

Rosenberg, Dominique; Pansegrau, Svenja; Wachholz, Mirco; Köppen, Anja; Busker, Maike; Jansen, Walter

Organic redox-flow batteries using hair dyes and pharmaceuticals

formal überarbeitete Version der Originalveröffentlichung in:

formally revised edition of the original source in:

World journal of chemical education 6 (2018) 1, S. 63-71



Bitte verwenden Sie in der Quellenangabe folgende URN oder DOI /

Please use the following URN or DOI for reference:

urn:nbn:de:0111-pedocs-247047

10.25656/01:24704

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:0111-pedocs-247047>

<https://doi.org/10.25656/01:24704>

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

Organic Redox-Flow Batteries using hair dyes and pharmaceuticals

Dominique Rosenberg, Svenja Pansegrau, Mirco Wachholz, Anja Köppen, Maike Busker und Walter Jansen

Efficient organic Redox-Flow-Batteries can be made by using hair dyes like phenylenediamine and pharmaceuticals such as Paracetamol. The decomposition product of Paracetamol, *p*-Aminophenol proved to be a particular suitable candidate, which is shown via cyclic voltammetry.

Keywords: Organic Redox-Flow-Battery, Phenylenediamine, Paracetamol, p-Aminophenol

Introduction

The storage of wind and solar energy is an important task at hand. For this matter Lithium-ion batteries and so called Redox-Flow-Batteries are currently being discussed [1, 2]. Redox-Flow-Batteries are galvanic cells, in which electrochemical active substances in aqueous solution are being circulated between carbon electrodes. If there is an excess of electrical energy present, these batteries can be charged and if necessary discharged thus releasing the stored energy. There exist sophisticated systems in which vanadium compounds in the oxidation state (II) or (V) are implemented. Just as inorganic systems, organic redox systems can be used for Redox-Flow-Batteries. This was impressively demonstrated by Aziz et al. [3, 4] and Narayanan et al. [5], who used Anthraquinone disulfonic acid and Bromine or Benzoquinone, respectively, to successfully operate a Redox-Flow-Battery.

In our previous communications [6, 7, 8] we showed that Alizarin, Gallic acid and Pyrogallol can be used as anodic material for organic batteries. Green tea and the flavouring substance Vanillin can be likewise electrochemically oxidised [9]. As cathodic materials the use of *o*- and *p*-Benzoquinone in an iron(III) sulfate solution or the carbon/oxygen-electrode described by Oetken [14] have been already discussed. Organic batteries seem to be an eligible object in chemistry education to show that even organic materials can be electrochemically reduced and oxidised, respectively. Moreover can everyday life materials like green tea, because of its high content of easily oxidisable Polyphenols like Epigallocatechin gallate, e.g., be implemented in striking experiments [8]. The term "antioxidant" can be clarified in this context, too.

A prerequisite for using a Redox-Flow-Battery is the complete rechargeability of the Redox-System (anodic and cathodic sides). This can be easily achieved with inorganic materials but not as easily with organic materials. In order to evaluate the rechargeability and stability of the redox system cyclic voltammetry is used. Following a short explanation of the applied method, the experiments with phenylenediamine and Paracetamol are discussed. Especially the Redox-Flow-Battery with Paracetamol shows very promising results for future uses.

Cyclic Voltammetry

Bei dem Verfahren der Cyclovoltammetrie werden in ruhender Lösung geringe Konzentrationen (1-2 mMol/L) der elektrochemisch wirksamen Substanz oxidiert bzw. reduziert und dabei der resultierende Strom aufgezeichnet. Dabei wird die Dreiecksspannungsmethode angewandt. Im Allgemeinen wird zwischen den Potentialen für die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffbildung das Potential einer Arbeitselektrode mit konstanter

Geschwindigkeit dE/dt vom unteren Umkehrpotential zum oberen Umkehrpotential gesteigert. Dabei wird der resultierende Strom aufgezeichnet. Dann erfolgt mit gleicher Geschwindigkeit der Rücklauf des Potentials bis zum unteren Umkehrpunkt. Das Potential der Arbeitselektrode wird durch eine Referenzelektrode, in der Regel eine Silber/Silberchlorid-Elektrode bestimmt. Als Arbeitselektrode haben wir die „glassy Carbon electrode“ verwendet, deren Kohlenstoffoberfläche mit der in unseren Versuchen genutzten Kohlefolie übereinstimmte. Als Gegenelektrode diente eine Platinelektrode.

Tritt nun bei einem bestimmten Potential nach $A + e^- \rightarrow B$ eine Reaktion an der Elektrode ein, so macht sich dieses durch einen Stromfluss bemerkbar. Bei höheren Potentialen erhöht sich der Strom weiter, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab. Letzteres geschieht, weil nun in der Nähe der Elektrodenoberfläche die Konzentration der oxidierbaren Substanz sehr gering ist und ihr Transport durch Diffusion an die Elektrode in wässriger Lösung nur sehr langsam erfolgt. Die Diffusionskoeffizienten betragen in wässriger Lösung in der Regel $D = 1 - 3 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$. Es entsteht ein charakteristischer Peak. Anstelle der ursprünglichen Substanz befindet sich nun das Oxidationsprodukt in der Nähe der Elektrodenoberfläche. Beim Rücklauf wird das Elektrodenpotential wieder verringert und man erreicht das Reduktionspotential des Oxidationsprodukts. Hier steigert sich der Strom wieder, allerdings in der entgegengesetzten Richtung. Es bildet sich wieder aus den geschilderten Gründen ein Strompeak aus. Der anodische Peak (E_{pa}) bei der Oxidation und der kathodische Peak (E_{pk}) bei der Reduktion differieren im Idealfall, das heißt bei ungehemmtem Elektronenübergang um ca. $\Delta E_p = 55-60$ mV. Im Idealfall müssen die Ströme i_{pa} und i_{pk} gleich sein. Man bestimmt sie, in dem man den Abstand des Peakmaximums zu Basislinien durch die Umkehrpunkte bestimmt (Abb. 1).

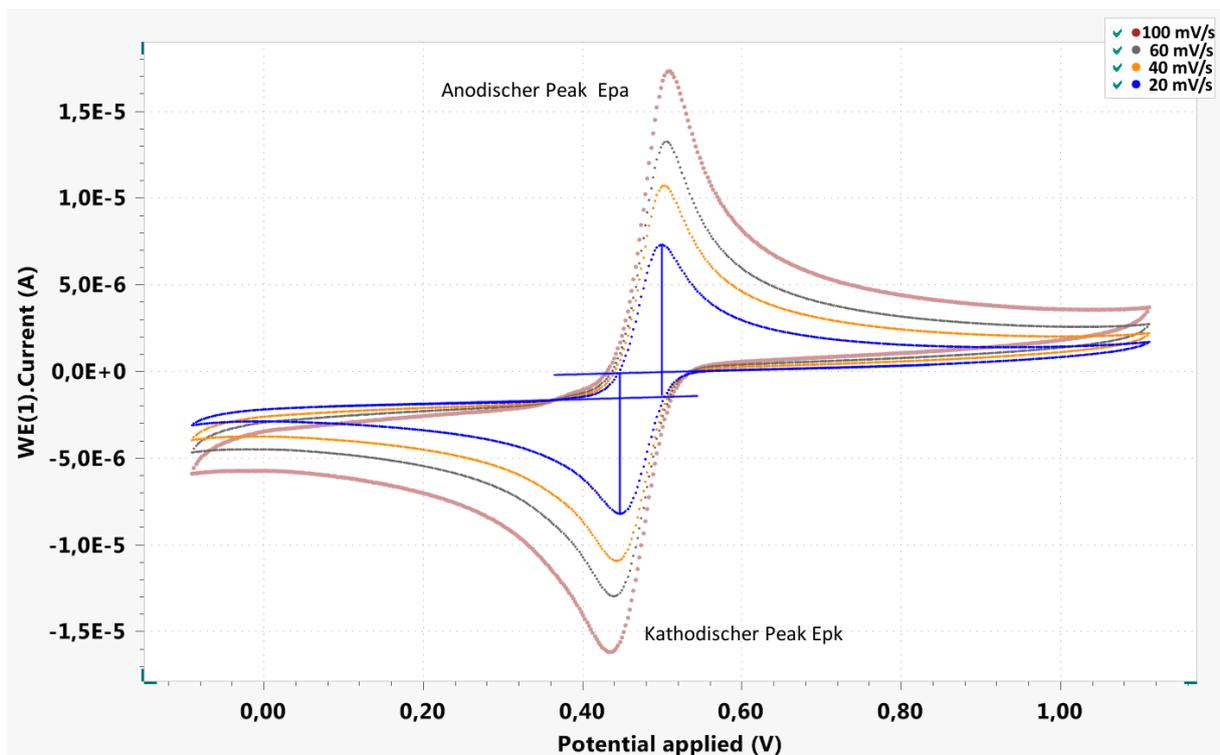


Abb. 1: Cyclovoltammogramm von *p*-Benzochinon gegen Ag/AgCl

Wir haben bei gleicher Geschwindigkeit dE/dt einen zweiten und dritten Durchlauf gestartet und den dritten für die Auswertungen heran gezogen. Anschließend wurde die Scan-

Geschwindigkeit dE/dt von 20 mV/s auf 40 mV/s, 60 mV/s und schließlich 100 mV/s gesteigert. Da die elektrochemischen Prozesse nun in kürzerer Zeit erfolgen müssen, der Potentialanstieg schneller geschieht, erhöhen sich die Strompeaks und zwar um den Faktor $\sqrt{\frac{dE}{dt}}$. Auch werden im Hinlauf die Peaks zu höheren Potentialen verschoben sein, im Rücklauf zu niedrigeren, das heißt, dass sich ΔE_p vergrößert. Bei ungehemmten und wenig gehemmten Ladungsdurchtritt ist dieser Effekt gering. Auch bei erhöhter Scanrate sollte $i_{p_a} = i_{p_k}$ sein. Bei ungehemmtem Ladungsdurchtritt entspricht das Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}(E_{p_a} - E_{p_k})$ dem nach der Nernst-Gleichung berechneten konzentrationsabhängigen Ruhepotential.

Man unterscheidet reversible, quasi reversible und irreversible Reaktionen. Bei reversiblen Reaktionen ist der Elektronendurchtritt von der Elektrode auf Moleküle an der Elektrode oder umgekehrt ungehemmt. Im Cyclovoltammogramm (CV) sind $\Delta E_p = 55 - 65$ mV für 1-Elektronenübergänge und ca. 30 mV für 2 - Elektronenübergänge sowie $i_{p_a} = i_{p_k}$. Die Peakhöhen nehmen bei Erhöhung der Scangeschwindigkeit $\frac{dE}{dt}$ um den Faktor $\sqrt{\frac{dE}{dt}}$ zu, ΔE_p ändert sich nicht nennenswert.

Bei quasireversiblen Reaktionen ist der Durchtritt der Ladung erschwert. ΔE_p nimmt Werte zwischen 65 mV und 170 mV, i_{p_a} sollte immer noch gleich i_{p_k} sein, bei Erhöhung der Scangeschwindigkeit nimmt ΔE_p deutlich zu. Die Peakhöhen sollten allerdings immer noch um den Faktor $\sqrt{\frac{dE}{dt}}$ zunehmen. Nach Hamann-Vielstich[10] bedeutet eine Verschiebung von ΔE_p um 30 mV bei Erhöhung der Scangeschwindigkeit um den Faktor 10 einem Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,5$, also einer quasi-reversiblen Reaktion.

Bei irreversiblen Reaktionen ist der Ladungsdurchtritt sehr stark gehemmt. Im CV ist dann $\Delta E_p > 170$ mV. Auch die anderen Beziehungen sind nicht mehr gegeben. Des weiteren kann ein ausgeprägter Peak fehlen, so dass ein ΔE_p nicht mehr bestimmt werden kann. Die anderen Beziehungen werden ebenfalls nicht mehr eingehalten.

Im Übrigen können im Cyclovoltammogramm auch Folgereaktionen, z. B. weitere Oxidations- oder Reduktionsreaktionen erkannt werden.

Die theoretischen Grundlagen und weitere Aspekte der Cyclovoltammetrie sind in [11] und [10] ausführlich beschrieben. Aus der chemiedidaktischen Forschung hat kürzlich Habekost die Elektrochromie einiger organischer Verbindungen mittels Cyclovoltammetrie vorgestellt [12] und in einer weiteren Arbeit die Bildung von Verbindungen auf Elektroden Oberflächen beim Laden und Entladen von Silber-Zink- und Kupfer-Zink-Batterien beschrieben [13].

Von den bisher beschriebenen organischen Systemen [6-9], die in Schulversuchen zu Redox-Flow-Batterien eingesetzt werden können, erweisen sich in potentiometrischen Untersuchungen lediglich *p*-Benzochinon und Anthrachinon-disulfonsäure als wiederaufladbare Substanzen, die bereits von Aziz et al. und Narayanan et al. als geeignet herausgestellt wurden. Für das Kathodensystem Eisen(III)/Eisen(II) (Ammoniumeisen(II)-sulfat in saurer Lösung) ergibt sich ein quasi-reversibles Verhalten.

Insbesondere solche Systeme, die aus Alltagsmaterialien (z.B. grüner Tee, Kakao) gewonnen werden können, müssen als nicht wiederaufladbar charakterisiert werden.

Im Folgenden sollen mit *p*-Phenylendiamin in Haarfärbemittel und *p*-Aminophenol in Fotoentwickler zwei Substanzen vorgestellt werden, die für die Verwendung in einer organischen Batterie aufgrund der Ergebnisse der Cyclovoltammetrie möglich erscheinen.

Außerdem soll mit der Paracetamol-Batterie ein System vorgestellt werden, aus dem sich mit der Zeit aus einem nicht aufladbaren System ein wiederaufladbares System bildet.

Versuche mit *p*-Phenylendiamin

p-Phenylendiamin (Abb. 2) ist ein vom Benzol abgeleitetes Diamin. Bei 25 °C ist es mit 47g/L in Wasser nur mäßig löslich. In Natronlauge ist die Löslichkeit wesentlich besser, so dass *p*-Phenylendiamin in alkalischer Lösung als Anodensubstanz in einer organischen Batterie gut verwendet werden kann. In großem Umfang hergestellt wird *p*-Phenylendiamin in der Kunststoffindustrie in der Synthese aromatischer Polyamide. Im Alltag findet *p*-Phenylendiamin in Haarfärbemittel und Kosmetika Verwendung. Dabei kann die Substanz bei ihrer Verwendung z.B. bei Friseuren zu allergischen Reaktionen führen.

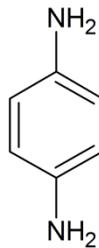


Abb. 2: *p*-Phenylendiamin

Versuch 1: *p*-Phenylendiamin/Sauerstoff- Batterie

Geräte: Bechergläser 600 mL und 100 mL, Tontopf aus Terrakotta, unten mit passendem Gummistopfen verschlossen, Kohlefolie ca. 3 cm x 4 cm, Kohle/Sauerstoff-Elektrode nach Oetken [15], leistungsstarker Elektromotor, Multimeter, Kabelmaterial, Krokodilklemmen, Silber/Silberchlorid-Elektrode, ggf. Stativmaterial, Magnetrührer, Niederspannungsnetzgerät (Bezugsquellen siehe [6,7])

Chemikalien: *p*-Phenylendiamin (Sigma Aldrich, Produktnummer P6001, 100 g, 56,40€), Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$, Kaliumchlorid-Lösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/L}$, Natriumperoxodisulfat (Bezugsquellen siehe [6,7]).

Durchführung: Es werden 2,5 g *p*-Phenylendiamin in 150 mL Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/L}$) gelöst, in das große Becherglas gegeben und eine Kohlefolie eingehängt. In den Tontopf werden 100 mL Schwefelsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$) vorgelegt und mit 5 -10 g Natriumperoxodisulfat versetzt. Der Tontopf wird in das große Becherglas gestellt und in den Tontopf die Kohle/Sauerstoff-Elektrode nach Oetken [14] eingehängt. Diese Elektrode ist grundsätzlich geeignet, in den feinen Poren der Aktivkohle Sauerstoff zu absorbieren und elektrochemisch umzusetzen. Der Zusatz von Natriumperoxodisulfat bewirkt, dass seine Zerfallsprodukte in wässriger Lösung, Sauerstoff und Wasserstoffperoxid, direkt an der Elektrode zur Verfügung stehen, was zu einer Stabilisierung des Potentials führt. Das Peroxodisulfat-Ion beeinflusst trotz seines hohen Oxidationspotentials das Elektrodenpotential nicht [15].

Nun wird die Silber/Silberchlorid-Elektrode in einem kleinen Becherglas mit Kaliumchlorid-Lösung installiert und mit einem Kaliumchlorid- getränkten Filterpapier eine Ionenbrücke hergestellt. Die Elektroden werden mit Kabelmaterial über die Messinstrumente wie in

Abb. 3 zeigt verbunden. Zunächst werden Elektromotor und Strommesser nicht in den Stromkreis geschaltet, um die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotentiale zu messen. Nun werden Elektromotor und Amperemeter in den Stromkreis geschaltet (Abb. 3) und Spannung und Stromstärke über 30 Minuten gemessen und jede Minute notiert. Der Motor wird aus dem Stromkreis genommen und die Ruheklemmenspannung erneut bestimmt. Nach dem Entladevorgang wird die bei 3 V für 15 Minuten geladen, anschließend die Ruheklemmenspannung gemessen und Strom und Spannung unter Belastung erneut geprüft.

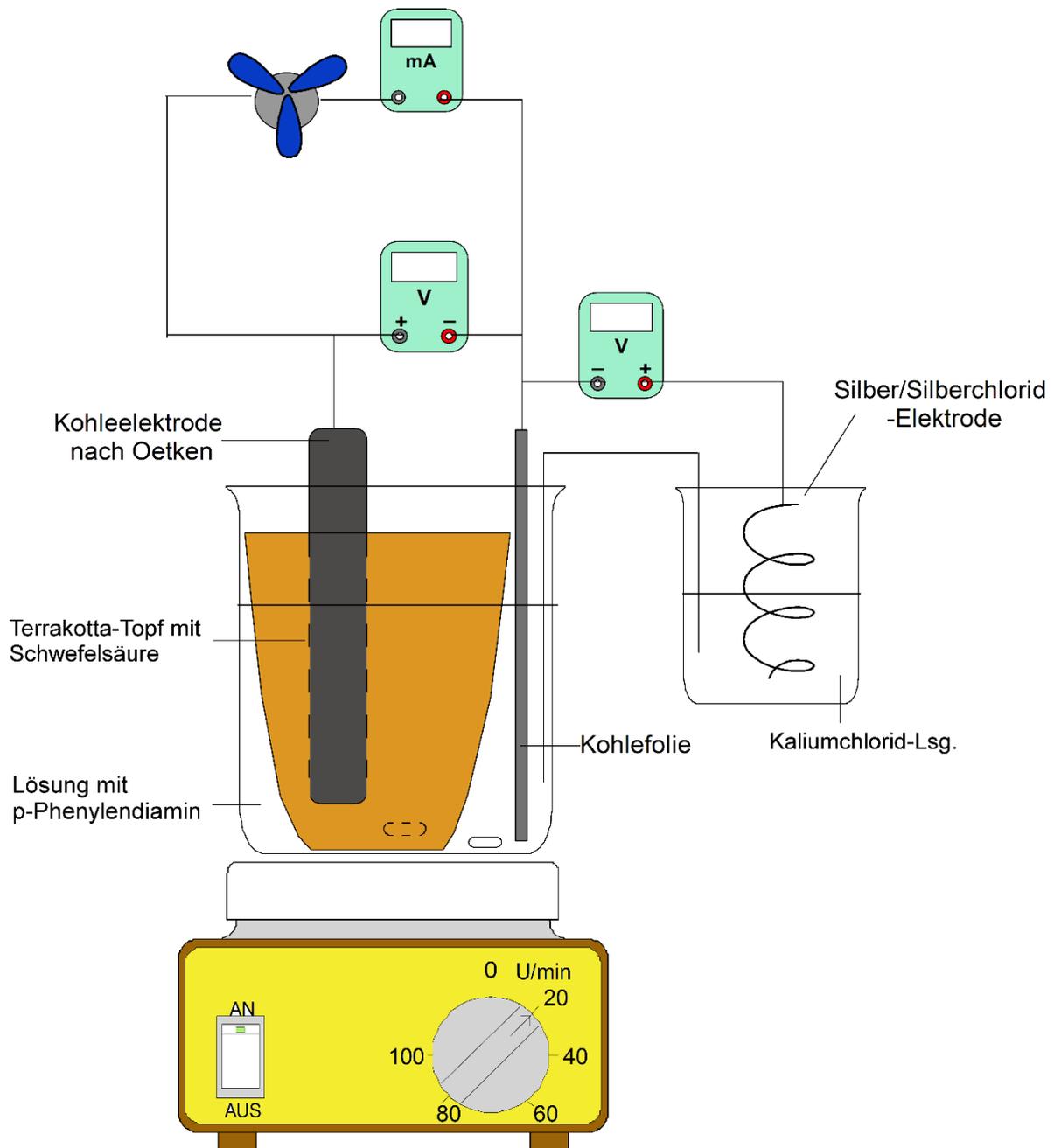


Abbildung 3: Versuchsaufbau zum p -Phenylendiamin-Sauerstoff-Akkumulator

Beobachtung und Deutung: In unserem Versuch betrug die Ruheklemmenspannung zu Beginn des Versuchs fast 0,90 V, das Ruhepotential der p -Phenylendiamin-/Grafitelektrode wies einen Wert von -0,05 V auf. Nach dem Einschalten des Elektromotors und des Amperemeters in den Stromkreis drehte sich der Propeller sehr schnell. Der Motor nahm

zunächst einen Strom von 16 mA auf. Im Laufe von 30 Minuten sank die Spannung von 0,76 auf 0,60 V ab, wobei das Potential der p -Phenylendiamin-/Grafitelektrode nur mäßig auf +0,03 V anstieg. Abb. 4 zeigt im Verlauf die wesentlichen Messwerte. Nach dem Ladevorgang von 15 Minuten konnte der leistungsstarke Motor bei durchweg verbesserten Messwerten weiter betrieben werden (Abb. 5).

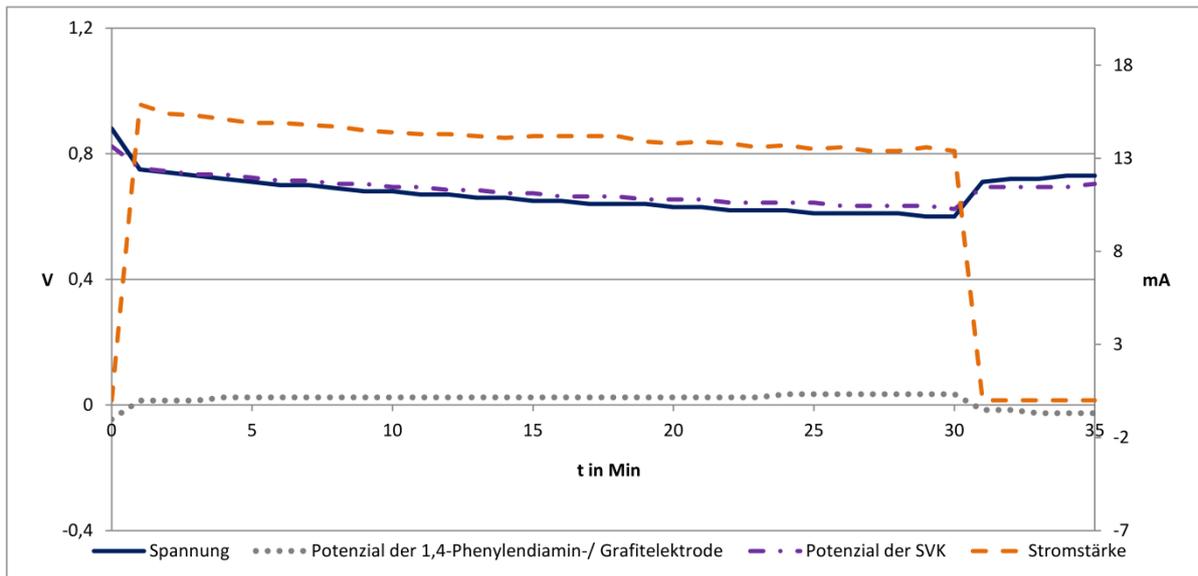


Abb. 4: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und den Potentialen des p -Phenylendiamin-Sauerstoff- Akkumulator

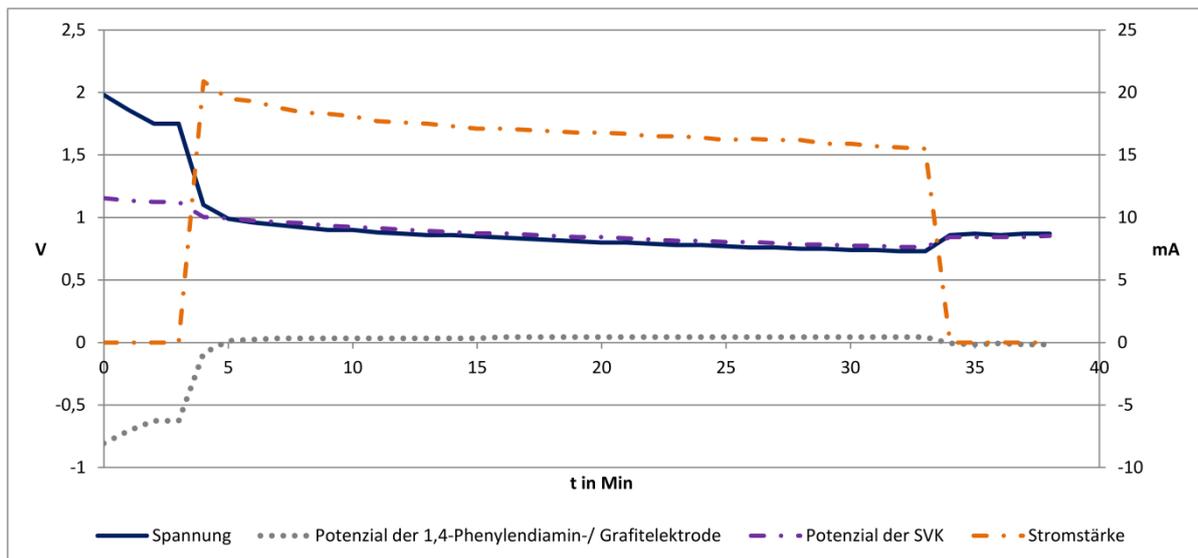


Abb. 5: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und den Potentialen des p -Phenylendiamin-Sauerstoff- Akkumulators nach dem Wiederaufladen

Nach einem erneuten Wiederaufladen konnte die Zelle mit 3 leistungsstarken Motoren betrieben werden, wobei innerhalb von 30 Minuten die Stromaufnahme nur leicht von 64 mA auf etwa 60 mA fiel, die Spannung lag konstant bei etwa 0,60 V und das Potential der p -Phenylendiamin-/Grafitelektrode bei +0,17 V. Nach wiederholtem Wiederaufladen der Zelle konnte diese mit fast gleichen Ergebnissen immer wieder betrieben werden.

Beim Entladen erfolgt an der Anode die Oxidation des *p*-Phenylendiamins, bei der unter Abgabe von 2 Elektronen *p*-Diimin gebildet wird (Abb. 6). An der Kathode wird Sauerstoff reduziert (Abb. 7).

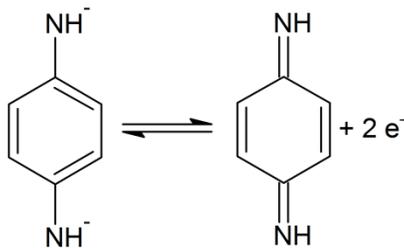
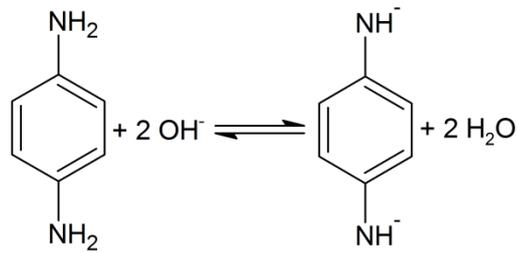


Abb. 6: Oxidation des *p*-Phenylendiamins

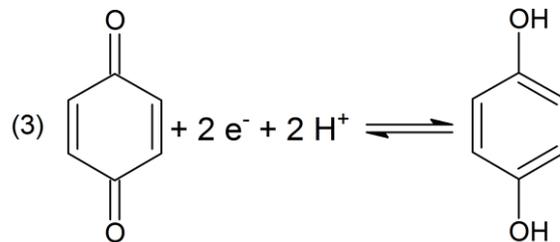
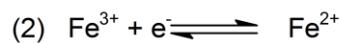
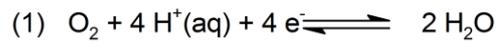


Abb. 7: Reduktion von Sauerstoff(1), Eisen(III)sulfat (2) und *p*-Benzochinon (3)

Die Ergebnisse zeigen, dass die *p*-Phenylendiamin/Sauerstoff-Batterie ein sehr gut wieder aufladbares System darstellt. Das wird durch das Cyclovoltamogramm (Abb. 8) bestätigt. Darin zeigt sich ein quasi-reversibles Verhalten des *p*-Phenylendiamins in alkalischer Lösung, wobei die Reduktionsreaktion stärker gehemmt ist.

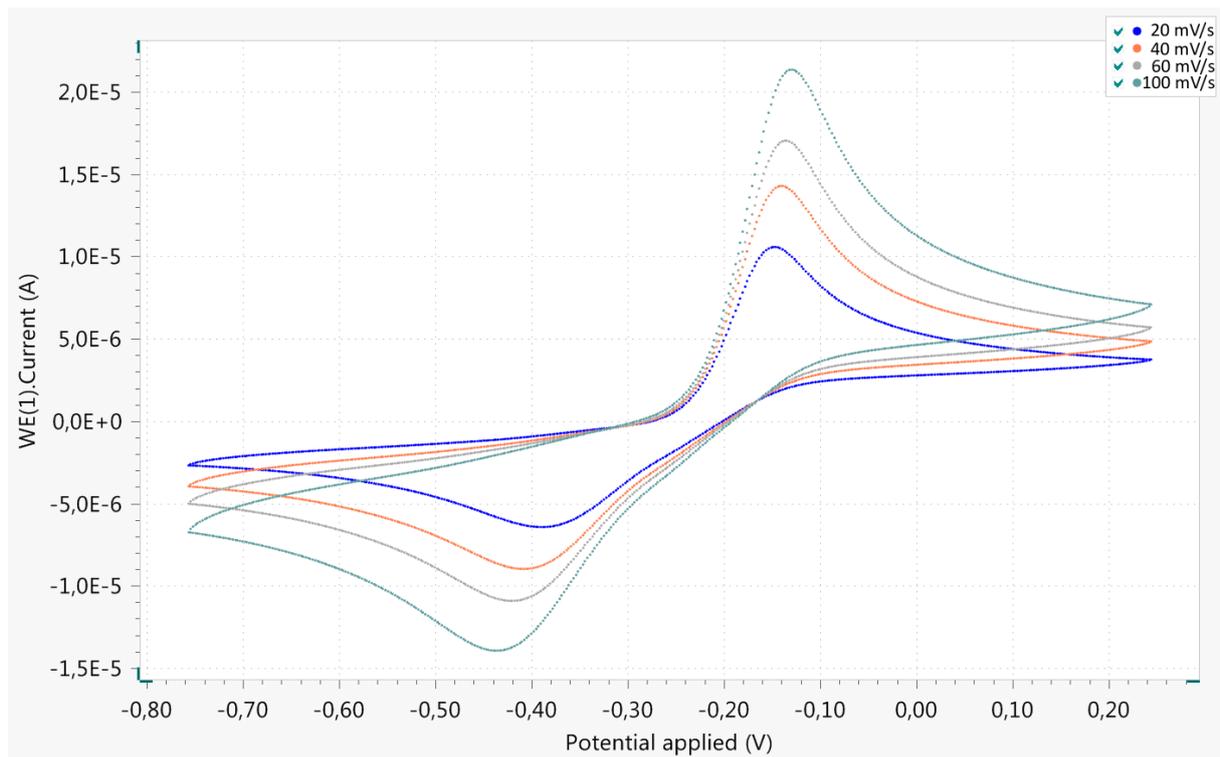


Abb. 8: Cyclovoltammogramm von *p*-Phenylendiamin gegen Ag/AgCl

Versuch 2: *p*-Phenylendiamin/Eisen (III)-sulfat-Batterie

Um dem Einsatz in einer Flow-Zelle zu ermöglichen, liegt es nahe, anstelle der Sauerstoffelektrode Eisen(III)-sulfat in wässriger Lösung als Kathodensubstanz zu verwenden.

Geräte: wie in Versuch 1, anstelle der Kohle/Sauerstoff-Elektrode nach Oetken wird eine weitere Kohlefolie benötigt

Chemikalien: wie in Versuch 1, anstelle von Natriumperoxodisulfat werden Eisen (III)-sulfat-nonahydrat und Eisen(II)-sulfat-hexahydrat verwendet.

Durchführung: Es wird analog zum Versuch 1 vorgegangen. 270 g Eisen (III)-sulfat-nonahydrat und 5 g Eisen(II)-sulfat-hexahydrat werden in 300mL Wasser gelöst und mit 100 mL Schwefelsäure versetzt. In den Tontopf werden 100 mL der Eisensalz-Lösung eingefüllt und eine Kohlefolie eingehängt. Zunächst werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotential der *p*-Phenylendiamin-/Grafitelektrode gemessen. Anschließend wird ein leistungsfähiger Elektromotor mit einem Amperemeter in den Stromkreis gebracht und Spannung sowie Stromstärke über einen Zeitraum von 30 Minuten gemessen. Die Ruheklemmenspannung wird erneut gemessen.

Beobachtung und Deutung: In unserem Versuch betrug die Ruheklemmenspannung 0,78 V und das Potential der *p*-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode -0,01 V. Nach Einschalten des Elektromotors und des Amperemeters in den Stromkreis drehte sich der Propeller des Motors sehr schnell bei einer Stromaufnahme von im Mittel 13,8 mA. Die Spannung blieb während der 30-minütigen Betriebszeit konstant bei 0,57 V. Das Potential der *p*-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode betrug 0,0 V. Beim Entladen erfolgt an der Anode die

Oxidation des *p*-Phenylendiamins (siehe Abb. 6) und an der Kathode die Reduktion der Eisen(III)-Ionen (siehe Abb. 7). Eine Wiederaufladung der Batterie nach 30 minütiger Betriebszeit erbrachte keine wesentlichen Änderungen. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass es sich bei der *p*-Phenylendiamin/Eisen(III)-sulfat- Batterie um ein gut wieder aufladbares sowie für Flow-Batteries sehr geeignetes System handelt. Dieses wird auch durch die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie bestätigt.

Wie Aziz et al. [3,4] zeigen konnten, ist *p*-Benzochinon mit einem Potential von etwa +0,8 V an Grafitfolien ein gut geeignetes Kathodenmaterial. Wegen der guten Löslichkeit wird von Aziz et al. [3,4] *p*-Benzochinon-disulfonsäure verwendet, die aber leider im Chemikalienhandel nicht erhältlich ist. *p*-Benzochinon ist in Wasser nur mäßig löslich. Um die Löslichkeit zu erhöhen, werden 10 g *p*-Benzochinon in einem Lösungsmittelgemisch von 100 mL Eisessig und 100 mL Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$) eingesetzt. Durch den Anteil des Lösungsmittels an Eisessig lässt sich das *p*-Benzochinon ohne Schwierigkeiten lösen und man erhält, wie die Versuchsergebnisse zeigen, eine wirksame, rein organische Batterie. Sowohl der leistungsschwache als auch der leistungsstarke Motor lassen sich über lange Zeit ohne Schwierigkeiten betreiben.

Versuche mit Paracetamol und *p*-Aminophenol

Paracetamol (Abb. 9) ist eine durch Acetylierung vom Paraaminophenol abgeleitete Verbindung, die in großem Umfang als Mittel gegen Schmerzen und zur Fiebersenkung eingesetzt wird [16]. Obwohl die Substanz bereits seit 1878 bekannt ist, fand sie erst in den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts Eingang in die Behandlung von Schmerzen, Fieber, Grippe und Erkältungskrankheiten. So ist Paracetamol heute zu einem fast unverzichtbaren Medikament geworden. Allerdings können beim Abbau im Organismus auch toxische Substanzen gebildet werden. Normalerweise wird Paracetamol in der Leber durch Sulfationen oder Glucuronsäure deaktiviert und in diesen Formen über die Nieren ausgeschieden. Bei zu geringer Verfügbarkeit kann durch Oxidation auch *N*-acetyl-*p*-benzochinon-imin (Abb. 9) entstehen, das für den Organismus wenig verträglich ist. Letzteres wird zwar auch durch bestimmte Enzyme abgebaut. Zweckmäßig ist es jedoch, Überdosierungen zu vermeiden [17].

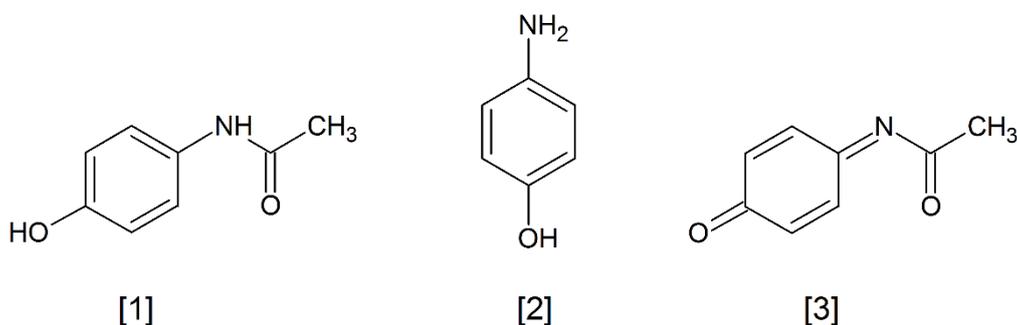


Abb. 9: [1] Paracetamol, [2] *p*-Aminophenol und [3] *N*-acetyl-*p*-benzochinon-imin

Versuch 4 Paracetamol-Batterie mit der Kohle/Sauerstoff-Elektrode nach Oetken

Geräte: Bechergläser 600 mL und 100 mL, Tontopf (Terracotta mit passendem Gummistopfen unten verschlossen, Kohlefolie ca. 4 cm x 3 cm, Kohle/Sauerstoff-Elektrode nach Oetken, leistungsstarker Elektromotor, Multimeter, Kabelmaterial, Krokodilklemmen, Silber/Silberchlorid-Elektrode, ggf. Stativmaterial, Mörser, Rührer

Chemikalien: Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$, Kaliumchlorid-Lösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/L}$, Paracetamol-Tabletten (500 mg/Tablette), Natriumperoxodisulfat

Durchführung: Man löst 8 zerdrückte oder gemörserte Paracetamol-Tabletten in 150 mL Natronlauge, gibt die Lösung in das große Becherglas und hängt die Kohlefolie dort hinein. In den Tontopf werden 100 mL Schwefelsäure vorgelegt, 5 – 10 g Natriumperoxodisulfat hinzugefügt und die Kohleelektrode nach Oetken hineingestellt. Der Tontopf wird nun in das Becherglas gestellt. Man verbindet nun wie in Abb. 3 gezeigt die Elektroden über die Multimeter. Der Elektromotor und der Strommesser werden zunächst nicht in den Stromkreis geschaltet. Mit der Silber/Silberchlorid-Elektrode wird das Potential der Kohlefolie in der Paracetamol-Lösung gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung stieg innerhalb von 10 Minuten auf etwa 1,08 V an, das Ruhepotential der Kohlefolie in der Paracetamol-Lösung betrug +0,03 V. Nach Einschalten des Motors in den Stromkreis drehte sich der Propeller sehr schnell bei einer Stromaufnahme von ca. 20 mA. Die Spannung fiel auf etwa 0,7 V und das Potential der Paracetamol-/ Grafitelektrode stieg unter Belastung von +0,28 auf +0,37 V an. Nach 60 Minuten Betriebsdauer wurde der Motor aus dem Stromkreis genommen. Innerhalb kurzer Zeit stieg die Ruheklemmenspannung auf 1,15 V an, das Potential der Paracetamol-/ Grafitelektrode fiel auf +0,05 V. In Abb. 10 ist der Verlauf dargestellt. Während an der Kathode Sauerstoff reduziert wird (Abb. 7), erfolgt an der Anode die Oxidation des Paracetamols zum N-acetyl-p-benzochinon-imin (Abb. 11).

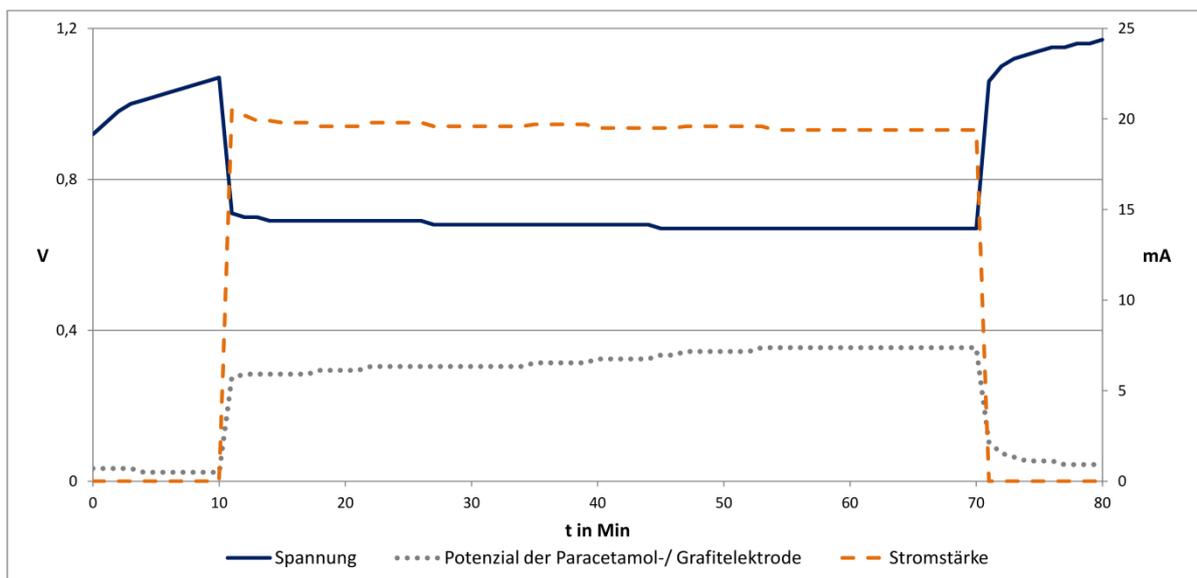


Abbildung 10: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potential der Paracetamol-Sauerstoff-Batterie

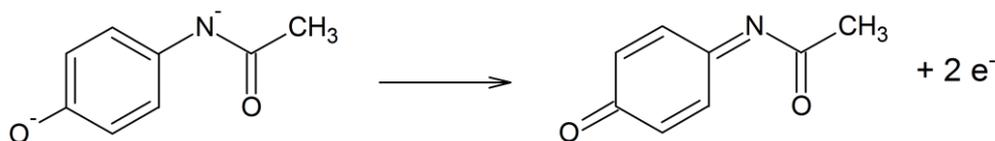


Abbildung 11: Oxidation des Paracetamols

Neben Sauerstoff können an der Kathode, wie bereits zuvor beim Einsatz von *p*-Phenylendiamin beschrieben, auch Eisen(III)sulfat und *p*-Benzochinon eingesetzt werden. Die Durchführung erfolgt analog zu den Versuchen 2 und 3. Es können beim Betrieb dieser Paracetamol-Batterien gute Ergebnisse erzielt werden. Da Paracetamol das Acetylierungsprodukt von *p*-Aminophenol ist, liegt es nahe, auch dieses als Anodensubstanz in einer organischen Batterie zu untersuchen.

Versuch 4: *p*-Aminophenol/Eisen(III)sulfat-Batterie

Geräte: wie in Versuch 4

Chemikalien wie in Versuch 2, statt *p*-Phenylendiamin wird *p*-Aminophenol (1g in 100 mL Natronlauge $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$)

Durchführung: Es wird eine Lösung von 10g *p*-Aminophenol in 200 ml Natronlauge $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$ zubereitet. Der Versuch wird analog zu Versuch 2 durchgeführt. Als Verbraucher wird ein leistungsstarker Motor eingesetzt.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung betrug in unserem Versuch 0,88 V, das Ruhepotential der *p*-Aminophenol-/ Grafitelektrode -0,14 V. Nach dem Einschalten des Elektromotors mit einer Stromaufnahme von 15 mA in den Stromkreis fiel die Spannung auf 0,66 V und später auf 0,64 V ab; das Potential der *p*-Aminophenol-/ Grafitelektrode stieg auf -0,04 V und im weiteren Verlauf auf -0,02 V an. Nach einer Betriebszeit von 30 Minuten betrug die Ruheklemmenspannung wieder 0,88 V und das Ruhepotential der *p*-Aminophenol-/ Grafitelektrode -0,14 V. Das gesamte Versuchsergebnis ist aus Abb. 12 zu ersehen. Die Reaktionsgleichungen an der Anode ist Abb. 13 und die der Kathode aus Abb. 7 ersichtlich.

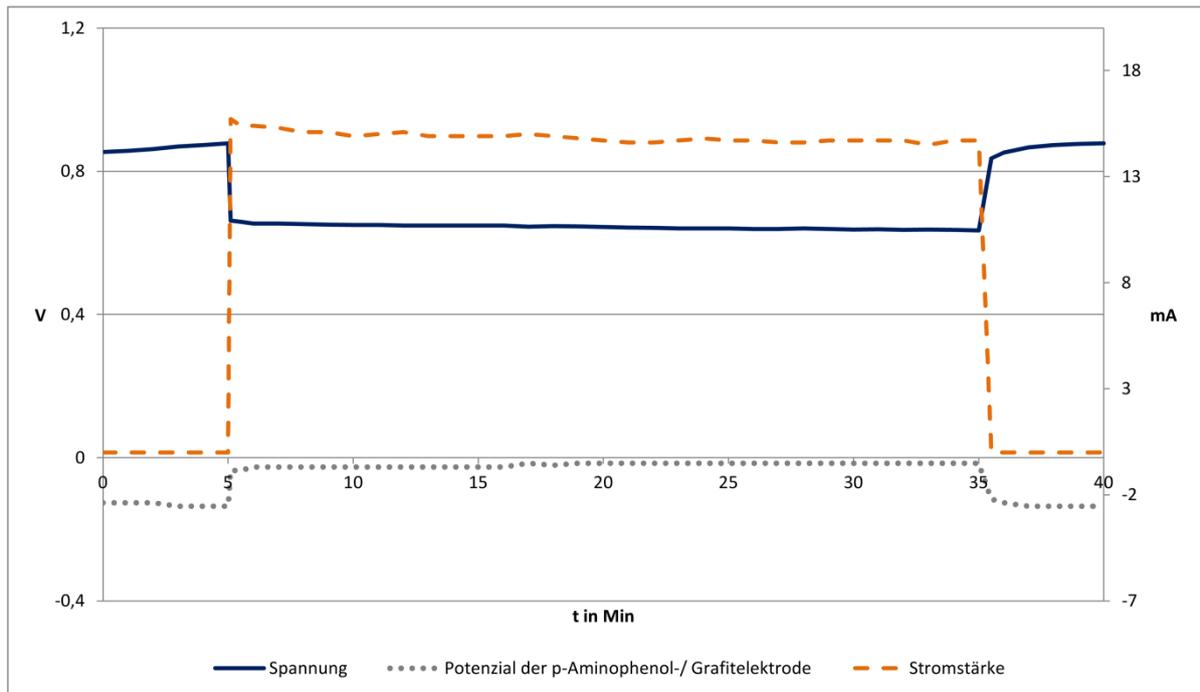


Abb. 12: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potential der *p*-Aminophenol-Eisen(III)sulfat-Batterie

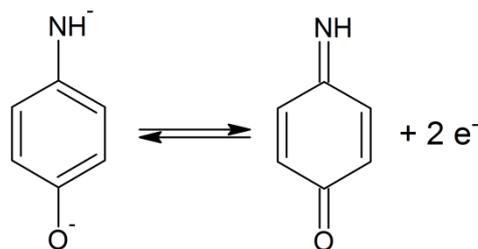


Abb. 13 Oxidation von *p*-Aminophenol

p-Aminophenol wird auch heute noch in Entwickler-Lösungen für fotografische Filme verwendet. Diese Lösungen, die einen Gehalt von etwa 5 g *p*-Aminophenol in 100 mL Lösung enthalten, können über Spezial-Fotogeschäfte (z.B. www.photo-lang.de, Rollei R09 ONE SHOT, Negativentwickler, 14,90€) erworben werden. Diese Lösungen sind bereits alkalisch. Die Konzentration der Kalilauge beträgt etwa $c(\text{KOH}) = 0,9 \text{ mol/L}$. Nach den Kriterien der GUV ist diese Lösung auch in Schülerversuchen einsetzbar [18].

Versuch 5: Batterie mit einer Entwickler-Lösung für fotografische Filme und der Sauerstoffverzehrkathode nach Oetken

Geräte und Chemikalien: wie in Versuch 1 zusätzlich Entwickler-Lösung Rollei R09 ONE SHOT (Bezugsquelle: www.photo-lang.de)

Durchführung: Der Versuch wird analog zu Abb. 3 aufgebaut. In das Becherglas werden 150 mL der Entwickler-Lösung gegeben. Da die Lösung bereits vom Hersteller mit Kalilauge versetzt ist, wird kein Zusatz an Natriumhydroxid benötigt. Ansonsten wird analog zu Versuch 1 verfahren.

Beobachtung und Auswertung: Das Ruhepotential der Grafitelektrode in der Entwickler-Lösung betrug $-0,12\text{ V}$, das Ruhepotential der Sauerstoff-Elektrode nach Oetken $+ ,20\text{ V}$ und die Ruheklemmenspannung $1,31\text{ V}$. Sowohl der leistungsschwache Motor mit einer Stromaufnahme von $2,3\text{ mA}$ und danach der leistungsstarke Motor mit einer Stromaufnahme von 20 mA ließen sich über lange Zeiten betreiben. Ebenso lässt sich diese Batterie problemlos mit zwei leistungsstarke Motoren betreiben. Die Ergebnisse sind in Abb. 14 dargestellt. An der Kathode erfolgt wieder die Reduktion des Sauerstoffs (Abb. 7) sowie an der Anode die Oxidation des p-Aminophenols (Abb. 13).

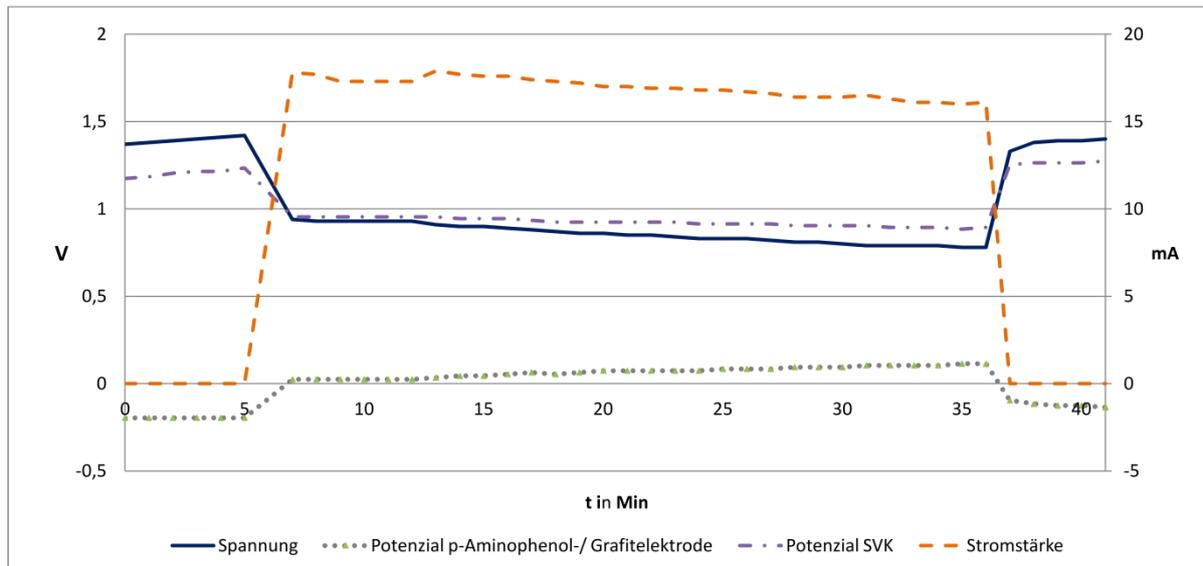


Abb. 14: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potentialen der Fotoentwickler-Sauerstoff-Batterie

Analog zu den Versuchen mit Paracetamol kann in der Batterie mit p-Aminophenol auch mit den Substanzen Eisen(III)-sulfat und p-Benzochinon an der Kathode eingesetzt werden. Hierzu ist das Vorgehen analog zu den Versuchen 2 und 3. Mit der p-Aminophenol/p-Benzochinon-Batterie kann sogar ein leistungsstarker Motor betrieben werden.

Reversibilität der Oxidation von Paracetamol und p-Aminophenol

Um die Weideraufladbarkeit der Paracetamol- bzw. der p-Aminophenol-Batterien zu überprüfen, wurden diese beiden Substanzen mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht. Die Ergebnisse zeigen für p-Aminophenol in alkalischer Lösung ein fast ideal reversibles Verhalten (Abb. 15 a). Für Redox-Flow-Batteries wäre daher ein System mit p-Aminophenol in alkalischer Lösung in einer Halbzelle sowie p-Benzochinon in saurer Lösung in der anderen Halbzelle sehr geeignet, da es eine nahezu ideale Wiederaufladbarkeit ausweist. Paracetamol dagegen zeigt ein irreversibles Verhalten, da ein Reduktionspeak fehlt. Die Reduktion des durch die Oxidation des Paracetamols gebildeten Chinon-Imins ist also sehr stark gehemmt. Dafür zeigt sich bei einer Beobachtung über mehrere Tage ein interessantes Phänomen. Bei dreitägigem bzw. sechstägigem Stehenlassen der Lösung lassen sich im Cyclovoltammogramm zunehmend die Peaks des p-Aminophenols beobachten, während der Oxidationspeak des Paracetamols zunehmend verschwindet (Abb. 15 b-d). Dieses zeigt eine langsame Abspaltungsreaktion der Acetyl-Gruppe am Paracetamol in alkalischer Lösung an (Abb. 16).

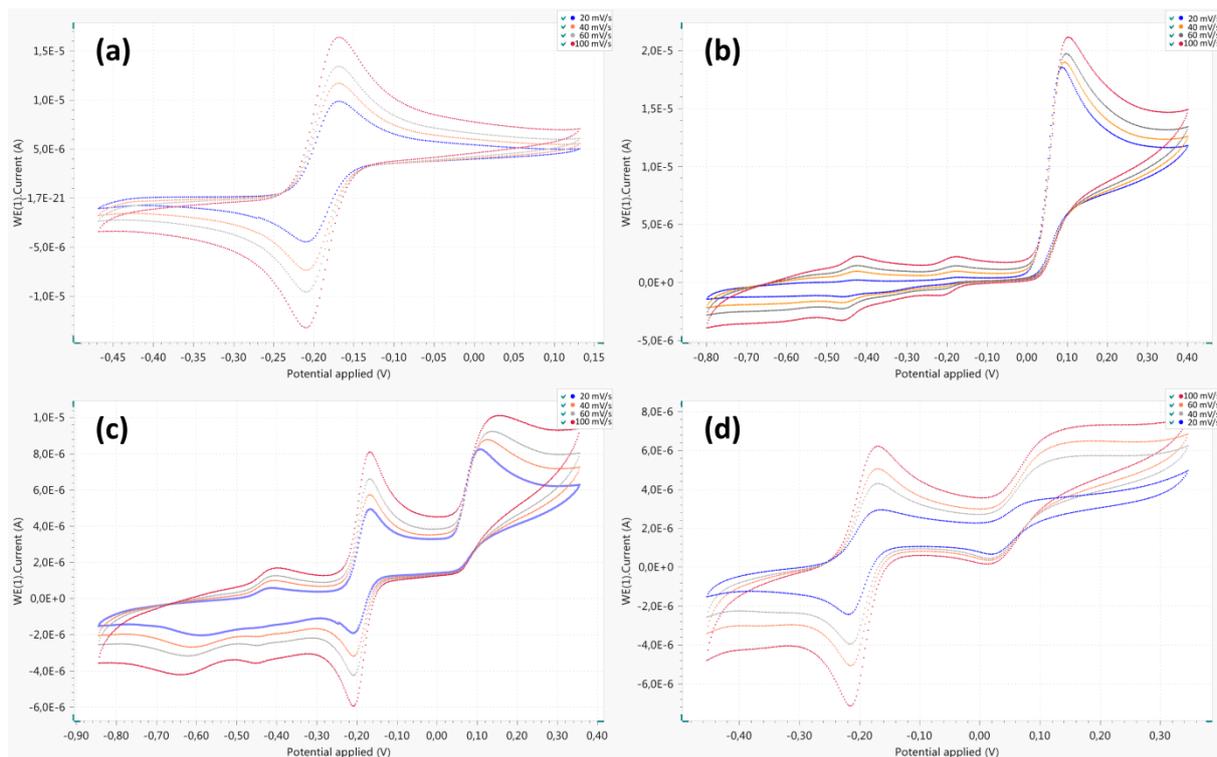


Abbildung 15: Cyclovoltammogramme gegen Ag/AgCl von *p*-Aminophenol (a), Paracetamol frisch angesetzt (b), Paracetamol nach 3 Tagen (c) und Paracetamol nach 6 Tagen (d)

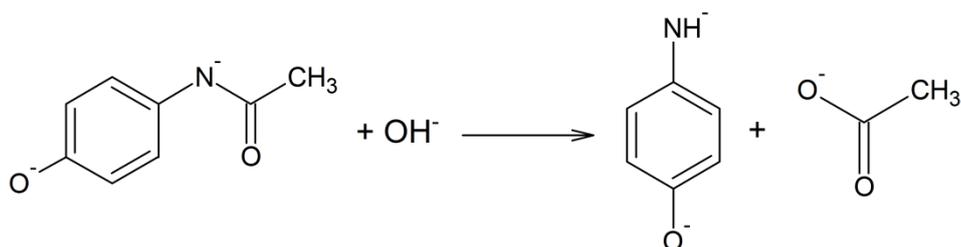


Abbildung 16: Abspaltung der Acetyl-Gruppe am Paracetamol

Ausblick

Mit *p*-Benzochinon in saurer Lösung und *p*-Aminophenol in alkalischer Lösung haben wir Systeme beschrieben, die für einen Einsatz in Redox-Flow-Batterien durchaus geeignet sind, weil sie reversibel wieder oxidiert bzw. reduziert werden können. Wünschenswert wäre es, reversible wieder aufladbare Systeme mit tieferen Potentialen auf der Anodenseite und höheren auf der Kathodenseite zu finden. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden wir demnächst berichten.

Dank

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Literatur

[1] M. Sterner, I. Stadler, *Energiespeicherung – Bedarf, Technologien, Integration*, Berlin-Heidelberg 2014, S. 282f.

- [2] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, Elektrochemische Speicher – Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen, Wiesbaden 2015, S. 343.
- [3] B. Huskinson, S. Nawar, M. R. Gerhardt, M. Aziz, Novel Quinone-Based Couples for Flow-Batteries. *ECS Transactions* **57** (7) S. 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* **505**, S. 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] D. Rosenberg, M. Behnisch, S. Pansegrau, M. Busker, W. Jansen, W., Speicherung elektrischer Energie mit neuartigen, organischen Batterien, *PdN-ChiS* **65** (4) S. 36-42 (2016).
- [7] D. Rosenberg, M. Wachholz, M. Busker, W. Jansen, Organische Batterien mit Alizarin. *PdN-ChiS* **65** (3) S. 14-19 (2016).
- [8] D. Rosenberg, A. Rehling, M. Busker, W. Jansen, W., Organische Batterien mit Gallussäure, Pyrogallol und grünem Tee. *Schulexperimente zur Demonstration von Flow-Batteries. PdN-Chemie in der Schule* **65** (6) S. 22-27 (2016).
- [9] D. Rosenberg, A. Rehling, D. Ernst, M. Busker, W. Jansen, Organische Batterien mit Phloroglucin und Vanillin. *PdN-ChiS* **66** (2) S. 9-14 (2017).
- [10] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim 1998.
- [11] J. Heinze, *Cyclic Voltammetry – Electrochemical Spectroscopy*, *Angewandte Chemie*, **23/11**, 831-918
- [12] A. Habekost, Die Elektrochromie von Tetramethylphenylendiamin, Diphenylamin und Methylviologen im Vergleich. *PdN-Chemie in der Schule* **64** (8) S. 13-18 (2015).
- [13] A. Habekost, Experimental Investigations of Alkaline Silver-zinc and Copper-zinc Batteries. *World Journal of Chemical Education* **1** (4) S. 4-12 (2016).
- [14] M. Klaus, M. Hasselmann, I. Rubner, B. Mößner, M. Oetken, Metall-Luft-Batterien mit einer neuartigen Kohlelektrode. *Chemkon* **21** (2) S. 65-71 (2014).
- [15] W. Dierks, H. Vennemann, Mit Peroxodisulfat zu extremen Potentialdifferenzen – eine 5V-Monozelle, *Chemkon* **11** (4) S. 197-198 (2004).
- [16] C. Wegner, S. Pulka, B. Risch, Synthese und Analyse des Arzneistoffs Paracetamol im Schülerlabor. *Chemkon* **23** (3) S. 131-140 (2016).
- [17] K. Brune, 150 Jahre Analgetika. Paracetamol: gefährlicher als man denkt. *ChiuZ* (49) S. 402-409 (2015).
- [18] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Stoffliste zur Regel „Unterricht in Schulen mit gefährlichen Stoffen. DGUV Regel 113-019. Berlin 2010.

Kontakt:

Dominique Rosenberg, Prof. em. Dr. Walter Jansen, Europa-Universität Flensburg, Abteilung Chemie und ihre Didaktik, Auf dem Campus 1, 24943 Flensburg, Email:

dominique.rosenberg@uni-flensburg.de

Dr. Maike Busker, Universität Hamburg, Fakultät für Erziehungswissenschaften, Max-Brauer-Alle 58/60, 22756 Hamburg, Email: maike.busker@uni-hamburg.de