

# **Kiinteiden boosteri materiaalien käyttö vesipohjaisissa orgaanisissa redox-virtausakuissa**

Matias Levanen

Kandi-tutkielma

Materiaali tekniikka

Turun Yliopisto

Teknillinen tiedekunta

Syyskuu 2025

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu

Turnitin OriginalityCheck –järjestelmällä

**Kandidaatintutkielma, Materiaalitekniikka**  
**Matias Levanen**  
**Kiinteät materiaalit orgaanisissa virtausakuissa**  
**Sivumäärät: 18 sivua**

Tutkielmassani tulen kertomaan teille kiinteistä materiaaleista orgaanisissa virtausakuissa. Tutkielmani on kohdistettu Turun yliopistolle ja aineistonani käytin erilaisia artikkeleita, joissa on tutkittu virtausakkuja, boostereita ja niiden hyötyjä ja mahdollisia haittoja. Tutkimukseni ongelmana oli niiden vähäinen käyttö ja miten niiden käyttöä saataisiin lisättyä niin, että se olisi suotuisaa. Orgaanisten redox-aineiden käyttö virtausakkujen boostereina luo myös omat haasteensa esimerkiksi suuremman massan takia sitä on vaikeampi soveltaa esimerkiksi autojen akkuihin.

Ensin lähdin selvittämään, miten virtausakku toimii ja hieman sen toiminnasta eli siinä elektrolyytit virtaavat niiden omien säiliöidensä läpi, kulkeutuen elektrodien ohi ja tässä hapetus pelkistys reaktioiden aikana tuotettu ionit kulkeutuvat elektrolyytti liuokseen. Tämän jälkeen perehdyin miten orgaanisten redox aktiivisten aineiden käyttö tuo lisää perinteiseen virtausakkuun. Myös tutkin mitä ovat boosterit ja miten niiden käyttö virtausakuissa vaikuttaa virtausakun toimintaan.

Lopuksi tutkisin kyseisten akkujen ja niissä käytettävien boostereiden tulevaisuuden näkymiä. Virtausakut ovat lupaava vaihtoehto, erityisesti sähköajoneuvojen ja uusiutuvan energian varastoinnissa, kiitos niiden joustavuuden ja energiatehokkuuden. Kehitys keskittyy kahteen keskeiseen alueeseen: liuottimien massan vähentämiseen ja monielektronisten reagenssien hyödyntämiseen. Näin voidaan parantaa energiatiheyttä ja varastointikykyä ilman materiaalikulutuksen kasvattamista. Näillä innovaatioilla virtausakuista voi tulla kilpailukykyinen vaihtoehto litiumioniakuille, tarjoten pitkäikäisyyttä ja suorituskykyä kriittisillä energiavarastointimarkkinoilla.

**Avainsanat:** Virtausakku, Orgaaninen redox-aine, Boosteri

# Sisällysluettelo

<b>1</b>	<b>Johdanto</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Virtausakut</b>	<b>5</b>
2.1	Virtausakkujen toiminta	5
2.2	Virtausakkujen mahdollisuudet ja haasteet	6
2.3	Virtausakkujen käyttö	7
<b>3</b>	<b>Orgaanisten redox-aineiden ja vesiliuosten käyttö virtausakuissa</b>	<b>8</b>
3.1	Mitä orgaanisten redox aineiden käytöstä on hyötyä/haittaa	8
3.1.1	Hyödyt	8
3.1.2	Haitat	9
3.2	Yleisimpiä Orgaanisia Redox aktiivisia aineita ja niiden käytöstä	10
3.3	ORFB hyödyt ja haitat	11
3.4	Miksi niitä käytetään ja miten	12
<b>4</b>	<b>Boosterit</b>	<b>13</b>
4.1	Boostereiden käyttö	13
4.1.1	Hyödyt boostereiden käytöstä/ mahdolliset haitat	15
4.1.2	Miksi boostereita kannattaa käyttää SEAM-järjestelmissä	16
4.1.3	Miksi boostereita kannattaa käyttää RFB-järjestelmissä	16
4.2	Boostereiden ominaisuudet	17
4.2.1	Millainen on hyvä ominaisuus boosterille	17
4.2.2	Minkälaisia boostereita vaaditaan	18
4.3	Millaisiin haasteisiin on törmätty	18
<b>5</b>	<b>Tulevaisuuden näkymä</b>	<b>20</b>
<b>6</b>	<b>Lähteet</b>	<b>21</b>

# 1 Johdanto

Tässä tutkielmassa tulen kertomaan teille virtausakuista, orgaanisten aineiden ja vesiliuosten käytöstä virtausakuissa sekä redox aktiivisten aineiden käytöstä virtausakuissa, millaisia haasteita näissä on tullut vastaan ja miten boostereiden käyttö voisi parantaa näiden tutkimuksista saatuja tuloksia ja millaisia boostereiden kannattaisi olla. Tulen myös vertailemaan paljon erilaisia ongelmia näiden ja kaupallisten akkujen välillä. ja pohtimaan miksi näiden kehitykseen ei ole vielä investoitu niin paljoa.

Virtausakut (RFB, Redox Flow Batteries) ovat lupaava teknologia, joka yhdistää joustavuuden, energiatehokkuuden ja skaalautuvuuden moniin sovelluksiin, kuten uusiutuvan energian varastointiin ja sähköajoneuvoihin. Niiden toiminta perustuu elektrolyyttiliuosten kiertoon, mikä mahdollistaa erillisen energian ja tehon mitoituksen.

Orgaaniset redox-aineet ja vesipohjaiset elektrolyytit tuovat uusia mahdollisuuksia ympäristöystävällisyyden ja turvallisuuden parantamiseen. Boostereiden käyttö taas tehostaa akkujen suorituskykyä. Vaikka haasteita, kuten materiaalikustannuksia ja toimintatehokkuutta, yhä on, virtausakuilla on merkittävä potentiaali tulevaisuuden energian varastointimarkkinoilla.

Nopeasti kasvanut kysyntä kestäväälle energialle on edistänyt tehokkaiden ja vakaitten energian varastointi järjestelmien, kuten litiumioniakkujen ja virtausakkujen kehittämistä, jotka auttavat lievittämään uusiutuvien energialähteiden ajoittaisia varastointi ongelmia. Virtausakut ovat lupaava akkuteknologia niiden turvallisuuden, hinnan ja pitkäikäisyyden vuoksi, verrattuna perinteisiin kiinteän olomuodon akkujärjestelmiin.

## 2 Virtausakut

Virtausakut ovat sähköisiä virtalähteitä, jotka ovat uudelleen ladattavissa ja mahdollistavat tehon ja energian purkamisen, joka mahdollistaa järjestelmän optimoinnin eli virtausakku voidaan muokata tiettyä sovellusta varten kooltaan, painoltaan, kustannukseltaan ja käyttöiältään.[1], [2]

### 2.1 Virtausakkujen toiminta

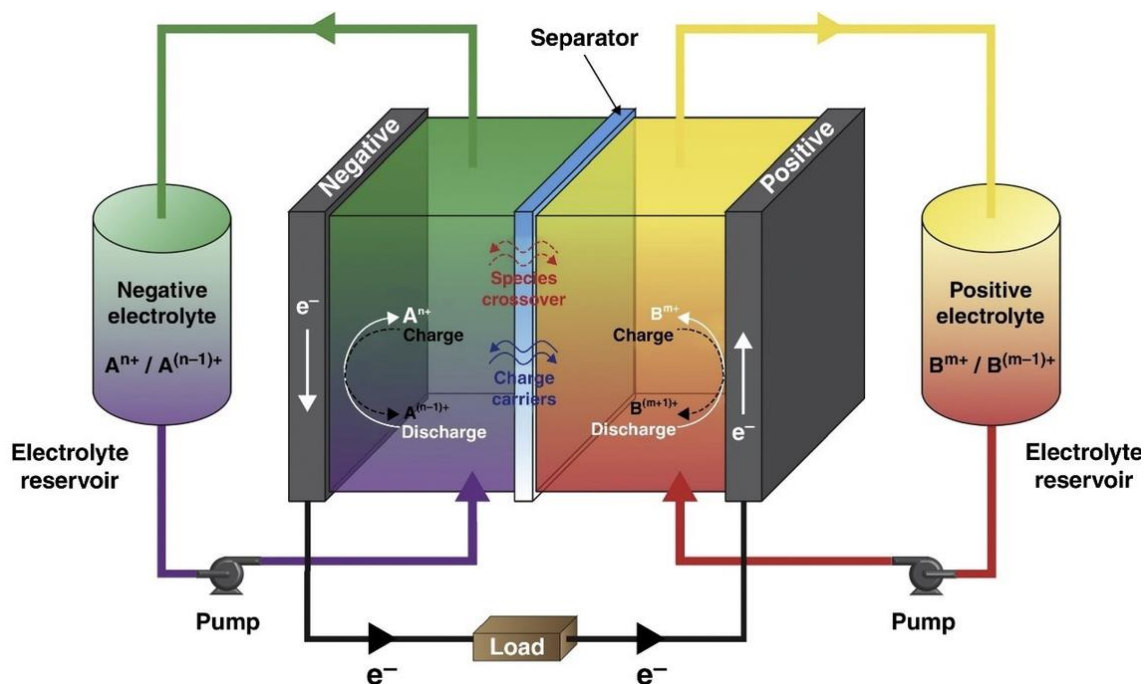
Redox-virtausakut (RFB:t) ovat uudelleenladattavia paristoja, joissa energia varastoidaan kemiallisiin yhdisteisiin, jotka voidaan toistuvasti hapettaa ja pelkistää. Järjestelmä koostuu kahdesta elektrolyyttisäiliöstä, negolyytistä ja posolyytistä, joissa kummassakin on redox-aktiivisia materiaaleja liuenneena liuottimeen. Näiden säiliöiden välissä on ioninvaihtokalvo, joka mahdollistaa ionien kulkeutumisen mutta estää elektrolyyttien sekoittumisen.

Kumpaankin elektrolyyttiin on upotettu elektrodit, jotka on tyypillisesti valmistettu hiilipohjaisista tai metallisista materiaaleista ja voivat sisältää katalyyttejä redox-reaktioiden tehostamiseksi. Latauksen aikana ulkoinen virtalähde synnyttää jännitteen elektrodien välille, jolloin toisella puolella tapahtuu redox-aktiivisen materiaalin hapettuminen ja toisella puolella vastaava pelkistyminen. Hapettumisessa vapautuneet elektronit kulkevat ulkoisen piirin kautta, ja elektrolyytit virtaavat säiliöistään elektrodien ohi kuljettaen reaktioissa muodostuneita ioneja.

Purkuvaiheessa prosessi kääntyy päinvastaiseksi: elektronit liikkuvat ulkoisessa piirissä energianlähteeksi ja ionit kulkevat ioninvaihtokalvon läpi reagoiden vastakkaisen puolen redox-aktiivisten aineiden kanssa. RFB:n energiavarastointikapasiteetti määräytyy pääasiassa elektrolyyttisäiliöiden koon ja redox-aktiivisten materiaalien pitoisuuden perusteella, joten energiaa voidaan lisätä yksinkertaisesti kasvattamalla elektrolyytin määrää.

Redox-virtausakuille keskeistä on niiden erinomainen skaalautuvuus sekä se, että tehon ja energian mitoitus voidaan erottaa toisistaan. Tämä tekee niistä erittäin houkuttelevia pitkäkestoisiin sovelluksiin, kuten verkkotason energian varastointiin uusiutuvan energian integrointia varten. Alla

olevasta kuvasta yksi voidaan tarkastella tarkemmin orgaanisen virtausakun rakennetta [1], [3], [4].



Kuva 1 Kuva virtausakun toiminta periaatteesta kuva:ZHAW

## 2.2 Virtausakkujen mahdollisuudet ja haasteet

Virtausakut ovat herättäneet huomiota suuren mittakaavan energiavarastoinnin mahdollistamisessa niiden erityisen rakenteen ansiosta. Vesipohjaiset RFB:t, kuten kaikki-vanadiinipohjaiset RFB:t, kärsivät kuitenkin korkeista kustannuksista ja rajoitetusta käyttölämpötila-alueesta. Toisaalta, ei-vesipohjaiset virtausakut, vaikka niillä on laajempi käyttölämpötila-alue ja akkujännite, kohtaavat ongelmia aktiivimateriaalin alhaisen liukoisuuden ja sopivan ionijohtavan kalvon puutteen kanssa.

Ratkaisuna näihin haasteisiin ovat tulleet liukenemattomat RFB:t, jotka ratkaisevat redox aktiivisten materiaalien alhaisen liukoisuusongelman sekä vesipohjaisissa että ei-vesipohjaisissa väliaineissa. Vaikka lieteakkujen toimintaperiaate ja toteutettavuus ovatkin ratkaistu, liukenemattomien virtausakkujen kehityksessä on vielä paljon haasteita.

Redox-aktiivisuuteen perustuvat virtausakut yhdistävät perinteisten virtausakkujen ja puolikiinteiden virtausakkujen edut, tarjoten uuden tavan korkean energiatihedden virtausakkujen kehittämiseen. Vaikka näillä akuilla on etuja, on edelleen ratkaistavia rajoituksia, kuten monimutkainen elektrolyytti, jännitehyötysuhteen pieneneminen redox välittäjän läsnäolosta johtuen, suuri määrä SEI-kerroksia (solid electrolyte interphase) alhaisilla potentiaaleilla ja vaikeus sovittaa redox välittäjä ja elektrodimateriaali.

Täten sopivien redox välittäjien valinta ja energian varastointisäiliöiden suunnittelun optimointi ovat kriittisiä tekijöitä liukenemattomiin boosteri materiaaleihin perustuvien virtausakkujen suorituskyvyn parantamiseksi.[2], [3]

### **2.3 Virtausakkujen käyttö**

Virtausakut ovat erityyppisiä akkuteknologioita, jotka tarjoavat useita käyttömahdollisuuksia, erityisesti suuritehoisille sovelluksille, kuten energiavarastointi uusiutuvan energian järjestelmissä ja sähköverkon vakauden ylläpidossa[1]. Tässä on muutamia esimerkkejä virtausakkujen käyttökohteista:

**Uusiutuvan energian varastointi:** Virtausakut ovat erittäin sopivia uusiutuvan energian, kuten aurinko- ja tuulivoiman, varastointiin. Ne voivat kerätä ja varastoida suuria määriä energiaa aurinkopaneeleista tai tuuliturbiineista ja vapauttaa sen tarpeen mukaan, mikä auttaa tasaamaan uusiutuvan energian vaihtelevaa tuotantoa.

**Teollisuussovellukset:** Virtausakut ovat käyttökelpoisia teollisuussovelluksissa, kuten varastointijärjestelmissä, nostureissa, trukeissa ja hätävalaistuksessa, erityisesti tilanteissa, joissa tarvitaan suurta tehoa ja pitkäaikaista toimintaa.

**Liikennesovellukset:** Virtausakut voivat tarjota tehokkaita energiaratkaisuja liikennesovelluksiin, kuten sähköbussihin, sähköajoneuvojen latausasemiin ja sähköisen liikenteen infrastruktuuriin, erityisesti paikoissa, joissa tarvitaan suuria energiamääriä ja nopeaa latausta.

Nämä ovat joitakin esimerkkejä virtausakkujen käyttökohteista, ja niiden käyttöalueet voivat vaihdella suuresti sovelluksesta riippuen.[4]

### 3 Orgaanisten redox-aineiden ja vesiliuosten käyttö virtausakuissa

Orgaanisten redox-aineiden ja vesipohjaisten elektrolyyttien käyttö virtausakuissa tuo mukanaan useita selkeitä etuja ja avaa laajoja sovellusmahdollisuuksia. Ne soveltuvat erityisen hyvin uusiutuvan energian varastointiin, sillä ne pystyvät varastoimaan suuria energiamääriä ja vapauttamaan ne tarpeen mukaan, mikä tasaa esimerkiksi aurinko- ja tuulivoiman tuotannon vaihtelua. Samalla orgaaniset redox-yhdisteet tarjoavat kestäväen vaihtoehdon metallipohjaisille kemioille, koska ne voidaan valmistaa ympäristöystävällisemmistä ja uusiutuvista raaka-aineista.

Turvallisuus paranee merkittävästi, kun elektrolyytti perustuu vesiliuokseen eikä syövyttäviin tai myrkyllisiin orgaanisiin liuottimiin. Orgaaniset reagenssit ovat yleensä vähemmän haitallisia ympäristölle ja terveydelle, mikä tekee teknologian erityisen houkuttelevaksi myös suurissa energiavarastoissa sijaitsevien riskien hallinnan kannalta.

Suorituskyvyn näkökulmasta vesiliuoksiin perustuvat virtausakut voivat saavuttaa korkean hyötysuhteen ja hyvän energiatiheuden, ja orgaanisten redox-molekyylien kemiallinen räätälöinti tarjoaa mahdollisuuden parantaa näitä ominaisuuksia edelleen. Molekyyliarakennetta muuttamalla voidaan esimerkiksi kasvattaa varastoitavan energian määrää, parantaa elektrokemiallista stabiilisuutta tai lisätä liukoisuutta, mikä suoraan vahvistaa akun energianvarastointikapasiteettia.

Näiden ominaisuuksien ansiosta orgaaniset redox-aineet ja vesielektrolyytit soveltuvat hyvin sähköverkon tasapainotukseen, teollisuuden ja kotitalouksien energiavarastoihin sekä mahdollisesti myös liikenteeseen, kun turvallisuus, kestävyys ja modulaarisuus ovat keskeisiä vaatimuksia. Niiden kehitys etenee nopeasti, ja jatkuva tutkimus pyrkii parantamaan järjestelmien tehokkuutta ja luotettavuutta eri käyttökohteissa [4], [5].

#### 3.1 Mitä orgaanisten redox aineiden käytöstä on hyötyä/haittaa

##### 3.1.1 Hyödyt

Virtausakut (RFB:t) tarjoavat tiettyjä etuja, jotka tekevät niistä potentiaalisesti kilpailukykyisiä tietyillä markkinaraoilla, vaikka niillä onkin tällä hetkellä haittoja verrattuna SEAM-paristoihin (Solid electrolyte asymmetric multilayer battery) eli perinteisiin kapallisiin paristoihin.

Nämä edut ilmenevät pääasiassa:

Stationaarinen energian varastointi (SES): RFB:t ovat hyviä stationaarisissa energian varastointi sovelluksissa, erityisesti tilanteissa, joissa pitkät lataus-purkaussykli ylittävät 4 tuntia. Toisin kuin SEAM- akut (kaupalliset paristot ja akut), joissa energia ja teholuokitukset ovat suoraan verrannollisia

eivätkä voi skaalata itsenäisesti, RFB:t tarjoavat joustavuutta skaalata energialuokitukset (säiliöt) ja tehonluokitukset, mahdollistaen kustannus-, paino- ja käyttöaikaoptimoinnin tiettyihin sovelluksiin. Kustannusanalyysit osoittavat, että RFB:t voivat tarjota alempaa kokonaiskustannusta verrattuna litiumioniakkuihin järjestelmissä, joiden suunnittelupuolisyyklin kestot ovat yli 3-6 tuntia. Monimutkaisemmat kustannusanalyysimenetelmät tukevat edelleen RFB:eiden taloudellista elinkelpoisuutta niiden pidemmän syklinkeston vuoksi, vaikka kannattavuus onkin huolenaihe, erityisesti ottaen huomioon riskit ja vaihtoehtoiset sijoitukset

Yhteenvedona voidaan todeta, että vaikka RFB:t kohtaavat tällä hetkellä haasteita verrattuna SEAM-akkuihin, niiden edut erityisesti stationaarisessa energian varastoinnissa, tarjoavat lupaavia mahdollisuuksia niiden jatkuvan kehityksen ja käytön edistämiseen energianvarastointimarkkinoilla [1], [5].

### 3.1.2 Haitat

RFB:t (Redox virtausakut) yleensä omaavat viisi pääasiallista haittaa, kun verrataan SEAM-paristoihin, mikä selittää miksi RFB:t eivät ole onnistuneet saamaan markkinarakoa.

1. Suurempi massa: Virtausparistoissa on suuri määrä ei elektroaktiivista liuotinta, joka yleensä alentaa niiden ominaistehoa verrattuna SEAM-paristoihin. Muutamissa tärkeissä poikkeustapauksissa, kuten  $\text{Zn-Cl}_2$  ja  $\text{H}_2\text{-LiBrO}_3$  virtausparistoissa, joissa käytetään korkeasti liukoisia monielektronisia aineita.
2. RFB:ssä elektrolyytit voivat siirtyä posolyytin ja negolyytin välillä, on normaalisti odotettavissa RFB:ssä elektrolyyttien siirtyminen voi johtaa sivureaktioihin ja heikentää tehokkuutta.
3. Energian ja tehon pieneneminen: Pitkäaikaisessa käytössä elektrolyyttien siirtyminen vähenee, kun aloitetaan esisekoitettujen reagenssien avulla ja sekoitetaan ja jaetaan latautuneet posolyytti ja negolyytti liuokset. Tämä kuitenkin vähentää elektroaktiivisten aineiden pitoisuuksia.
4. Reagenssien huono hyödyntäminen: Koska virtaavien reagenssien täydellinen elektrolyysi ei ole mahdollista rajallisessa ajassa, virtaparistoja ei sykliä 100% ja 0% varaustilojen välillä, mikä lisää energian kustannuksia ja painoa.

- Alhaisempi energiatehokkuus: Redox virtausakkujen energia tehokkuus on yleensä huonompi kuin SEAM-paristojen. Esimerkiksi VRFB:ien energiatehokkuus on tyypillisesti noin 65%, kun taas litiumioniakut toimivat yli 90% energiatehokkuudella.

Näiden haittojen lisäksi elektrolyyttien siirtyminen voi aiheuttaa sivureaktioita, jotka heikentävät järjestelmän suorituskykyä. Lisäksi reagenssien epätäydellinen hyödyntäminen ja energia- ja tehon laimennus lisäävät toimintakustannuksia ja painoa [2], [6].

### 3.2 Yleisimpiä Orgaanisia Redox aktiivisia aineita ja niiden käytöstä

Orgaanisissa virtausakuissa (Organic Redox Flow Batteries, ORFB) käytetään orgaanisia molekyyilejä elektrolyytteinä energiavarastona. Nämä molekyylit osallistuvat redox-reaktioihin, jotka ovat välttämättömiä energian varastoinnissa ja vapauttamisessa. Orgaanisten virtausakkujen suurin etu on, että ne tarjoavat mahdollisuuden käyttää edullisia ja ympäristöystävällisiä materiaaleja, jotka ovat paremmin saatavilla kuin perinteiset, metallipohjaiset redox-aktiiviset aineet, kuten vanadiini [4], [7].

Yleisimmin orgaanisissa virtausakuissa käytetään:

- Kinonit
  - Esimerkki: 1,4-naftokinoni, antrakiniini.
  - Käyttö: Kinoneja käytetään usein redox-parina, sillä ne voivat osallistua kahden elektronin ja protonin siirtoreaktioihin. Kinoneilla on hyvä sähkökemiallinen vakaus ja niiden redox-potentiaalia voidaan hienosäätää substituenttien avulla.
  - Ominaisuudet: Ne ovat ympäristöystävällisiä ja voivat varastoida energiaa tehokkaasti monissa eri sovelluksissa.
- Fenatsiinit
  - Esimerkki: Fenatsiini-3,7-disulfonihappo.
  - Käyttö: Fenatsiineilla on hyvät redox-ominaisuudet ja ne ovat elektrolyyttejä, jotka voivat toimia sekä anodina että katodina. Niitä käytetään usein vesipohjaisissa järjestelmissä.
  - Ominaisuudet: Fenatsiinit ovat vakaita, ja niillä on suhteellisen korkea energiatiheys ja hyvät redox-potentiaalit.
- Viologeenit
  - Esimerkki: 1,1'-dimetyyli-4,4'-bipyriidylum (metyyli viologeeni).
  - Käyttö: Viologeenit ovat redox-aktiivisia yhdisteitä, jotka voivat osallistua nopeisiin ja palautuviin yhden elektronin siirtoreaktioihin. Ne ovat tehokkaita katodimateriaaleja vesipohjaisissa virtausakuissa.

- Ominaisuudet: Viologeenit ovat usein vakaampia ja voivat siirtää elektroneja hyvin pienillä häviöillä.
4. TEMPO-johdannaiset (2,2,6,6-tetrametyylipiperidiinioksidit)
- Esimerkki: TEMPO (2,2,6,6-tetrametyyli-1-piperidinylioksi-radikaali).
  - Käyttö: TEMPO ja sen johdannaiset ovat käytössä katodina orgaanisissa virtausakuissa, joissa ne toimivat radikaalina. Ne ovat tunnettuja hyvästä vakaudestaan ja kyvystään luovuttaa elektroneja nopeasti.
  - Ominaisuudet: Erittäin hyvä redox-aktiivisuus, sähkökemiallinen vakaus ja nopea kinetiikka.

### 3.3 ORFB hyödyt ja haitat

Hyödyt:

1. Skaalautuvuus: ORFB-järjestelmät ovat skaalautuvia, mikä tarkoittaa, että niitä voidaan käyttää pienimuotoisissa laboratoriotutkimuksissa sekä suurikokoisissa teollisissa sovelluksissa.
2. Kestävyys: ORFB-järjestelmät ovat kestäviä ja voivat toimia pitkiä aikoja, mikä tekee niistä houkuttelevia pitkäaikaisten energiavarastointiratkaisujen kannalta.
3. Nopeus: ORFB-järjestelmät voivat toimia nopeasti ja reagoida nopeasti muuttuviin energiatarpeisiin.
4. Turvallisuus: Orgaanisten aineiden käyttö voi olla turvallisempaa ja vähemmän ympäristölle haitallista kuin perinteisten metalli-ionipohjaisten virtausakut.

Haitat:

1. Tehon tiheys: ORFB-järjestelmien tehontuotto voi olla rajoitettua verrattuna perinteisiin litiumioniakkuihin, mikä voi rajoittaa niiden sovelluksia, erityisesti kannettavien laitteiden kaltaisissa sovelluksissa, jotka vaativat suurta tehontuottoa pienessä koossa.
2. Kestävyys: Orgaanisen elektrolyytin hajoaminen ajan myötä voi johtaa järjestelmän suorituskyvyn heikkenemiseen ajan mittaan.
3. Tutkimuksen tarve: ORFB-järjestelmien kehittäminen ja optimointi vaatii edelleen paljon tutkimusta ja kehitystyötä, erityisesti niiden suorituskyvyn ja kustannustehokkuuden parantamiseksi.
4. Kustannukset: Nykyiset ORFB-järjestelmät voivat olla kalliimpia valmistaa kuin perinteiset litiumioniakut, mikä voi rajoittaa niiden laajempaa käyttöönottoa markkinoilla.

Yhteenvedona voidaan todeta, että orgaanisilla redox-virtausakuilla on potentiaalia tarjota kestävämpiä ja skaalattavampia energiavarastointiratkaisuja tulevaisuudessa, mutta niiden kehityksessä ja käyttöönotossa on vielä joitain haasteita, jotka vaativat ratkaisua [4], [8].

### 3.4 Miksi niitä käytetään ja miten

ORFB:itä käytetään pääasissa energia varastointijärjestelminä, jotka voivat varastoida ja vapauttaa sähköenergiaa tarpeen mukaan, Niitä kehitetään käytettäväksi tilanteissa, joissa tarvitaan suurikapasiteettista, kestävä ja skaalautuvaa energianvarastointi ratkaisua. Tässä joitakin syitä miksi käytetään ja miten:

1. Uusiutuvan energian integraatio: ORFB-järjestelmät voivat toimia tehokkaina välineinä uusiutuvan energian integroimiseksi sähköverkkoon. Niitä voidaan käyttää aurinko- ja tuulivoimaloiden tuottaman energian varastoimiseen ja sen jakeluun tarpeen mukaan, mikä auttaa tasoittamaan uusiutuvan energian vaihteluita ja parantaa sähköverkon vakautta.
2. Sähköverkon tukeminen: ORFB-järjestelmät voivat tarjota sähköverkoille varmuutta ja joustavuutta toimimalla varmuusvarastoina sähkökatkosten ja hätätilanteiden varalta sekä tukemalla sähköverkon kuormituksen hallintaa.
3. Teollisuuden energiantarve: ORFB-järjestelmiä voidaan käyttää teollisuuden energiantarpeiden tasaamiseen ja energianhallintaan. Ne voivat auttaa teollisuusyrityksiä vähentämään sähkön hintavaihteluista aiheutuvia kustannuksia ja parantamaan energiatehokkuuttaan.
4. Off-grid-sovellukset: ORFB-järjestelmiä voidaan käyttää myös off-grid-sovelluksissa, kuten hajautetuissa sähköntuotantojärjestelmissä, sähköverkkojen ulkopuolisilla alueilla ja kehitysmaiden energiantarpeiden täyttämässä.

Miten niitä käytetään:

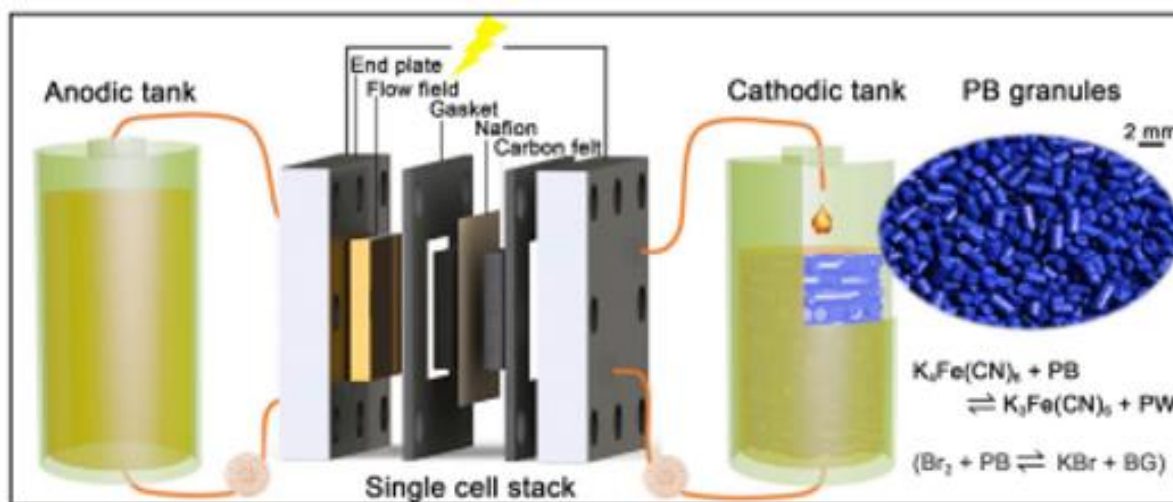
ORFB-järjestelmät perustuvat elektrokemialliseen energiaan varastointiin, jossa sähköenergia muunnetaan kemialliseksi energiaksi ja varastoidaan elektrolyyttiin. Kun energiaa tarvitaan, kemiallinen energia muunnetaan uudelleen sähköenergiaksi. Tämä tapahtuu kahden elektrolyyttisäiliön välisessä virtauksessa, joissa kummassakin on liuenneita redox-aktiivisia orgaanisia yhdisteitä. Sähkövaraus ja purku tapahtuvat elektrolyytissä tapahtuvien redox-reaktioiden kautta. Järjestelmässä on kaksi elektrodia, jotka ovat upotettuina elektrolyyttisäiliöihin, ja sähkövarausten purkautuminen tapahtuu niiden kautta. Järjestelmää ohjataan ja valvotaan älykkäillä ohjausjärjestelmillä, jotka optimoivat energian varastoinnin ja vapauttamisen tehokkuuden [4], [7].

## 4 Boosterit

### 4.1 Boostereiden käyttö

Boostereiden toimintaperiaate perustuu niiden kykyyn tehostaa elektrolyyttiliuoksessa tapahtuvia hapetus-pelkistysreaktioita parantamalla sähkökemiallista suorituskykyä, kuten virran tiheyttä, jännitettä tai energiatehokkuutta. Boosterit ovat yleensä lisäaineita, jotka joko lisäävät redox-aktiivisten aineiden reaktiivisuutta tai parantavat liuoksen johtavuutta ja vakausominaisuuksia.

Kiinteiden sähköaktiivisten materiaalien energia vahvistimiksi (boostereiksi) virtausakun säiliöihin tarjoa periaatteessa polun sähköenergian varastointijärjestelmiin, joilla on samanaikaisesti korkea ominaisenergia ja ominaisteho, jotka voivat ratkaista sekä auto- että paikoillaan olevien energiavarastomarkkinoiden tarpeet. Tässä tarkastellaan mihin niitä käytetään ja miten ne toimivat.



Kuva 2 boostereiden käyttö orgaanisissa virtausakuissa kuva: CellPress

Kiinteät boosterit redox-virtausakuissa viittaavat kiinteiden elektrodien tai lisäaineiden integrointiin perinteiseen redox-virtausakun arkkitehtuuriin. Niiden toimintaperiaate perustuu RFB:n suorituskyvyn tai ominaisuuksien parantamiseen. Tässä olen selvittänyt miten ne toimivat:

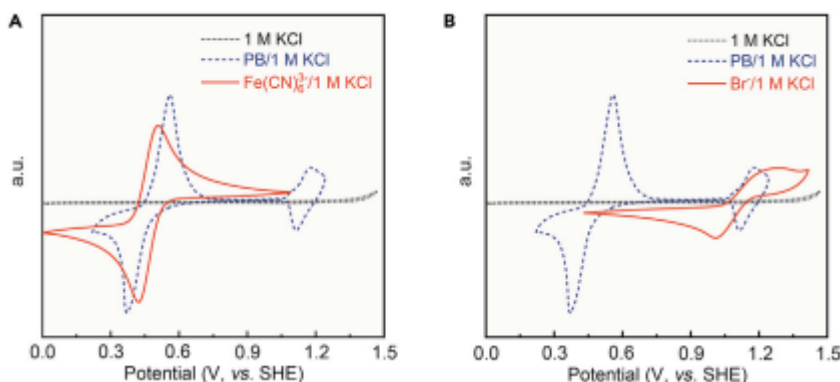
1. Elektrodien suorituskyvyn parantaminen: Kiinteitä boostereita voidaan käyttää parantamaan elektrodien suorituskykyä RFB:ssä. Tämä parannus voi sisältää kiinteiden materiaalien integroinnin, joilla on suuri pintapinta-ala tai katalyyttisiä ominaisuuksia, lisäämään redox-reaktioiden tehokkuutta elektrodeilla.
2. Vakaus ja kestävyys: Kiinteät boosterit voivat myös edistää RFB:iden vakautta ja kestävyyttä. Ottamalla käyttöön kiinteitä materiaaleja, jotka ovat vastustuskykyisiä hajoamiselle tai

korroosiolle, ne voivat auttaa pidentämään akkujärjestelmän elinkaarta, vähentämään huoltovaatimuksia ja parantamaan kokonaisluotettavuutta.

3. Elektroodin muokkaus: Kiinteät boosterit voivat sisältää elektrodien rakenteen tai koostumuksen muokkaamisen. Tähän voi kuulua johtavien lisäaineiden lisääminen tai uusien elektrodimateriaalien käyttö johtavuuden parantamiseksi, ionien paremman massansiirron edistämiseksi tai redox-reaktioiden kineettisten ominaisuuksien parantamiseksi.
4. Redox-shuttle-vaikutukset: Kiinteät boosterit voivat myös toimia redox-kuljettimina, helpottamalla elektronien siirtoa elektrodien ja elektrolyytissä olevien redox-aktiivisten lajien välillä. Tämä voi parantaa RFB:n kokonais-tehokkuutta ja suorituskykyä lieventämällä ongelmia, kuten ylijännitettä ja jännitehäviöitä.
5. Integrointi virtausakun suunnitteluun: Kiinteät boosterit integroidaan yleensä olemassa olevaan RFB-suunnitteluun, usein elektrodien rakenteiden muokkauksen tai lisäkomponenttien lisäämisen kautta elektrolyyttiliuokseen. Tämä integrointi varmistaa yhteensopivuuden virtausakun arkkitehtuurin kanssa samalla kun maksimoidaan kiinteiden boosteri materiaalien hyödyt.

Yleisesti ottaen kiinteiden boostereiden integrointiin redox-virtaparistoihin pyritään käsittelemään keskeisiä haasteita, kuten tehokkuutta, vakautta ja kestävyyttä, parantaen siten RFB-tekniikan suorituskykyä ja soveltuvuutta erilaisiin energian varastointisovelluksiin [3], [6].

Kuvan 2 tapauksessa käytetty PB paransi kyseisen virtausakun toimivuutta huomattavasti, kuten huomataan kuvasta 3.



Kuva 3, PB vaikutus Fe redox akussa vs. Br redox akussa

#### 4.1.1 Hyödyt boostereiden käytöstä/ mahdolliset haitat

Kiinteiden boostereiden käytöstä orgaanisissa virtausakuissa on useita hyötyjä, mutta ne aiheuttavat myös joitakin rajoitteita. Tässä pohdin hieman molempia:

Edut:

1. Korkea energiatiheys: Kiinteät boosterit lisäävät ORFB:den energiatiheyttä verrattuna perinteisiin nestemäisiin elektrolyytteihin. Tämä mahdollistaa suuremman energia määrän varastoinnin pienemmässä tilassa. Tämä on hyödyllistä kun suunnitellaan akkuja rajallisiin tiloihin.
2. Parempi vakaus: Kiinteät boosterit tekevät ORFB:eistä vakaampia vähentämällä sivureaktioita ja elektrolyytin hajoamista, Tällä saadaan pidennettyä käyttöikää ja parannettua kokonaisvaltaista akkutehokkuutta.
3. Turvallisempaa: Kiinteät boosterit parantaa ORFB:eiden turvallisuutta vähentämällä elektrolyytti vuotoja ja lämpötilan nousuja. Tämä tekee niistä sopivampia paikkoihin, joissa turvallisuus on huolenaihe.

Haitat:

1. Rajoitettu liukoisuus: Kiinteillä boostereilla on rajoitettu liukoisuus elektrolyytissä, mikä voi vaikuttaa akun suorituskykyyn ja tehokkuuteen. Tämä saattaa vaatia lisämuutoksia akkujen suunnitteluun kiinteiden komponenttien liukoisuuden ja jakautumisen optimoimiseksi.
2. Diffuusion rajoitukset: Kiinteät boosterit voivat näyttää hitaammat diffuusioasteet verrattuna nestemäisiin elektrolyytteihin, mikä johtaa vähentyneeseen ionien kuljetukseen ja alhaisempaan tehon tuottoon. Tämä voi vaikuttaa akun suorituskykyyn, erityisesti korkean nopeuden lataus- ja purkaussykleissä.
3. Yhteensopivuusongelmat: Kiinteitä boostereita on huolellisesti valittava varmistaaksemme yhteensopivuuden muiden ORFB-järjestelmän komponenttien kanssa. Yhteensopimattomuudet voivat johtaa kemiallisiin reaktioihin tai faasierotteluun, mikä vaarantaa akun suorituskyvyn ja kestävyuden.
4. Valmistushaasteet: Kiinteiden boostereiden integroiminen ORFB-järjestelmiin voi aiheuttaa valmistushaasteita, koska materiaalin koostumuksen, morfologian ja jakautumisen on oltava tarkkaan hallittuja. Tämä voi lisätä tuotantokustannuksia ja monimutkaisuutta.

Kaiken kaikkiaan kiinteät boosterit tarjoavat useita mahdollisia etuja ORFB-järjestelmille, mutta niiden toteuttaminen tuo myös joitain haasteita, jotka on ratkaistava niiden täyden potentiaalin saavuttamiseksi käytännön sovelluksissa [3], [6].

#### 4.1.2 Miksi boostereita kannattaa käyttää SEAM-järjestelmissä

SEB-RFB-järjestelmät tarjoavat useita merkittäviä etuja perinteisiin kiinteäelektrodiin SEAM-akkuihin verrattuna. Ensinnäkin kiinteät SEAM-materiaalit, joiden sähkönjohtavuus on liian heikko suorassa akku-käytössä, voidaan hyödyntää energian varastointiin kiinteinä boostereina (SEB), kunhan järjestelmässä käytetään nopeita ja hyvin liukenevia redox-välittäjiä energian siirtämiseksi voimapiinon. Tämä avaa käyttömahdollisuuksia myös perinteisille SEAM-materiaaleille, joilla on hyvä johtavuus mutta jotka silti hyötyvät redox-välitteisestä latausprosessin optimoinnista. Korkeampi erityisenergia saadaan aikaan, koska SEB-ratkaisuissa liuottimien, sideaineiden, johtavien lisäaineiden ja muiden komponenttien massan ja tilavuuden suhteellinen osuus on hyvin pieni tai jopa nolla verrattuna SEAM-akkuun, mikä pienentää kokonaismassaa ja parantaa tilatehokkuutta. Samasta syystä myös energian kustannukset voivat laskea, kun pinnoitteiden, tukimateriaalien ja näiden prosessien tarve vähenee.

Boosteroidun järjestelmän tasaisempi reaktiokinetiikka pienentää myös mekaanista ja kemiallista rasitusta SEAM-hiukkasissa sekä niiden kokoonpanoissa, mikä parantaa pitkäaikaista kestävyyttä ja syklotoleranssia. Lisäksi järjestelmän erityistehoa voidaan kasvattaa merkittävästi, koska redox-välitteinen lataus-purku vähentää kinetiikan pullonkauloja. Redox-prosessi antaa samalla paremman sietokyvyn sekä yli- että alilataustilanteille, mikä parantaa järjestelmän käyttövarmuutta. Lopuksi boostereiden käyttö helpottaa akkujen kierrätystä, koska kiinteä energiavarasto voidaan käsitellä erillään neste-elektrolyytistä ja materiaalivirrat ovat yksinkertaisempia verrattuna täysin kiinteisiin SEAM-rakenteisiin.[3]

#### 4.1.3 Miksi boostereita kannattaa käyttää RFB-järjestelmissä

Myös klassisiin redox-virtausakkuihin verrattuna SEB-RFB-teknologia tarjoaa selkeitä suorituskyky-etuja. Merkittävin hyöty on huomattavasti suurempi erityisenergia ja energiatiheys: kokeellisesti on raportoitu jopa 3–15-kertaisia parannuksia vastaavaan nestemäiseen kemiaan ilman boostereita. Tämä johtuu siitä, että energia varastoidaan kiinteään vahvistinmateriaalin faasiin, joka voi sisältää huomattavasti suuremman määrän aktiivista ainesta kuin pelkkä liuennut redox-pareihin perustuva

elektrolyytti. Lisäksi SEAM-kerros elektrodilla voi toimia suojarakenteena ja estää ei-toivottuja sivureaktioita, jotka normaalisti syntyisivät paljaalla virtakollektorilla.

Toinen keskeinen etu liittyy nestemäisen elektrolyytin koostumukseen: koska liukoista punavirtaa ja liuotinta tarvitaan SEB-järjestelmässä vähemmän, voidaan käyttää myös sellaisia redox-pareja ja liuotinjärjestelmiä, jotka olisivat perinteisissä RFB-järjestelmissä liian kalliita tai epäkäytännöllisiä. Boostereiden ansiosta energian ja tehon kemiallinen erottaminen voidaan toteuttaa erittäin tehokkaasti, mikä mahdollistaa huomattavasti suuremman alueellisen tehon (ASP) verrattuna muihin korkean tehon virtausakkujärjestelmiin, kuten lietteisiin ja mikroemulsioihin.

SEB-RFB-tekniikan merkittävin haitta on kaksinkertainen jännitehäviö. Sekä negatiivisella että positiivisella elektrodilla syntyy ylijännitettä, ja lisäksi jännite-epäsuhta muodostuu välittäjän ja kiinteän vahvistimen välille. Perinteisissä SEAM-akuissa sekä klassisissa RFB-järjestelmissä esiintyy näistä kahdesta häviöstä vain toinen, mikä asettaa SEB-ratkaisuille lisähaasteen erityisesti korkean hyötysuhteen sovelluksissa.[9]

## 4.2 Boostereiden ominaisuudet

### 4.2.1 Millainen on hyvä ominaisuus boosterille

Hyvän boosterin tulisi tarjota tasapainoinen yhdistelmä parannettua suorituskykyä, vakautta, skaalautuvuutta ja kustannustehokkuutta, jotta teknologia olisi käyttökelpoinen käytännön sovelluksissa. Lisäksi hyvän boosterin tulisi täyttää nämä ominaisuudet [6]:

- Sähkökemiallinen vakaus: Materiaalin tulee kestää toistuvia redox-syklejä ilman merkittävää kapasiteetin heikkenemistä.
- Korkea spesifinen kapasiteetti: Boosterin tulee pystyä varastoimaan ja luovuttamaan suuri määrä varauksia tilavuuteen tai massaan nähden.
- Hyvä sähköinen ja ioninen johtavuus: Näin minimoidaan häviöt ja varmistetaan tehokas energiansiirto.
- Kemiallinen yhteensopivuus elektrolyyttien kanssa: Boosteri ei saa reagoida haitallisesti elektrolyytin kanssa tai aiheuttaa faasierottelua.
- Helppo prosessoitavuus: Materiaalin tulisi olla helposti integroitavissa virtausakun rakenteeseen ilman monimutkaisia valmistusvaiheita.
- Ympäristöystävällisyys ja kierrätettävyys: Etenkin pitkäaikaissovelluksissa on tärkeää, että materiaalit ovat kestäviä ja niiden elinkaari-vaikutukset ovat vähäiset.

## 4.2.2 Minkälaisia boostereita vaaditaan

Boostereilta vaaditaan, että ne parantavat virtausakun toimintaa ja tuovat virtausakulle muun muassa korkeamman energiatiheyden, parantavat tehokkuutta, vahvistavat vakautta, skaalautuvuutta sekä yhteensopivuutta uusiutuvan energian kanssa. Erityisesti energiatiheyden kasvattaminen on keskeinen tavoite, sillä se mahdollistaa pidempiaikaisen energian varastoinnin ja tehokkaamman käytön uusiutuvan energian integroinnissa. Lisäksi vakauden parantaminen auttaa pidentämään akun käyttöikää ja vähentämään huoltokustannuksia, mikä on oleellista kaupallisessa käytössä.

Boostereiden kehitys perustuu sekä uusien materiaaliyhdistelmien että innovatiivisten elektrolyyttiratkaisujen tutkimukseen, jotka yhdessä tukevat virtausakkujen skaalautuvuutta ja toimintavarmuutta [3], [6].

## 4.3 Millaisiin haasteisiin on törmätty

Boostereissa on törmätty muun muassa näihin kolmeen haasteeseen:

1. **Kustannustehokkuus:** Kaiken kaikkiaan virtausakkujen boosterien kustannustehokkuus on haaste, koska ne vaativat korkealaatuisia ja kestäviä komponentteja, monimutkaista teknologiaa ja tarkkaa järjestelmäintegraatiota. Kustannuksia voidaan kuitenkin hallita suuremman mittakaavan tuotannolla, teknologian kehityksellä ja innovaatioilla, jotka parantavat tehokkuutta ja vähentävät ylläpitotarvetta.
2. **Materiaalivalinta:** Materiaalivalinnan haasteet virtausakkujen boostereille liittyvät erityisesti kemialliseen ja mekaaniseen kestävyYTEEN, lämpötilavaihteluiden sietokykyyn, sähkökemialliseen vakauteen sekä kustannuksiin. Tehokkaiden ja kestävien materiaalien löytäminen, jotka täyttävät kaikki tekniset ja toiminnalliset vaatimukset ilman, että kustannukset nousevat kohtuuttomiksi, on merkittävä haaste virtausakkujen kehityksessä. Innovaatioiden ja tutkimuksen avulla voidaan kuitenkin löytää uusia materiaaleja ja teknologioita, jotka parantavat virtausakkujen boostereiden suorituskykyä ja kustannustehokkuutta.
3. **Järjestelmän optimointi:** Virtausakkujärjestelmän boostereiden optimoinnissa haasteet liittyvät monimutkaiseen tasapainotteluun energiankulutuksen, virtausnopeuden, lämpötilan hallinnan ja komponenttien kestävyYDEN välillä. Suorituskyvyn parantaminen edellyttää tarkkaa suunnittelua ja innovatiivisia ratkaisuja, jotta boostereiden rooli voidaan optimoida virtausakun kokonaisjärjestelmän osana. Tämä vaatii materiaalien, suunnittelun ja teknologioiden jatkuvaa kehitystä.

Nämä haasteet on tunnistettu useissa tutkimuksissa, jotka korostavat erityisesti materiaalien kehityksen ja järjestelmäsuunnittelun merkitystä virtausakkujen tehokkuuden ja skaalautuvuuden parantamisessa [2], [3].

## 5 Tulevaisuuden näkymä

Yksi merkittävä tuleva mahdollinen käyttökohde olisi sähköajoneuvot (EVt), koska virtausakut tarjoavat etuja sähköajoneuvojen käytössä, erityisesti tilanteissa, joissa ladattujen reagenssien nopea siirto latausaseman ja ajoneuvon välillä on tarpeen.

Monet nykyiset redox-virtausparistot (RFB) eivät kuitenkaan pysty kilpailemaan litiumioniakkujen kanssa erityisesti energiatiheydessä, joka määrittää esimerkiksi sähköautojen ajomatkan. Kehitystä kuitenkin tapahtuu, ja kaksi keskeistä tekijää voivat parantaa RFB:iden kilpailukykyä.

Ensinnäkin ei-elektroaktiivisten aineiden, kuten liuottimien, massan vähentäminen voi keventää akkujärjestelmää. Tämä parantaa energiatiheyttä, koska suurempi osa akun massasta voidaan omistaa energian varastointiin osallistuville materiaaleille. Toiseksi monielektronisten reagenssien käyttö voi lisätä energian varastointikykyä. Nykyiset RFB-kemiat perustuvat usein yhteen elektroninsiirtoon reagenssia kohden, mutta monielektroniset reagenssit voivat varastoida useampia elektroneja per reaktio, mikä parantaa järjestelmän suorituskykyä ilman materiaalimäärän kasvattamista [1], [4].

Näiden innovaatioiden avulla RFB-teknologia voi lähestyä litiumioniakkujen tasoa energiatiheydessä, mikä laajentaisi niiden käyttömahdollisuuksia esimerkiksi sähköajoneuvoissa ja uusiutuvan energian varastoinnissa. Korkean spesifisen energian markkinat, kuten sukellusveneet ja ilmalla toimivat sähköajoneuvot, jotka vaativat pidempiä ajomatkoja, voivat hyötyä tiettyjen tyyppisistä virtausakuista. Esimerkiksi lietteiset virtausakut ovat lupaavia, joilla on vastaava elektronitiheydet litiumioniakkumateriaaleihin verrattuna, mikä tekee niistä sopivia täysin sähköajoneuvoille.

## 6 Lähteet

- [1] K. Mongird, V. Viswanathan, J. Alam, C. Vartanian, V. Sprenkle, ja R. Baxter, "2020 Grid Energy Storage Technology Cost and Performance Assessment", 2020.
- [2] X. Wang, J. Chai, ja J. "Jimmy" Jiang, "Redox flow batteries based on insoluble redox-active materials. A review", *Nano Mater. Sci.*, vsk. 3, nro 1, ss. 17–24, maaliskuu 2021, doi: 10.1016/j.nanoms.2020.06.003.
- [3] Y. Tolmachev ja S. V. Starodubceva, "Flow batteries with solid energy boosters: Review Paper", *J. Electrochem. Sci. Eng.*, vsk. 12, nro 4, ss. 731–766, syyskuu 2022, doi: 10.5599/jese.1363.
- [4] M. Pan, M. Shao, and Z. Jin, "Development of organic redox-active materials in aqueous flow batteries: Current strategies and future perspectives," *SmartMat*, vol. 4, no. 4, e1198, 2023. doi: 10.1002/smm2.1198
- [5] W. D. Callister ja D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition*. Wiley, 2009. [Verkossa]. Saatavissa: <https://books.google.fi/books?id=OaIbAAAAQBAJ>
- [6] E. Ventosa, "Semi-solid flow battery and redox-mediated flow battery: two strategies to implement the use of solid electroactive materials in high-energy redox-flow batteries", *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vsk. 37, s. 100834, syyskuu 2022, doi: 10.1016/j.coche.2022.100834.
- [7] J. Ma, S. Rong, Y. Cai, T. Wang, Z. Han, ja Y. Ji, "Aqueous Organic Redox-Targeting Flow Batteries with Advanced Solid Materials: Current Status and Future Perspective", *Sustainability*, vsk. 15, nro 21, s. 15635, marraskuuta 2023, doi: 10.3390/su152115635.
- [8] Y. Chen *ym.*, "A Stable and High-Capacity Redox Targeting-Based Electrolyte for Aqueous Flow Batteries", *Joule*, vsk. 3, nro 9, ss. 2255–2267, syyskuu 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.06.007.
- [9] J. Egitto *ym.*, "Toward High Energy Density Redox Targeting Flow Batteries With a Mushroom-Derived Electrolyte", *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, vsk. 19, nro 4, s. 041005, marraskuuta 2022, doi: 10.1115/1.4054697.