

Rosenberg, Dominique; Behnisch, Markus; Pansegrau, Svenja; Busker, Maike; Jansen, Walter
Speicherung elektrischer Energie mit neuartigen, organischen Batterien

formal überarbeitete Version der Originalveröffentlichung in:

formally revised edition of the original source in:

Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule : PdN 65 (2016) 4, S. 36-42



Bitte verwenden Sie in der Quellenangabe folgende URN oder DOI /

Please use the following URN or DOI for reference:

urn:nbn:de:0111-pedocs-168425

10.25656/01:16842

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:0111-pedocs-168425>

<https://doi.org/10.25656/01:16842>

Nutzungsbedingungen

Gewährt wird ein nicht exklusives, nicht übertragbares, persönliches und beschränktes Recht auf Nutzung dieses Dokuments. Dieses Dokument ist ausschließlich für den persönlichen, nicht-kommerziellen Gebrauch bestimmt. Die Nutzung stellt keine Übertragung des Eigentumsrechts an diesem Dokument dar und gilt vorbehaltlich der folgenden Einschränkungen: Auf sämtlichen Kopien dieses Dokuments müssen alle Urheberrechtshinweise und sonstigen Hinweise auf gesetzlichen Schutz beibehalten werden. Sie dürfen dieses Dokument nicht in irgendeiner Weise abändern, noch dürfen Sie dieses Dokument für öffentliche oder kommerzielle Zwecke vervielfältigen, öffentlich ausstellen, aufführen, vertreiben oder anderweitig nutzen.

Mit der Verwendung dieses Dokuments erkennen Sie die Nutzungsbedingungen an.

Terms of use

We grant a non-exclusive, non-transferable, individual and limited right to using this document.

This document is solely intended for your personal, non-commercial use. Use of this document does not include any transfer of property rights and it is conditional to the following limitations: All of the copies of this documents must retain all copyright information and other information regarding legal protection. You are not allowed to alter this document in any way, to copy it for public or commercial purposes, to exhibit the document in public, to perform, distribute or otherwise use the document in public.

By using this particular document, you accept the above-stated conditions of use.

Kontakt / Contact:

peDOCS
DIPF | Leibniz-Institut für Bildungsforschung und Bildungsinformation
Informationszentrum (IZ) Bildung
E-Mail: pedocs@dipf.de
Internet: www.pedocs.de

Mitglied der


Leibniz-Gemeinschaft

Speicherung elektrischer Energie mit neuartigen, organischen Batterien

Einfache Schalexperimente zur Demonstration von Flow-Batteries

D. Rosenberg, M. Behnisch, S. Pansegrau, M. Busker, W. Jansen

Elektrische Energie aus Wind- und Solaranlagen steht bedingt durch die Wetterverhältnisse nicht gleichmäßig zur Verfügung. Die Energie muss in Zeiten hoher Produktion gespeichert werden, was unter anderem durch Redox-Flow-Batteries geschehen könnte.

Stichwörter: Redox-Flow-Batteries, organische Batteriesysteme, Anthrachinon, Benzochinon

1 Einleitung

Elektrische Energie aus Wind- und Solaranlagen zählt zu den so genannten erneuerbaren Energien. Bei diesen besteht die Problematik, dass in Zeiten hohen Anfalls elektrischer Energie kein genügend großer Verbrauch besteht, während in Zeiten niedriger Leistung der Wind- und Solaranlagen nicht genügend elektrische Energie zur Verfügung steht. Da elektrische Energie als solche in größerem Umfang nicht gespeichert werden kann, muss sie in andere speicherbare Energieformen umgewandelt werden. Diskutiert werden derzeit unter anderem Pumpspeicherwerke, die elektrolytische Wasserspaltung zur Gewinnung von Wasserstoff und die chemische Speicherung in geeigneten, großen Akkumulatoren.

Seit Kurzem werden in der aktuellen Diskussion sogenannte Flow-Batteries beschrieben, die im Vergleich zu traditionellen Batteries einen größeren Stoffumsatz ermöglichen sollen. Hierzu ist für jede Halbzelle ein Kreislauf installiert, in dem ein Elektrolyt mit einem geeigneten Redox-Paar zirkuliert. Aus dem Reservoir gelangt der Elektrolyt in die Halbzelle, wird dort über die Elektrodenoberfläche geleitet, wobei die im Elektrolyten enthaltenen elektrochemisch wirksamen Stoffe umgesetzt werden. Der Elektrolyt gelangt nach Durchfluss und elektrochemischer Reaktion wieder in ein Reservoir (Abb. 1). Auf diese Weise können beim Ladevorgang durch Oxidation bzw. Reduktion Reaktionsprodukte angereichert werden, die bei der Rückreaktion wieder unter Freisetzung elektrischer Energie zu den Ausgangsstoffen reagieren. Wesentlich für die Wirksamkeit der Flow-Batteries ist der Einsatz geeigneter Redox-Paare. In den 1970er Jahren der Entwicklung wurden von der NASA Systeme mit Metall-Ionen-Paaren entwickelt, wie beispielsweise das Redoxpaar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in der einen und das Redoxpaar $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ in der anderen Halbzelle. Redoxpaare mit Vanadium-Ionen-Paaren verschiedenen Oxidationspotentials wie $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ und $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ wurden erfolgreich erprobt. Auch Semi-Flow-Batteries mit dem Redoxpaar Zn/Zn^{2+} , das ein relativ negatives Elektrodenpotential besitzt, wurden untersucht [1,2].

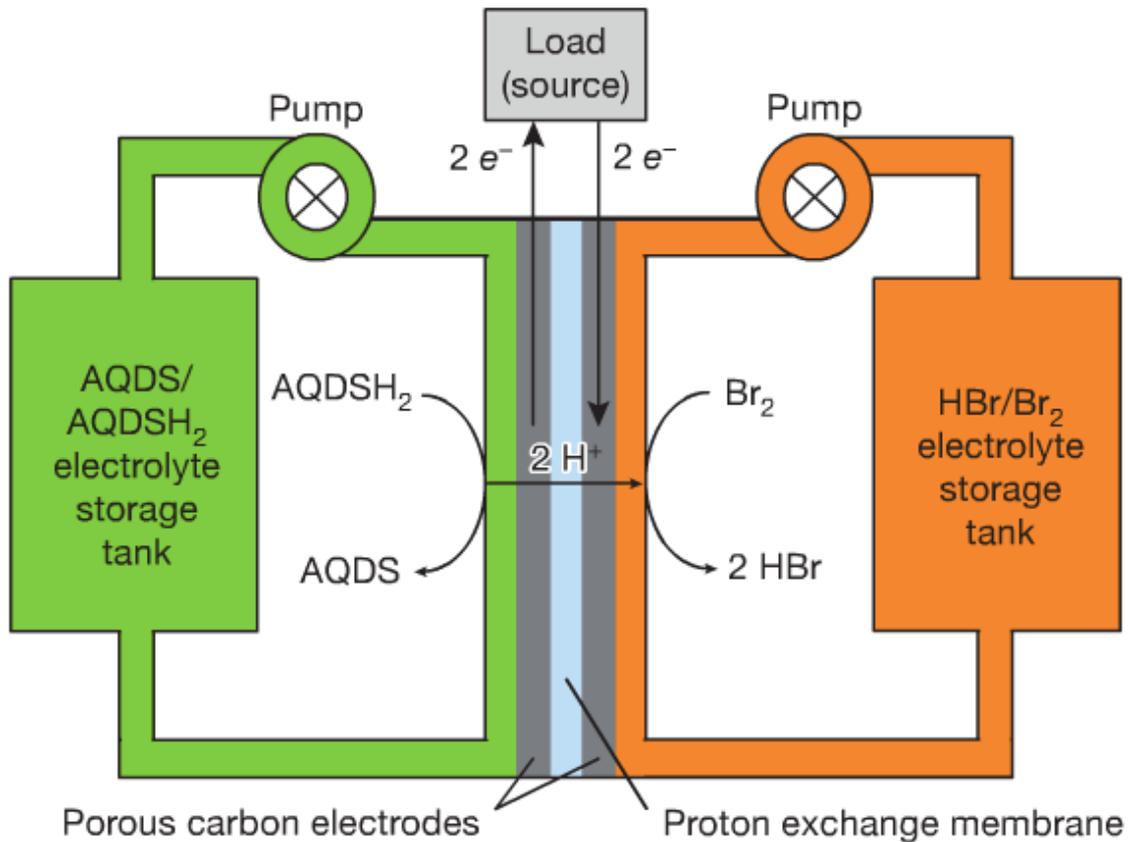
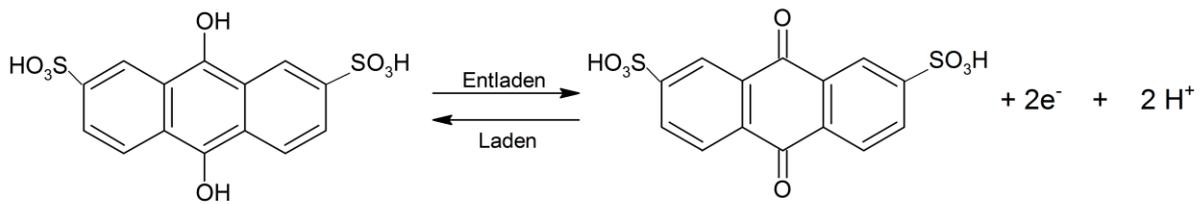


Abb. 1: Prinzip einer Redox-Fluss-Batterie (Flow-Battery) nach Aziz et al. [4, S. 196]

Arbeitsgruppen um M. Aziz et al. [3,4] von der Harvard University und S.R. Narayanan et al. [5] von der Southern California University haben aktuell geeignete Systeme aus Chinonen und Hydrochinonen entwickelt, die an Graphitelektroden umgesetzt werden. Die Arbeitsgruppe von Aziz et al. setzt für ihre Flow-Zellen am negativen Pol 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure (die Disulfonsäure wird aufgrund ihrer guten Löslichkeit in Wasser verwendet) und am positiven Pol Bromid-Ionen ein (Abb. 2). Im Ladevorgang werden an gewöhnlichen Kohlefolien ohne Zusatz von Katalysatoren diese Substanzen zu 9,10-Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure reduziert bzw. zu elementarem Brom oxidiert. Da das Anthrachinon/Anthrahydrochinon-Potential in Schwefelsäure bei +0,09 V und das Brom/Bromid-Potential unter Standard-Bedingungen +1,09 V beträgt, sollte die Ruheklemmenspannung der geladenen Zelle 1,0 V betragen, was in der Tat auch beobachtet werden konnte. Wird die Batterie nun über einen Verbraucher entladen, laufen die umgekehrten Reaktionen wie beim Ladevorgang ab (Abb. 2). Je nach Ladungszustand konnten Stromdichten zwischen $0,95 \text{ A cm}^{-1}$ bis $2,25 \text{ A cm}^{-1}$ erzielt werden. Diese Werte zeigen den außergewöhnlich hohen Stoffumsatz an den Elektroden, was insbesondere für eine schnelle Reaktion der 9,10-Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure spricht. Aziz et al. haben bei ihren Untersuchungen eine außerordentlich hohe Zyklenbeständigkeit festgestellt. So veränderte sich die Zellspannung nach 16 Lade- und Entlade-Zyklen bei einer Zyklendauer von etwa 1,2 Stunden nicht, während die Stromdichte sogar um $0,2 \text{ A cm}^{-1}$ anstieg.

Minuspol



Pluspol

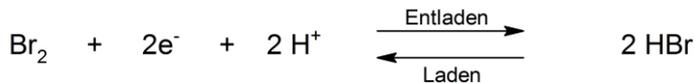
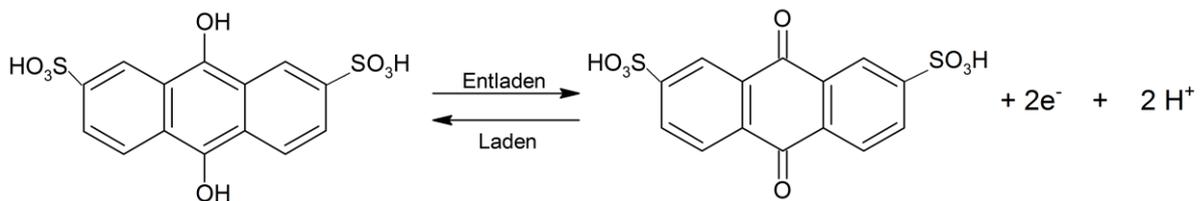


Abb. 2: Reaktionen von 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure und Brom an den Kohlelektroden

Narayanan et al. verwenden als positive Elektrode anstelle von Brom eine weitere organische Substanz mit einem recht positiven Potential. 1,2-Benzochinon-3,5-disulfonsäure besitzt ein Potential von +0,85 V. Die Ruheklemmenspannung zwischen einer Anthrahydrochinon- und einer Benzochinon-Elektrode beträgt daher 0,74 V. Die Elektrodenreaktionen an der Benzochinon-Elektrode sind aus Abb. 3 ersichtlich. Auch hier ist die Zyklenstabilität außerordentlich hoch und die Effizienz liegt nahe bei 100 %.

Minuspol



Pluspol

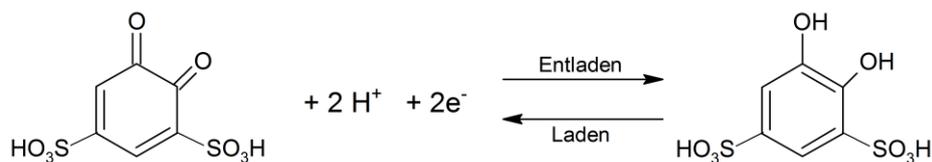


Abb. 3: Reaktionen von 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure und 1,2-Benzochinon-3,5-disulfonsäure an den Kohlelektroden

Nach [4] sind die Kosten für Anthrachinon relativ gering, weil das Vorläufermolekül, Anthracen, bereits im Rohöl vorkommt. Schon heute wird Anthracen in industriellem Maßstab zu Anthrachinon oxidiert. Dieses lässt sich wiederum nach einem einfachen Verfahren, das C. Graebe bereits 1869 entwickelt hat, mit konzentrierter Schwefelsäure oder Oleum bei 250°C zu Anthrachinon-disulfonsäure umsetzen [6]. Anthrachinon-disulfonsäure wird heute in einigen Anlagen beim Holzaufschluss und der Papierherstellung eingesetzt.

Benzochinone und Toluochinone kommen, wie H. Schildknecht in den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts zeigen konnte, als Abwehrwaffen von Bombardierkäfern, einigen Laufkäferarten und Tausendfüßlern vor. Bei den Käfern werden sie in speziellen Drüsen produziert und bei Gefahr mit Wasserstoffperoxid, das teilweise in Sauerstoff zerfällt, auf die Angreifer geschossen [7,8]. Heimische Tausendfüßler lassen bei Reizung etwa 1 bis 2 mg Chinone zwischen ihren Ringen entstehen, die bis zu 28 cm langen Tausendfüßler in den heißen Regionen der Erde produzieren bis zu 300 mg Chinone je Reizung. Wir haben bereits 1993 gezeigt, dass Benzochinon in Essigsäure als Oxidationsmittel in einer Batterie mit einer Eisen- und einer Kupfer-Elektrode eingesetzt werden kann, wobei das Eisen in Form von Eisen(II)-Ionen in Lösung geht, während am Kupfer Benzochinon zu Hydrochinon reduziert wird. Die Ruheklemmenspannung dieser Batterie beträgt etwa 0,55 V und ein Kleinelektromotor kann stundenlang betrieben werden [9].

2 Versuche zu Flow-Batteries mit Zink und Sauerstoff

Um Flow-Batteries nach [1-3] zu demonstrieren, bedarf es spezieller Zellen und Pumpen. Für den Unterricht und das Laborpraktikum empfiehlt sich daher eine stationäre Anordnung, die die Eignung der Elektrodensysteme zeigt und die es ermöglicht, Spannungen, Potentiale und Stromstärken zu messen sowie auch Lade- und Entladezyklen durchzuführen. Wir verwenden Kohlefolien, die auch beim Lithium-Ionen-Akku nach Oetken et al. [10] zum Einsatz kommen. Als Diaphragma bzw. Membran dient ein Blumentopf aus Terrakotta. Das Material ist äußerst dicht und beständig und hat sich schon bei der Salzsäure-Elektrolyse und bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse [11] als sehr geeignet und beständig erwiesen. Durch Rühren in beiden Halbzellen mittels Magnetprüher kann man das Prinzip von zirkulierenden Redox-Paaren simulieren.

Aziz et al. beschreiben in [3,4] Flow-Batteries, deren Kathode die Kohle/Brom-Elektrode ist. Der Gedanke liegt nicht fern, anstelle des Broms **Sauerstoff** zu reduzieren. In der Salzsäure-Elektrolyse und in der Chlor-Alkali-Elektrolyse werden heute Großanlagen mit so genannten Sauerstoffverzehrkatoden SVK ausgestattet, mit deren Hilfe etwa ein Drittel der elektrischen Energie eingespart werden kann. Dabei wird anstelle der Reduktion von Wasserstoff-Ionen bzw. Wasser Sauerstoff an speziell dafür konstruierten Elektroden reduziert. Aufgrund des wesentlich positiveren Potentials für die Sauerstoffreduktion kann die Zellspannung um ein Drittel erniedrigt werden [12]. In zwei Beiträgen haben wir gezeigt, dass die neuartige Kohleelektrode nach Oetken sich im Unterrichtsversuch sehr gut als Sauerstoffverzehrkatode (SVK) eignet [13]. Zwar erreicht man mit ihr nicht die Effizienz, wie mit der in der Großindustrie eingesetzten SVK, doch lässt sich vermuten, dass diese Elektrode erfolgreich in Unterrichtsversuchen zu Flow-Batteries eingesetzt werden kann. Noch bessere Resultate sind wahrscheinlich zu erreichen, wenn man der Schwefelsäure an dieser Elektrode Natriumperoxodisulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) zusetzt, das in Lösung relativ schnell in Natriumsulfat, Wasserstoffperoxid und Sauerstoff zerfällt. Die Potentiale sollten höher und beständiger sein als bei der passiven Aufnahme des

Luftsauerstoffs. Mit der Elektrode nach Oetken lässt sich auch Brom und insbesondere Chlor ohne Geruchsbelästigung zum Einsatz bringen.

	Händler	Artikelnr.	Maße	Preis
Siebhülsen	Baumarkt	----	Ø = 16 mm, L = 5 mm	4 Stk für 2,65 €
Graphitstab- elektrode oder Bleistiftmine	www.eydam.de Faber-Castell	139098010 TK 9071	100 x 8 mm Ø = 65 mm	2,80 € pro Stk 6,00€ für 10 Stk
Graphitfolie	www.conrad.de	189 060	190 x 190 x 0,2 mm	5,99 € pro Stk
Hand- Multimeter, digital	www.conrad.de	1090519-62		19,99 € pro Stk
Terrakotta- Blumentopf	Baumarkt	----	Ø = 65 mm, H = 80 mm	0,79 € pro Stk
Leistungs- starker Motor	www.heliocentris.com (nur auf Anfrage)	H60-0047		20,00 € pro Stk.
Leistungs- schwacher Motor (Anlaufspan- nung 0,2 V)	www.lemo-solar.de	SMM502		47,90 € pro Stk.
Becherglas, breit	www.carlroth.com	C116.1	600 ml	10 Stk für 66,40 €

Die Kohleelektroden nach Oetken et al. setzen sich aus der Siebhülse, der Kohlestabelektrode und Aktivkohle zusammen [14].

Ehe man den rein organischen Akkumulator untersucht, kann man die organische Anode bzw. Kathode gegen herkömmliche Elektroden-Komponenten wie Zink bzw. Sauerstoff betreiben. Solche Zellen sind in der Literatur als Semi-Flow-Batteries beschrieben.

Versuch 1: Zink-Benzochinon-Akkumulator

Geräte: Becherglas 600 mL breit, Blumentopf aus Terrakotta (Tontopf) - unten mit einem passenden Gummistopfen verschlossen, leistungsstarker Elektromotor von Heliocentris, regelbare Gleichspannungsquelle, 2 Multimeter, Kabelmaterial, Krokodilklemmen, Zinkblech (bzw. Kupferblech) ca. 5 cm x 3 cm, Kohlefolie ca. 5 cm x 3 cm, ggf. Magnetrührer mit Rührkernen, Stativ und Stativmaterial, Silber/Silberchlorid-Elektrode

Chemikalien: Brenzcatechin (z.B. Sigma-Aldrich 100g/25,80€), Zinksulfat-Lösung $c(\text{ZnSO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/L}$, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/L}$

Die Apparatur wird wie in Abb. 4 aufgebaut. In das Becherglas werden etwa 150 mL der Zinksulfat-Lösung und in den Tontopf 100 mL einer Brenzcatechin-Lösung, die aus 5g Brenzcatechin und 100 mL Schwefelsäure zubereitet wird, eingefüllt. Nun wird die Zinkelektrode (bzw. die Kupferelektrode) in die Zinksulfat-Lösung gestellt und die Kohlefolie in die Brenzcatechin-Lösung gehängt. Die Kohlefolie wird über einen Strommesser mit dem Pluspol des Ladegeräts und das Zinkblech mit dem Minuspol verbunden. Die Spannung zwischen den Elektroden kann mit einem Voltmeter gemessen werden. Nun wird die Anordnung bei einer Ladespannung von etwa 3 V für 5 bis 15 Minuten geladen.

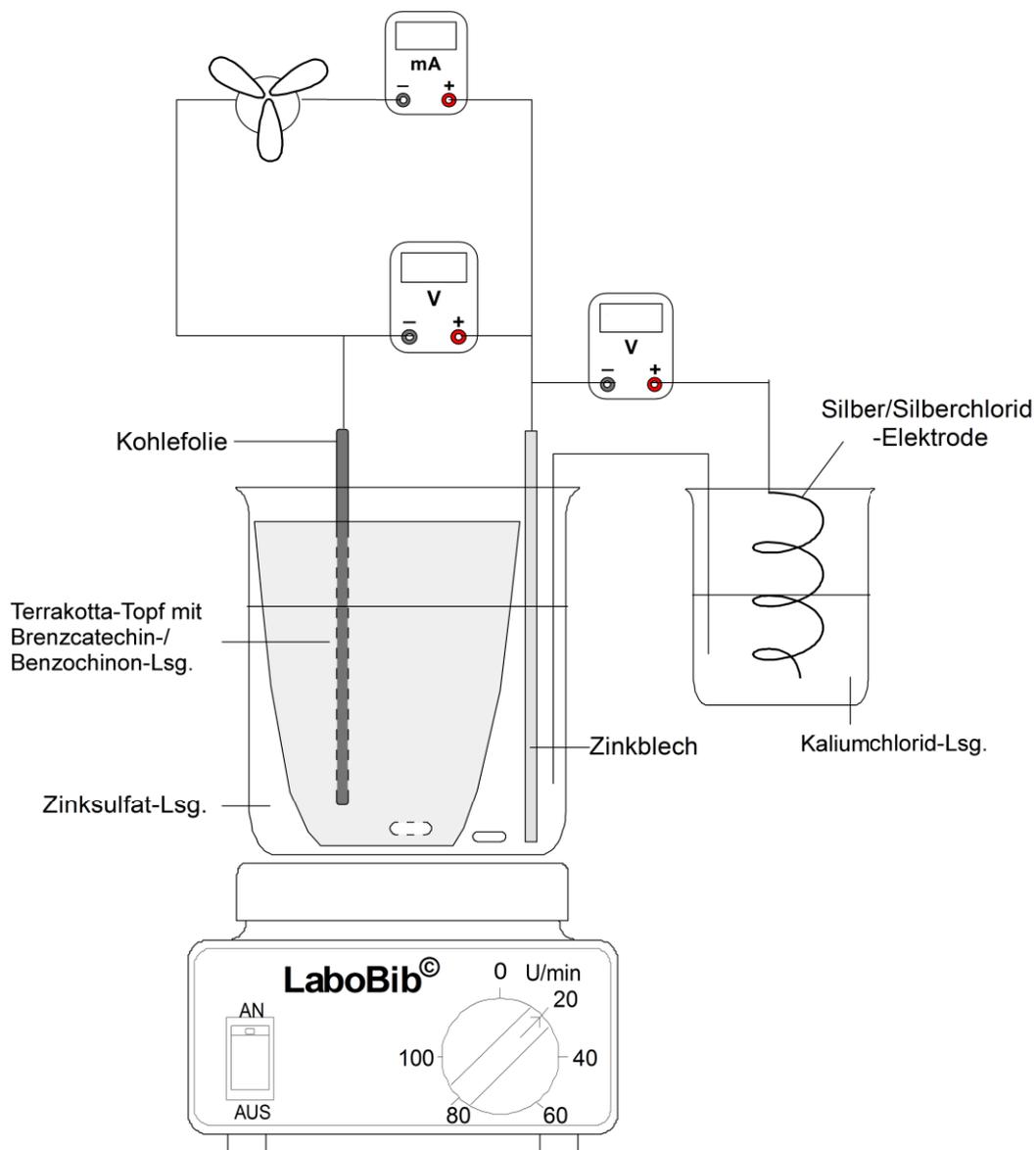


Abb. 4: Versuchsaufbau zum Zink-Benzochinon-Akkumulator

Es kann von der Kohlefolie ausgehend eine Dunkelfärbung der Brenzcatechin-Lösung beobachtet werden. Das ist auf die Bildung von 1,2-Benzochinon (Reaktionsschema siehe Abb. 3) zurückzuführen. Auf dem Zinkblech scheidet sich

nach $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ weiteres Zink ab. Bei Verwendung eines Kupferblechs ist diese Zinkabscheidung sehr deutlich zu beobachten.

Nach 5 bis 15 minütiger Ladezeit kann der aufgeladene Akkumulator nun entladen werden. Man misst nach Entfernen der Spannungsquelle zunächst die Ruheklemmenspannung. Dann wird anstelle der Spannungsquelle der Elektromotor in den Stromkreis geschaltet. In unserem Versuch betrug die Ruheklemmenspannung eine Minute nach Beendigung des Ladevorgangs 1,42 V. Der Elektromotor drehte sich zunächst sehr lebhaft. Im Laufe der Zeit nahm die Intensität der Drehbewegung deutlich ab. Man kann nun Stromstärke und Spannung im Laufe von 15 Minuten notieren und in ein Spannung/Zeit- bzw. Stromstärke/Zeit-Diagramm eintragen (Abb. 5). Die Reaktionen laufen nun umgekehrt wie beim Laden ab (Abb. 3). Nach Wiederaufladen verlängern sich die Betriebszeiten beim Entladen deutlich. Die Lösungen lassen sich in Flaschen deponieren und wiederverwenden. Aufgrund des schon in der Lösung vorhandenen 1,2-Benzochinons verbessern sich die Resultate beim Entladen deutlich.

Auch durch Rühren beider Lösungen beim Laden und Entladen auf dem Magnetrührer lassen sich bessere Ergebnisse erzielen.

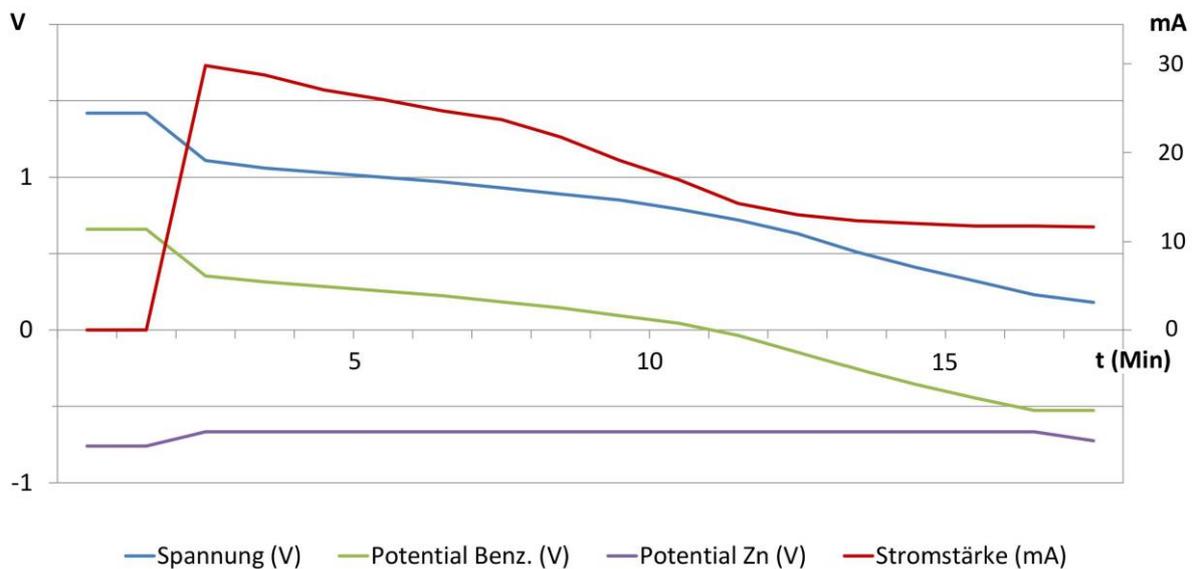


Abb. 5: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potentialen beim Zink-Benzochinon-Akkumulator mit einem leistungsstarken Motor ohne Rühren

Es lassen sich nun die Potentiale der Benzochinon- und der Zink-Elektrode mittels der Silber/Silberchlorid-Elektrode messen. In unserem Fall ergab sich ein Ruhepotential von -0,76 V für die Zink-Elektrode und +0,66 V für die Benzochinon/Kohle-Elektrode. Bei Belastung der Zelle durch den Elektromotor blieb in einem Zeitraum von 14 Minuten das Potential der Zink-Elektrode konstant bei -0,666 V, während das Potential der Benzochinon/Kohle-Elektrode von +0,354 V auf -0,446 V fiel. Die Stromaufnahme durch den Elektromotor sank in dieser Zeit von 31

mA auf 12 mA ab (Abb. 5). Diese Ergebnisse sind aufgrund der Abnahme der Benzochinon-Konzentration an der Kohleelektrode verständlich.

Versuch 2: Anthrahydrochinon-Sauerstoff-Akkumulator

Geräte: wie in Versuch 1 aber ohne Metallbleche, zusätzlich: neuartige Kohleelektrode nach Oetken, leistungsschwacher Elektromotor von Lemo-Solar

Chemikalien: Anthrachinondisulfonsäure Natriumsalz (z.B. Sigma-Aldrich 50g/20,20€), Schwefelsäure, Natriumperoxodisulfat

Versuchsdurchführung a

Die Apparatur wird wie in Abb. 6 aufgebaut. Aus etwa 3g des Natriumsalzes der Anthrachinondisulfonsäure und 150 mL der Schwefelsäure wird eine Lösung zubereitet, bei der ein Teil der Festsubstanz ungelöst bleibt. Diese leicht orange gefärbte Suspension wird in das Becherglas gegossen und eine Kohlefolie eingehangen. In den Tontopf werden 100 mL Schwefelsäure gegeben und die Kohle/Sauerstoff-Elektrode nach Oetken hineingestellt. Dann werden diese Elektrode mit dem Pluspol der Spannungsquelle und die Kohlefolie mit dem Minuspol verbunden. Nun wird für 15 Minuten bei einer Ladespannung von etwa 3 V geladen. In unserem Fall betrug die Ladespannung 3,18 V. Das Potential der Kohle/Anthrachinon-Elektrode betrug während des Ladens -1,17 V. Beim Laden färbte sich die Lösung an der Kohlefolie zunächst dunkelgrün und dann schwarz, an der Kohle/Sauerstoff-Elektrode im Tontopf waren einige Gasblasen erkennbar. Nach Formelschema Abb. 7 bildet sich an der Kohlefolie Anthrahydrochinondisulfonsäure, während an der Kohle/Sauerstoff-Elektrode Sauerstoff entwickelt wird. Nach dem Laden maßen wir eine Ruheklemmenspannung von 1,01 V. Das Potential der Kohle/Anthrahydrochinon-Elektrode betrug +0,174 V, das der Kohle/Sauerstoff-Elektrode +1,18 V.

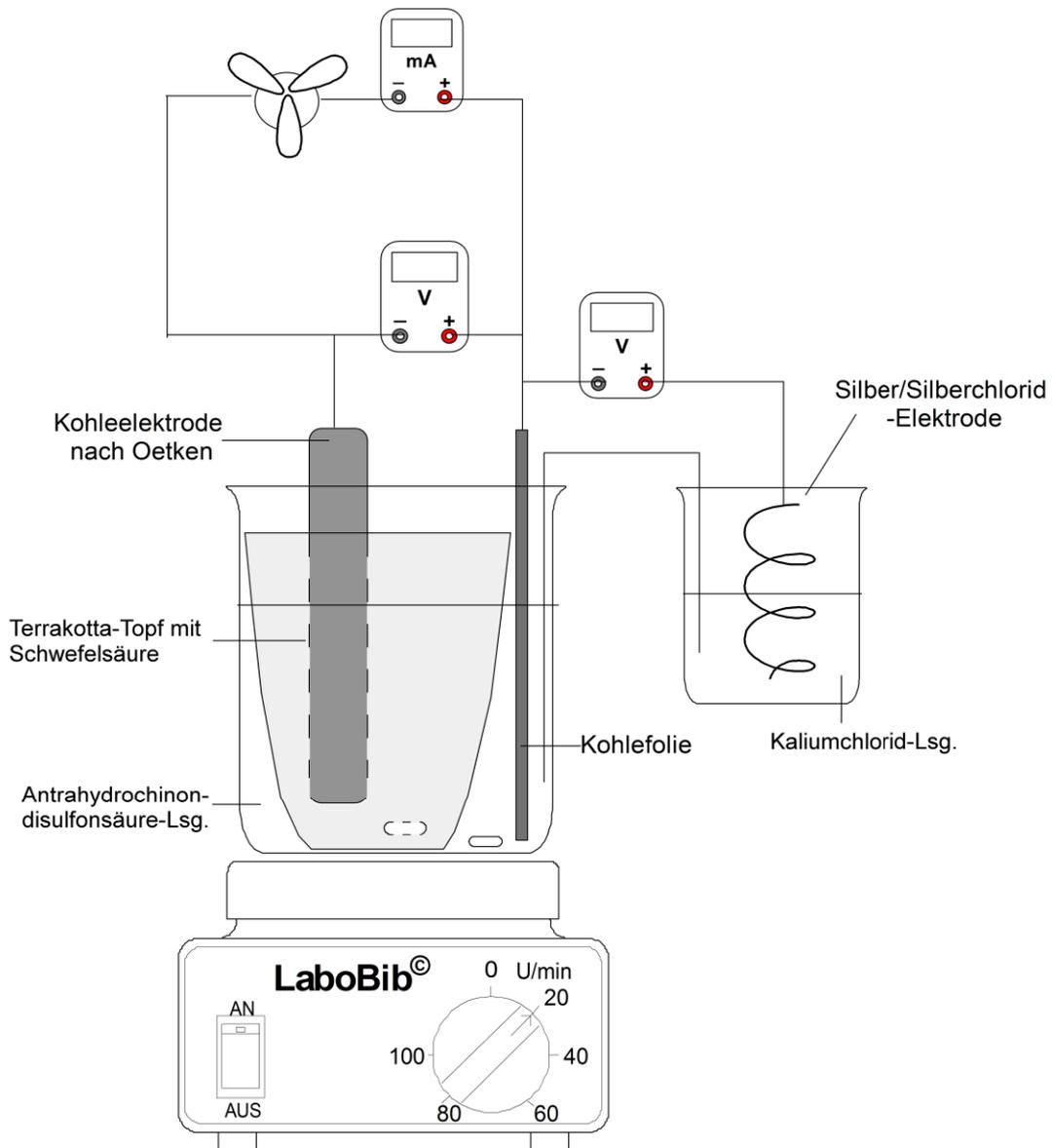
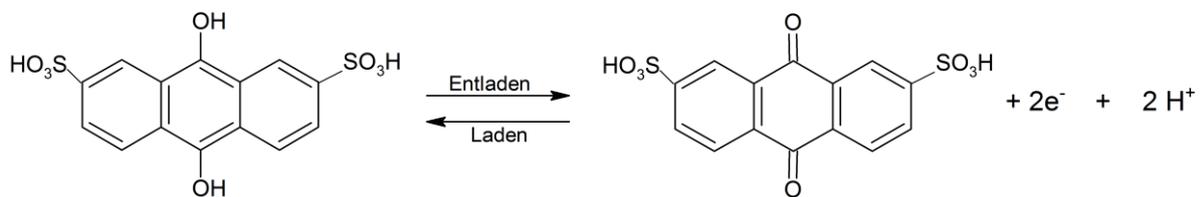


Abb. 6: Versuchsaufbau zum Antrahydrochinon-Sauerstoff-Akkumulator

Minuspol



Pluspol



Abb.7: Reaktion in der Antrahydrochinon-Sauerstoff-Zelle

Nun wird der empfindliche Motor von Lemo-Solar zusammen mit einem Strommesser anstelle des Ladegeräts in den Stromkreis geschaltet. Der Motor drehte sich kräftig bei einer Stromaufnahme von zunächst 2,5 mA, die Spannung betrug zunächst 0,86

V und das Potential der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode +0,234 V. Im Laufe von 30 Minuten stieg die Stromaufnahme durch den Motor auf 3,82 mA, die Spannung fiel auf 0,67 V und das Potential der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode erhöhte sich auf +0,284 V (Abb. 8).

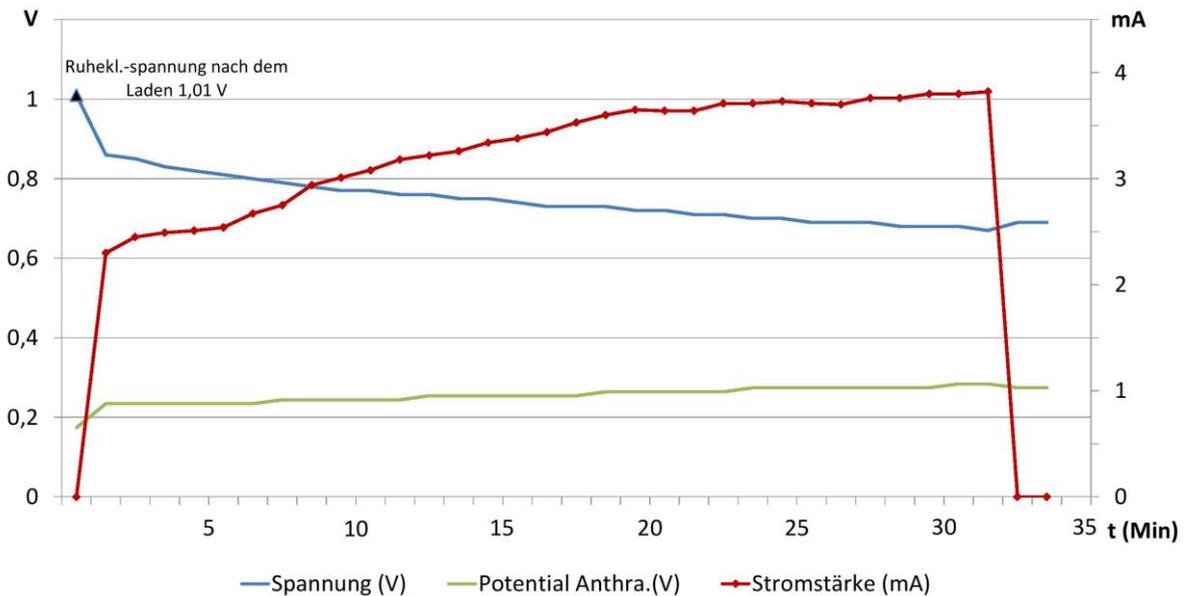


Abb. 8: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potential der Anthrahydrochinon-Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

Versuchsdurchführung b

Es werden 5g Natriumperoxodisulfat in den Tontopf gegeben und rührt die Lösung um. Nun wird für 10 Minuten bei etwa 3 V geladen. In unserem Versuch betrug die Ruheklemmenspannung 1,07 V, das Potential der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode +0,184 V und das Potential der Kohle/Sauerstoff-Elektrode +1,234 V. Danach wird anstelle der Spannungsquelle der Elektromotor von Lemo-Solar und einen Strommesser in den Stromkreis geschaltet. Der Motor drehte sich bei einer Stromaufnahme von 3,4 mA schnell. Die Spannung betrug zunächst 0,96 V und das Potential der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode +0,224 V. Im Laufe von 30 Minuten sank die Zellspannung auf 0,88 V ab, das Potential der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode stieg auf +0,294 V an, die Stromaufnahme des Motors erhöhte sich auf 3,9 mA (Abb. 9). Innerhalb des Zeitraums von 30 Minuten blieb damit die Leistungsfähigkeit der Zelle erhalten.

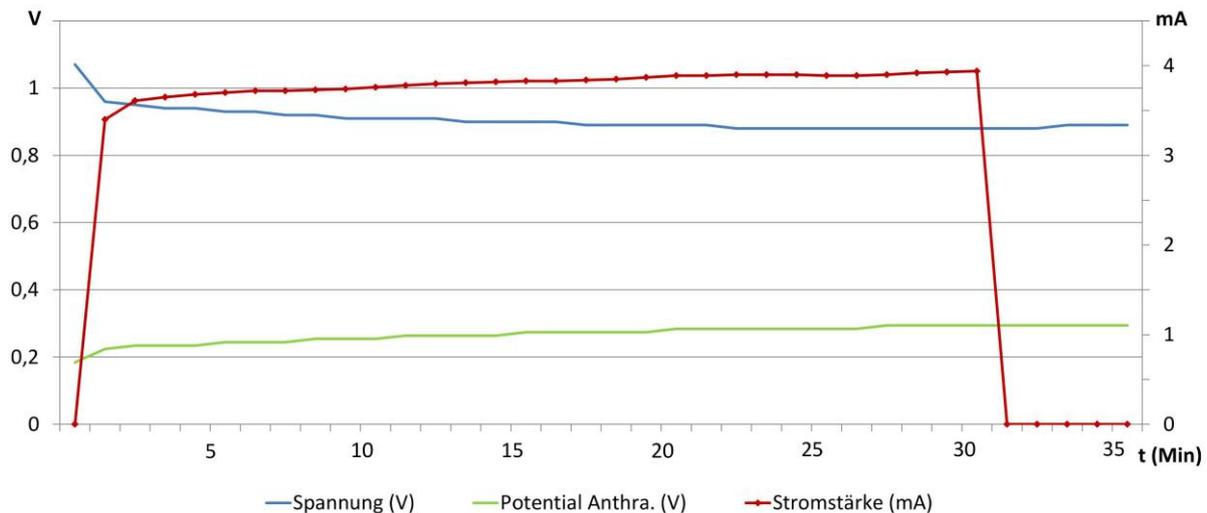
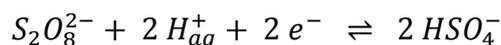


Abb. 9: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potential der Anthrahydrochinon-Sauerstoff-Zelle mit Natriumperoxodisulfat und einem leistungsschwachen Motor

Da die Kohlelektrode eine Sauerstoffverzehrkathode ist, ist ein Zusatz von Natriumperoxodisulfat eigentlich nicht nötig. Da dieses aber in wässriger Lösung in Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Natriumsulfat zerfällt, ist die Wirksamkeit der Elektrode dann deutlich erhöht. Obwohl Natriumperoxodisulfat ein tabelliertes Oxidationspotential von +2,12 V besitzt, wird es als solches offensichtlich nicht an der Elektrode umgesetzt. Elektrochemisch wirksam sind allein die Zerfallsprodukte. Allerdings konnten Vennemann und Dierks zeigen, dass sich chemisch das hohe Oxidationspotential auswirkt, da Silber(I)-Verbindungen zu Silber(III)-Verbindungen oxidiert werden konnten [9].



Versuchsdurchführung c

Nun wird der Akkumulator wieder für 10 Minuten bei einer Spannung von etwa 3 V aufgeladen. In unserem Fall betrug die Ruheklemmenspannung dann 1,10 V, das Potential der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode +0,224 V und das Potential der Kohle/Sauerstoff-Elektrode +1,324 V. Danach wird der leistungsstarke Elektromotor von Heliocentris zusammen mit einem Strommesser anstelle der Spannungsquelle in den Stromkreis geschaltet. Der Motor drehte sich schnell. Die Stromaufnahme betrug zunächst 25,6 mA, die Spannung 0,96 V und das Potential der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode +0,264 V. Im Laufe der nächsten 10 Minuten fiel die Stromaufnahme auf 21,7 mA, die Spannung auf 0,81 V und das Potential der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode stieg auf +0,324 V an. Bis etwa 17 Minuten nach dem Start hielt die Batterie ihre Leistungsfähigkeit. Dann fiel die Spannung recht schnell und erreichte nach 30 Minuten 0,34 V, die Stromaufnahme des Motors betrug noch 12,3 mA und das Potential der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode stieg auf

+0,804 V an (Abb.10). Der Motor drehte sich aber immer noch. 5 Minuten nach Beendigung der Belastung betrug die Ruheklemmspannung 0,86 V und das Potential der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode +0,324 V. Die Kohle-Elektrode war teilweise von einer dunklen kristallinen Masse bedeckt. Diese wurde mit der schwarzen Suspension für weitere Versuche in eine Flasche gefüllt.

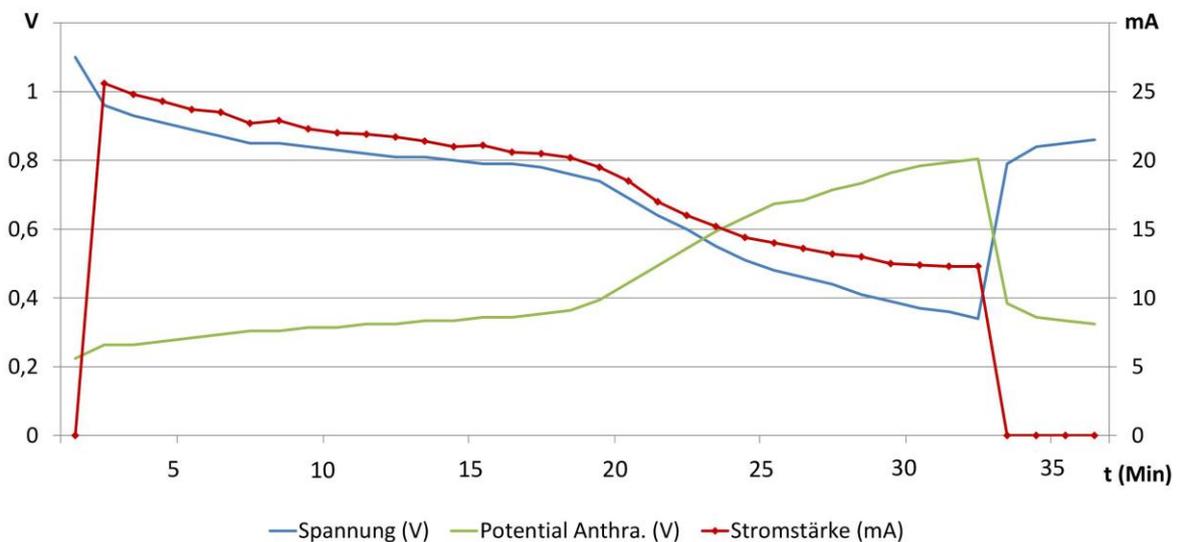


Abb. 10: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potential der Anthrahydrochinon-Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor - man erkennt deutlich den Zusammenbruch der Anthrahydrochinon-Halbzelle nach 20 Minuten

3 Flow Batteries mit Benzochinon und Eisen(III)-sulfat als positiver Elektrode

Versuch 3: Anthrahydrochinon/Benzochinon-Akkumulator

Dieser Versuch soll das Prinzip des Akkumulators von Narayanan et al. [3] zeigen. Allerdings ist käuflich weder Brenzcatechinsulfonsäure noch 1,2-Benzochinonsulfonsäure erhältlich. Damit muss man in Kauf nehmen, dass nach dem Laden des Akkumulators das am Pluspol entstehende 1,2-Benzochinon nicht in der Lösung bleibt, sondern zum größten Teil ausfällt.

Geräte und Chemikalien wie in den Versuchen 1 und 2, allerdings mit größeren Kohlefolien

Versuchsdurchführung

Es wird die Versuchsanordnung wie in Versuch 2 aufgebaut. In das Becherglas werden etwa 300 mL der dunkel gefärbten Anthrahydrochinon/Anthrachinon-disulfonsäure-Lösung und in den Tontopf etwa 200 mL der Brenzcatechin-Lösung aus Versuch 1 gegeben. Es werden die Kohlefolien in die Lösung gehängt und etwa für 10 bis 15 Minuten bei etwa 3 V geladen. Anschließend entfernt man das Netzgerät und misst die Ruheklemmspannung und die Ruhepotentiale. Dann wird

der leistungsschwache Elektromotor von Lemo Solar mit einem Spannungsmesser mit in den Stromkreis geschaltet. Es wird etwa 30 Minuten lang Spannung, Potentiale und Stromstärke gemessen.

In unserem Versuch betrug die Ruheklemmenspannung 1,26 V, das Ruhepotential der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode +0,21 V und das Potential der Benzochinon/Kohle-Elektrode +1,46 V. Der Motor hatte eine Stromaufnahme von 1,7 bis 1,8 mA, der Propeller drehte sich kräftig. Das Potential der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode lag bei +0,19 V und veränderte sich während der Versuchsdauer kaum, während das Potential der Benzochinon/Kohle-Elektrode stark abfiel (Abb. 11). Wegen der geringen Löslichkeit des 1,2-Benzochinons war dieses Verhalten zu erwarten. Der leistungsstärkere Elektromotor von Heliocentris konnte bei einer Stromaufnahme von etwa 13 mA etwa 7 Minuten lang betrieben werden.

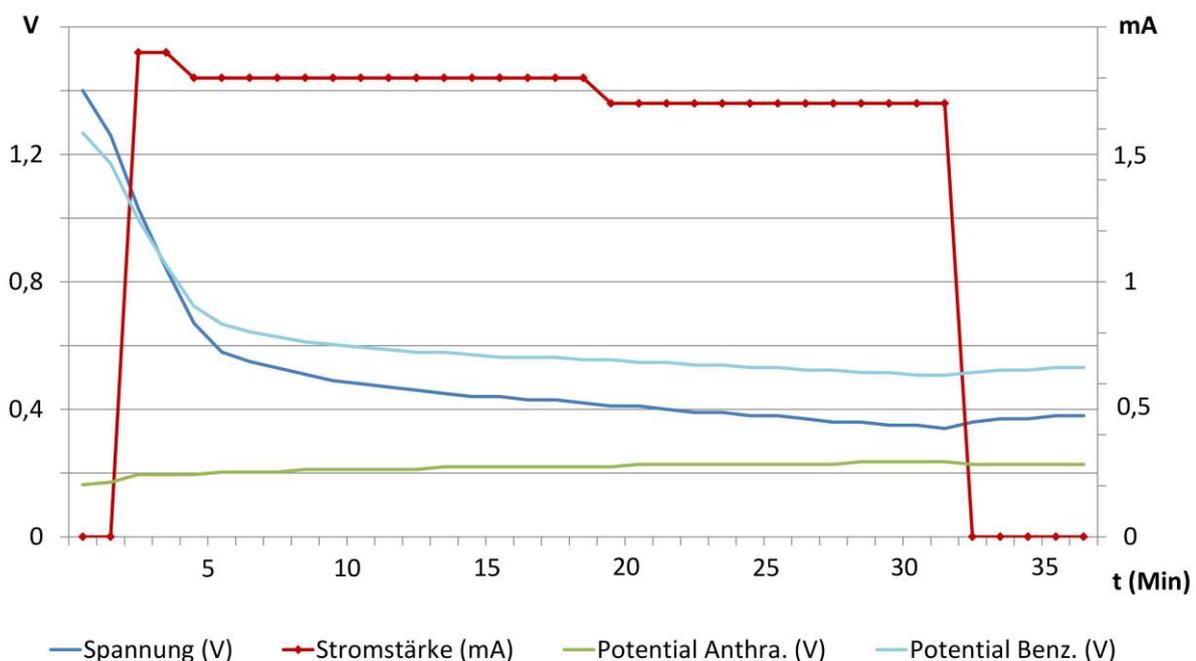


Abb. 11: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potential des Anthrahydrochinon-Benzochinon-Akkumulators mit einem leistungsschwachen Motor

Der elektrochemische Umsatz des Sauerstoffs an der positiven Elektrode ist mit relativ hohen Überspannungen verbunden, die eine technische Realisierung einer entsprechenden Flow-Zelle beeinträchtigen würde. Dazu ist die Löslichkeit des in unseren Demonstrationsversuchen verwendeten Benzochinons in Wasser ziemlich gering, worunter die Effektivität einer Zelle leidet. Ein für Flow-Batteries sehr geeignetes Oxidationsmittel anstelle des Sauerstoffs bzw. Benzochinons sollte daher Eisen(III)-sulfat sein. Es zeigt eine hervorragende Löslichkeit in schwefelsauren Lösungen. Es sollte an Kohlefolien leicht zu Eisen(II)-sulfat reduziert werden, was ebenfalls eine sehr gute Löslichkeit hat. Das Ionenumladungs-Potential $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ beträgt +0,77 V und entspricht damit dem des Benzochinon/Brenzcatechin-Systems.

Versuch 4: Anthrahydrochinon/Eisen(III)-sulfat-Akkumulator

Geräte und Chemikalien wie in den vorausgegangenen Versuchen, zusätzlich: Eisen(III)-sulfat, Eisen(II)-sulfat, leistungsstarker Motor von Heliocentris

Die Versuchsanordnung wird wie in Versuch 2 aufgebaut. In das Becherglas wird die Anthrachinon-Lösung aus den vorhergehenden Versuchen gegeben. Aus 270g Eisen(III)-sulfat-hydrat, 5g Eisen(II)-sulfat-hydrat, 300 mL Wasser und 100 mL Schwefelsäure wird unter Umrühren eine Lösung hergestellt, die noch einen Bodensatz an Eisen(III)-sulfat enthält. Etwa 150 mL der überstehenden Lösung werden in den Tontopf gefüllt. In die Anthrachinon-Lösung und die Eisen(III)-sulfat-Lösung wird jeweils eine Kohlefolie gehängt. Um die Resultate weiter zu verbessern, kann sie eine Größe von 8 cm x 11 cm haben. Zunächst wird dann für etwa 10 Minuten bei 3 V geladen, wobei am Minuspol weitere Anthrahydrochinon-disulfonsäure und am Pluspol durch Oxidation von Eisen(II)-Ionen nach $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$ weitere Eisen(III)-Ionen gebildet werden. Nach Feststellung der Ruheklemmenspannung und der Ruhepotentiale werden ein leistungsstarker Elektromotor (Heliocentris) und ein Strommesser in den Stromkreis geschaltet. Es wird nun 30 Minuten lang Spannung, Stromstärke und die Elektrodenpotentiale gemessen.

In unserem Versuch betrug die Ruheklemmenspannung zwei Minuten nach dem Laden 1,35 V, das Potential der Kohle/Anthrahydrochinon-Elektrode +0,16 V und das Potential der Kohle/Eisen(III)-sulfat Elektrode +1,50 V. Dieses Potential ist gegenüber dem Erwartungswert von etwa +0,8 V deutlich zu hoch. Es lässt sich vermuten, dass beim Ladevorgang möglicherweise Verunreinigungen oxidiert worden sind. Nach Einschalten des Elektromotors in den Stromkreis drehte sich der Propeller des Motors lebhaft. Der Motor wurde bei einer Stromaufnahme von im Mittel 13 mA 30 Minuten lang betrieben. Die Klemmenspannung fiel dabei zunächst schnell auf etwa 0,45 V ab und ging von diesem Wert in den letzten 15 Minuten auf 0,31 V zurück. Ursächlich hierfür war der Anstieg des Potentials der Kohle/Anthrahydrochinon-Elektrode, das zwar zunächst nicht den Wert von +0,28 V überschritt, im zweiten Abschnitt des Versuchs aber dann auf +0,41 V anstieg. Dagegen blieb das Potential der Kohle/Eisen(III)-sulfat-Elektrode mit +0,70 V praktisch konstant. Drei Minuten nach Beendigung der Belastung betrug die Ruheklemmenspannung 0,47 V, das Potential der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode +0,27 V und das Potential der Eisen(III)-sulfat/Kohle-Elektrode +0,74 V. Das Gesamtverhalten der Batterie ist im Diagramm Abb. 12 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass Eisen(III)-sulfat ein für Flow-Batteries geeignetes Oxidationsmittel darstellt.

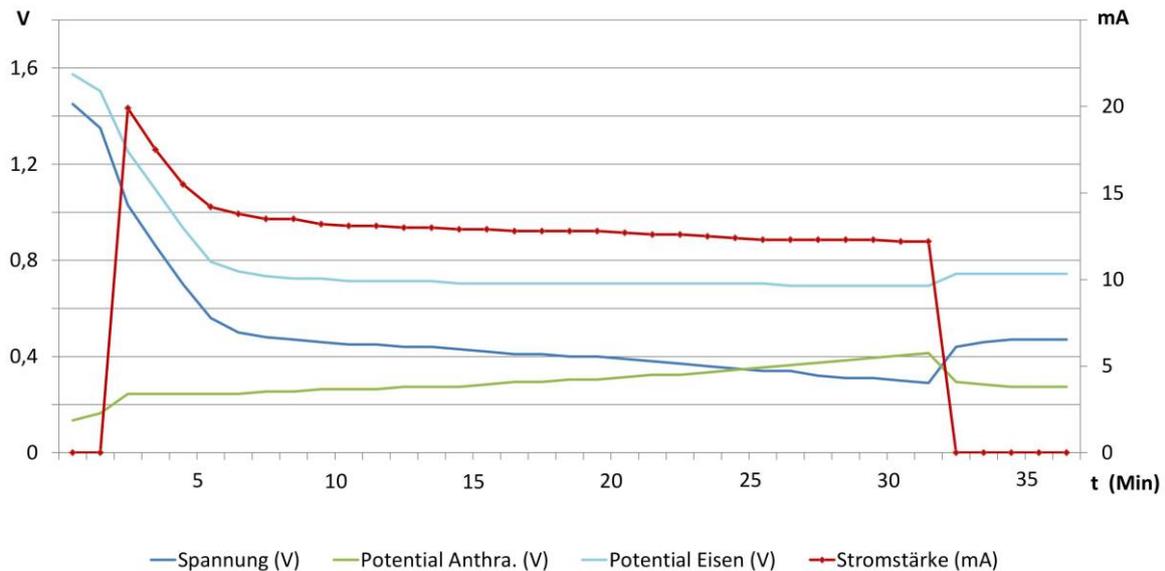


Abb. 12: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potential des Anthrahydrochinon- Eisen(III)-sulfat-Akkumulators mit einem leistungsstarken Motor

4 Ausblick

Flow Batteries mit Anthrahydrochinon lassen sich sehr einfach auch mit Chlor und Brom als Oxidationsmittel demonstrieren. Wir haben in [13] gezeigt, dass diese Halogene in den neuartigen Kohlelektroden nach Oetken erzeugt und fast ohne Geruchsbelästigung elektrochemisch umgesetzt werden können. Neben den hier behandelten Chinonen und Hydrochinonen kämen auch weitere Redoxsysteme, die sich aus dem Anthrachinon-Farbstoff Alizarin, den Triphenolen Pyrogallol und Gallussäure herstellen lassen, für einen Einsatz in Flow Batteries in Frage. Über diese spannenden Untersuchungen berichten wir an anderer Stelle.

5 Dank

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung der Arbeit. Ebenso danken wir Frau Hanne Rautenstrauch für die kritische Durchsicht des Textes und für die professionelle Bearbeitung der Grafiken.

6 Literatur

- [1] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P.N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, Redox flow batteries: a review. *Appl Electrochem* 41, 1137-1164 (2011)
- [2] M. Bartolozzi, Development of Redox Flow Batteries. A Historical Bibliography, *Journal of Power Sources* 27, 219-234 (1989)
- [3] B. Huskinson, S. Nawar, M. R. Gerhardt, M. Aziz, Novel Quinone-Based Couples for Flow-Batteries. *ECS Transactions* 57 (7), 101-105 (2013)

- [4] B. Huskinson, M. P. Marshak, S. Changwon, E. Süleyman, M. R. Gerhardt, C. J. Galvin, X.Chen, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. Aziz, A metal-free organic – inorganic aqueous flow-battery. Nature Vol. 505, 195-198 (2014)
- [5] B. Yang, L. Hooper-Burkhardt, F. Wang, G. K. S.Prakash, S. R. Narayanan, An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples. ESC 161(p), A1371-A1380 (2014)
- [6] C. Graebe, Untersuchungen über Chinone. Johann Ambrosius Barth Verlag Leipzig, 315-316 (1911)
- [7] H. Schildknecht, Abwehrstoffe der Anthropoden, ihre Isolierung und Aufklärung. Angew. Chemie 75, 762-771(1963)
- [8] H. Schildknecht, Die Wehrchemie von Land- und Wasserkäfern. Angew. Chemie 82, 17-25 (1970)
- [9] W. Jansen, H. Fickenfrerichs, R. Peper, B. Flintjer, Die Batterie der Parther und das Vergolden der Bagdader Goldschmiede. CLB, 44/3, 128-133 (1993)
- [10] M. Hasselmann, M. Oetken, Elektrische Energie aus dem Kohlenstoffsandwich Lithium-Ionen. CHEMKON 18/4, 160-172 (2011)
- [11] T. Otto, C. Pöhls, M. Busker, W. Jansen, Chlor-Alkali-Elektrolyse mit der Sauerstoffverzehrkathode, PdN-ChiS 8/64, Seite 29-36 (2015)
- [12] ThyssenKrupp Uhde, Hydrochloric Acid Electrolysis – Sustainable Chlorine Production. Broschüre (2012)
- [13] C. Pöhls, W. Jansen, I. Rubner, M. Oetken, Zink-Halogen-Akkumulatoren, PdN-ChiS 8/64, Seite 36-39 (2015)
- [14] M. Klaus, M. Hasselmann, I. Rubner, B. Mößner, M. Oetken, Metall-Luft-Batterie mit einer neuartigen Kohleelektrode. Moderne elektrochemische Speichersysteme im Schulexperiment. CHEMKON 21/2, 65-71(2014)

Dominique Rosenberg, Markus Behnisch, Svenja Pansegrau, Prof. em. Dr. Walter Jansen und Prof. Dr. Maïke Busker, Europa-Universität Flensburg, Abteilung Chemie und ihre Didaktik, Auf dem Campus 1, 24943 Flensburg, Email:
dominique.rosenberg@uni-flensburg.de