

Rosenberg, Dominique; Koring, Dustin; Pansegrau, Svenja; Rehling, Alexander; Busker, Maike; Jansen, Walter

Redox-Flow-Batterien. Organische Batterien mit Farbstoffen

formal überarbeitete Version der Originalveröffentlichung in:

formally revised edition of the original source in:

MNU Journal / Verband zur Förderung des MINT-Unterrichts 71 (2018) 1, S. 29-36



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

urn:nbn:de:0111-pedocs-247039

10.25656/01:24703

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:0111-pedocs-247039>

<https://doi.org/10.25656/01:24703>

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 Farbstoffen

Dominique Rosenberg, Dustin Koring, Svenja Pansegrau, Alexander Rehling, Maïke Busker und Walter Jansen

Bei einer weiter zunehmenden Nutzung elektrischer Energie aus Wind- und Solaranlagen ist die Installation von wirksamen Speichersystemen unabdingbar. Neben Großakkumulatoren scheinen derzeit Redox-Flow-Batterien, über die hier berichtet wird, vielversprechende Systeme zu sein.

1. Einleitung

Bei der Nutzung elektrischer Energie aus Wind- und Solaranlagen besteht das Problem, 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 nicht in größerem Umfang gespeichert werden kann, muss sie in andere speicherbare Energieformen umgewandelt werden. Seit Kurzem werden in der aktuellen Diskussion so genannte Flow-Batteries beschrieben, die im Vergleich zu traditionellen Batterien einen größeren Stoffumsatz ermöglichen sollen. Hierzu ist für jede Halbzelle ein Kreislauf installiert, in dem ein Elektrolyt mit einem geeigneten Redoxpaar zirkuliert. Aus dem Reservoir gelangt der Elektrolyt in die Halbzelle, wird dort über die Elektrodenfläche geleitet, wobei die im Elektrolyten enthaltenen elektrochemisch wirksamen Stoffe umgesetzt werden und gelangt nach Durchfluss und elektrochemischer Reaktion wieder in ein Reservoir. Wesentlich für die Wirksamkeit der Flow-Battery ist der Einsatz geeigneter Redoxpaare. In den 1970 Jahren wurden Systeme mit Metall-Ionenpaaren entwickelt. Ebenso wurden Redoxpaare mit Vanadin-Ionenpaaren in verschiedenen Oxidationsstufen und verschiedenen Oxidationspotentialen wie V^{2+}/V^{3+} und VO_2^+/VO^{2+} erfolgreich erprobt [WEBER et al. 2011, BARTOLOZZI 1989]. Der Aufbau einer solchen Redox-Flow-Battery ist in Abbildung 1 dargestellt.

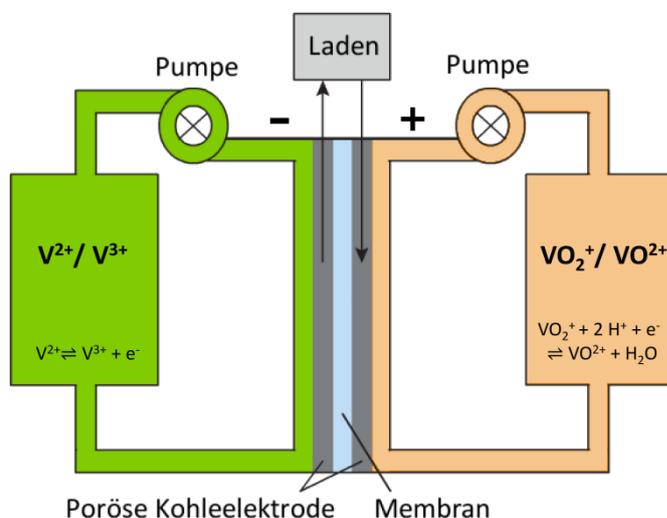


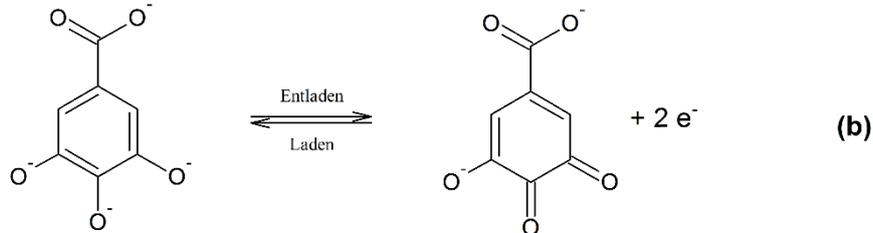
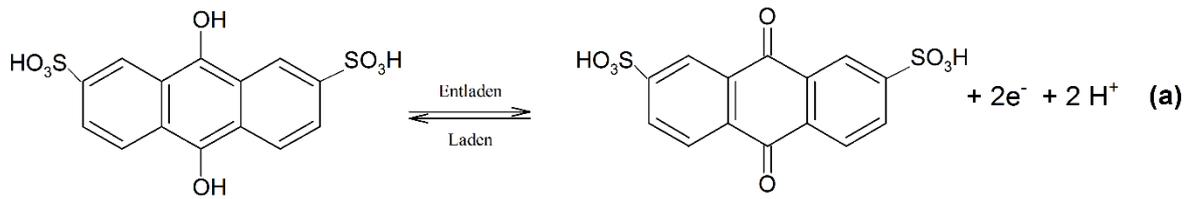
Abbildung 1: Redox-Flow-Batterie mit Vanadiumsalzen als Redoxpaaren

Mitte Juli 2015 ist in Braderup an der Westküste Schleswig-Holsteins ein Hybrid-Stromspeicher für einen 18 MW-Bürgerwindpark mit einer Gesamtkapazität von 3,4 MWh Gesamtkapazität in Betrieb gegangen. Der Stromspeicher besteht zum einen aus Lithium-Ionen-Batterien und zum anderen aus einem Vanadium-Redox-Flow-Speicher [GILLHUBER 2014a, 2014b, 2014c].

Arbeitsgruppen um M. Aziz [HUSKINSON, NAWAR, GERHARDT, AZIZ 2013, HUSKINSON et al. 2014] von der Harvard University und S.R. Narayanan [YANG, HOOBER-BURKHARDT, WANG, PRAKASH, NARAYANAN 2014] von der Southern California University haben kürzlich geeignete Systeme aus Chinonen und Hydrochinonen entwickelt, die in Redox-Flow-Zellen an Kohlelektroden umgesetzt werden können. Die Arbeitsgruppe von Aziz et al. [HUSKINSON et al. 2013, 2014] setzt für ihre Flow-Zellen am negativen Pol 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure (die Disulfonsäure wird auf Grund ihrer guten Löslichkeit in Wasser eingesetzt) und am positiven Pol Bromid-Ionen in Form von Bromwasserstoffsäure bei einer Konzentration von $c(\text{HBr}) = 2 \text{ mol/l}$ ein. Wird die Batterie nach der Aufladung über einen Verbraucher entladen, so laufen die umgekehrten Reaktionen ab (Abb. 2 a und d).

NARAYANAN et al. [YANG et al. 2014] verwenden als positive Elektrode anstelle von Brom eine weitere organische Substanz mit einem recht positiven Potential: 1,2-Benzochinon-3,5-disulfonsäure. In Abbildung 2 a und c sind die Reaktionsgleichungen dargestellt. Anstelle der Disulfonsäure haben NARAYANAN et al. [YANG et al. 2014] auch die Monosulfonsäure erfolgreich zum Einsatz gebracht, da sich von ihr etwa 60 g in 1 l Schwefelsäure lösen.

Minuspol



Pluspol

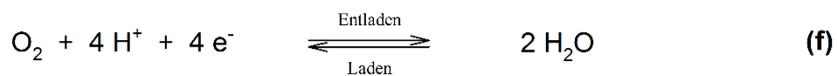
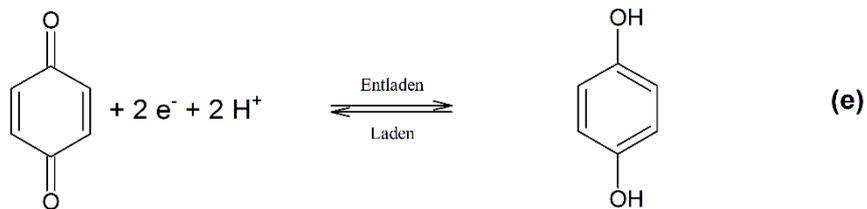
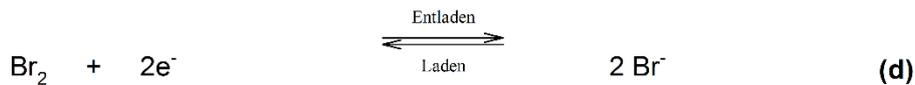
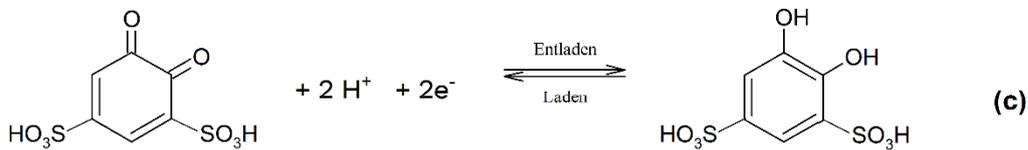


Abbildung 2: Elektrodenreaktionen bei den Redox-Flow-Batteries: (a) 9,10-Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/ 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure, (b) deprotonierten Gallussäure im alkalischen Milieu, (c) 1,2-Benzochinon-3,5-disulfonsäure/ 1,2-Hydrochinon-3,5-disulfonsäure, (d) Brom/ Bromionen, (e) 1,4-Benzochinon/ Hydrochinon und (f) Sauerstoffverzehrkathode

Nach NARAYANAN et al. [YANG et al. 2014] sind die Kosten für Anthrachinon relativ gering, weil das Vorläufermolekül Anthracen im Rohöl vorkommt. Schon heute wird Anthracen im industriellen Maßstab zu Anthrachinon oxidiert. Diese lässt sich nach einem einfachen Verfahren, das Carl Graebe bereits 1869 entwickelt hat, mit Schwefelsäure bzw. Oleum zu Anthrachinonsulfonsäuren umsetzen [GRÄBE 1911].

Benzochinone sind ebenfalls industriell verfügbar. 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 [SCHILDKNECHT 1963, 1970].

Wir haben bereits 1993 gezeigt, dass p-Benzochinon in Essigsäure in einer Batterie mit einer Eisen- und Kupferelektrode eingesetzt werden kann, wobei das Eisen in Form von Eisen(II)-

Ionen in Lösung geht und am Kupfer Benzochinon zu Hydrochinon reduziert wird [Jansen et al. 1993].

Kürzlich zeigten SCHUBERT et al. [JANOSCHKA et al. 2015], dass kolloidal lösliche Polymere mit oxidierbaren bzw. reduzierbaren Substituenten ausgestattet in Kochsalzlösungen mit einfachen Membranen, wie sie für die Dialyse verwendet werden, ebenfalls an Kohleelektroden in Redox-Flow-Batteries wirksam umgesetzt werden.

2. Modellversuche zu organischen Batterien

Redox- Flow-Zellen, wie sie von AZIZ et al. [HUSKINSON et al. 2013, 2014], NARAYANAN et al. [YANG et al. 2014] und in der Forschung der Vanadiumsalzen-Zellen Verwendung finden, sind im Laborhandel nicht erhältlich. Wir beschreiben deshalb in den folgenden Abschnitten einfache Anordnungen, in denen das Prinzip der organischen Batterien demonstriert werden kann. Des Weiteren haben wir ein Modell einer Redox-Flow-Battery in der Technikwerkstatt der Europa-Universität Flensburg herstellen lassen. Darüber hinaus kann man auch mit einfachen Mitteln die Flow-Bedingungen nachstellen [ROSENBERG, BUSKER, JANSEN eingereicht a].

Wir benutzen für unsere Versuche eine Anordnung wie in Abbildung 3 gezeigt. Für den Umsatz von Sauerstoff, aber auch von elektrolytisch erzeugtem Brom aus Bromidionen verwenden wir die neuartige Kohleelektrode nach Oetken [KLAUS, HASSELMANN, RUBNER, MÖBNER, OETKEN 2014]. In einer Siebhülse aus dem Baumarkt wird Aktivkohle (Roth, Körnung 1-3 mm, Art.-Nr.: 5966.2) eingebracht. Eine dünne kompakte Kohleelektrode oder eine dickere Graphitmine (z.B. Faber) dient als Ableitelektrode.

Als wirksames Diaphragma dient in unseren Versuchen ein Tontopf aus Terrakotta (Maße in Tab. 1), der unten durch einen Gummistopfen verschlossen ist. Wie die Arbeiten in [OTTO, PÖHLS, BUSKER, JANSEN 2015] bereits zeigten, ist eine gute Ionenleitfähigkeit gewährleistet, während der Vermischung von Anoden- und Kathoden-Elektrolyten wirksam verhindert wird. So kann man außen eine stark alkalische Lösung und Innen eine stark saure Lösung verwenden. Der Tontopf wird in ein Becherglas der Größe 600 ml breit gestellt. Als Elektroden verwendet man Kohlefolien der Firma Conrad; sehr geeignet sind auch die Kohlenstofffilze der Firma SGL Carbon. Silber/Silberchlorid-Elektroden zur Bestimmung von Elektrodenpotentiale lassen sich käuflich erwerben oder sehr einfach aus Silberdraht nach [JANSEN, KENN, FLINTJER, PEPPER 1994] selbst herstellen. Die Flow-Situation lässt sich nachstellen, in dem man die Anordnung auf einen Magnetrührer stellt und sowohl in das Becherglas wie den Tontopf Rührkerne gibt.

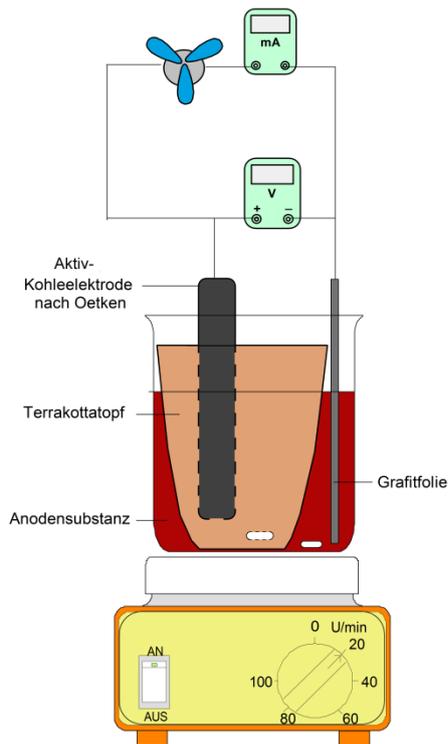


Abbildung 3: Versuchsaufbau einer Redox-Flow-Batterie für den Unterricht, hier mit der Aktivkohlelektrode nach Oetken [KLAUS et al. 2014]

Tabelle 1: Bezugsquellen der Gerätschaften

	Händler	Artikelnr.	Maße	Preis
Siebhülsen	Baumarkt	----	$\varnothing = 16 \text{ mm}$, $l = 5 \text{ mm}$	4 Stk für 2,65 €
Graphitstab- elektrode <i>oder</i> Bleistiftmine	www.eydam.de Faber-Castell	139098010 TK 9071	100 x 8 mm $\varnothing = 65 \text{ mm}$	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	----	$\varnothing = 65 \text{ mm}$, $h = 80 \text{ mm}$	0,79 € pro Stk
Leistungsstarker Motor	www.dreibeingmbh. de/home.html (nur auf Anfrage)	H60-0047		20,00 € pro Stk.
Leistungsschwacher Motor (Anlaufspannung 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 €

Versuche nach AZIZ et al. [HUSKINSON et al. 2013, 2014] und NARAYANAN et al. [YANG et al. 2014] haben wir bereits in [ROSENBERG, BEHNISCH, PANSEGRAU, BUSKER, JANSEN 2016a, ROSENBERG, WACHHOLZ, BUSKER, JANSEN 2016b] beschrieben.

Wir empfehlen als für den Unterricht besonders geeigneten Modellversuch für eine rein organische Redox-Flow-Zelle das System Gallussäure in Natronlauge und p-Benzochinon in einem Eisessig/Schwefelsäure-Gemisch. Die Verbindungen sind leicht zu beschaffen und das Molekül der Gallussäure ist noch relativ einfach, sodass die Oxidation für Schüler/innen nachvollziehbar ist.

2.1. Gallussäure/ p-Benzochinon-Batterie



Materialien:

Becherglas 600 ml weit, Tontopf, Kohlefolie ca. 5 cm x 4 cm, Silber/Silberchlorid-Elektrode, empfindlicher Elektromotor (LemoSolar), 4 Multimeter, Magnetrührer mit Rührkern, Stativmaterial, Kabelmaterial und Krokodilklemmen

Chemikalien:

Gallussäure (z.B. Roth 100 g /40,90 €), p-Benzochinon (z.B. Sigma-Aldrich 100 g/25,60 €), Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$, Eisessig, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$

Entsorgung:

Die p-Benzochinonlösung kann abgefüllt und wiederverwendet werden. Die Gallussäurelösung kann neutralisiert und dann kanalisiert werden. Die Kaliumchloridlösung kann ebenfalls in den Ausguss gegeben werden.

Vorgehen:

Es werden etwa 10 g Gallussäure in 200 ml Natronlauge aufgelöst. Diese Lösung wird in das Becherglas gegossen. 5 g p-Benzochinon werden in ein Gemisch von 100 ml Eisessig und 100 ml der Schwefelsäure gegeben. Mit dieser Lösung wird der Tontopf gefüllt und dieser in das Becherglas gestellt. Die Kohlefolien werden als Elektroden jeweils auf der Anoden- und Kathodenseite eingehängt. Die Anordnung wird zur Messung der Spannung durch einen leistungsfähigen Elektromotor elektrisch wie in Abbildung 3 verbunden. Zur Messung der Elektrodenpotentiale kann man ein weiteres, jetzt kleines Becherglas mit der Kaliumchloridlösung befüllen, die Silber/Silberchlorid-Elektrode einbringen und diese Lösung über eine Elektrolytbrücke aus Papier mit der Lösung im großen Becherglas in Kontakt bringen. Die Silber/Silberchlorid-Elektrode ist über ein Voltmeter mit einer der Kohlefolien verbunden und misst nun das Potential dieser Elektrode.

Da die elektrochemisch wirksamen Substanzen an den Elektroden bereits vorliegen, erübrigt sich ein Ladevorgang für diese Batterie.

Es werden für etwa 3 Minuten die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotentiale der Elektroden notiert. Dann schaltet man den Elektromotor in den Stromkreis und betreibt ihn

beispielsweise 15 Minuten lang. In dieser Zeit werden die Spannung, eines der Elektrodenpotentiale und der Stromfluss gemessen. Nach Herausnahme des Elektromotors aus dem Stromkreis werden für etwa 3 Minuten die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotentiale erneut gemessen.

Folgende Ergebnisse konnten notiert werden: Die Ruheklemmenspannung beträgt 0,81 V, das Ruhepotential der p-Benzochinon-/Kohleelektrode + 0,71 V und das der Gallussäure-/Kohleelektrode - 0,10 V. Beim Betrieb des leistungsschwachen Motors mit einer Stromaufnahme von ca. 8 mA beträgt die Spannung konstant ca. 0,5 V, das Potential der p-Benzochinon-/Kohleelektrode + 0,52 V, das der Gallussäure/Kohleelektrode + 0,06 V. Nach einem Betrieb von 40 Minuten liegt die Ruheklemmenspannung bei 0,82 V, das Ruhepotential der p-Benzochinon-/Kohleelektrode + 0,72 V und das der Gallussäure/Kohleelektrode - 0,10 V. Abbildung 4 zeigt im Diagramm die Versuchsergebnisse und in Abbildung 2 b und f sind die Elektrodenreaktionen dargestellt. Der Versuch lässt sich ebenso mit einem leistungsstarken Motor durchführen.

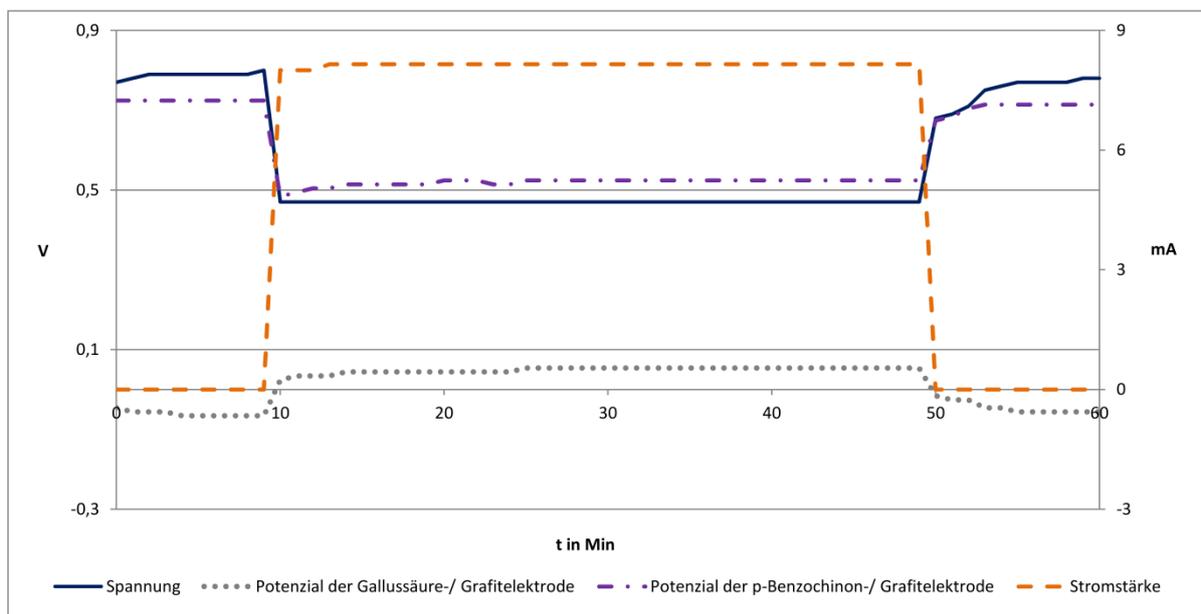


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potentialen von der Gallussäure/p-Benzochinon-Batterie mit einem leistungsschwachen Motor

Zur Beurteilung der Wiederaufladbarkeit von Redox-Flow-Batteries ist es zweckmäßig die Cyclovoltammetrie heranzuziehen. Die wichtigsten Aspekte dieser Methode und die Auswertung und Beurteilung der Diagramme sind in [ROSENBERG et al. eingereicht b] geschildert. p-Benzochinon in Schwefelsäure (Abb. 5 a) zeigt ein ideales Diagramm für einen ungehemmten Ladungs- und Wiederaufladungszyklus. ΔE_p beträgt etwa 30 mV für einen zwei Elektronenübergang; es ist praktisch keine Verschiebung der Peaks bei höheren Scangeschwindigkeiten zu erkennen. i_{pa} ist gleich i_{pk} ; die Peakhöhen steigen mit der Wurzel der Scangeschwindigkeit an. Auch die Gallussäure zeigt in alkalischer Lösung ein quasi-reversibles Verhalten. ΔE_p beträgt hier 120 mV. Es ist nur eine leichte Vergrößerung von ΔE_p bei höheren Scangeschwindigkeiten zu erkennen. Die Ströme i_{pa} und i_{pk} sind gleich. Die Peakhöhe steigt mit der Wurzel der Scangeschwindigkeit an (Abb. 5 b). Gallussäure könnte demnach ein für Redox-Flow-Batterien geeignetes Anodenmaterial sein.

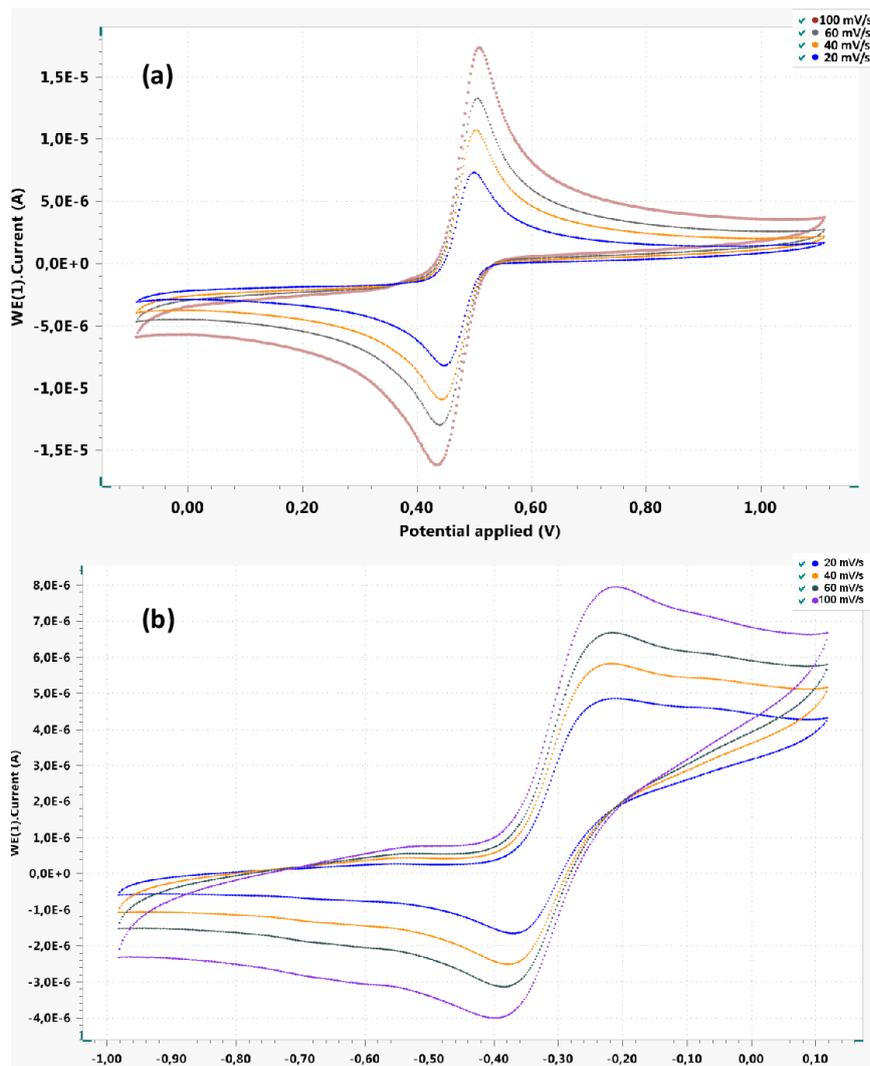


Abbildung 5: Cyclovoltammogramme (a) 1,4-Benzochinon/ Hydrochinon in saurer Lösung und (b) Gallussäure in alkalischer Lösung gegen Ag/AgCl

Sehr gute Ergebnisse liefert auch Tannin und Epigallocatechingallat. Tannine werden als Gerbstoffe verwendet. Für unsere Zwecke ist Ellagtannin (Abb. 6 a) geeignet. Ellagtannin ist auch für die Qualität insbesondere von Rotweinen verantwortlich. Es gibt dem Wein den edlen, herben Geschmack. Grüner Tee enthält besonders viele Polyphenole; so sind im Matcha-Tee, dem getrockneten und pulverisierten Tee der Japanischen Teezeremonie, etwa 30 % Polyphenole und davon die Hälfte Epigallocatechingallat (Abb. 6 b) enthalten. Versuche mit Tanninen und Epigallocatechingallat haben wir jeweils in [ROSENBERG et al. eingereicht a] und [ROSENBERG, REHLING, ERNST, BUSKER, JANSEN 2017] aufgezeigt.

Anstelle von p-Benzochinon lassen sich auf der Kathodenseite wie bei AZIZ et al. [HUSKINSON et al. 2013, 2014] das System Brom/Bromid einsetzen. Man verwendet dann in einer sauren Natriumbromid-Lösung die neuartige Aktiv-Kohlelektrode nach OETKEN [KLAUS et al. 2014]. Mit dieser Elektrode kann auch sehr erfolgreich der Luftsauerstoff umgesetzt werden, was wir in [ROSENBERG et al. 2016a] gezeigt haben. Dafür taucht die Aktiv-Kohlelektrode nach OETKEN [KLAUS et al. 2014] in 1-molarer Schwefelsäure und zur Stabilisierung des Potentials kann noch Natriumperoxodisulfat zugesetzt werden, das selber nicht elektrochemisch wirksam ist, aber in Sauerstoff und Wasserstoffperoxid zerfällt. Man kann so sehr stabile Elektrodenpotentiale von + 1,10 V erzielen. Eine ebenfalls gut geeignete Substanz für die

Kathodenseite ist Eisen(III)-sulfat. Es löst sich sehr gut in Wasser und sein Potential beträgt + 0,77 V.

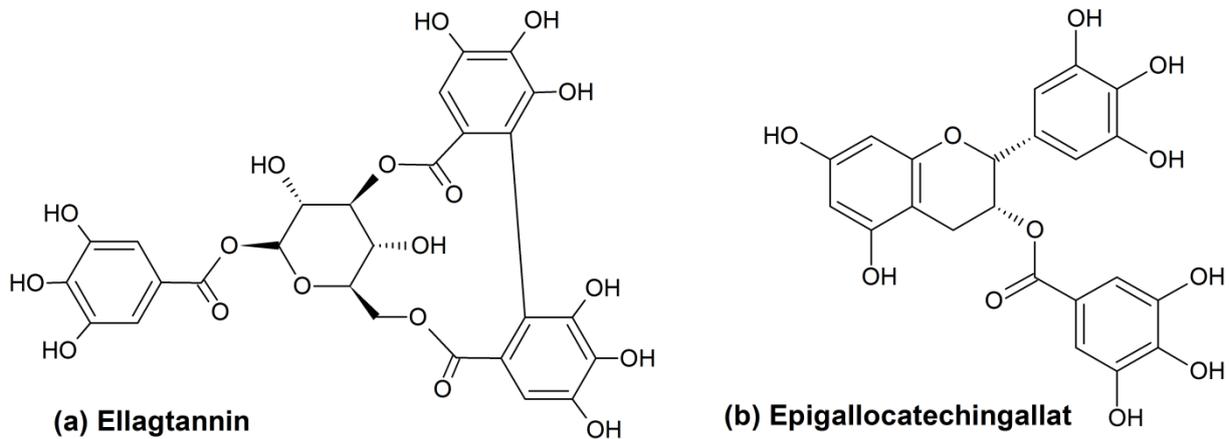


Abbildung 6: Strukturformeln von (a) Ellagannin und (b) Epigallocatechingallat

3. Batterien mit Farbstoffen

Farbstoffe, die oxidierbare bzw. reduzierbare Strukturelemente besitzen, sollten ebenfalls für einen Einsatz in organischen Batterien geeignet sein. Geeignete Strukturelemente weisen die Anthocyanfarbstoffe auf. Anthocyanfarbstoffe wie Cyanidin, Delphinidin, Malvidin u. a. sind in Blüten und Früchten weit verbreitet. Die bereits erwähnten Catechine und die Anthocyanfarbstoffe sind strukturell nahe verwandt. So lässt sich nach [STEGLICH, FUGMANN, LANG-FUGMANN 1997] Catechin als hydrierte, reduzierte Form des Cyanidins auffassen. Besonders reich an Cyanidin ist der Saft von Holunderbeeren. Nach [FALBE UND REGITZ 1989, 202f] sollen 100 ml Holunderbeersaft 2 bis 6 g Cyanidin enthalten. Für unsere Versuche verwenden wir den Holundersaft von Rabenhorst 100% Direktsaft, erhältlich in Reformhäusern.



Abbildung 7: Cyanidin (c) ist vor allem im Rotkohl und Holunderbeersaft und Delphinidin (b) in Johannisbeersaft enthalten

3.1. Cyanidin-Batterie mit Holunderbeerensaft

Für die Versuche werden in 200 ml Holunderbeerensaft 10 g Natriumhydroxid-Plätzchen aufgelöst. Diese Lösung kann man jetzt an einer Kohlenstoffolie als Elektrode gegen die verschiedenen Kathodensysteme Sauerstoffverzehrkathode nach Oetken [KLAUS et al. 2014], Eisen(III)-sulfat und p-Benzochinon verwendet werden. Im Folgenden wird als Beispiel die Holunderbeerensaft-Sauerstoff-Batterie beschrieben.



Materialien:

Becherglas 600 ml weit, Tontopf, Kohlefolie ca. 5 cm x 4 cm, Aktiv-Kohleelektrode nach Oetken [KLAUS et al. 2014], Silber/Silberchlorid-Elektrode, empfindlichen Elektromotor, 4 Multimeter, Magnetrührer mit Rührkern, Stativmaterial, Kabelmaterial und Krokodilklemmen

Chemikalien:

Holunderbeerensaft (Rabenhorst 100% Direktsaft), Natriumhydroxidplätzchen, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$

Entsorgung:

Die Lösung mit dem Holunderbeerensaft und die Schwefelsäure können neutralisiert und dann kanalisiert werden. Die Kaliumchloridlösung kann ebenfalls in den Ausguss gegeben werden.

Vorgehen:

Der Aufbau und die Durchführung des Versuches erfolgen wie im Versuch 2.2. In das Becherglas wird die alkalische Holunderbeerensaftlösung gegeben und als Elektrode eine Kohlefolie hineingehangen. Als Kathode wird wieder die Aktiv-Kohleelektrode nach Oetken [KLAUS et al. 2014] in den mit Schwefelsäure befülltem Tontopf gegeben.

Die Ruheklemmenspannung beträgt 1,4 V und das Ruhepotential der Cyanidin-/Kohleelektrode liegt bei - 0,22 V. Der Elektromotor kann problemlos eine Stunde lang betrieben werden. Nach [STEGELICH et al. 1997] hat Cyanidin eine Struktur wie in Abbildung 7 c dargestellt, wobei bei hohen pH-Werten von etwa 12-13 eine teilweise Deprotonierung vorliegen wird. Daher ist eine Reaktion wie in Abbildung 8 zu erwarten.

Gesamte Reaktion am Minuspol:

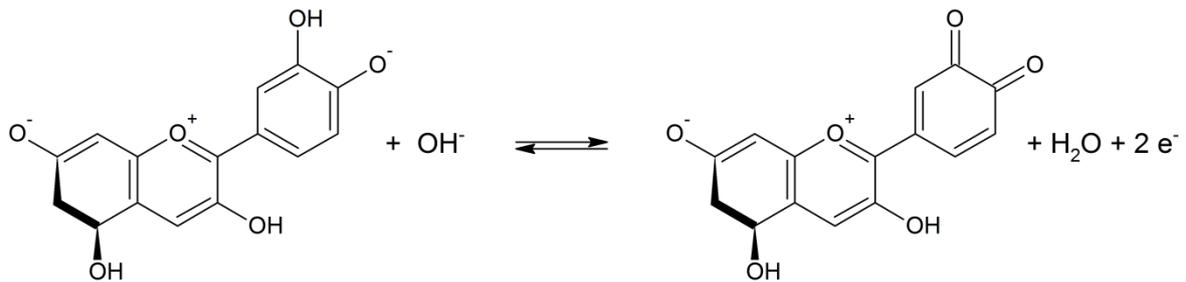


Abbildung 8: Elektrodenreaktion von Cyanidin im alkalischen Milieu

Cyanidin verleiht auch dem Rotkohl seine Farbe. Es lässt sich mit Alkohol aus den zerkleinerten Blättern extrahieren. In dieser Form wird es häufig als Säure/Base-Indikator eingesetzt. Auch wenn die Lösung nicht so konzentriert an Cyanidin ist wie der Holunderbeersaft, lässt sich nach Zusatz von Natriumhydroxidplättchen in der üblichen Weise eine Batterie konstruieren - die Rotkohl-Batterie.

3.2. Delphinidin-Batterie mit schwarzem Johannisbeersaft

Auch das nahverwandte Delphinidin (Abb. 7 b), das in schwarzen Johannisbeeren vorkommt, lässt sich einsetzen.



Materialien:

Becherglas 600 ml weit, Tontopf, Kohlefolie ca. 5 cm x 4 cm, Aktiv-Kohleelektrode nach Oetken [KLAUS et al. 2014], Silber/Silberchlorid-Elektrode, empfindlichen Elektromotor, 4 Multimeter, Magnetrührer mit Rührkern, Stativmaterial, Kabelmaterial und Krokodilklemmen

Chemikalien:

Johannisbeersaft (Rabenhorst 100% Direktsaft 300 ml), Natriumhydroxid, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$

Entsorgung:

Die Lösung mit dem Johannisbeersaft und die Schwefelsäure können neutralisiert und dann kanalisiert werden. Die Kaliumchloridlösung kann ebenfalls in den Ausguss gegeben werden.

Vorgehen:

Der Versuch erfolgt in Aufbau und Durchführung wie Versuch 2.2. Zu 200 ml Johannisbeersaft werden 10 g Natriumhydroxid gegeben und als Elektrode eine Kohlefolie eingehängt. Als Kathode wird wieder die Aktiv-Kohleelektrode nach Oetken [KLAUS et al. 2014] in den mit Schwefelsäure befülltem Tontopf gegeben.

Die Ruheklemmenspannung beträgt 1,4 V und das Ruhepotential der Delphinidin-/Kohleelektrode liegt bei - 0,40 V. Leistungsstarke sowie auch leistungsschwache Motore können über längere Zeit betrieben werden.

3.3. Rotwein-Batterie

Auch der Rotwein enthält Anthocyanfarbstoffe, besonders Malvidin (Abb. 9). Insbesondere Rotweine aus der Dornfelder Traube besitzen viel dieses Farbstoffes, da nicht nur die Schale, sondern auch das Fruchtfleisch gefärbt ist. Daneben sind auch noch Tannine zugegen, die guten Rotweinen die besondere Note geben.



Abbildung 9: Rotweine enthalten ebenso Anthocyanfarbstoffe, besonders allerdings Malvidin



Materialien:

Becherglas 600 ml weit, Tontopf, Kohlefolie ca. 5 cm x 4 cm, Aktiv-Kohleelektrode nach Oetken [KLAUS et al. 2014], Silber/Silberchlorid-Elektrode, empfindlichen Elektromotor, 4 Multimeter, Magnetrührer mit Rührkern, Stativmaterial, Kabelmaterial und Krokodilklemmen

Chemikalien:

Rotwein, Natriumhydroxid, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$

Entsorgung:

Die Lösung mit dem Rotwein und die Schwefelsäure können neutralisiert und dann kanalisiert werden. Die Kaliumchloridlösung kann ebenfalls in den Ausguss gegeben werden.

Vorgehen:

Der Aufbau und die Durchführung erfolgen wie in den Vorversuchen. Zu 200 ml Rotwein werden 10 g Natriumhydroxid gegeben und rührt um. In den Tontopf gibt man Schwefelsäure, stellt die Sauerstoffverzehrkathode nach Oetken [KLAUS et al. 2014] hinein und fügt noch etwa 5 g Natriumperoxodisulfat zur Stabilisierung des Potentials hinzu. Die Ruheklemmenspannung stieg bei diesem Versuch innerhalb von 5 Minuten von 1,13 V auf 1,40 V an. Das Ruhepotential der Rotwein-/Kohleelektrode fällt in der gleichen Zeit von -0,08 V auf -0,22 V. Nach Einschalten eines Elektromotors mit einer Stromaufnahme von 1,9 mA fällt die Spannung nur leicht auf 1,24 V ab, das Potential der Rotwein-/Kohleelektrode erhöhte sich leicht auf etwa 0 V. Nach Entfernen des Motors aus dem Stromkreis steigt die Ruheklemmenspannung schnell auf 1,58 V und das Potential der Rotwein-/Kohleelektrode fällt auf -0,27 V. Das Gesamtergebnis ist aus Abbildung 10 ersichtlich. Für die Oxidation des Malvidins lässt das in Abbildung 11 ersichtliche Reaktionsschema vermuten.

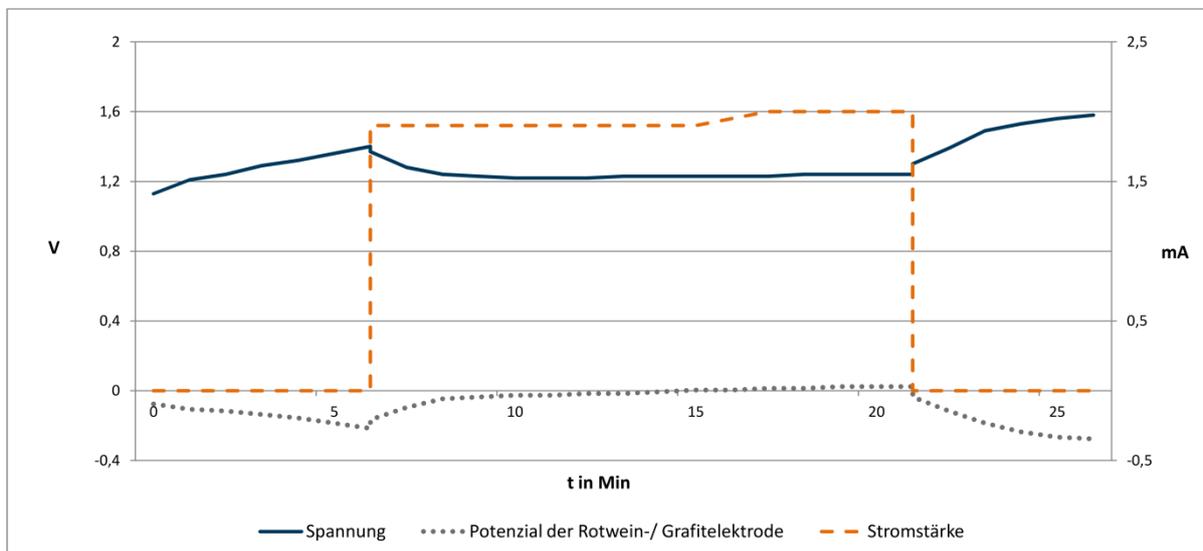


Abbildung 10: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial von der Rotwein/Sauerstoff-Batterie mit einem leistungsschwachen Motor

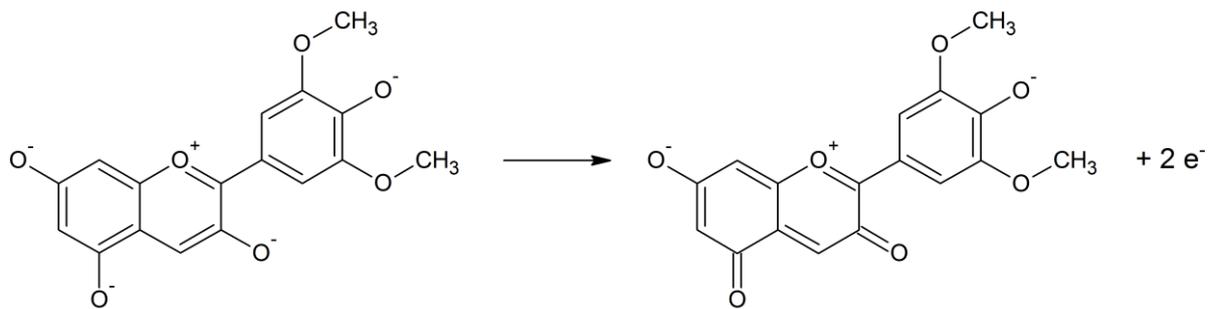


Abbildung 11: Elektrodenreaktion von Malvidin im alkalischen Milieu

Bei der Suche nach weiteren anodischen Systemen stießen wir auf den roten Farbstoff des Hennastrauchs. Der Hennastrauch gedeiht in den warmen Regionen der Erde, seine getrockneten und gemahlene Blätter, das Hennapulver, werden als Haarfärbemittel genutzt. In Indien und im Nahen Osten bemalen Frauen damit auch ihre Hände und Füße. Der elektrochemisch wirksame Farbstoff ist das 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon, das in reiner Form im Laborhandel erhältlich ist.

3.4. Batterie mit 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Henna-Farbstoff) und Brom



Materialien:

Becherglas 600 ml weit, Tontopf, Kohlefolie ca. 5 cm x 4 cm, Aktiv-Kohleelektrode nach Oetken [KLAUS et al. 2014], Silber/Silberchlorid-Elektrode, Spannungsquelle, leistungsstarker Elektromotor, 4 Multimeter, Magnetrührer mit Rührkern, Stativmaterial, Kabelmaterial und Krokodilklemmen

Chemikalien:

2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Sigma Aldrich 25g/55,50 €), Kalilauge c (KOH) = 1 mol/l, Schwefelsäure c (H₂SO₄) = 1 mol/l, Natriumperoxodisulfat, Kaliumchloridlösung c (KCl) = 1 mol/l

Entsorgung:

Die Lösung von 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon kann aufbewahrt und wiederverwendet werden. Die Schwefelsäure kann neutralisiert und dann kanalisiert werden. Die Kaliumchloridlösung kann ebenfalls in den Abfluss gegeben werden.

Vorgehen:

Es werden 10 g 2-Hydroxy-1,4-Naphtochinon in 200 ml Kalilauge gelöst, gibt diese Lösung in das Becherglas und hängt eine Kohlefolie als Elektrode hinein. Man verwendet für diesen Versuch anstelle von Natronlauge Kalilauge, weil das Kaliumsalz des 2-Hydroxy-1,4-naphtochinons wesentlich besser löslich ist als das Natriumsalz. Der übrige Aufbau entspricht dem in Versuch 2.2, anstelle des Elektromotors wird zunächst eine

Spannungsquelle eingeschaltet, weil das 2-Hydroxy-1,4-Naphtochinon zunächst zu 2-Hydroxy-1,4-napthohydrochinon reduziert werden muss. Die Anordnung wird bei etwa 3,5 V für 5 Minuten geladen, wobei darauf zu achten ist, dass das Potential der 2-Hydroxy-1,4-napthochinon-/Kohleelektrode negativer als - 0,7 V ist. Danach misst man die Ruheklemmenspannung.

Nach 5 Minuten betrug die Ruheklemmenspannung 1,57 V, das Ruhepotential der Sauerstoffelektrode + 1,29 V und das Ruhepotential der 2-Hydroxy-1,4-napthohydrochinon-/Kohleelektrode - 0,28 V. Nach Einschalten des leistungsstarken Elektromotors in den Stromkreis bei einer Stromaufnahme von ca. 15 mA drehte sich der Propeller lebhaft. Nach etwa 3 Minuten blieb er allerdings stehen. Nach 15-minütigen Wiederaufladen konnte der Motor 15 Minuten lang betrieben werden. Nach einem weiteren 15-minütigem Aufladevorgang drehte sich der Propeller des Motors 22 Minuten lang. Das Gesamtergebnis ist aus Abbildung 12 ersichtlich und die Elektrodenreaktion ist in Abbildung 13 dargestellt.

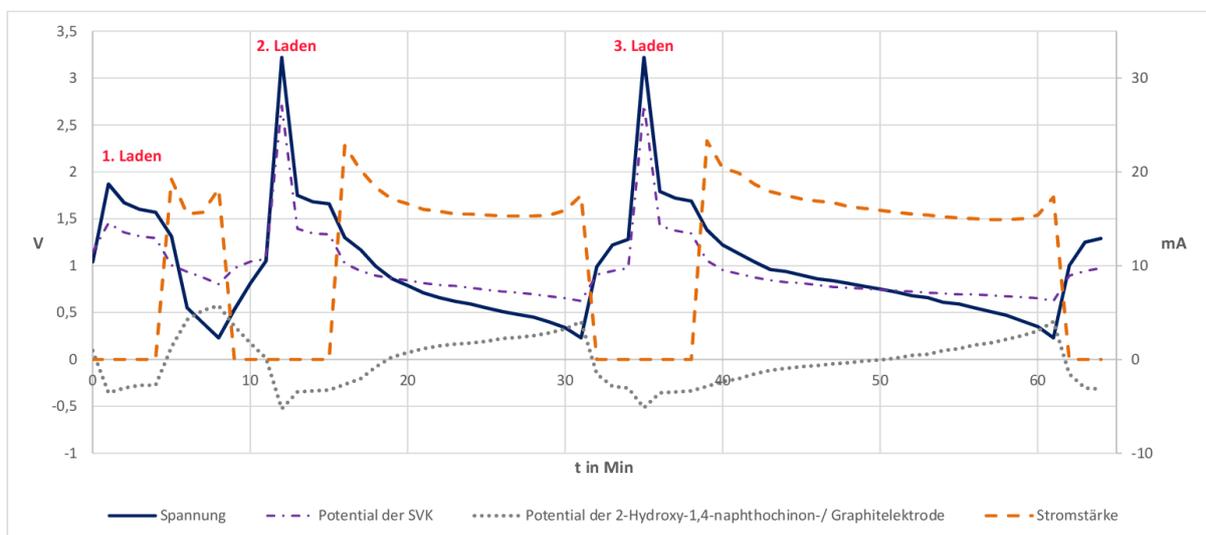


Abbildung 72: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial von der 2-Hydroxy-1,4-napthochinon/Sauerstoff-Batterie mit einem leistungsstarken Motor

Reaktion am Minuspol:

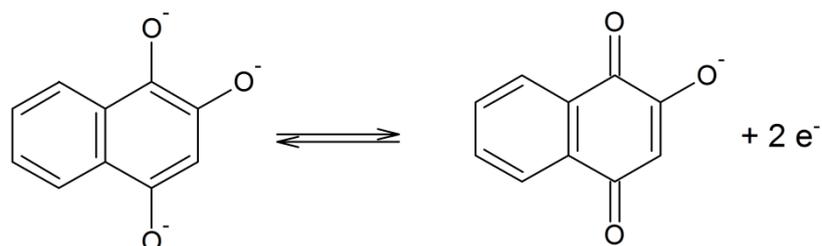


Abbildung 13: Elektrodenreaktion von 2-Hydroxy-1,4-napthochinon im alkalischen Milieu

Statt des 2-Hydroxy-1,4-napthochinon lässt sich auch direkt Hennapulver als Anodensubstanz einsetzen. Hennapulver enthält allerdings nur etwa 1 % des roten Farbstoffs 2-Hydroxy-1,4-napthochinon. Es ist jedoch zu vermuten, dass die getrockneten und pulverisierten Hennablätter, wie die Blätter des grünen Tees Polyphenole und Tannine enthalten. Dann wäre eine solche Hennapulverbatterie auch ohne Aufladen zu betreiben.

Ausblick

Geeignete weitere Naturstoffe für organische Batterien findet man im Kaffee. Die dort enthaltenen Chlorogensäure und Kaffeesäure lassen sich in Natronlauge vorzüglich oxidieren. Auch Ascorbinsäure und Vitamin C haltige Früchte und Tabletten konnten wir erfolgreich verwenden. Darüber hinaus sind auch Extrakte aus Rosmarin und Zitronenmelisse (Rosmarinsäure) in organischen Batterien einsetzbar. Auf dem Gebiet der anorganischen Redox-Fluss-Batterien werden wir demnächst über den erfolgreichen Einsatz von Sulfiden, Thiosulfaten und Dithioniten auf der Anodenseite an Eisensulfid-Elektroden berichten können. Ein sehr erfolgreiches System mit hohem positiven Potential für die Kathodenseite ist Cer(IV)-sulfat.

Literatur

BARTOLOZZI, M. (1989). Development of Redox Flow Batteries. A Historical Bibliography. *Journal of Power Sources* 27, 219-234

FALBE, J. & REGITZ, M. (1989). *Römpp Chemie Lexikon A-CI*. Thieme

GILLHUBER, A. (2014a). Eine Woche Strom für 40 Häuser?.

<http://www.elektroniknet.de/power/energiespeicher/artikel/111844/> (04.05.2017)

GILLHUBER, A. (2014b). Leistungs- vs. Energiebatterie – der feine Unterschied, 2014.

<http://www.elektroniknet.de/power/energiespeicher/artikel/111844/1/> (04.05.2017)

GILLHUBER, A. (2014c). Energiespeicher Chance für Energiewende.

<http://www.elektroniknet.de/power/energiespeicher/artikel/111844/2/> (04.05.2017)

GRÄBE, C. (1911). *Untersuchungen über Chinone*, Leipzig: Johann-Ambrosius Barth Verlag, 134-135

HUSKINSON, B., NAWAR, S., GERHARDT, M. R. & AZIZ, M. (2013). Novel Quinone-Based Couples for Flow-Batteries. *ECS Transactions* 57 (7), 101-105

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

JANOSCHKA, T., MARTIN, N., MARTIN, U., FRIEBE, C., MORGENSTERN, S., HILLER, H., HAGER, M. D. & SCHUBERT, U. S. (2015). An aqueous, polymer-based redox-flow-battery using non-corrosive, safe, and low-cost materials. *Nature Vol. 527*, 78-81

JANSEN, W., FICKENFRERICH, H., PEPPER, R. & FLINTJER, B. (1993). Die Batterie der Parther und das Vergolden der Bagdader Goldschmiede. *CLB* 44(3), 128-133

JANSEN, W., KENN, M., FLINTJER, B. & PEPPER, R. (1994): *Elektrochemie*, Köln: Aulis Verlag, 93-94

KLAUS, M., HASSELMANN, M., RUBNER, J., MÖBNER, B. & OETKEN, M. (2014). Metall-Luft-Batterien mit einer neuartigen Grafitelektrode – Moderne elektrochemische Speichersysteme in Schulexperiment, *CHEMKON* 21 (2), 65-71

OTTO, T., PÖHLS, C., BUSKER, M. & JANSEN, W. (2015). Chlor-Alkali-Elektrolyse mit der Sauerstoffverzehrkathode. *Praxis der Naturwissenschaft – Chemie in der Schule* 64 (8), 36-39

ROSENBERG, D., BEHNISCH, M., PANSEGRAU, S., BUSKER, M. & JANSEN, W. (2016a). Speicherung elektrischer Energie mit neuartigen, organischen Batterien, *Praxis der Naturwissenschaft – Chemie in der Schule* 65(4), 36-42

ROSENBERG, D., BUSKER, M. & JANSEN, W. (eingereicht a). Modell-Versuche zu Redox-Flow-Batteries, *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule*

ROSENBERG, D., PANSEGRAU, S., WACHHOLZ, M., KÖPPEN, A., BUSKER, M. & JANSEN, W. (eingereicht b). Organische Batterien mit Haarfärbemittel und Medikamenten, *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule*

ROSENBERG, D., REHLING, A., ERNST, D., BUSKER, M. & JANSEN, W. (2017): Organische Batterien mit Phloroglucin und Vanillin, *Praxis der Naturwissenschaften -Chemie in der Schule* 66 (2), 9-14

ROSENBERG, D., WACHHOLZ, M., BUSKER, M. & JANSEN, W. (2016b). Organische Batterien mit Alizarin, *Praxis der Naturwissenschaft – Chemie in der Schule* 65(3), 14-19

SCHILDKNECHT, H. (1963). Abwehrstoffe der Anthropoden, ihre Isolierung und Aufklärung. *Angew. Chemie* 75, 762-771

SCHILDKNECHT, H. (1970). Die Wehrchemie von Land- und Wasserkäfern. *Angew. Chemie* 82, 17-25

STEGELICH, W., FUGMANN, B. & LANG-FUGMANN, S. (1997). *Römpp Lexikon Naturstoffe*, Thieme

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

YANG, B., HOOBER-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

Autoren-Kurzbiographien:

Prof. em. Dr. Walter Jansen, Jahrgang 1938, ist emeritierter Professor für Didaktik der Chemie an der Universität Oldenburg und Lehrbeauftragter der Abteilung Chemie und ihre Didaktik der Universität Flensburg. Es ist Ehrenmitglied der Fachgruppe Chemieunterricht der Gesellschaft Deutscher Chemiker.

Prof. Dr. Maike Busker hat Chemie und Mathematik für das Lehramt an Gymnasien an der Universität Oldenburg studiert und dort im Bereich Chemiedidaktik promoviert. Nach ihrer Tätigkeit als Post-Doc am IPN in Kiel war sie von 2010-2016 Juniorprofessorin an der Universität Flensburg. Nach einer kurzen Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der

Universität Hamburg ist sie im März 2017 zur Professorin für Chemie und ihre Didaktik an der Europa-Universität Flensburg ernannt worden.

Dr. Dominique Rosenberg ist wissenschaftliche Mitarbeiterin im Arbeitskreis der Chemiedidaktik der Europa-Universität Flensburg. Sie studierte an der Universität Flensburg BA Vermittlungswissenschaften und MA of Education die Fächer Chemie und Wirtschaft/Politik. Im Juni 2017 promovierte sie auf dem Gebiet der Redox-Flow-Batteries zur Energiespeicherung als Thema des Chemieunterrichts.

Dustin Koring, Svenja Pansegrau und Alexander Rehling sind Studierende an der Universität Flensburg und schrieben während ihres Studiums ihre Abschlussarbeiten im Arbeitskreis Chemiedidaktik der Universität Flensburg zum Thema Redox-Flow-Batteries.