zustand niedriger Energie in einen Zustand höherer Energie zu überführen. Hier ist es ebenfalls essentiell, dass eine gewisse Energiebarriere zwischen den beiden Zuständen vorhanden ist, sodass die spontane Rückreaktion im Idealfall nicht auftritt. Das Prinzip soll am Beispiel des Azobenzols verdeutlicht werden. Azobenzole sind seit Jahrzehnten bekannt als Farbstoffe (Abb. 1, links). Erst kürzlich wurden die letzten Azofarbstoffe in der EU verboten. Unlösliche Varianten werden jedoch immer noch als Pigmente in Druckfarben, Kunststoffen, Lacken, Toner und Lebensmittelverpackungen eingesetzt. Schon in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde gefunden, dass Azobenzol unter Einwirkung von Licht von dem stabileren *trans*-Isomer in das weniger stabile *cis*-Isomer überführt werden kann (Abb. 1, rechts). Diese Eigenschaft eines Moleküls zwischen zwei Zuständen hin und her zuschalten wird auch als molekularer Schalter bezeichnet, die auch als Grundlage für molekulare Maschinen dient. Die Bedeutung von moleku-

laren Maschinen ist auch darin ersichtlich, dass im Jahr 2016 Ben Feringa, Jean-Pierre Sauvage und Fraser Stoddart mit dem Nobelpreis für Chemie für „das Design und die Synthese von molekularen Maschinen“ ausgezeichnet wurden.

Diese Fähigkeit einer chemischen Verbindung, durch Licht von einem Zustand geringerer Energie in einen Zustand höherer Energie überführt zu werden, kann nun ausgenutzt werden, um die eingestrahlte Lichtenergie zu speichern und dann zu einem späteren Zeitpunkt in Form von Wärme wieder freizusetzen. Solche Systeme werden als molekulare Solarthermiespeicher (englisch: Molecular Solar Thermal Storage – MOST) bezeichnet.<sup>3</sup> Das Grundprinzip ist illustriert in Abbildung 2: Das Molekül nimmt zuerst Sonnenlicht auf (Schritt 1). Durch die Energiezufuhr wird das Molekül in einen angeregten Zustand überführt und ändert seine Geometrie (Schritt 2). Die Energie wird nun in den chemischen Bindungen gespeichert ohne dass das Molekül warm wird (Schritt 3). Die gespeicherte Energie kann dann durch einen „Trigger“, wie z.B. Hitze

oder einen Katalysator wieder freigesetzt werden, indem es wieder die Grundzustandsgeometrie annimmt (Schritt 4 + 5). Danach liegt das Molekül wieder im ursprünglichen Ausgangszustand vor und kann wieder in den Speicherzyklus eintreten (Schritt 6). Für das Azobenzol funktioniert das so, dass das *trans*-Azobenzol durch Lichteinstrahlung in das energiereichere *cis*-Azobenzol überführt wird. Eine genügend hohe Energiebarriere verhindert die spontane thermische Rückreaktion.

Was macht nun ein gutes MOST-System aus? Idealerweise ist der Energieunterschied  $\Delta H$  zwischen den beiden Zuständen möglichst groß, da dies der gespeicherten Energie entspricht. Ebenfalls sollte die Barriere für eine thermische Rückreaktion  $E_a$  möglichst hoch sein, um eine spontane Rückreaktion und damit einen Energieverlust über die Speicherzeit zu verhindern. Des Weiteren sollte das Speichermolekül im Grundzustand einen möglichst großen Spektralbereich des Sonnenlichts für die Zustandsänderung absorbieren. Gleichzeitig soll das Molekül im Speicherzustand möglichst transparent für Sonnenlicht sein, um eine photochemische Rückreaktion zu verhindern. Um die Speicher möglichst klein und kompakt zu halten (am Ende ist die Speicherenergie/Masse oder Volumen ausschlaggebend), sollte das Molekül möglichst klein sein. Diese Faktoren zu optimieren, ist die Aufgabe, um ein effizientes und gegenüber anderen Speichermethoden konkurrenzfähiges System zu erhalten.

Die Möglichkeit, Energie in dieser Art zu speichern, geht zurück auf Weigert, der schon im Jahr 1909 das Potential erkannt hat, Lichtenergie in chemische Bindungsenergie umzuwandeln.<sup>5</sup> Er hat damals die photochemische Dimerisierung von Anthracen untersucht (Abb. 3). Die Effizienz dieses Systems war jedoch noch optimierungsbedürftig. Die Quantenausbeute für das Grundsystem liegt bei nur 0.3 in hoch konzentrierten Lösungen und die Speicherenergie beträgt ebenfalls nur  $\Delta H = 65 \text{ kJ/mol}$ .

Seitdem wurden mehrere molekulare Systeme vorgestellt, die Potential als MOST-System ha-

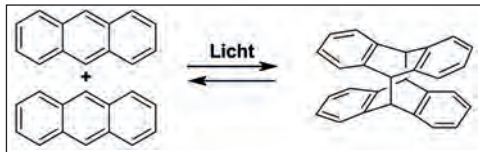


Abb. 3: Erstes MOST-System, publiziert von Weigert im Jahr 1909.

ben.<sup>3</sup> Das Norbornadien-Quadricyclan ist sicher eins der vielversprechendsten. Daneben werden Azobenzole als Grundstruktur erforscht. Andere molekulare Strukturen, die auf einer *trans-cis*-Isomerisierung sind Stilbene oder auch Indigoderivate (Abb. 4). Es wurden auch intramolekulare Umlagerungen von organometallischen Verbindungen für MOST-Anwendungen untersucht, wie die Fulvalenedirutheniumverbindung.

Das momentan beste System für eine MOST-Anwendung kommt aus der Arbeitsgruppe um Kaspar Moth-Poulsen von der Chalmers Universität aus Göteborg, Schweden. Die Gruppe hat, basierend auf dem Norbornadien-Quadricyclan-System durch das Einfügen verschiedener Substituenten erreicht, dass das Absorptionsspektrum des Norbornadiens weit in den sicht-

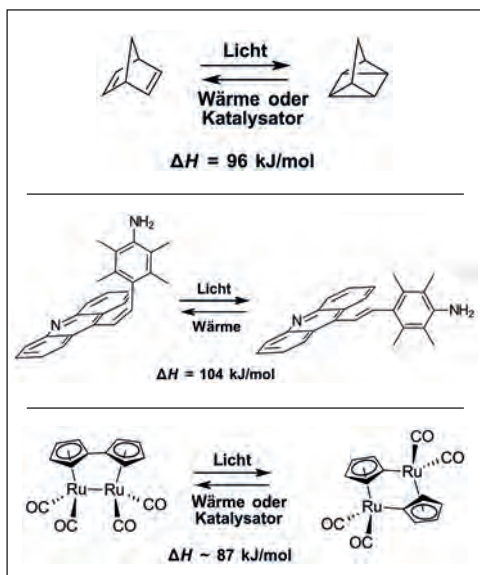


Abb. 4: Beispiele von Molekülen untersucht für MOST-Anwendungen. Das Norbornadien-Quadricyclan (oben); ein Stilben-basiertes System (Mitte) und Rutheniumfulvalen (unten).

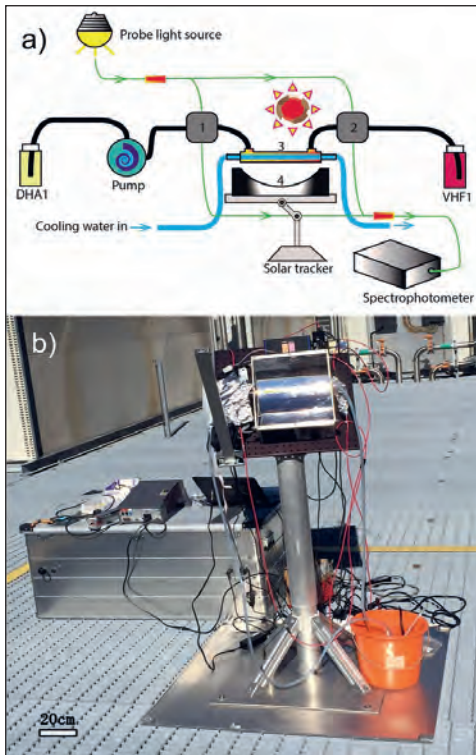


Abb. 5: MOST-Prototyp, entwickelt von Kaspar Moth-Poulsen (Copyright by Wiley<sup>9</sup>).

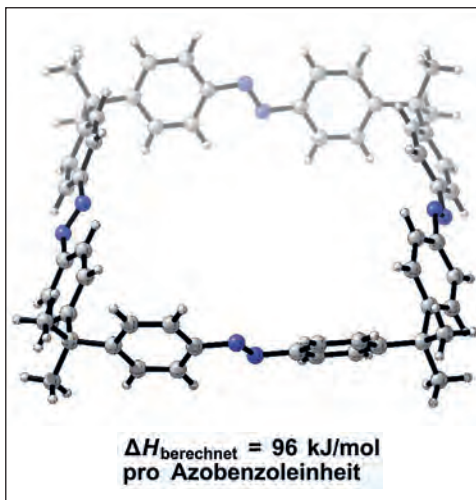


Abb. 6: Einbau von Azobenzolen in Macrocyclen, um die Energiedifferenz zwischen *trans*- und *cis*-Azobenzol zu erhöhen.

baren Bereich des Lichts verschoben werden konnte.<sup>6</sup> Durch eine geeignete Konstruktion, die sie auf dem Dach ihres Labors installiert haben, konnte die Funktion der Verbindung schon in einem Prototyp getestet werden (Abb. 5). Der beste Versuchsaufbau konnte 1.1 % des einfallenden Sonnenlichts speichern und 79 % dieser gespeicherten Energie konnten für das Erwärmen von Wasser genutzt werden.<sup>7</sup> Damit konnte ein Temperaturgradient von 63 °C erreicht werden.<sup>8</sup>

In unserem Labor untersuchen wir Azobenzole als Grundstruktur für MOST-Anwendungen. Ziel der Forschung ist es zunächst einmal, die Energiedifferenz zwischen der *trans*- und der *cis*-Form zu maximieren. Dies kann dadurch erreicht werden, dass z.B. die Energie des *cis*-Isomers erhöht wird. Ein Konzept, um dies zu erreichen, ist, Azobenzole in cyclische Moleküle einzubauen,<sup>10</sup> was durch Computerrechnungen unterstützt wird (Abb. 6).<sup>11</sup> Wenn nun das Azobenzol von der *trans*-Form durch Licht in die *cis*-Form überführt wird, entsteht, dadurch dass die Azobenzole im Ring fixiert werden, Spannung, die zu einer Erhöhung der Energie des *cis*-Isomers führt. Ein weiterer Aspekt ist, die Absorption des *trans*-Isomers weiter in den langwelligeren Bereich des Lichts zu verschieben, um eine größere Überlappung mit dem Spektrum des Sonnenlichts zu erreichen. Dies kann durch Modifikation des Azobenzols durch Substituenten erreicht werden.

Auch wenn es noch ein weiter Weg ist, zeigen die Entwicklungen in den letzten Jahren, dass große Effizienzsteigerungen der Moleküle für MOST-Anwendungen möglich sind und auch schon erreicht wurden. MOST-Systeme sind sicher keine Wunderwaffe für die Energiespeicherung, aber können eine effiziente Alternative sein.

#### Literatur:

<sup>1</sup> Ding, Y. & Riffat, S. B. Thermochemical energy storage technologies for building applications: a state-of-the-art review. *Int. J. Low-Carbon Tech.* **8**, 106–116 (2015).

<sup>2</sup> Sarbu, I. & Sebarchievici, C. A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage. *Sustainability* **10**, 191 (2018).

<sup>3</sup> Moth-Poulsen, K. et al. Molecular solar thermal (MOST) energy storage and release system. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8534 (2012).

<sup>4</sup> Kolpak, A. M. & Grossman, J. C. Azobenzene-Functionalized Carbon Nanotubes As High-Energy Density Solar Thermal Fuels. *Nano Lett* **11**, 3156–3162 (2011).

<sup>5</sup> (a) Weigert, R., Eder's Jahrb., 111 (1909); (b) Jones, G., Chiang, S. H. & Xuan, P. T. Energy-Storage in Organic Photoisomers. *Journal of Photochemistry* **10**, 1–18 (1979).

<sup>6</sup> Jevric, M. *et al.* Norbornadiene-Based Photoswitches with Exceptional Combination of Solar Spectrum Match and Long-Term Energy Storage. *Chem. Eur. J.* **24**, 12767–12772 (2018).

<sup>7</sup> Dreos, A. *et al.* Exploring the potential of a hybrid device combining solar water heating and molecular solar thermal energy storage. *Energy Environ. Sci.* **10**, 728–734 (2017).

<sup>8</sup> Wang, Z. *et al.* Macroscopic heat release in a molecular solar thermal energy storage system. *Energy Environ. Sci.* **12**, 187–193 (2019).

<sup>9</sup> Wang, Z. *et al.* Evaluating Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photoswitches for Solar Energy Storage Applications. *ChemSusChem* **10**, 3049–3055 (2017).

<sup>10</sup> Reuter, R. & Wegner, H. A. Oligoazobenzophanes – synthesis, photochemistry and properties. *Chem. Commun.* **47**, 12267–12276 (2011).

<sup>11</sup> Durgun, E. & Grossman, J. C. Photoswitchable Molecular Rings for Solar-Thermal Energy Storage. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 854–860 (2013).

#### *Kontakt:*

Hermann A. Wegner

Institut für Organische Chemie

Justus-Liebig-Universität

Heinrich-Buff-Ring 17

D-35392 Gießen

Telefon: +49 641 99-3433

Telefax: +49 641 99-34349

Hermann.a.wegner@org.chemie.uni-giessen.de