

University of Groningen

Organic Radicals for Symmetric Redox Flow Batteries

Steen, Jelte S.

DOI:
[10.33612/diss.252020984](https://doi.org/10.33612/diss.252020984)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2022

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):
Steen, J. S. (2022). *Organic Radicals for Symmetric Redox Flow Batteries*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen. <https://doi.org/10.33612/diss.252020984>

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Redox-flowbatterijen (RFB's) worden beschouwd als een cruciale technologie voor het aanpakken van de fluctuerende energieproductie door hernieuwbare energiebronnen, vanwege hun modulaire ontwerp dat de ontkoppeling van stroom en energie mogelijk maakt en door de hoge kosteneffectiviteit bij langdurige opslag. Ondanks hun potentie hebben verschillende technisch-economische uitdagingen de wijdverbreide commercialisering van traditionele op metaal-gebaseerde RFB's belemmerd. Als alternatief hebben redox-actieve organische moleculen de afgelopen tien jaar meer aandacht gekregen als goedkoop en duurzaam materiaal voor het opslaan van energie voor organische RFB's. Conventionele organische RFB's gebruiken twee verschillende actieve materialen in de posolyt en negolyt om respectievelijk de positieve en negatieve halfreacties van de elektrode te vergemakkelijken, hoewel ze vaak last hebben van onomkeerbaar capaciteitsverlies als gevolg van kruisbesmetting van elektrolyten. Om deze complicaties aan te pakken, is er een sterke stijging geweest in de ontwikkeling van symmetrische RFB's die zijn geconstrueerd met identieke elektrolytsamenstelling aan beide zijden van de batterij met één enkel molecuul dat bipolaire elektrochemie bezit.

In dit proefschrift presenteren we verschillende nieuwe ontwikkelingen op het gebied van (symmetrische) organische RFB's: (1) ontwikkeling van Blatter radicalen als nieuwe bipolaire redox-actieve organische moleculen voor zowel waterige als niet-waterige symmetrische RFB's. (2) Studie van degradatieroutes van elektrolyten die Kuhn's verdazyl en Blatter radicalen als actief materiaal bevatten die optreden tijdens het opladen/ontladen van batterijen. Een beter begrip krijgen van het degradatiemechanisme, is essentieel voor het ontwerp van stabielere batterijmateriaal. (3) Methodeontwikkeling van *in situ* NMR-spectroscopie voor het bestuderen van batterijen tijdens opladen/ontladen. Een gedetailleerd overzicht van de onderzoeksresultaten die in de projecten zijn bereikt, is als volgt:

In **hoofdstuk 2** worden de (elektro)chemische eigenschappen en batterijprestaties van elektrolyten die het Kuhn-type verdazyl radicaal gebruiken als bipolair actief materiaal bestudeerd. Experimenten met oplaad-/ontlaadcycli in een H-celbatterij lieten een geleidelijke afname van de capaciteit zien. Zowel de batterijdata als de analyse na de test van de verbruikte elektrolyten suggereren dat, in plaats van de geladen toestanden, degradatie van het oorspronkelijke verdazyldradicaal verantwoordelijk is voor het capaciteitsverlies. DFT-berekeningen en kinetische experimenten geven inzicht in het degradatiemechanisme, waarvan is aangetoond dat het plaatsvindt via bimoleculaire disproportioneering die leidt tot de vorming van diamagnetisch leuko-verdazyl en 1,2,4-triazool. Onze gegevens suggereren dat het sterisch blokkeren van de CH₂-groep in de heterocyclische kern van het verdazyl radicaal, of het vervangen van de waterstofatomen van deze groep door substituenten die niet gemakkelijk kunnen worden geabstraheerd, de levensduur van de batterij mogelijk zou kunnen verlengen.

In **hoofdstuk 3** worden 1,2,4-benzotriazine-4-yl radicalen (algemeen bekend als Blatter radicalen) beschreven als een veelbelovende klasse van bipolaire materialen voor symmetrische RFBs. De bipolaire elektrochemie van Blatter radicalen in organische oplosmiddelen wordt onderzocht op de tijdschaal van cyclovoltammetrie (seconden tot minuten) en de tijdschaal die nodig is voor batterijtoepassingen (weken en langer). Bovendien heeft toevoeging van water (tot 33 vol%) geen invloed op de elektrochemische reversibiliteit, hoewel de reductiepotentialen verschuiven naar meer positieve waarden, wat leidt tot een afname van de celpotentialiaal. De redoxpotentialen van derivaten met een elektronenzuigende C(3)-substituent worden het minst beïnvloed door de aanwezigheid van water, hetgeen wordt toegeschreven aan hun lagere basiciteit. Elektrolytoplossingen die C(3)-CF₃-gesubstitueerde Blatter radicalen als actief materiaal gebruiken, vertonen een uitzonderlijk hoge capaciteitsretentie (~ 94%) in een H-celbatterijopstelling. Een flowceltest met een representatief radicaal bij een concentratie van 0.1 M vertoonde een algehele capaciteitsretentie van 98% na 100 cycli (32 uur) en toonde aan dat polariteitsinversie in een symmetrische RFB kan worden gebruikt om de cel opnieuw in evenwicht te brengen.

In **hoofdstuk 4** wordt het ontwerp, de synthese en de elektrochemische karakterisering beschreven van verschillende in wateroplosbare Blatter radicalen die één of twee sulfonaatgroepen dragen. Bij neutrale pH vertonen de cyclovoltammogrammen de bipolaire elektrochemie van de Blatter radicalen met theoretische celpotentialen tussen 0.6 en 0.7 V. Bij lage pH verschuiven de reductieprocessen van de radicalen anodisc, wat resulteert in een dramatische afname van de celpotentialiaal. Terwijl bij hoge pH het oxidatieproces volledig onomkeerbaar wordt, wat aangeeft dat OH⁻ een nadelige invloed heeft op de stabiliteit van de geoxideerde toestand. Alles bij elkaar genomen suggereren onze resultaten dat de gesulfoneerde Blatter radicalen veel potentie hebben als bipolair materiaal in symmetrische waterige RFB's bij neutrale pH.

In **hoofdstuk 5** wordt een Blatter radicaal met een fluorbevattende groep (-OCF₃) bereid voor de detectie van het redox-actieve materiaal met behulp van ¹H en ¹⁹F NMR-spectroscopie. Zowel de verandering van de chemische verschuiving van de OCF₃ resonantie op ¹⁹F NMR als de veranderingen in de bulkmagnetisatie van het oplosmiddel op ¹H NMR kunnen worden gebruikt als een (directe) indicator van de laadtoestand van een batterij bij het gebruik van *in situ* NMR spectroscopie. Dit biedt de mogelijkheid om elektrochemische gegevens (bijv. capaciteitsverlies) te correleren aan moleculaire degradatie. Een batterijtest van een symmetrische H-cel met Blatter radicaal als actief materiaal, vertoont een plotselinge afname van de capaciteit na langdurig opladen/ontladen. Analyse van de verbruikte elektrolyten geeft aan dat het capaciteitsverlies gepaard gaat met ontleding van de ondersteunende elektrolyt en het etsen van het borosilicaatglas van de H-cel. Initiële ontledingsstudies tonen aan dat de aanwezigheid van de geoxideerde toestand van het Blatter radicaal en water beide een significante rol spelen bij de afbraak van de elektrolyt.

