

Rosenberg, Dominique; Pansegrau, Svenja; Wachholz, Mirco; Rehling, Alexander; Busker, Maike; Jansen, Walter

Redox-Flow-Batterien. Organische Batterien mit Zukunftsperspektiven

formal überarbeitete Version der Originalveröffentlichung in:

formally revised edition of the original source in:

Chemie konkret : CHEMKON 24 (2017) 4, S. 325-340



Bitte verwenden Sie in der Quellenangabe folgende URN oder DOI /
Please use the following URN or DOI for reference:

urn:nbn:de:0111-pedocs-247024

10.25656/01:24702

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:0111-pedocs-247024>

<https://doi.org/10.25656/01:24702>

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

Redox-Flow-Batterien – Organische Batterien mit Zukunftsperspektiven

Dominique Rosenberg*, Svenja Pansegrau, Mirco Wachholz, Alexander Rehling, Maike Busker und Walter Jansen

Zusammenfassung (max. 1.000 Zeichen)

Redox-Flow-Batterien auf Basis von Vanadium-Verbindungen werden derzeit als Energiespeicher erprobt, um im Rahmen des Ausbaus der erneuerbaren Energien entstehende Einspeisespitzen und Nachfrageschwankungen zu kompensieren. Vanadium-Verbindungen sind aufgrund ihrer Toxizität für den Chemieunterricht nicht geeignet. Um dieses Thema für den Chemieunterricht zur erschließen, werden in Anlehnung an die Arbeiten der Arbeitsgruppen um Aziz und Narayanan Experimente unter Verwendung von Hydrochinonen und Chinonen entwickelt. In diesem Artikel werden grundlegende Versuche, in denen auf die Arbeiten von Aziz und Narayanan eingegangen wird, präsentiert sowie organische Batterien unter der Verwendung von Alltagsmaterialien vorgestellt.

Stichworte: Redox-Flow-Batterien, organische Batterien, erneuerbare Energien

Summary (max. 1.000 Zeichen)

Redox-Flow-Batteries based on vanadium compounds are subject of research in the field of energy storage. Due to more power from renewable energy there are peaks in energy feed-in and there are ups and downs in energy consumption, thus there is a demand for flexible energy storage systems like the one mentioned above. Because of their toxicity, vanadium compounds cannot be used in schools. By using non-toxic hydroquinones and quinones this topic is readily available for chemistry lessons. These Redox-Flow-Battery systems were developed based on work by the groups of Aziz and Narayanan. In this paper, basic experiments and experiments including everyday life chemicals are presented.

Keywords: redox-flow-battery, organic battery, renewable energy

1 Einleitung

Der nachhaltige Umgang mit Rohstoffen und Energiereserven ist vermutlich einer der drängendsten Fragen unserer Zeit. Um Energiereserven und Umwelt zu schonen, werden verschiedene Strategien verfolgt. Zum einen werden Maßnahmen zur Energieeinsparung angestrebt, zum anderen Initiativen für eine nachhaltige Energiegewinnung unternommen. Derzeit stehen für eine nachhaltige Stromgewinnung in Deutschland vor allem Windkraft- und Solaranlagen zur Verfügung. Diese beiden technischen Möglichkeiten bringen jedoch Nachteile mit sich, da sie von äußeren Faktoren wie Sonneneinstrahlung oder Wind abhängig sind. Daraus resultieren Zeiten, in denen die Stromproduktion aus Wind- und Solaranlagen den Bedarf übersteigt oder umgekehrt nicht decken kann. Um diesen Schwankungen zu begegnen, werden entsprechende Speichermöglichkeiten benötigt. Eine der aktuell diskutierten und in der Entwicklung befindlichen neuartigen Akkumulatoren sind sogenannte Redox-Flow-Batterien. Mit dem Projekt „Organische Batterien und Redox-Flow-Batterien“ wird das Ziel verfolgt, dieses hochaktuelle Thema für den Chemieunterricht zu erschließen.

Funktionsprinzip von Redox-Flow-Batterien

Im grundlegenden Aufbau ähneln Redox-Flow-Batterien klassischen Akkumulatoren. So werden zwei Halbzellen benötigt, in denen jeweils eine elektrochemisch wirksame Substanz im Ladevorgang oxidiert bzw. reduziert wird, um im Entladevorgang wiederum reduziert bzw. oxidiert zu werden. Die Besonderheit bei Redox-Flow-Zellen liegt darin, dass diese elektrochemisch wirksamen Substanzen sowohl in der reduzierten als auch in der oxidierten Form im Elektrolyten gelöst vorliegen. Dadurch wird im Lade- oder Entladevorgang an der Anode die jeweilige oxidierte Spezies bzw. an der Kathode die jeweilige reduzierte Spezies angereichert. Die Oxidation bzw. Reduktion erfolgt zwar an den Elektrodenoberflächen, die Reaktionsprodukte liegen anschließend jedoch gelöst im Elektrolyten vor. Dieses ermöglicht einen besonderen Aufbau von Redox-Flow-Batterien (vgl. Abb. 1), in dem der einzelne Elektrolyt in einem Kreislauf aus einem Tank zu der Elektrode und wieder zurück zum Tank mittels Pumpen geführt wird [1]. Die Elektroden werden auf diese Weise mit dem Elektrolyten gleichmäßig umströmt; gleichzeitig kann ein großes Volumen des Elektrolyten in einem Tank außerhalb der eigentlichen elektrochemischen Zelle gelagert werden. Wesentlich für die Wirksamkeit von Redox-Flow-Batterien ist der Einsatz von geeigneten Redox-Paaren.

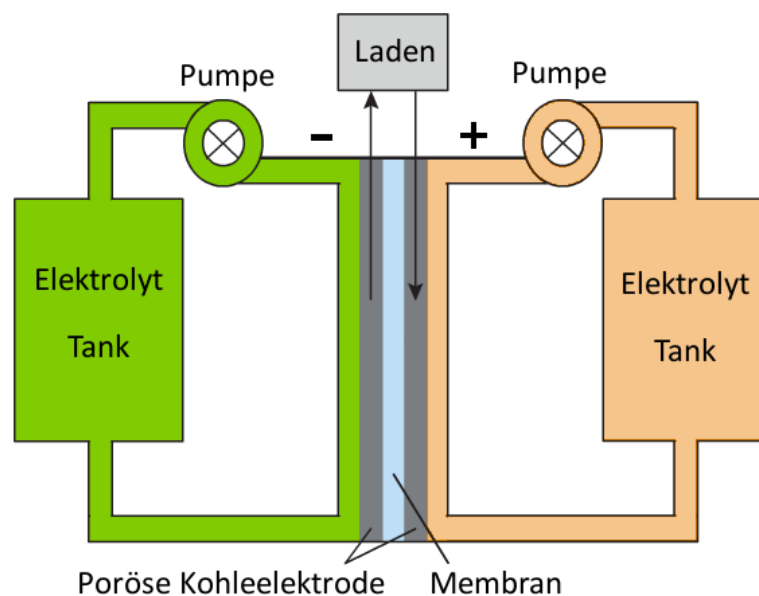


Abbildung 1: Aufbau einer Redox-Flow-Batterie

Entwicklung von Redox-Flow-Batterien

Erste Entwicklungen auf dem Gebiet der Redox-Flow-Batterien sind bereits in den 1970ern durch die NASA dokumentiert. In diesen Arbeiten wurden unter anderem Redox-Systeme auf der Basis von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verbindungen, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ - sowie $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ - und $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^{+}$ -Verbindungen untersucht [2]. Insbesondere solche Systeme, die Vanadium-Verbindungen verwenden, haben sich in der technischen Umsetzung durchsetzen können. Erste Pilotanlagen werden derzeit realisiert oder befinden sich in der Erprobung. Ein Beispiel stellt hier der im Juli 2015 in Braderup (Westküste Schleswig-Holstein) in Betrieb genommene Hybrid-Stromspeicher für einen 18 MW Bürgerwindpark dar. In diesem werden Lithium-Ionen-Akkumulatoren und ein Vanadium-Redox-Flow-Speicher verwendet. Die Anlage hat insgesamt eine Kapazität von 3,4 MWh [3]. Inzwischen wird auch von ersten Elektroautos berichtet, die mit Redox-Flow-Batterien betrieben und erfolgreich getestet werden [4].

Bei der regelmäßigen Sichtung neuester elektrochemischer Literatur stießen wir auf aktuelle Arbeiten von Aziz et al. [5, 6] und Narayanan et al. [7], in denen Systeme aus Chinonen und

Hydrochinonen für den Einsatz in Redox-Flow-Batterien beschrieben werden. Diese liegen in wässriger Lösung vor und werden an Kohlefolien umgesetzt. Für die Flow-Zellen verwenden Aziz et al. am negativen Pol 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure und setzen am positiven Pol Bromid-Ionen in Form von Bromwasserstoffsäure ein. Im Ladevorgang erfolgt die Reduktion zu Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure bzw. die Oxidation zu elementarem Brom (Abb. 2a und 2b). Das Potenzial der Anthrachinon-disulfonsäure-/Anthrahydrochinon-disulfonsäure-Elektrode beträgt nach Aziz et al. [6] in Schwefelsäure +0,09 V; das der Brom-/Bromid-Elektrode unter Standardbedingungen +1,09 V. Die Ruheklemmenspannung dieser elektrochemischen Zelle beträgt damit 1,0 V. Beim Entladevorgang laufen entsprechend die umgekehrten Reaktionen ab (Abb. 2a und 2b). Für diese Flow-Zelle werden Stromdichten zwischen $0,95 \text{ A cm}^{-1}$ bis $2,25 \text{ A cm}^{-1}$ ausgewiesen, was für eine außerordentlich schnelle Reaktion an den Elektroden spricht. Hervorzuheben ist zudem, dass eine hohe Zyklenbeständigkeit für diese beiden Halbzellen beschrieben werden kann.

Narayanan et al. [7] verwenden in Redox-Flow-Zellen als negative Elektrode ebenfalls 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure; als positive Elektrode anstelle von Brom jedoch eine weitere organische Substanz mit einem recht positiven Potenzial. 1,2-Benzochinon-3,5-disulfonsäure weist in Schwefelsäure ein Potenzial von +0,85 V auf, sodass die Ruheklemmenspannung einer Batterie mit Anthrahydrochinon-disulfonsäure an der Gegenelektrode 0,74 V beträgt. Die Wiederaufladbarkeit und Zyklenstabilität liegt nahezu bei 100%. In Abb. 2a und 2c sind die Reaktionsgleichungen dargestellt. Anstelle der 1,2-Benzochinon-3,5-Disulfonsäure haben Narayanan et al. auch die entsprechende Monosulfonsäure erfolgreich eingesetzt. Sowohl beim Anthrachinon als auch beim Benzochinon ist das jeweilige Sulfonsäurederivat für den Einsatz in einer Flow-Batterie geeigneter, da diese eine bessere Löslichkeit in wässriger Lösung aufweisen.

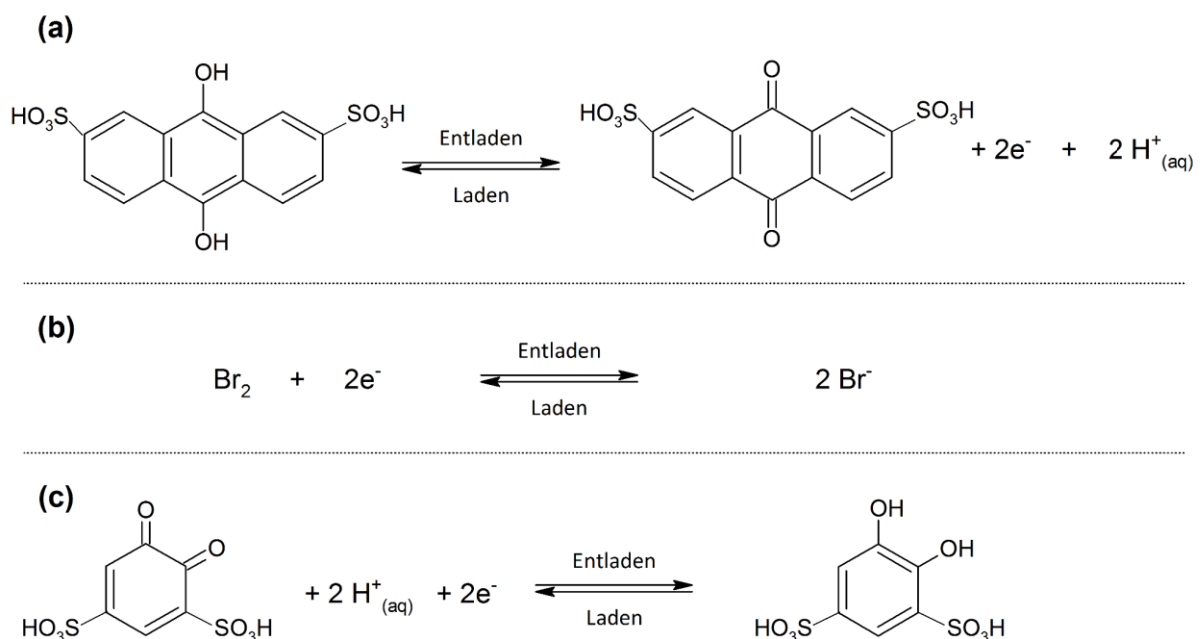


Abbildung 2: Reaktionsgleichungen der Redox-Flow-Batterien nach Aziz et al. [5, 6] und Narayanan et al. [7]: (a) 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure/ 9,10-Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure (b) Brom/ Bromwasserstoffsäure (c) 1,2-Benzochinon-3,5-disulfonsäure/ Brenzcatechin disulfonsäure

Experimentelle Zugänge für den Chemieunterricht

Die Notwendigkeit der Energiespeicherung bei einer umfassenden Energieerzeugung aus Wind- und Solaranlagen als Teil nachhaltiger Energiespeicherung der Zukunft hat uns bewogen, diese Thematik mit ihren elektrochemischen Bezügen für den Chemieunterricht zu erschließen und dabei von den Arbeiten von Aziz et al. und Narayanan et al. auszugehen. Um das Gebiet der Redox-Flow-Zellen für den Chemieunterricht zu bearbeiten, sind zwei Problemstellungen wesentlich. Zum ersten sind Redox-Flow-Zellen, wie sie in der fachwissenschaftlichen Forschung Verwendung finden, im Laborhandel nicht erhältlich und für den Chemieunterricht nicht zugänglich. Eine Problemstellung ist somit, wie der Versuchsaufbau mit der Ausstattung von Schulen gestaltet werden kann. Zum zweiten sind die in der aktuellen technischen Realisierung von Redox-Flow-Batterien verwendeten Vanadiumsalze aufgrund ihrer Toxizität nicht für den Chemieunterricht geeignet. Besser anschlussfähig sind diesbezüglich die Arbeiten von Aziz et al. [5, 6] und Narayanan et al. [7]. Die dort fokussierten Chinone und Hydrochinone finden sich zudem in verschiedenen Alltagsprodukten (z.B. in Form von Epigallocatechingallat in grünem Tee oder in Form von Tanninen in Rotwein oder Kakao). Hieraus leitet sich allerdings die Fragestellung ab, inwiefern mit schulischen Mitteln realisierbare Redox-Flow-Zellen mit Hilfe von Chinonen und Hydrochinonen betrieben werden können. Von besonderem Interesse ist dabei auch, inwiefern solche elektrochemisch wirksamen Substanzen, die sich in Alltagschemikalien wie Kaffee oder Kakao befinden, sich bezüglich ihres Redox-Verhaltens charakterisieren lassen. Neben dem Potenzial der entsprechenden Halbzelle ist auch die Wiederaufladbarkeit dieser Halbzelle, also die Reversibilität der Oxidation bzw. Reduktion von Interesse. Hierzu ist es zweckmäßig, die Cyclovoltammetrie heranzuziehen. Die wichtigsten Aspekte dieser Methode und die Auswertung und Beurteilung der Diagramme sind in [8-10] geschildert.

Versuchsaufbauten zu Redox-Flow-Zellen

Insgesamt liegen derzeit drei grundlegende Versuchsaufbauten vor [11]. In einer ersten einfachen Anordnung wird als Diaphragma ein Tontopf aus Terrakotta verwendet, der unten durch einen Gummistopfen verschlossen ist. Wie die Arbeiten in [12] bereits zeigen, ist eine gute Ionenleitfähigkeit gewährleistet, während der Vermischung von Anoden- und Kathoden-Elektrolyten wirksam verhindert wird. So kann außen eine stark alkalische Lösung und innen eine stark saure Lösung verwendet werden. Der Tontopf wird in ein Becherglas (600 mL, weite Form) gestellt. Als Elektroden eignen sich Kohlefolien der Firma Conrad (Bezugsquelle siehe [13, 14]) oder auch die Kohlenstofffilze der Firma SGL Carbon. Um die Potenziale der Halbzellen zu bestimmen, werden Silber-/Silberchlorid-Elektroden eingesetzt. Diese lassen sich käuflich erwerben oder sehr einfach aus Silberdraht nach [16] selbst herstellen. Die Flow-Situation kann in diesem Versuchsaufbau dadurch nachgestellt werden, indem die Anordnung auf einen Magnetrührer gestellt wird und sowohl in das Becherglas wie den Tontopf Rührkerne gegeben werden.

Neben diesem einfachen Aufbau kann auch ein Modell aus PMMA-Platten eingesetzt werden, das modellhaft den Aufbau einer Fluss-Zelle nachbildet. Ebenso kann ein einfaches Modell aus TicTac-Dosen hergestellt werden [11].

Im Folgenden beschränken sich die beschriebenen Versuche auf den einfachen Versuchsaufbau im Becherglas. Nach Bedarf können diese auch mit den anderen beiden Versuchsaufbauten durchgeführt werden. Der einfache Aufbau mit Tontopf und Becherglas eignet sich insbesondere dazu, um unterschiedliche Anoden- und Kathodensysteme zu

untersuchen. Dabei können die von Aziz et al. [5, 6] und Narayanan et al. [7] beschriebenen Systeme aus Ausgangspunkt dienen.

Redox-Flow-Batterie nach Aziz

Bei der Redox-Flow-Batterie nach Aziz et al. [5, 6] werden auf der Anodenseite Anthrachinondisulfonsäure und auf der Kathodenseite Bromid-Ionen eingesetzt. Anthrachinondisulfonsäure ist im Chemikalienhandel nur zu hohen Kosten zu erwerben. Günstiger ist dagegen die entsprechende Monosulfonsäure. Im Arbeitsblatt 1 ist der Versuchsaufbau und die Durchführung zu finden. Bei leistungsstarken Lerngruppen kann der Versuchsaufbau noch um die Potenzialmessung mittels der Ag/AgCl-Elektrode erweitert werden. Nach dem Versuch können die Anthrachinonsulfonsäure-Lösung und die Natriumbromid-/Brom-Lösung zur weiteren Verwendung in eine gesicherte Vorratsflasche gegeben werden.

In der Beobachtung lässt sich zunächst für den Ladevorgang festhalten, dass die gelbe Anthrachinonsulfonsäure-Lösung sich allmählich grün bis dunkelgrün verfärbt. Es wird Anthrachinonsulfonsäure zu Anthrahydrochinonsulfonsäure reduziert (vgl. Abb. 2).

Nach dem Laden wird nach der Durchführung im Arbeitsblatt 1 nach 5 Minuten eine Ruheklemmenspannung von etwa 0,83 V gemessen, das Potenzial der Anthrahydrochinonsulfonsäure-/Kohle-Elektrode liegt bei etwa +0,18 V und das der mit Brom beladenen Kohleelektrode bei +1,00 V. Unter Belastung mit dem Elektromotor von LemoSolar fällt die Spannung bei einer Stromaufnahme von 2,1 mA nur leicht ab, das Potenzial der Brom/Kohleelektrode beträgt dann etwa +0,98 V und das der Anthrahydrochinonsulfonsäure/Kohle-Elektrode etwa +0,21 V. Nach 15 Minuten Betriebszeit können wiederum eine Ruheklemmenspannung zu 0,79 V und Potenziale zu +0,99 V und +0,20 V festgestellt werden. Nach einem erneuten Ladevorgang können noch deutlich bessere Ergebnisse festgestellt werden, sodass eine Ruheklemmenspannung von bis zu 0,84 V und Ruhepotenziale von +1,01 V bzw. +0,18 V gemessen werden können. Diese Batterie kann nun bei einer Stromaufnahme von 2,0 mA erneut 15 Minuten lang betrieben werden. Die gesamten Ergebnisse sind aus Abb. 3 zu ersehen.

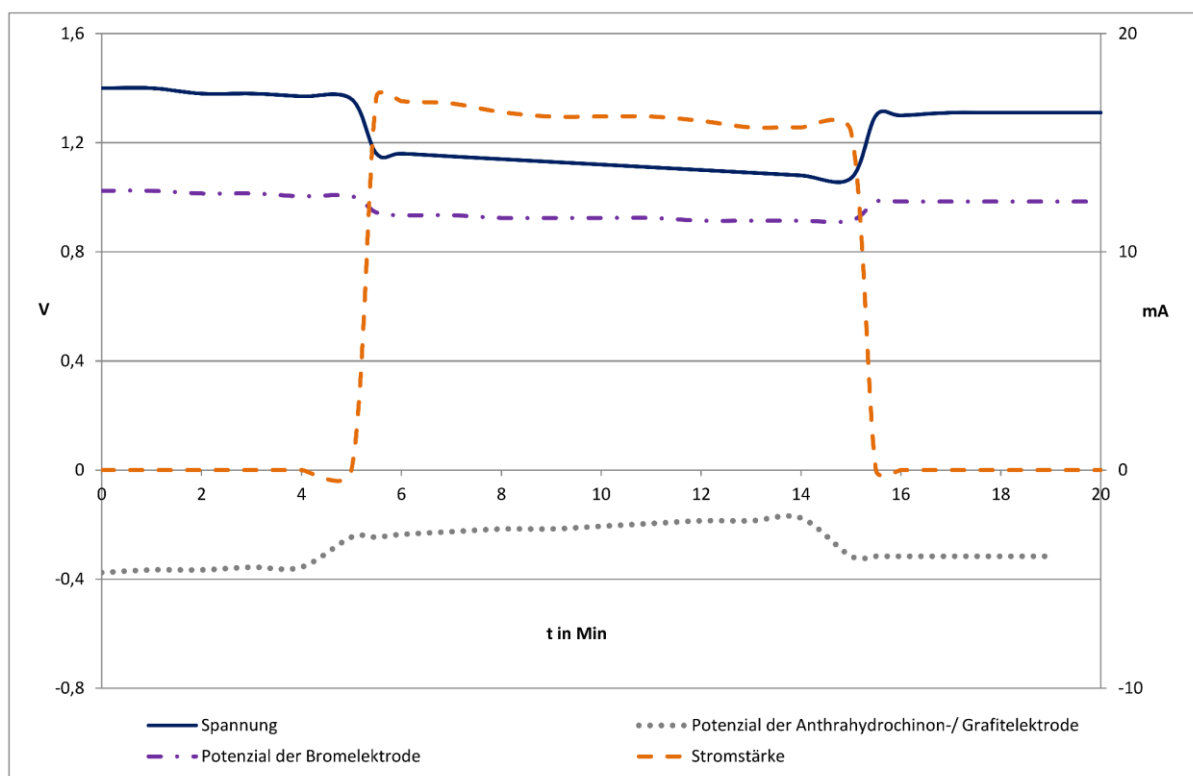


Abbildung 3: Versuchsergebnisse der Anthrahydrochinonsulfonsäure/Brom-Batterie

Redox-Flow-Batterie nach Narayanan

Statt dem Redox-Paar Bromid/Brom kann auch, wie von Narayanan et al. beschrieben, eine rein organische Batterie mit Anthrachinonmonosulfonsäure und Brenzcatechin realisiert werden. Zur besseren Löslichkeit werden 10 g Brenzcatechin in einem Gemisch von 100 mL Eisessig und 100 mL Schwefelsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$) gelöst. Auch die Anthrachinonmonosulfonsäure kann in diesem Lösungsmittelgemisch gelöst werden. Das Potenzial der Anthrahydrochinon/Kohle-Elektrode nach Aufladung der Batterie beträgt in unseren Versuchen +0,22 V, die Ruheklemmenspannung etwa 0,50 V. Damit können in dieser Versuchsdurchführung also deutlich schlechtere Werte als von Narayanan et al. erzielt werden. Dennoch ist der Betrieb eines empfindlichen Kleinelektromotors über längere Zeit möglich. Die Formelschemata sind aus Abb. 2a und 4a ersichtlich. Die Versuche lassen sich in vereinfachter Form auch ohne Messung der Elektrodenpotenziale durchführen.

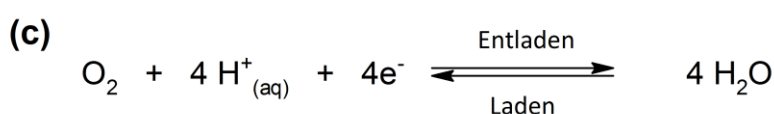
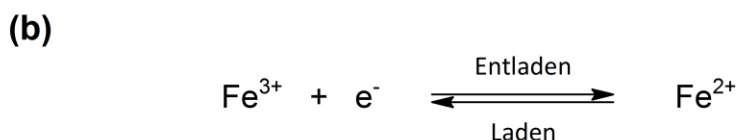


Abbildung 4: Reaktionsgleichungen der möglichen Kathodensysteme: (a) 1,2-Benzochinon/ Brenzcatechin, (b) Eisen(III)-Ionen/ Eisen(II)-Ionen und (c) Sauerstoff/ Wasser

Modellversuche mit anderen kathodischen Systemen

Neben den Kathodensystemen Brom/Bromid und 1,2-Benzochinon/Brenzcatechin können weitere Kathodensysteme mit Schülerinnen und Schülern untersucht werden [13-15]. So bietet es sich an, statt des Redox-Paares Brom/Bromid die Sauerstoff-Verzehr-Kathode (SVK) einzusetzen. Als Elektrodenmaterial dient hier wiederum die Aktivkohlelektrode nach Oetken [17]. Zur Stabilisierung des Potentials kann man bei Verwendung dieser Elektrode in Schwefelsäure als SVK der Schwefelsäure noch Natriumperoxodisulfat zusetzen, das selber nicht elektrochemisch wirksam ist, aber in Sauerstoff und Wasserstoffperoxid zerfällt. Man kann so sehr stabile Elektrodenpotenziale von +1,10 V erzielen. Ebenfalls gut für den Chemieunterricht geeignet ist das bereits von der NASA untersuchte Redox-Paar $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Gute Ergebnisse lassen sich mit Eisen(III)sulfat in schwefelsaurer Lösung erzielen. Es löst sich sehr gut in Wasser und sein Potenzial beträgt +0,77 V. Auf Basis von cyclovoltammetrischen Messungen kann das Redox-Verhalten als quasi-reversibel eingeschätzt werden.

Statt des 1,2-Benzochinon kann auch käufliches 1,4-Benzochinon in einen Eisessig/ Schwefelsäure-Gemisch verwendet werden. Die Untersuchungen mittels Cyclovoltammetrie zeigen, dass es sich bei dem Redox-System 1,4-Benzochinon/ 1,4-Benzohydrochinon ähnlich dem System 1,2-Benzochinon/1,2-Benzohydrochinon um ein wiederaufladbares System handelt. Die Versuchsdurchführungen sind analog zu denen im Arbeitsblatt 1. Erste Ergebnisse finden sich in [13].

Modellversuche mit anodischen Systemen in alkalischer Lösung

Wie bereits ausgeführt, können mit dem einfachen Versuchsaufbau im Becherglas auch weitere Substanzen auf der Anodenseite auf ihre Wirksamkeit in organischen Batterien hin untersucht werden. Dabei ist es sinnvoll, die Kathodenseite jeweils konstant zu halten. Prinzipiell ist können die Versuche mit jedem zuvor beschriebenen Redox-Paar auf der

Kathodenseite durchgeführt werden. Im Folgenden beschränken sich die Ausführungen auf die SVK, da dieses System einfach in der Handhabung ist und ein sehr stabiles Potenzial aufweist. Ein besonders interessanter Stoff für die Anodenseite ist für den Chemieunterricht Gallussäure. Diese wurde von Carl Wilhelm Scheele entdeckt und kommt z.B. in Eichengalläpfeln und in Eichenrinde vor. Gallussäure ist der Baustein von Tanninen (Gallotannin, Ellagtannin) und Bestandteil einer Reihe von Polyphenolen. Tannine finden als Gerbstoffe Verwendung und sind beispielsweise in Rotwein oder Kakao enthalten. Für die organischen Batterien sind Ellag-Tannin und Gallo-Tannin geeignet. Ellag-Tannin (vgl. Abb. 5) ist auch für die Qualität insbesondere von Rotweinen verantwortlich. Es gibt dem Wein den edlen, herben Geschmack. Polyphenole kommen reichlich in grünem Tee vor. So sind im Matcha-Tee, dem getrockneten und pulverisierten Tee der Japanischen Teezeremonie, etwa 30 % Polyphenole und davon die Hälfte in Form des Epigallocatechingallats enthalten.

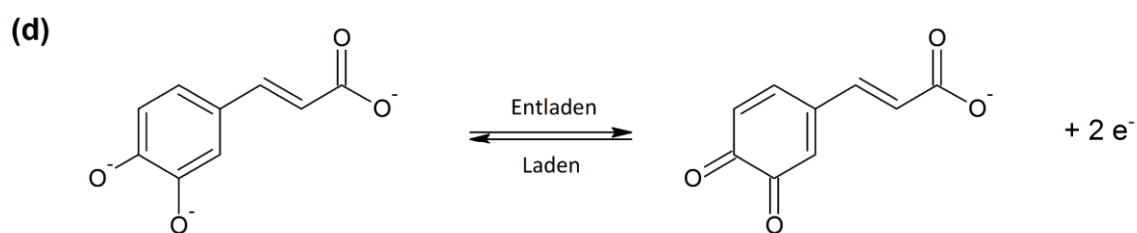
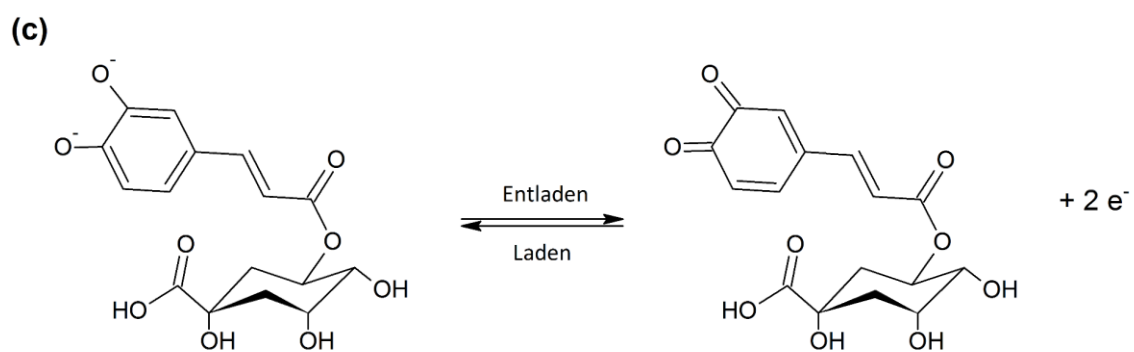
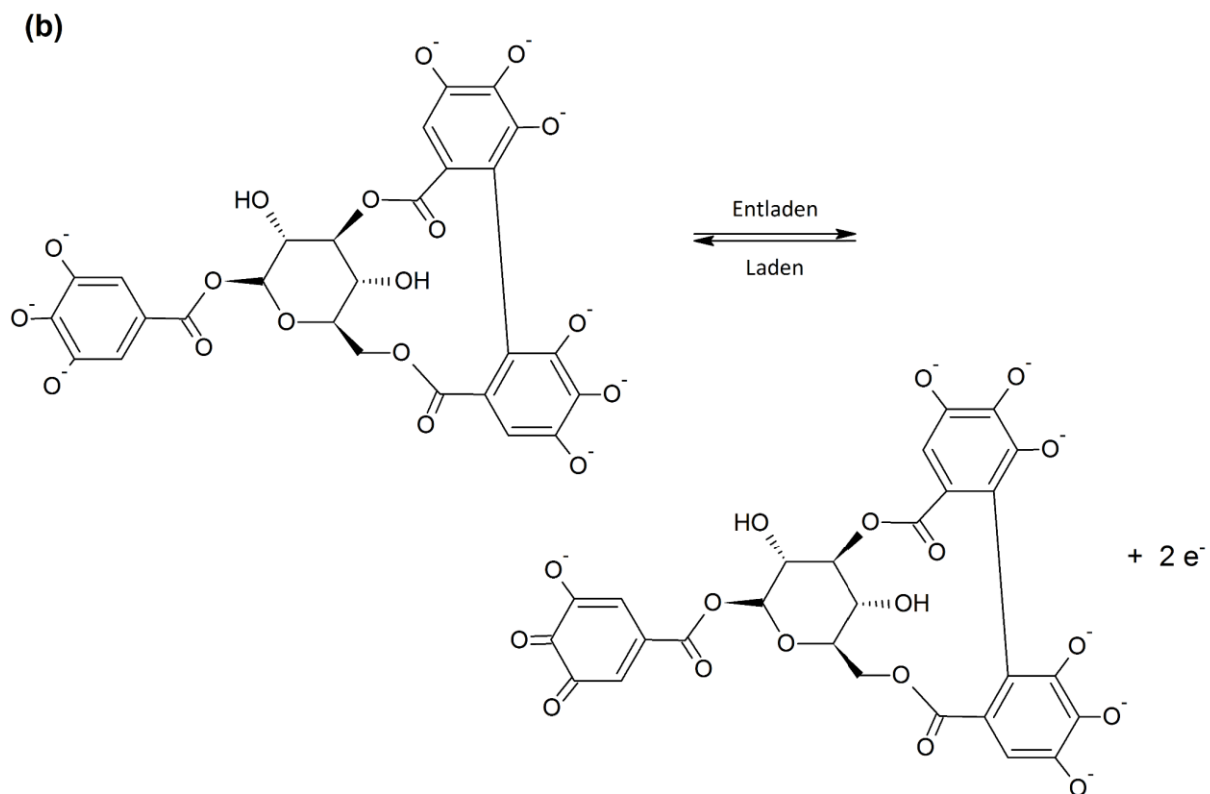
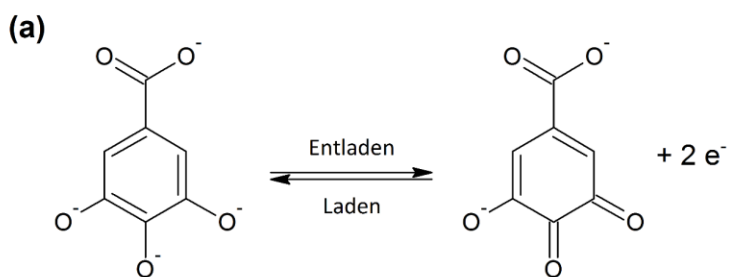


Abbildung 5: Reaktionsgleichung an der Anode in alkalischer Lösung: (a) Gallussäure, (b) Ellagtantin, (c) Chlorogensäure und (d) Kaffeesäure

Polyphenole und Tannine erscheinen in ihrer Molekülstruktur für Schülerinnen und Schüler komplex. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, in einem ersten Schritt die Oxidation von Gallussäure zu betrachten und darauf aufbauend die Verwendung von Alltagprodukten wie Kakao oder grünem Tee zu betrachten. Bei der Variation der Substanzen auf Anodenseite ist es ratsam, bei den einzelnen Versuchen das Redox-Paar auf Kathodenseite konstant zu halten. Gallussäure zeigt in alkalischer Lösung ein quasi-reversibles Verhalten. ΔE_p beträgt bei einem Potenzial von -0,1 V 120 mV. Es ist nur eine leichte Vergrößerung von ΔE_p bei höheren Scan-Geschwindigkeiten zu erkennen. Bei Erhöhung von 20 mV s⁻¹ auf 100 mV s⁻¹ bei der Oxidation von 15 mV und bei der Reduktion von 30 mV. Die Ströme i_{pa} und i_{pk} sind gleich. Die Peakhöhe steigt mit der Wurzel der Scan-Geschwindigkeit an. Es sei hier angemerkt, dass die Gallussäure bei einem Potenzial von +0,47 V weiter oxidiert wird. Da beim Betrieb der Zelle das Potenzial der Kohle/Gallussäure-Elektrode auch bei starker Belastung nicht über 0 V steigt, ist dieses Verhalten nicht relevant. Gallussäure könnte demnach ein für Redox-Flow-Batterien geeignetes Anodenmaterial sein. In der im Arbeitsblatt 2 beschriebenen Durchführung kann für die Gallussäure-Sauerstoffbatterie eine Ruheklemmenspannung von etwa 0,74 V beobachtet werden. Der Betrieb des Elektromotors ist über 40 Minuten möglich. Die Spannung liegt dann bei etwa 0,38 V. Gallussäure ist in alkalischer Lösung empfindlich gegenüber Sauerstoff. Nach längerer Lagerung ist daher zu prüfen, ob die Lösung noch für die Verwendung in einer organischen Batterie geeignet ist.

Ähnlich verhalten sich alkalische Tannin-Lösungen. Auch das Verhalten in der Cyclovoltammetrie ähnelt dem der Gallussäure. Auf dem Arbeitsblatt 3 ist der Versuch für eine Tannin-Sauerstoff-Batterie beschrieben. Bei diesem Versuch beträgt die Ruhespannung der Batterie 1,46 V, die Ruhepotenziale der Elektroden sind +1,17 V für die Sauerstoff-Kohle-Elektrode und -0,28 V für die Tannin/Kohle-Elektrode. Die Formelschemata beider Versuche sind aus Abb. 4c und 5a und b ersichtlich.

Tannine sind u.a. im Kakao enthalten. Für die Experimente empfiehlt es sich, reines Kakaopulver zu verwenden (nicht Kakaozubereitungen, die bereits mit Zucker versetzt wurden). In dem Versuch, der auf dem Arbeitsblatt 4 beschrieben ist, wird eine Suspension auf Kakao in Natronlauge verwendet. Die Ruheklemmenspannung der Kakao-Sauerstoff-Batterie beträgt in etwa 1,2 V. Nach Einschalten eines empfindlichen Elektromotors in den Stromkreis fällt die Spannung bei einer Stromabnahme von 1,8 mA auf 1,19 V ab. Im Laufe von 60 Minuten Betriebszeit fällt diese auf etwa 1 V ab.

Ein weiterer Alltagsstoff, der sich für den Einsatz in organischen Batterien eignet, ist Kaffee. So enthält grüner Kaffee, das heißt nicht gerösteter Kaffee, sehr viel Chlorogensäure (Abb. 5c), einen Ester der Kaffeesäure und der Chinasäure. Beim Rösten des Kaffees wird diese teilweise in Kaffeesäure (Abb. 5d) abgebaut, dennoch enthalten 100 g Röstkaffee immer noch etwa 3,5 g Chlorogensäure [18] und bis zu 1 g Kaffeesäure. Beide Säuren lassen sich aufgrund der orthoständigen OH-Gruppen am Benzolring zu einem Chinon oxidieren. Im Arbeitsblatt 5 ist eine entsprechende Durchführung beschrieben. Bei einem Einsatz von 30 g einer milden Kaffeesorte (z.B. Fein & Mild von Contal, Penny) in 200 mL Wasser und 10 g Natriumhydroxid-Plättchen erhält man eine Spannung von etwa 1,5 V. Das Potenzial der Kaffee-Elektrode beträgt dabei in etwa -0,3 V, das der Sauerstoffelektrode etwa +1,2 V. Bei einer Stromaufnahme von 17 mA kann mit dieser Batterie ein leistungsstarker Elektromotor über

15 Minuten betrieben werden. Die Kaffee-Batterie ist damit eine sehr wirksame elektrochemische Energiequelle. Mit ähnlichem Erfolg lassen sich Batterien mit grünem Kaffee-Extrakt konstruieren. Die Formelschemata beider Versuche sind aus den Abb. 4c und 5c und 5d ersichtlich.

Werden die hier vorgestellten Systeme oder weitere organische Batterien (z.B. mit Fotoentwickler, Henna oder grünem Tee) im Rahmen einer Unterrichtseinheit erarbeitet, so bietet sich abschließend eine Arbeitsphase an, in der von den Schülerinnen und Schüler eine Einordnung der von ihnen betrachteten Batteriesystemen vorgenommen wird. Möglich ist an dieser Stelle eine Gruppenarbeit, in der zunächst jede Schülergruppe eine Batterie hinsichtlich verschiedener Kriterien bewertet. Dabei können die zuvor aufgenommenen Strom-Spannungsdiagramme genutzt werden, um beispielsweise die Stabilität und die Leistungsfähigkeit des Batteriesystems abzuschätzen. Des Weiteren kann insbesondere bei solchen Batterien, die Alltagsstoffe oder sogar Lebensmittel verwenden, eine Diskussion zu ökonomischen, ökologischen und gesellschaftlichen Aspekten angeregt werden. Mit Schülerinnen und Schülern können ebenso Überlegungen, warum trotz der hohen Toxizität von Vanadium-Verbindungen deren Einsatz in Redox-Flow-Batterien am weitesten in der technischen Realisierung vorangeschritten ist, betrachtet werden. Insgesamt bieten sich somit bei der Behandlung der Redox-Flow-Batterien im Chemieunterricht vielfältige methodische Umsetzungsmöglichkeiten sowie verschiedene Anknüpfungspunkte zur Förderung von Bewertungskompetenzen.

Ausblick

Insgesamt bietet das Themengebiet der Redox-Flow-Zellen viele Möglichkeiten, in Anlehnung an die Arbeiten zum Einsatz von Chinon und Hydrochinonen von Aziz et al. und Narayanan et al., Alltagsprodukte in organischen Batterien mit Schülerinnen und Schüler im Chemieunterricht zu untersuchen. In den weiteren Arbeiten zeigen sich weitere interessante Ergebnisse u.a. mit dem im Fotoentwickler enthaltenem p-Aminophenol sowie mit Anthocyanfarbstoffen z.B. in Rotkohl und Johannisbeeren.

Literatur

- [1] Bartolozzi, M. (1989). Development of Redox Flow Batteries. A Historical Bibliography, Journal of Power Sources **27**, 219 – 234.
- [2] Weber, A. Z., Mench, M. M., Meyers, J. P., Ross, P.N.; Gostick, J. T., Liu, Q. (2011). Redox flow batteries: a review., Appl Electrochem **41**, 1137 – 1164.
- [3a] A. Gillhuber (2014). Eine Woche Strom für 40 Häuser?, <http://www.elektroniknet.de/power/energiespeicher/artikel/111844/> (letzter Zugriff am 15.06.2017).
- [3b] A. Gillhuber (2014). Leistungs- vs. Energiebatterie – der feine Unterschied, <http://www.elektroniknet.de/power/energiespeicher/artikel/111844/1/> (letzter Zugriff am 15.06.2017).
- [3c] A. Gillhuber (2014). Energiespeicher Chance für Energiewende, <http://www.elektroniknet.de/power/energiespeicher/artikel/111844/2/> (letzter Zugriff am 15.06.2017).

- [4] Kempkens, W. (2016). Elektroautos mit Redox-Flow-Batterie können wirklich fahren, <http://www.ingenieur.de/Themen/Automobil/Elektroautos-Redox-Flow-Batterie-koennen-wirklich-fahren> (letzter Zugriff am 15.06.2017).
- [5] Huskinson, B., Nawar, S., Gerhardt, M. R., Aziz, M. (2013). Novel Quinone-Based Couples for Flow-Batteries, *ECS Transactions* **57/7**, 101 – 105.
- [6] Huskinson, B., Marshak, M. P., Changwon, S., Süleyman, E., Gerhardt, M. R., Galvin, C. J., Chen, X., Aspuru-Guzik, A., Gordon, R. G., Aziz, M. (2014). A metal-free organic-inorganic aqueous flow-battery, *Nature* Vol. **505**, 195 – 198.
- [7] Yang, B., Hooper-Burkhardt, L., Wang, F., Prakash, G. K. S., Narayanan, S. R. (2014). An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples, *ESC* **161**(p), A1371 – A1380.
- [8] D. Rosenberg (eingereicht) Redox-Flow-Batteries zur Energiespeicherung als Thema des Chemieunterrichts. Dissertation. Europa-Universität Flensburg.
- [9] Heinze, J. (1984). Cyclic Voltammetry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 831 – 847.
- [10] Hamann, C. H., Vielstich, W. (2005). *Elektrochemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 275 – 296.
- [11] Rosenberg, D. , Busker, M., Jansen, W. Modell-Versuche zu Redox-Flow-Batteries, PdN-ChiS, eingereicht.
- [12] Otto, T., Pöhls, C., Busker, M., Jansen, W. (2015). Chlor-Alkali-Elektrolyse mit der Sauerstoffverzehrkatode, PdN-ChiS **64/8**, 29 – 36.
- [13] Rosenberg, D., Behnisch, M., Pansegrau, S., Busker, M., Jansen, W. (2016). Speicherung elektrischer Energie mit neuartigen, organischen Batterien, PdN-ChiS **65/4**, 36 – 42.
- [14] Rosenberg, D., Wachholz, M., Busker, M., Jansen, W. (2016). Organische Batterien mit Alizarin, PdN-ChiS **65/3**, 14 – 19.
- [15] Rosenberg, D., Rehling, A., Busker, M., Jansen, W. (2016). Organische Batterien mit Gallussäure, Pyrogallol und grünem Tee, PdN-ChiS **65/5**, 22 – 28.
- [16] Jansen, W., Kenn, M., Flintjer, B., Peper, R. (1994). *Elektrochemie*, Aulis, Köln, 93 – 94.
- [17] Klaus, M., Hasselmann, M., Rubner, I., Mößner, B., Oetken, M. (2014). Metall-Luft-Batterie mit einer neuartigen Kohlelektrode. Moderne elektrochemische Speichersysteme im Schulexperiment, *CHEMKON* **21/2**, 65 – 71.
- [18] Steglich, W., Fugmann, B., Lang-Fugmann, S. (1997). *Römpp Lexikon Naturstoffe*, Thieme, Stuttgart-New York, 129.

Redox-Flow-Batterie mit Anthrachinonmonosulfonsäure und Brom

Geräte:

Becherglas 600 mL weit, Becherglas 250 mL, Tontopf, Grafitfolie ca. 5cm x 4 cm, Aktiv-Kohleelektrode, Niederspannungsnetzgerät, empfindlicher Elektromotor (LemoSolar), 2 Multimeter, Magnetrührer mit Rührkern, Stativmaterial, Kabelmaterial, Krokodilklemmen

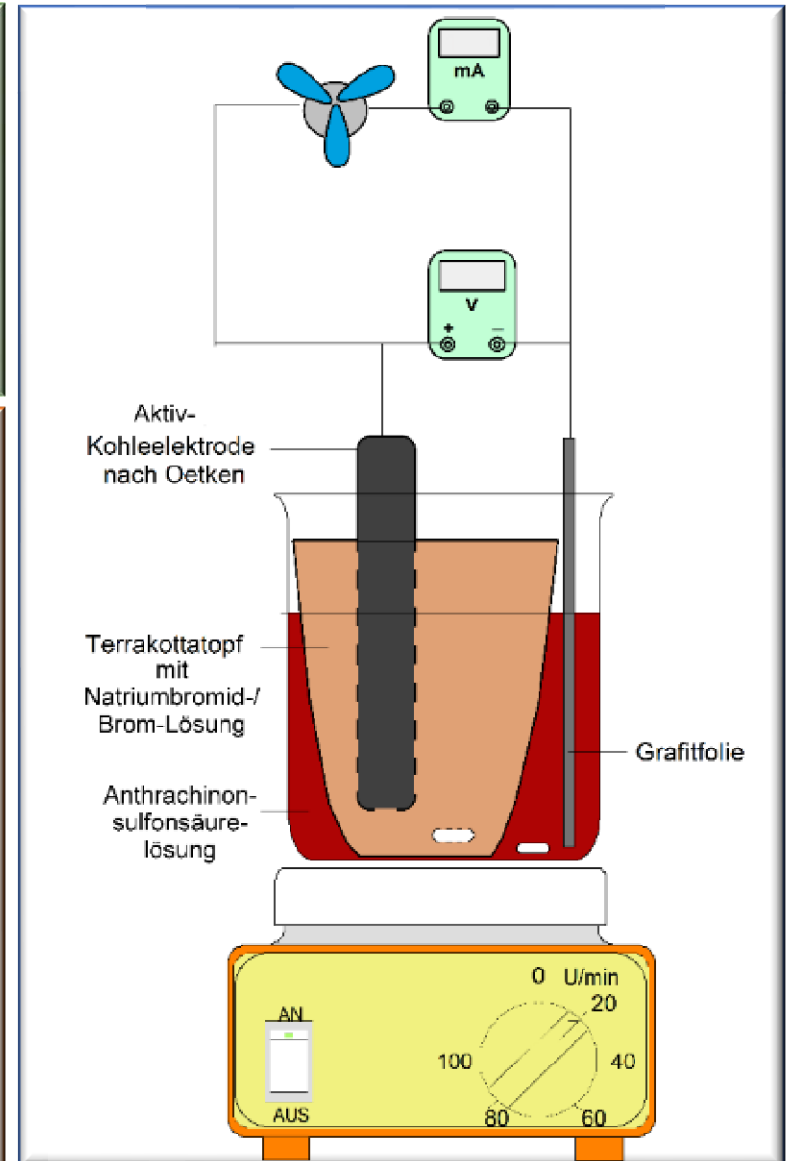
Chemikalien:

Anthrachinonmonosulfonsäure (GHS07), Natriumbromid, Schwefelsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$, GHS05), Eisessig (GHS02, GHS05)

Durchführung:

- Es werden **8 g Anthrachinonsulfonsäure** in 200 mL Schwefelsäure gelöst. Die Anthrachinonsulfonsäure-Lösung wird mit einem Rührkern in das Becherglas gegeben.
- **40 g Natriumbromid** werden im zweiten Becherglas in 150 mL Wasser gelöst. Es werden 50 mL Schwefelsäure hinzugefügt.
- In den Tontopf wird nun die saure Natriumbromid-Lösung eingefüllt bis der **Tontopf** etwa zu 2/3 gefüllt ist und vorsichtig in das Becherglas gesellt.
- In das Becherglas wird eine Grafitfolie gestellt, in den Tontopf die Aktiv-Kohleelektrode.
- Nun wird die Grafitfolie über ein Kabel mit dem **Minus-Pol** der Spannungsquelle verbunden und die poröse Kohleelektrode mit dem **Plus-Pol**. Um die Spannung zu kontrollieren, wird ein Multimeter mit den beiden Elektroden verbunden und auf Spannungsmessung (V) bei Gleichstrom eingestellt.
- Es wird bei **3,5 V für 5 bis 10 Minuten** geladen. Die Spannungsquelle wird dann ausgeschaltet. Die Ruheklemmenspannung wird gemessen. Anschließend werden anstatt der Spannungsquelle ein Elektromotor und ein Multimeter (Strommessung, mA) in den Stromkreis gebracht. Nun wird für 15 Minuten jede Minute Spannung und Stromstärke notiert.
- Der Elektromotor wird abgeklemmt. Die Ruheklemmenspannung wird erneut gemessen.

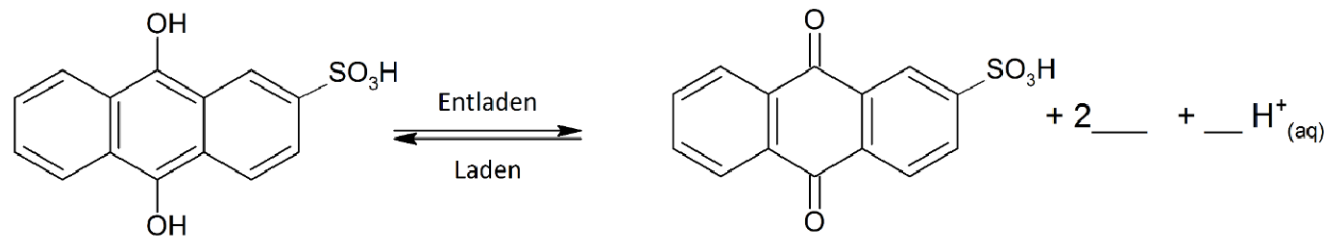
Versuch unterm Abzug durchführen!



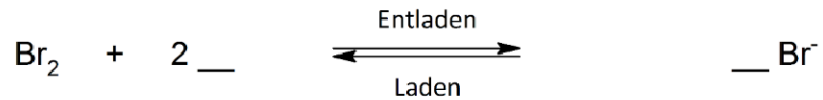
Aufgaben:

(a) Ergänze die Reaktionsgleichungen für den Plus- und den Minus-Pol.

Minuspol



Pluspol



(b) Erstelle ein Diagramm, in dem die Spannung gegen die Zeit aufgetragen ist. Erstelle dann ein zweites Diagramm, in dem die Stromstärke gegen die Zeit aufgetragen ist.

Gallussäure-Sauerstoff-Batterie

Geräte:

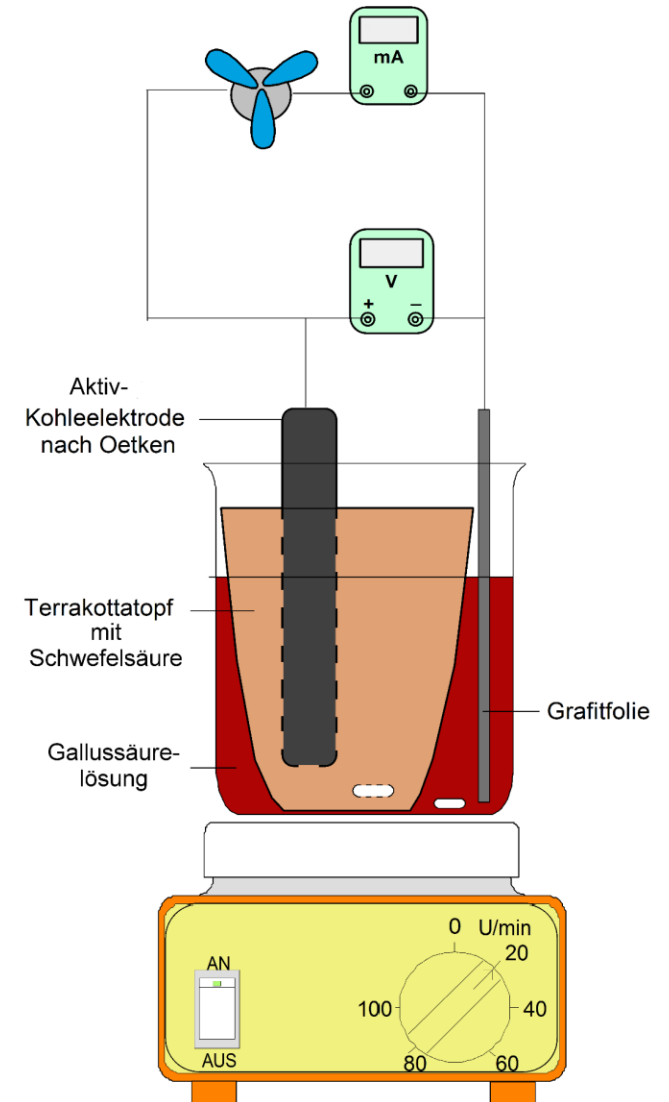
Becherglas 600 mL weit, Tontopf, Grafitfolie ca. 5cm x 4 cm, Aktiv-Kohleelektrode, Niederspannungsnetzgerät, empfindlicher Elektromotor (LemoSolar), 2 Multimeter, Magnetrührer mit Rührkern, Stativmaterial, Kabelmaterial, Krokodilklemmen

Chemikalien:

Gallussäure, Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/L}$, GHS05), Schwefelsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$, GHS05)

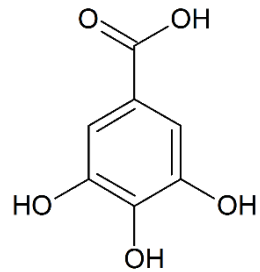
Durchführung:

- Es werden **10 g Gallussäure** in 200 mL Natronlauge gelöst und in das Becherglas gegeben.
- In das Becherglas wird nun vorsichtig der Tontopf hineingestellt. In den **Tontopf** wird nun Schwefelsäure geben.
- In das Becherglas wird in die Gallussäure-Lösung eine Grafitfolie gestellt, in den Tontopf eine Aktiv-Kohleelektrode.
- Nun wird die Grafitfolie über ein Kabel mit dem **Minus-Pol** der Spannungsquelle verbunden und die poröse Kohleelektrode mit dem **Plus-Pol**. Um die Spannung zu kontrollieren, wird ein Multimeter mit den beiden Elektroden verbunden und auf Spannungsmessung (V) bei Gleichstrom eingestellt.
- Die **Ruheklemmenspannung** wird gemessen.
- Anschließend der Elektromotor und ein Multimeter (Strommessung, mA) mit den Elektroden in einem Stromkreis verbunden.
- Nun wird für 15 Minuten jede Minute Spannung und Stromstärke notiert.
- Der Elektromotor wird abgeklemmt. Die **Ruheklemmenspannung** wird nun nochmal gemessen.



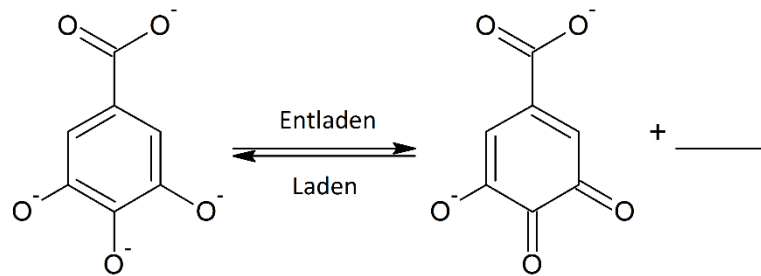
Aufgaben:

(a) Gallussäure deprotoniert in Natronlauge. Gebe hierfür die Reaktionsgleichung an.

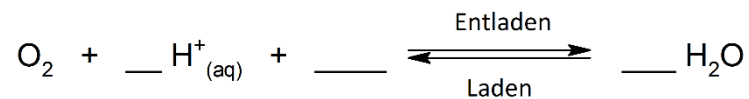


(b) Ergänze die Reaktionsgleichungen für den Plus- und den Minus-Pol.

Minuspol :



Pluspol :



(c) Erstelle ein Diagramm, in dem die Spannung gegen die Zeit aufgetragen ist. Erstelle dann ein zweites Diagramm, in dem die Stromstärke gegen die Zeit aufgetragen ist.

Tannin-Sauerstoff-Batterie

Geräte:

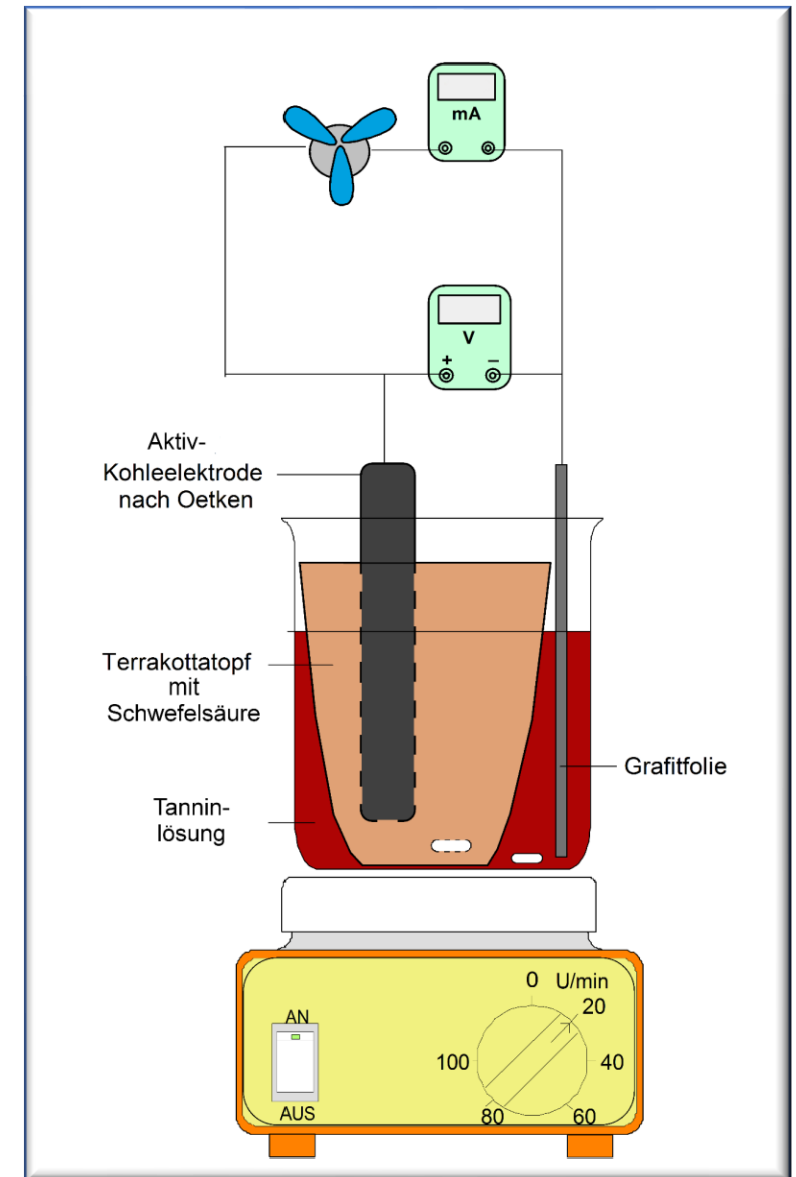
Becherglas 600 mL weit, Tontopf, Grafitfolie ca. 5cm x 4 cm, Aktiv-Kohleelektrode, Niederspannungsnetzgerät, empfindlicher Elektromotor (LemoSolar), 2 Multimeter, Magnetrührer mit Rührkern, Stativmaterial, Kabelmaterial, Krokodilklemmen

Chemikalien:

Ellagtannin, Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/L}$, GHS05), Schwefelsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$, GHS05)

Durchführung:

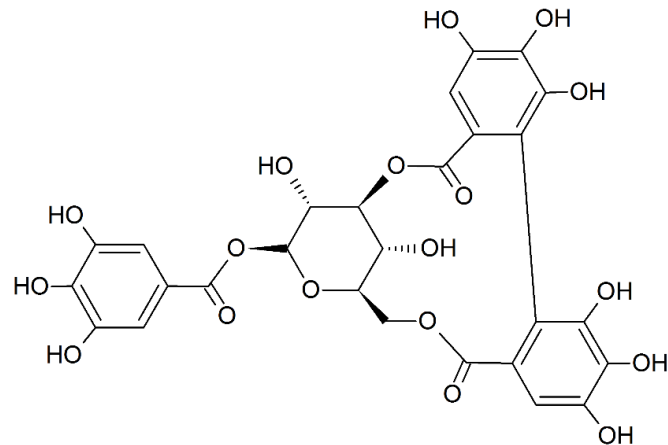
- Es werden **10 g Ellagtannin** in 150 mL Natronlauge gelöst und in das Becherglas gegeben.
- In das Becherglas wird nun vorsichtig der Tontopf hineingestellt. In den **Tontopf** wird nun Schwefelsäure geben.
- In das Becherglas wird in die Tannin-Lösung eine Grafitfolie gestellt, in den Tontopf eine Aktiv-Kohleelektrode.
- Nun wird die Grafitfolie über ein Kabel mit dem **Minus-Pol** der Spannungsquelle verbunden und die poröse Kohleelektrode mit dem **Plus-Pol**. Um die Spannung zu kontrollieren, wird ein Multimeter mit den beiden Elektroden verbunden und auf Spannungsmessung (V) bei Gleichstrom eingestellt.
- Die **Ruheklemmenspannung** wird gemessen.
- Anschließend der Elektromotor und ein Multimeter (Strommessung, mA) mit den Elektroden in einem Stromkreis verbunden.
- Nun wird für 15 Minuten jede Minute Spannung und Stromstärke notiert.
- Der Elektromotor wird abgeklemmt und die **Ruheklemmenspannung** erneut gemessen.



Aufgaben:

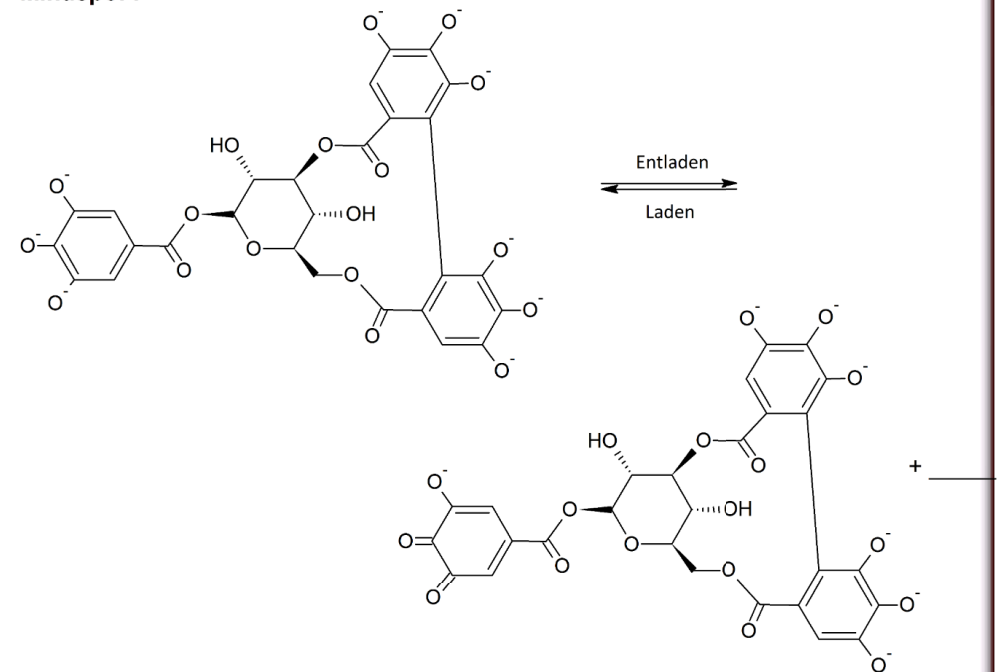
- (a) Erstelle ein Diagramm, in dem die Spannung gegen die Zeit aufgetragen ist.
Erstelle dann ein zweites Diagramm, in dem die Stromstärke gegen die Zeit aufgetragen ist.

- (b) In Natronlauge gibt Tannin H^+ -Ionen ab. Formuliere die Reaktionsgleichung für die Deprotonierung von Tannin in Natronlauge.

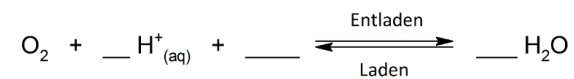


- (c) Ergänze die Reaktionsgleichungen für den Plus- und den Minus-Pol.

Minuspol :



Pluspol :



Kakao-Sauerstoff-Batterie

In Kakao sind Tannine enthalten. Diese können oxidiert und in Batterien verwendet werden. Dadurch ist es auch möglich, mit Kakaopulver eine Batterie zu betreiben.

Geräte:

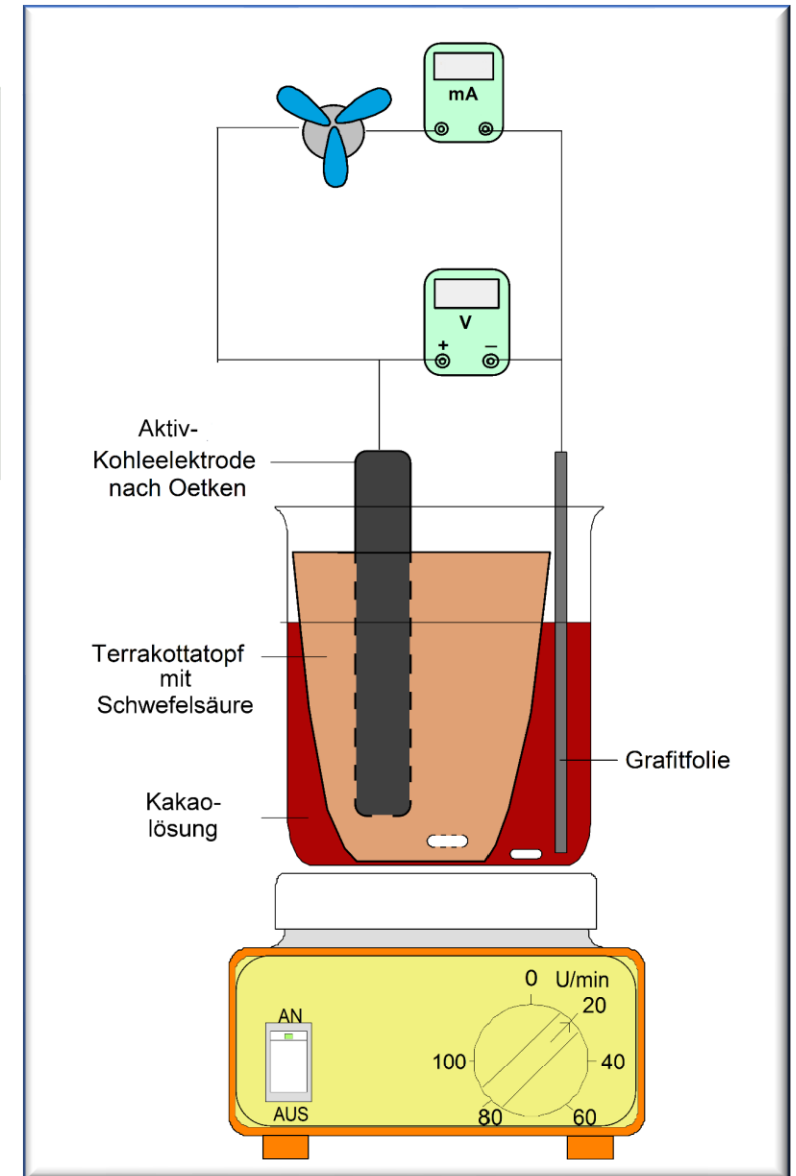
Becherglas 600 mL weit, Tontopf, Grafitfolie ca. 5cm x 4 cm, Aktiv-Kohleelektrode, Niederspannungsnetzgerät, empfindlicher Elektromotor (LemoSolar), 2 Multimeter, Magnetrührer mit Rührkern, Stativmaterial, Kabelmaterial, Krokodilklemmen

Chemikalien:

Kakao, Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/L}$, GHS05), Schwefelsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$, GHS05)

Durchführung:

- Es werden **30 g Kakaopulver** mit 200 mL Natronlauge vermischt. Die Suspension wird in das Becherglas gegeben.
- In das Becherglas wird nun vorsichtig der Tontopf hineingestellt. In den **Tontopf** wird nun Schwefelsäure geben.
- In das Becherglas wird in die Kakao-Lösung eine Grafitfolie gestellt, in den Tontopf eine Aktiv-Kohleelektrode.
- Nun wird die Grafitfolie über ein Kabel mit dem **Minus-Pol** der Spannungsquelle verbunden und die poröse Kohleelektrode mit dem **Plus-Pol**. Um die Spannung zu kontrollieren, wird ein Multimeter mit den beiden Elektroden verbunden und auf Spannungsmessung (V) bei Gleichstrom eingestellt.
- Die **Ruheklemmenspannung** wird gemessen.
- Anschließend der Elektromotor und ein Multimeter (Strommessung, mA) mit den Elektroden in einem Stromkreis verbunden.
- Nun wird für 15 Minuten jede Minute Spannung und Stromstärke notiert.
- Der Elektromotor wird abgeklemmt und die **Ruheklemmenspannung** erneut gemessen.



Aufgaben:

- (a) Ergänze die Reaktionsgleichungen für den Plus- und den Minus-Pol.
- (b) Erstelle ein Diagramm, in dem die Spannung gegen die Zeit aufgetragen ist. Erstelle dann ein zweites Diagramm, in dem die Stromstärke gegen die Zeit aufgetragen ist.

Kaffee-Sauerstoff-Batterie

In geröstetem Kaffee sind Chlorogensäure und Kaffeesäure enthalten. Diese beiden Stoffe können oxidiert werden und eignen sich für den Einsatz in einer Batterie.

Geräte:

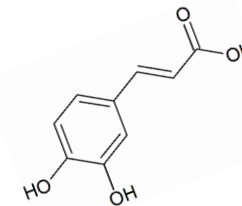
Becherglas 600 mL weit, Tontopf, Grafitfolie ca. 5cm x 4 cm, Aktiv-Kohleelektrode, Niederspannungsnetzgerät, empfindlicher Elektromotor (LemoSolar), 2 Multimeter, Magnetrührer mit Rührkern, Stativmaterial, Kabelmaterial, Krokodilklemmen

Chemikalien:

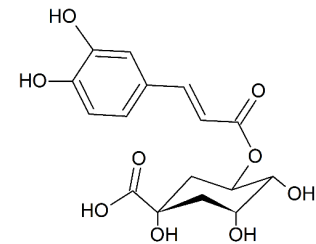
Kaffee (mild geröstet), Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/L}$, GHS05), Schwefelsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$, GHS05)

Durchführung:

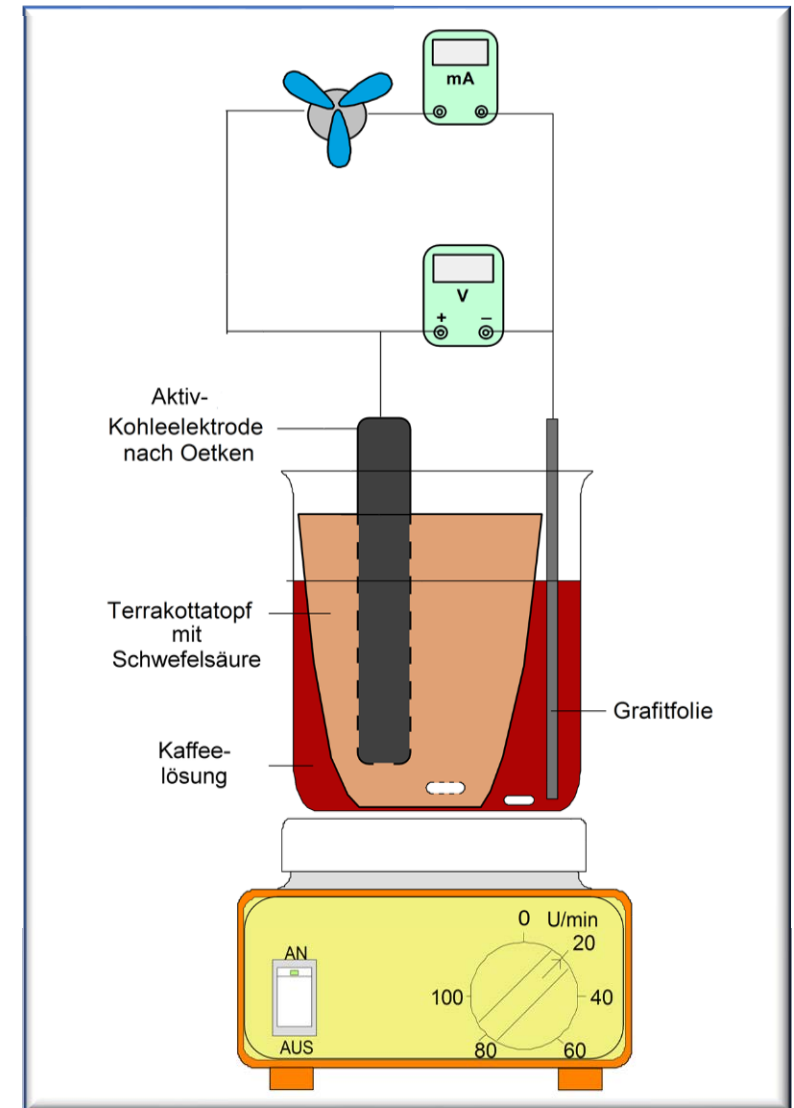
- Es werden **30 g Kaffeepulver** werden in 200 mL kochendem Wasser aufgebrüht. Dazu werden 10 g Natriumhydroxid-Plättchen gegeben und die Lösung wird in das Becherglas gegeben.
- In das Becherglas wird nun vorsichtig der Tontopf hineingestellt. In den **Tontopf** wird nun Schwefelsäure geben.
- In das Becherglas wird in die Kakao-Lösung eine Grafitfolie gestellt, in den Tontopf eine Aktiv-Kohleelektrode.
- Nun wird die Grafitfolie über ein Kabel mit dem **Minus-Pol** der Spannungsquelle verbunden und die poröse Kohleelektrode mit dem **Plus-Pol**. Um die Spannung zu kontrollieren, wird ein Multimeter mit den beiden Elektroden verbunden und auf Spannungsmessung (V) bei Gleichstrom eingestellt.
- Die **Ruheklemmenspannung** wird gemessen. Anschließend der Elektromotor und ein Multimeter (Strommessung, mA) mit den Elektroden in einem Stromkreis verbunden.
- Nun wird für 15 Minuten jede Minute Spannung und Stromstärke notiert.
- Der Elektromotor wird abgeklemmt und die **Ruheklemmenspannung** erneut gemessen.



Lewis-Formel der Kaffeesäure

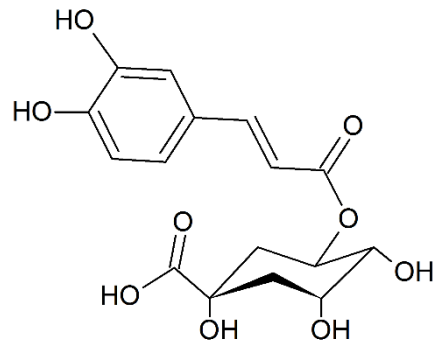


Lewis-Formel der Chlorogensäure



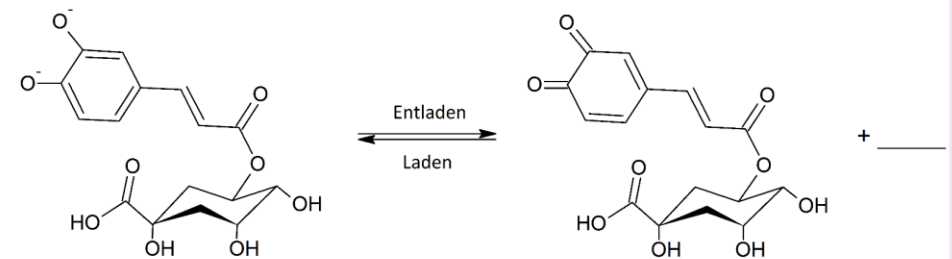
Aufgaben:

- (a) Chlorogensäure wird in Natronlauge deprotoniert. Formuliere hierfür die Reaktionsgleichung.

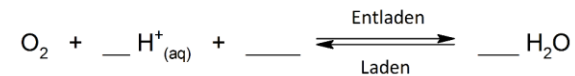


- (b) Ergänze die Reaktionsgleichungen für die Umsetzung von Sauerstoff am Pluspol und für die Umsetzung von Chlorogensäure am Minus-Pol.

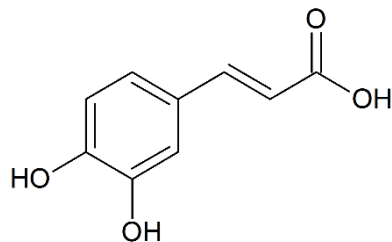
Minuspol :



Pluspol :



- (c) Erstelle die Reaktionsgleichungen für die Umsetzung von Sauerstoff am Pluspol und für die Umsetzung von Kaffeesäure am Minus-Pol. Nimm die Reaktion von Chlorogensäure aus Aufgabe b zur Hilfe.



- (d) Erstelle ein Diagramm, in dem die Spannung gegen die Zeit aufgetragen ist. Erstelle dann ein zweites Diagramm, in dem die Stromstärke gegen die Zeit aufgetragen ist.