

Anorganische Redox-Flow-Batterien in Theorie und Praxis

M. Ducci; D. Quarthal; J. Novotny; M. Oetken

Mit der Verabschiedung des Gesetzes zu Erneuerbaren Energien (EEG 2017) am 8. Juli 2016 macht es sich die Bundesrepublik zum Ziel, den Anteil des gewonnenen Stroms aus erneuerbaren Energiequellen bis 2025 auf 40-45% zu erhöhen, bis 2050 sollen es sogar mindestens 80% sein.¹⁾ Doch dieses Vorhaben ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Erneuerbare Energien werden hauptsächlich aus Sonnen- und Windenergie gewonnen. Diese Energiequellen sind jedoch nicht jederzeit abrufbar, sondern eher fluktuativ nutzbar. An sehr sonnigen und windigen Tagen wird die Deckung des Energiebedarfs durch den Einsatz von Photovoltaiksystemen und Windkraftanlagen überschritten. Dies kann sich auf unser Stromnetz auch negativ auswirken, da Untersuchungen des National Research Council (N.R.C) gezeigt haben, dass ein elektrisches Netz destabilisiert werden kann, wenn nicht zuteilbare erneuerbare Energien 20% der Energiegewinnungskapazität des Stromnetzes überschreiten.²⁾ Andererseits kann der Strombedarf an wolkigen und windstillen Tagen, den sogenannten dunklen Flauten, nicht gedeckt werden. Um das Gelingen der beschlossenen Energiewende von 2011 und das Vorhaben im verabschiedeten EEG 2017 zu gewährleisten, muss der gewonnene überschüssige Strom gespeichert und an dunklen Flauten zur Stromnutzung wieder verfügbar gemacht werden. Aus diesem Grund spielen Energiespeicher eine immer größere Rolle für unsere heutige Gesellschaft.

Anders als bei herkömmlichen Energiespeichern muss der Schwerpunkt bei stationären Speichersystemen nicht in hoher Energie- und Leistungsdichte oder in einem einfachen und kompakten Aufbau liegen. Viel wichtiger für den Einsatz als stationäre Netzspeicher sind zuverlässige und langlebige Speicher mit niedrigen Kosten bei Speicherzeiten von mehreren Stunden.³⁾ Die bislang verbreitetste Batterie ist der Blei-Säure-Akkumulator, der zwar geringe Kosten aufweist, aber im Vergleich zu anderen Speichersystemen nur eine geringe Zahl an Lade- und Entladezyklen erreicht und danach ersetzt werden muss. Blei-Säure-Batterien haben demnach nicht das Potential zur stationären Langzeitspeicherung. Andere Batteriesysteme besitzen wesentlich höhere Energiedichten und Zyklenzahlen, wie beispielsweise Nickel-Cadmium-, Nickel-Metallhydrid- oder Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Diese Batterietypen benötigen jedoch wesentlich höhere Investitionskosten und stellen daher ebenfalls keine gute Alternative für Energiespeicher im Netzmaßstab dar. Das für stationäre Netzspeicherung am besten geeignete System mit hohen Lade- bzw. Entladeraten und niedrigen Investitionskosten stellt die Redox-Flow-

Batterie dar. Redox-Flow-Batterien bieten mit einer unabhängigen Skalierbarkeit von Energie und Leistung, einem modularen Aufbau mit der Möglichkeit zum Austausch defekter Komponenten und kostengünstigen Energiespeichermaterialien das Potential für Energiespeicher im Netzmaßstab und können daher einen wesentlichen Schlüssel zum Gelingen der Energiewende in Deutschland darstellen.⁴⁾

Wie in den meisten Batterien finden auch in Redox-Flow-Zellen reversible Reaktionen an den Elektroden mittels Energieumwandlung statt. Die besondere Eigenschaft von Redox-Flow-Batterien ist, dass die redoxaktiven Substanzen fließende Medien (Flüssigkeiten, Suspensionen, etc.) sind. Dadurch ist es erst möglich eine voneinander unabhängige Skalierbarkeit von Energie und Leistung gewährleisten zu können.⁴⁾ Das heißt, die umzusetzenden Elektrolyte werden im Energiewandler entlang der Elektroden geleitet, dort oxidiert/reduziert und können im Anschluss in ihrem geladenen bzw. entladenen Zustand in separate Tanks weitergeleitet werden. Hierbei bestimmt die Größe der Tanks den Energieinhalt und die des Energiewandlers die Leistung der Batterie (Abb. 1⁵⁾).

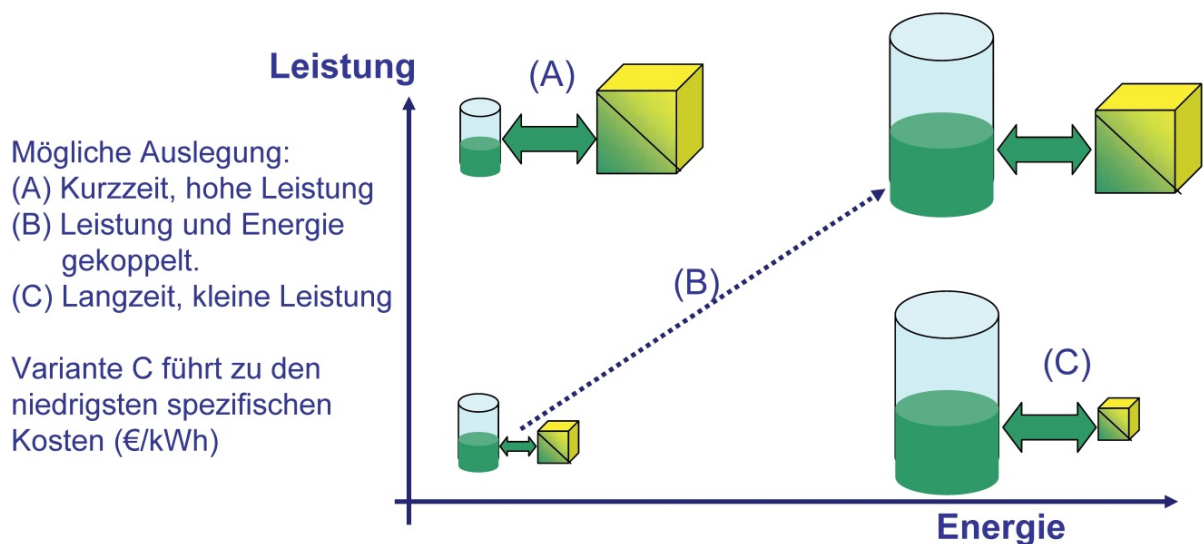


Abb. 1: Leistung/Energie-Diagramm von Redox-Flow-Batterien. Durch die unterschiedliche Skalierbarkeit der Größe des Speichertanks (links des Doppelpfeiles) und des Energiewandlers (rechts des Doppelpfeiles) kann die Leistung bzw. der Energieinhalt der Batterie beliebig variiert werden.

Durch diese Eigenschaft kann die im Verhältnis zu anderen Batterien geringe spezifische Energiedichte (All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie $25-35 \frac{Wh}{kg}$,⁶⁾ Lithium-Ionen-Akkumulator $120-150 \frac{Wh}{kg}$ ⁷⁾) durch eine entsprechend hohe Skalierung der Tanks ausgeglichen werden. Um die spezifischen Kosten einer Redox-Flow-Batterie im stationären Maßstab

gering zu halten, werden die Größe der Tanks groß und die des Energiewandlers klein skaliert (siehe Abb. 1).

1. Aufbau einer Redox-Flow-Batterie

Wie oben bereits erwähnt besteht eine Redox-Flow-Batterie aus mindestens einem Energiewandler und zwei separaten Tanks. Der Aufbau des Energiewandlers in einer Redox-Flow-Batterie ist in Abb. 2⁴⁾ dargestellt. Von innen nach außen ist ein herkömmlicher Energiewandler wie folgt aufgebaut: Die beiden Halbzellen werden durch eine Membran räumlich voneinander getrennt (a). Im Anschluss an die Membran sind Durchflussrahmen (b) angebracht, durch die die Elektrolyte in den Energiewandler ein- bzw. ausgeleitet werden. In den Durchflussrahmen befindet sich jeweils ein Graphitfilz (c), welches das Elektrodenmaterial der Zelle darstellt (auf die Verwendung der Elektrodenmaterialien wird später näher eingegangen). Damit der Elektrolyt nicht seitlich aus der Zelle fließt befinden sich zwei Graphitplatten (d) an den Elektroden, welche den Abschluss der Halbzellen bilden. Zuletzt verhindert eine Isolatorplatte (e) die elektrische Kontaktierung mit weiteren Halbzellen, welche man wahlweise zu sogenannten „Stacks“ kombinieren kann, um durch entsprechendes Verschalten die Stromstärke/Spannung der Batterie zu erhöhen. Die Endplatte (f) sorgt für die mechanische Stabilität der Redox-Flow-Batterie.⁴⁾

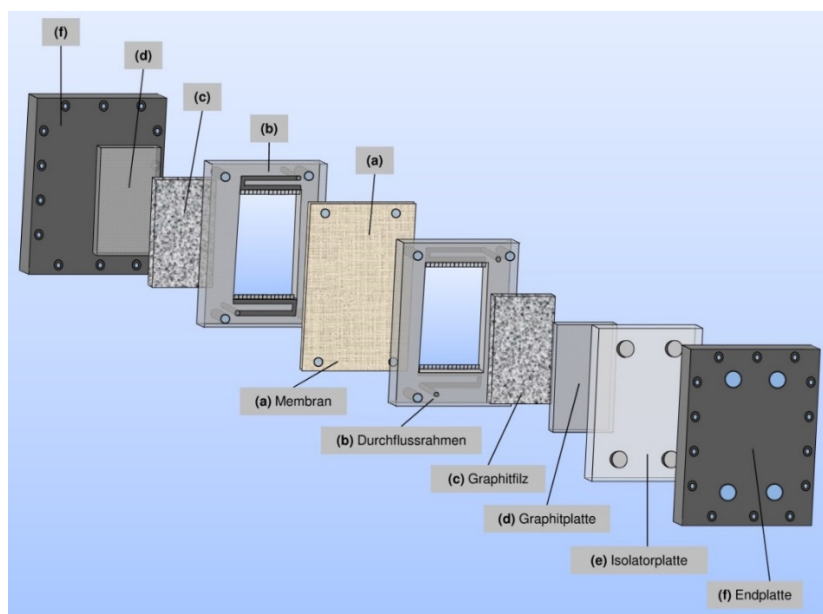


Abb. 2: Aufbau des Energiewandlers einer Redox-Flow-Batterie. Von innen nach außen: a) Membran, b) Durchflussrahmen, c) Graphitfilz, d) Graphitplatte, e) Isolatorplatte, f) Endplatte.

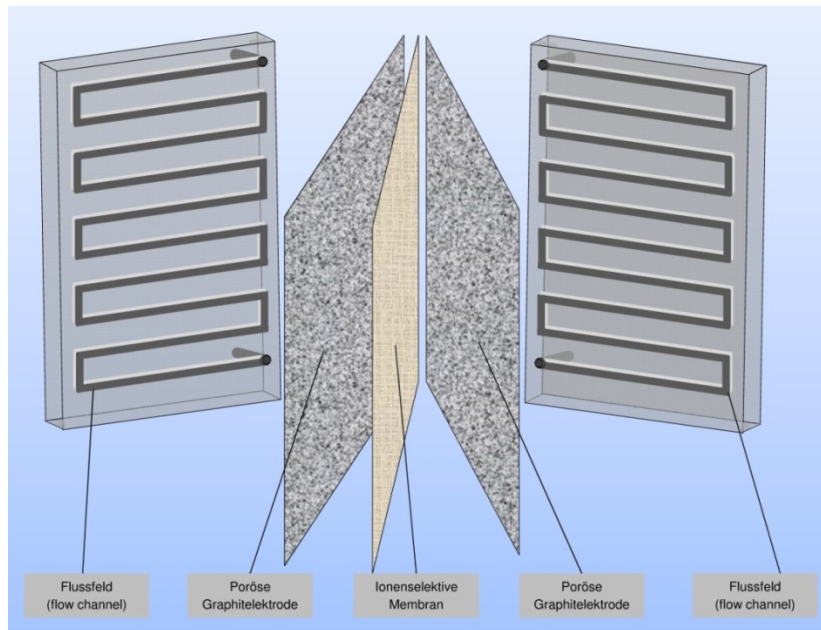


Abb. 3: Aufbau eines brennstoffzellenähnlichen Energiewandlers einer Redox-Flow-Batterie.

Neben der in Abb. 2 dargestellten Anordnung kann auch ein brennstoffzellenähnlicher Aufbau für Redox-Flow-Batterien verwendet werden (siehe Abb. 3³⁾.⁴⁾ Hierzu wird, anstatt eines Durchflussrahmens und eines Graphitfilzes, ein „Flussfeld“ (flow channel) aus strukturierten Graphitplatten und porösen Diffusionselektroden eingesetzt. Das Flussfeld soll dafür sorgen, dass der Elektrolyt möglichst lange an der Elektrodenoberfläche entlang geleitet wird, damit jedes umzusetzende Ion oxidiert bzw. reduziert wird. Der Nachteil an diesem Aufbau liegt im Vergleich zum Ersten daran, dass er wesentlich aufwendiger als Zellstapel zu verwirklichen ist.

Das ganze System aus Pumpen, Fluidtechnik, Wärmemanagement, Energiewandler und Speichertanks bilden die Redox-Flow-Batterie, wobei nicht nur eine Einzelzelle, sondern auch mehrere zusammengeschaltete Zellen als Redox-Flow-Batterie bezeichnet werden.⁴⁾

Die Auswahl des Elektrodenmaterials und des Separators in Redox-Flow-Batterien ist essentiell wichtig für die Leistung sowie für die Kosten der Batterie. Die Preise der Elektroden und der Membran nehmen ca. ein Drittel der Gesamtkosten für Redox-Flow-Batterien ein,⁸⁾ daher soll im Folgenden der Einsatz der Elektrodenmaterialien, die Alternativen an Separatoren und im Anschluss daran die Funktionsweise von Redox-Flow-Batterien anhand der All-Vanadium-Redox-Flow-Zelle erläutert werden.

2. Das Elektrodenmaterial in Redox-Flow-Batterien

Wie zu Beginn bereits erwähnt, müssen Energiespeicher im Netzmaßstab kostengünstig sein. Um dies zu gewährleisten, werden Elektrolyte auf wässriger Basis verwendet. Hierbei ist die Spannung der Batterie jedoch auf das Zersetzungsfenster von Wasser limitiert ($1,23 \text{ V}^9$). Um Redoxpaare mit negativen und stark positiven Standardelektrodenpotentialen einsetzen zu können, um somit die Ruheklemmenspannung zu erhöhen müssen Elektrodenmaterialien verwendet werden, welche eine möglichst hohe Wasserstoff- bzw. Sauerstoffüberspannung aufweisen. Aufgrund dessen setzt man, trotz ihrer im Vergleich zu Metallelektroden niedrigen elektrischen Leitfähigkeit und geringeren mechanischen Stabilität, kohlenstoffbasierte Elektroden in Redox-Flow-Batterien ein.¹⁰⁾ Zudem sind Metallelektroden teurer und chemisch instabiler als Graphit. Sie bilden mit der Zeit Oxidschichten, die zur Passivierung der Elektrode führt.⁴⁾

Da die Elektroden maßgeblich für die Leistung der Redox-Flow-Batterie sind, müssen Graphitelektroden verwendet werden, die eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen. Dies ist nicht nur auf die Leistung der Batterie bezogen sehr wichtig, sondern auch um alle redoxaktiven Spezies oxidieren/reduzieren zu können. Dies soll im Folgenden beispielhaft anhand einer Fe^{2+} -Lösung illustriert werden: Die Konzentration von Wasser beträgt $55,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, das Teilchenverhältnis ist somit in einer wässrigen Fe^{2+} -Lösung (mit der Konzentration $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ca. 55 zu 1. Damit das Fe^{2+} -Ion in möglichst kurzer Zeit zur Elektrode (Pluspol) bei einem Ladevorgang zu Fe^{3+} oxidiert werden kann, muss die Oberfläche der Elektrode im Verhältnis zum Elektrolytvolumen möglichst groß sein. Aus diesem Grund wird ein Graphitfilz mit einer hohen spezifischen Oberfläche in Kombination mit einem Durchflussrahmen oder ein brennstoffzellenähnlicher Aufbau mit einem Flussfeld und poröser Graphitelektrode eingesetzt (Abb. 4).

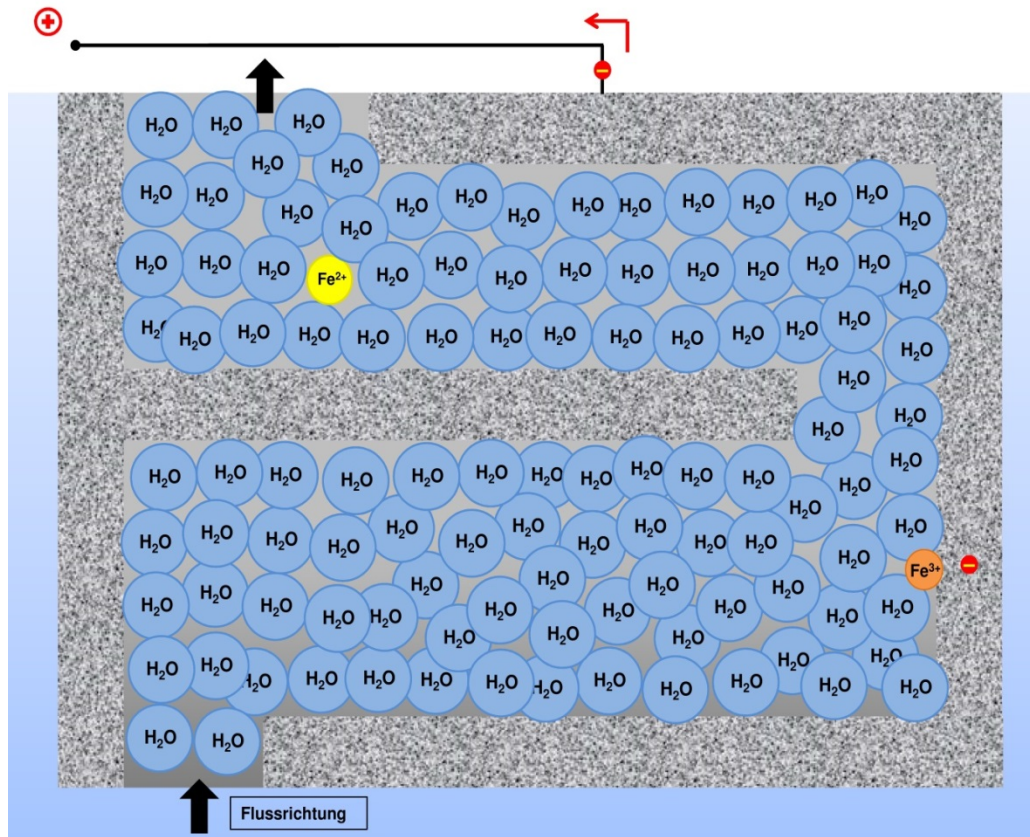
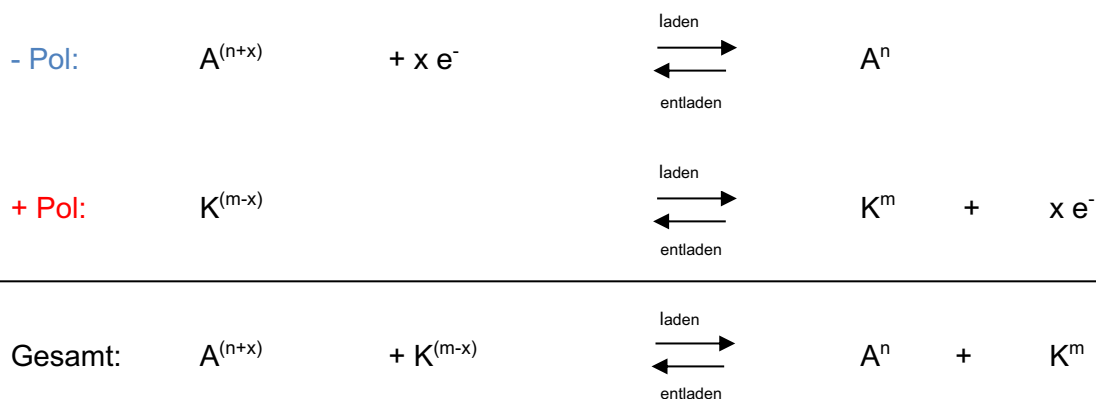


Abb. 4: Schematische Darstellung des Verhältnisses zwischen Wassermolekülen und Fe^{2+} -Ionen in einer 1 molaren Elektrolytlösung. Hier wird der Elektrolyt während des Ladevorgangs in einem Flusskanal an einer positiv geschalteten Graphitelektrode entlang gepumpt.

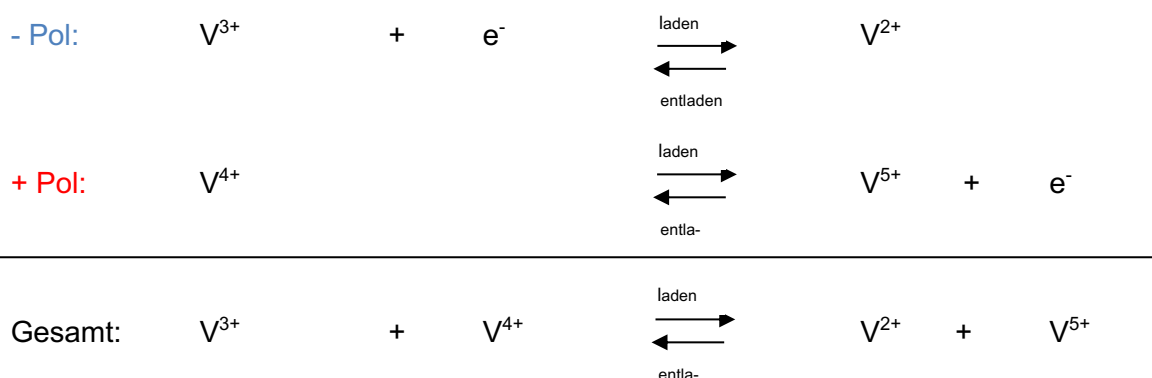
4. Funktionsweise einer Redox-Flow-Batterie

Die Anode und Kathode werden konventionsgemäß nach dem Entladevorgang benannt. Da die redoxaktiven Substanzen gelöst im Elektrolyten vorliegen und die Energie somit nicht mehr in den Elektroden, sondern in zwei verschiedenen Flüssigkeiten gespeichert ist, wird der Elektrolyt, welcher beim Entladevorgang oxidiert wird als „Anolyt (A)“ und derjenige, welcher beim Entladevorgang reduziert wird als „Katholyt (K)“ bezeichnet. Die allgemeinen Reaktionsgleichungen können wie folgt aufgestellt werden:⁴⁾



Die am meisten beforschte Redox-Flow-Zelle ist die bereits angesprochene All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie. Bei diesem Akkumulator werden alle vier Oxidationsstufen des Vanadiums (V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} und V^{5+}) genutzt. Der Vorteil hierbei ist, dass bei einem möglichen Crossing-Over-Effekt, bei dem beispielsweise ein V^{5+} -Ion durch die Membran in den Anolyten diffundiert, an der Anode wieder zu V^{2+} reduziert werden kann.¹¹⁾ Die Elektrolyte können somit relativ einfach wieder aufbereitet werden, der Crossing-Over-Effekt sorgt lediglich für Ladungsverluste der Batterie und senkt deren Effizienz. Wesentlich schwieriger wäre die erneute Aufbereitung des Elektrolyten, wenn zwei unterschiedliche Stoffe miteinander vermischt werden, wie beispielsweise bei der Eisen-Chrom-Redox-Flow-Batterie.

Im ungeladenen Zustand liegen die Vanadium-Spezies in den Oxidationsstufen V^{3+} (Anolyt) und V^{4+} (Katholyt) vor. Beim Ladevorgang (Abb. 5) werden die Elektrolyte mithilfe von Pumpen in den Energiewandler gepumpt. Dort werden sie an den Elektroden entlang geleitet. Das V^{4+} -Ion wird an der Kathode zu V^{5+} oxidiert, das abgegebene Elektron wandert über den Stromkreis zur Anode, dort nimmt das V^{3+} -Ion des Anolyten das Elektron auf und wird zum V^{2+} -Ion reduziert. Zur Wahrung der elektrischen Neutralität wandert pro abgegebenem Elektron ein Proton über die kationenselektive Membran vom Katholyten zum Anolyten. Im Anschluss werden die Elektrolyte wieder in separate Tanks geleitet und dort solange gelagert, bis die gespeicherte Energie wieder abgerufen werden soll. Beim Entladevorgang (Abb. 5) wird die Pumprichtung umgekehrt, die Elektrolyte wieder in den Energiewandler geleitet und die Prozesse des Ladevorgangs laufen in umgekehrter Form ab. Die Reaktionsgleichungen können wie folgt formuliert werden:¹²⁾



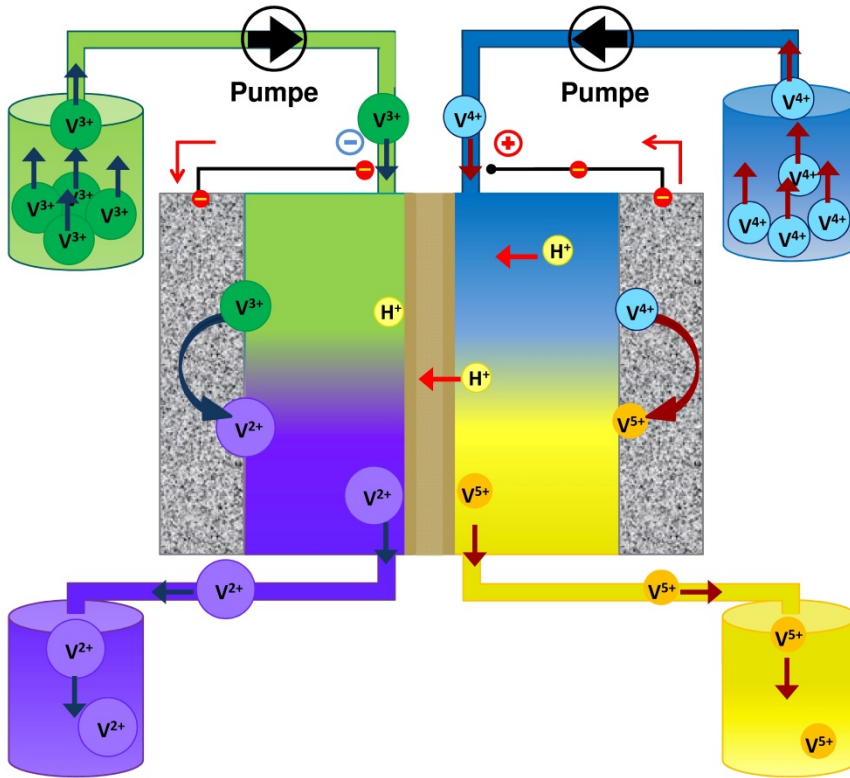


Abb. 5: All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie auf der Teilchenebene; Ladevorgang.

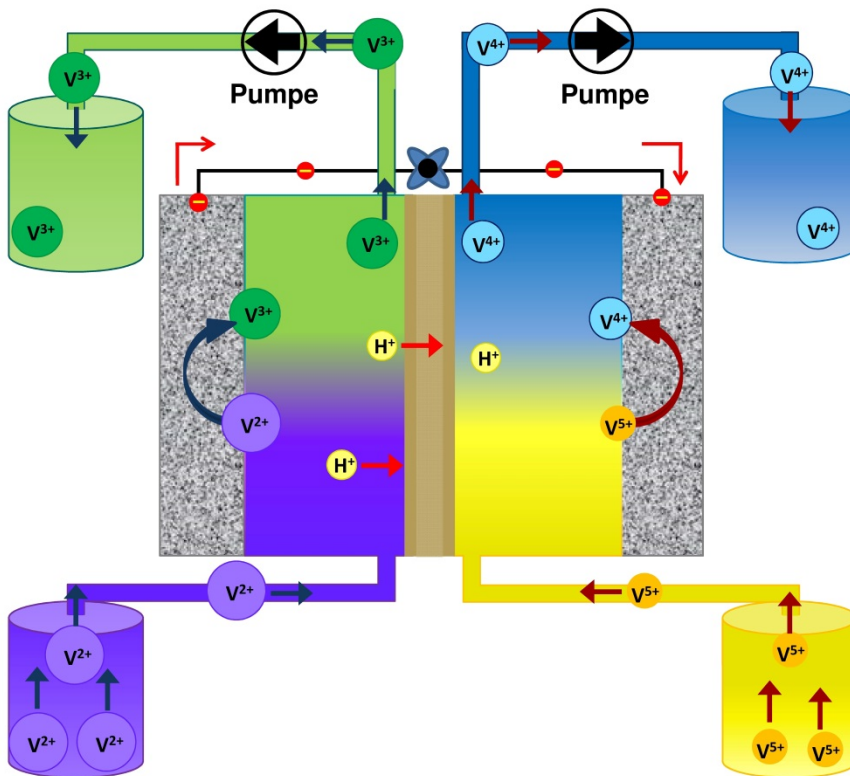


Abb. 6: All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie auf der Teilchenebene; Entladevorgang.

5. Auswahl der Redoxpaare in Redox-Flow-Batterien

Zwar bietet die All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie den Vorteil der einfachen Elektrolytaufbereitung trotz Crossing-Over-Effekt, doch weist diese Batterie auch einige Nachteile auf, wie beispielsweise die Abscheidung von Vanadium-Spezies innerhalb der Membran (fouling). Außerdem entsteht innerhalb des Katholyten Sauerstoff, da V^{5+} -Ionen einen so starken Oxidationscharakter besitzen, dass sie Wassermoleküle zu Sauerstoff oxidieren. Hinzu kommt der Ausfall von V_2O_5 (Katholyt) oberhalb $40^\circ C$ bzw. VO (Anolyt) unterhalb $10^\circ C$,¹³⁾ was eine zusätzliche Temperaturregulierung der Batterie erfordert. Außerdem ist Vanadium aus der Perspektive der Umweltverträglichkeit problematisch und das weltweite Vorkommen an Vanadium begrenzt. Aufgrund dessen werden noch weitere Alternativen an möglichen Redoxpaaren in Redox-Flow-Batterien beforscht. Da es nur wenige redoxaktive Stoffe in gelöster Form gibt, welche dazu ein negatives Potential besitzen, werden auch Redox-Flow-Zellen eingesetzt, bei denen nicht alle Stoffe in gelöster Form vorliegen. Diese Akkumulatoren werden als Hybrid-Redox-Flow-Batterien bezeichnet. Beispielsweise wäre ein solches System die Zink-Cer-Redox-Flow-Zelle. Eine Übersicht einiger anorganischer Redoxpaare wurde in Abb. 7⁵⁾ zusammengefasst.

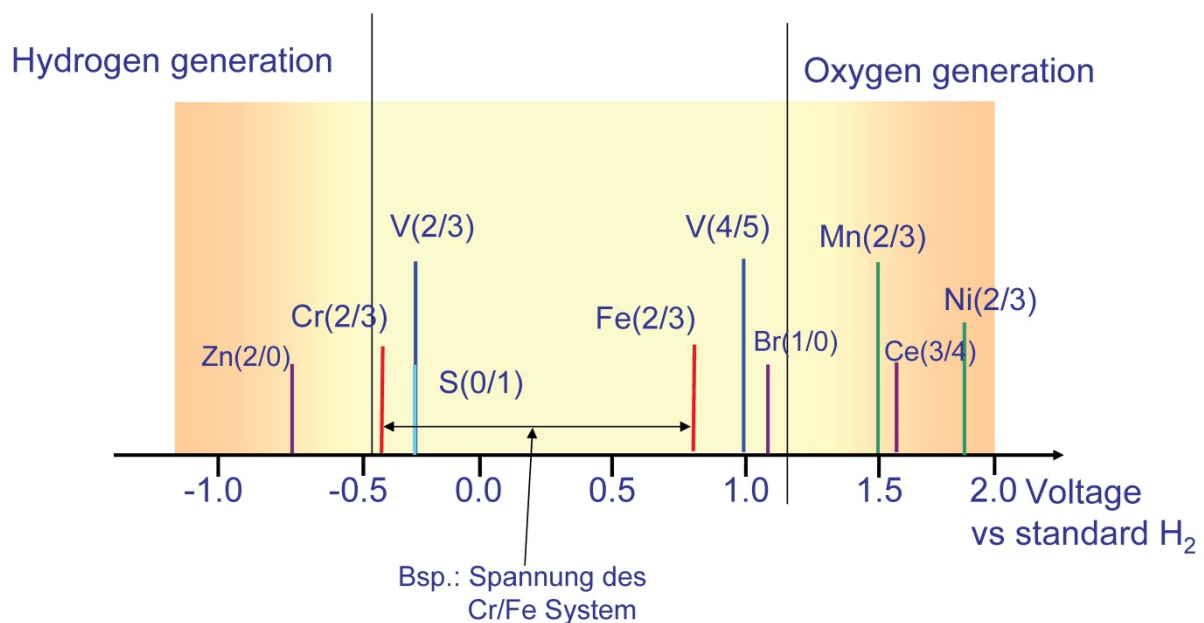


Abb. 7: Einige mögliche Redoxpaare in Redox-Flow-Batterien und deren Standarddepotentiale. Die zueinander gehörenden Paare wurden farblich identisch gekennzeichnet.

Im Folgenden werden völlig neuartige, sehr leistungsfähige Hybrid-Redox-Flow-Batterien vorgestellt, die aufgrund der von den Autoren entwickelten experimentellen Anordnung ein faszinierendes Farbenspiel des Katholyten aufweisen.

6. Redox-Flow-Batterien im Modellexperiment

Wie bisher eindeutig aufgezeigt werden konnte, wird der Einsatz von Redox-Flow-Batterien für die künftige Speicherung von Energie im Netzmaßstab eine entscheidende Rolle spielen und somit auch für das Gelingen der Energiewende in Deutschland.

Ziel der Autoren dieses Beitrages ist es, Redox-Flow-Batterien zu entwickeln, welche auf anorganischen Stoffen basieren, die von der Gefährdungsbeurteilung unbedenklich sind und im oxidierten Zustand eine andere Farbe aufweisen als im reduzierten. Dadurch kann der Ladezustand der Batterie anhand der Farbe des Elektrolyten abgeschätzt werden, was einen enormen didaktischen Vorteil bietet. Elektrolyte, welche auf den vier Oxidationsstufen des Vanadiums basieren, weisen unterschiedliche Farben auf. Jedoch schließt deren hohe Gesundheitsgefährdung den Einsatz für ein Modellexperiment gänzlich aus. Wesentlich besser geeignet sind Elektrolyte, wie beispielsweise auf Basis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oder Cer-Ionen. Fe^{3+} -Ionen bilden im Gegensatz zu Fe^{2+} -Ionen in Kombination mit Thiocyanat-Ionen einen roten Komplex bilden und eine Cer-Lösung ändert die Farbe von Ce(IV) zu Ce(III) von gelb zu farblos.

Um den Aufbau möglichst einfach zu gestalten wurde der Fokus auf Hybrid-Redox-Flow-Batterien gelegt, da die Anode aus Metallelektroden bestehen kann.

Es hat sich gezeigt, dass sich Materialien aus der Medizintechnik für einen experimentellen Aufbau einer Hybrid-Redox-Flow-Batterie sehr gut eignen. Inspiriert dazu wurden die Autoren von den wunderbaren Arbeiten von Brand, Grofe und Rossow. Der Vorteil in der Verwendung von Med-Tec-Materialien liegt darin, dass man dabei sehr einfach einen sehr effizienten Elektrolytfluss (flow) erzeugen kann. Dafür benötigt man lediglich eine Pumpe aus dem Modellbau kombiniert mit Heidelberger Verlängerungen und einer Spritze. Um eine schnelle Oxidation/ Reduktion eines Elektrolyten zu ermöglichen, wird, wie in Kapitel 2 aufgezeigt, eine Elektrode mit großer spezifischer Oberfläche benötigt. Möglicherweise könnte sich der Einsatz eines Graphitfilzes der SGL Carbon GmbH als Kathodenmaterial als geeignet erweisen.

Um Ladungsverluste durch eine direkte Reaktion zwischen Anode und Katholyt in Hybrid-Redox-Flow-Batterien zu verhindern, werden diese räumlich durch eine Membran voneinander getrennt. Dies macht jedoch den Aufbau der Batterie (wie in Kapitel 1 gezeigt) wieder sehr komplex. Die Autoren stellten sich deshalb die Frage, ob es möglich ist, auf eine Membran verzichten zu können, um den Versuchsaufbau zu vereinfachen. Unsepariert würde die Reaktion zwischen Fe^{3+} -Ionen und elementarem Zink direkt ablaufen und die Batterie sich somit selbst entladen. Jedoch weist auch die technische Redox-Flow-Batterie einen Ladungsverlust, durch die oben erwähnten Crossing-Over-

Effekte auf. Die Selbstentladung in unserem Hybrid-Redox-Flow-Ansatz könnte minimiert werden, wenn man die Reaktionsoberfläche des Zinks möglichst klein wählt. Es stellt sich die Frage, ob der Effekt der Selbstentladung bei direktem Kontakt des Katholyten mit der Anode durch die Verringerung der Reaktionsoberfläche des Zinks derart minimiert werden kann, dass sich eine messbare Spannung einstellt und die Batterie dennoch einen zur technischen Redox-Flow-Batterie konkurrenzfähigen Wirkungsgrad aufweist. Zinkbleche weisen eine geringe Reaktionsoberfläche auf, daher wird im Folgenden ein Zinkblech der Firma KIND (1 cm x 10 cm) eingesetzt. Derartige membranlose Hybrid-Redox-Flow-Systeme werden auch für den kommerziellen Einsatz diskutiert und intensiv beforscht.

Aufgrund der oben angestellten Überlegungen wurde folgender Aufbau einer Hybrid-Redox-Flow-Batterie im Med-Tec-Ansatz entwickelt:

6.4. Die Hybrid-Redox-Flow-Batterien im Low-Cost-Med-Tec-Ansatz

6.4.1. Bau einer Hybrid-Redox-Flow-Batterie mit Materialien aus der Medizintechnik:

Für die Herstellung einer Hybrid-Redox-Flow-Batterie in der Freiburger Med-Tec-Variante werden folgende Materialien benötigt (Abb. 8):

Kraftstoff-Getriebepumpe der Firma Modelcraft (benzinfest, Fördermenge 0.6 L/min, 12,99 €), 2x Luer-Lock-Adapter (weiblich/ weiblich), 60 mL Spritze, Stativmaterial, 1x Bleistiftmine, 4 cm x 19 cm Graphitfilz der SGL Group/Sigracell (Typ: GFA6 EA, Kosten ca. 1,30 €/ 1 m² \cong 170 €, Bezugsquelle: http://www.sglgroup.com/cms/_common/downloads/products/product-groups/gs/tds/felt/SIGRACELL_TDS-BF.01.pdf), Cutter, Nadel, 2x Durchstechwerkzeug (Ahle) (\emptyset = 2 mm, \emptyset = 3 mm), Schmierfett, Schneidebrett, Schere, Geodreieck.

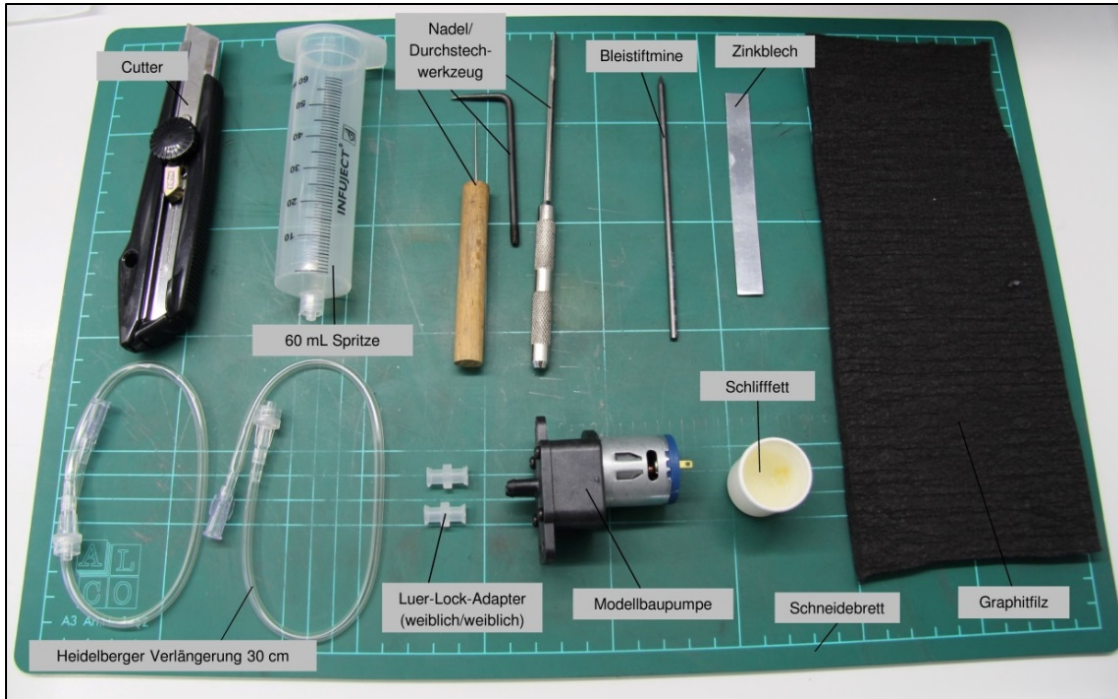


Abb. 8 : Materialien zum Bau einer Hybrid-Redox-Flow-Batterie im Med-Tec-Ansatz.

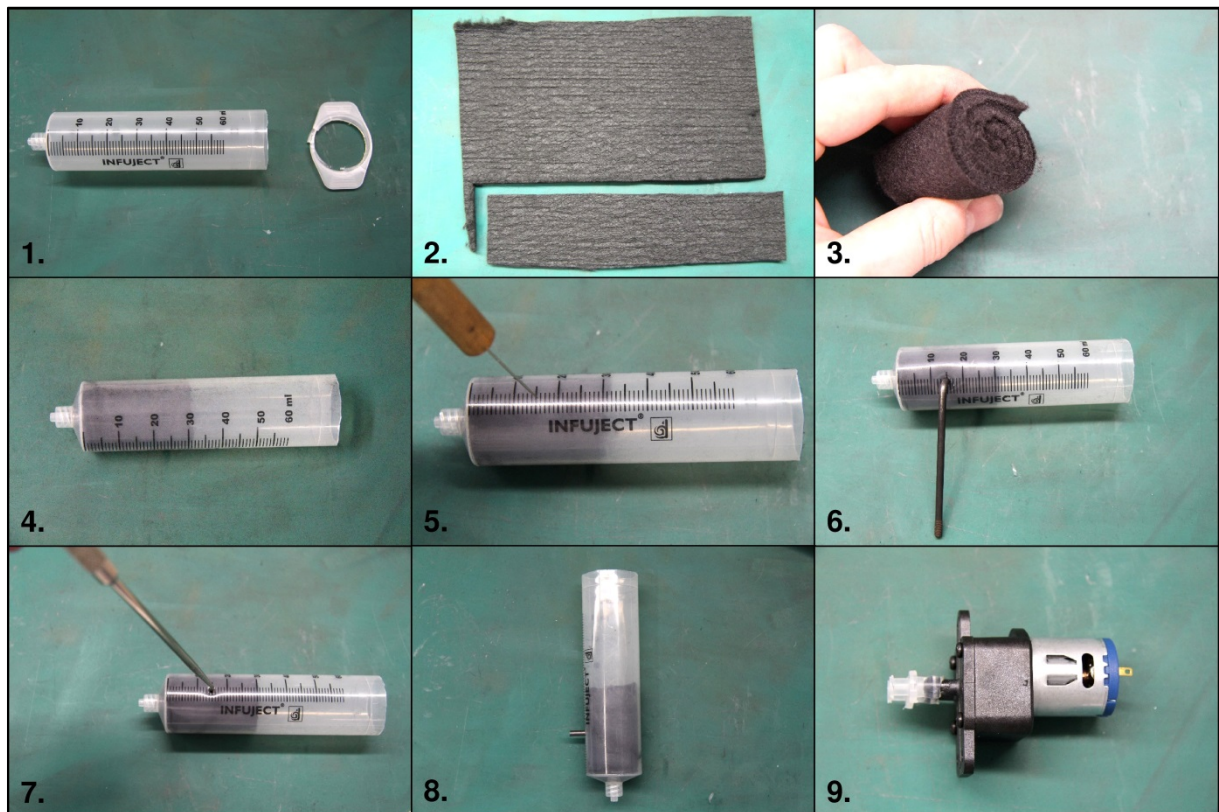


Abb. 9 : Anleitung zum Bau der Freiburger Hybrid-Redox-Flow-Batterie im Med-Tec-Ansatz.

Zuerst wird der obere Rand einer 60 mL-Spritze mit einem Cutter entfernt, dadurch lässt sich, in einem späteren Schritt, das Zinkblech leichter mit einer Krokodilklemme am Spritzenrand befestigen. Im Anschluss wird aus dem Graphitfilz ein 4 cm x 19 cm großes Stück ausgeschnitten und dieses möglichst eng entlang der langen Seite zusammen gerollt. Die Graphitfilz-Rolle wird in die 60 mL-Spritze gesteckt und bis zum Ende der Spritze geschoben. Optional kann hierfür eine kurze Holzlatte zu Hilfe genommen werden. Danach wird mit einer Nadel an der 15 mL-Markierung der 60 mL-Spritze ein Loch gestochen, welches erst mit der kleineren Ahle ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) und danach mit der Größeren ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) erweitert wird. Zur späteren elektrischen Kontaktierung des Graphitfilzes steckt man ein ca. 4 cm großes Stück einer Bleistiftmine durch das vorgefertigte Loch (optional kann danach der Übergang von der Bleistiftmine zur Spritze mit Sekundenkleber abgedichtet werden). Als nächstes wird der Flüssigkeitsein- und auslass der Modellbaupumpe mit Schliff fett großzügig eingefettet und die beiden Luer-Lock-Adapter (weiblich/ weiblich) über den eingefetteten Ein- bzw. Auslass der Modelbaupumpe gesteckt, bis diese ca. bis zur Hälfte in den Adaptern stecken (die einzelnen Schritte sind in Abb. 9 dargestellt).

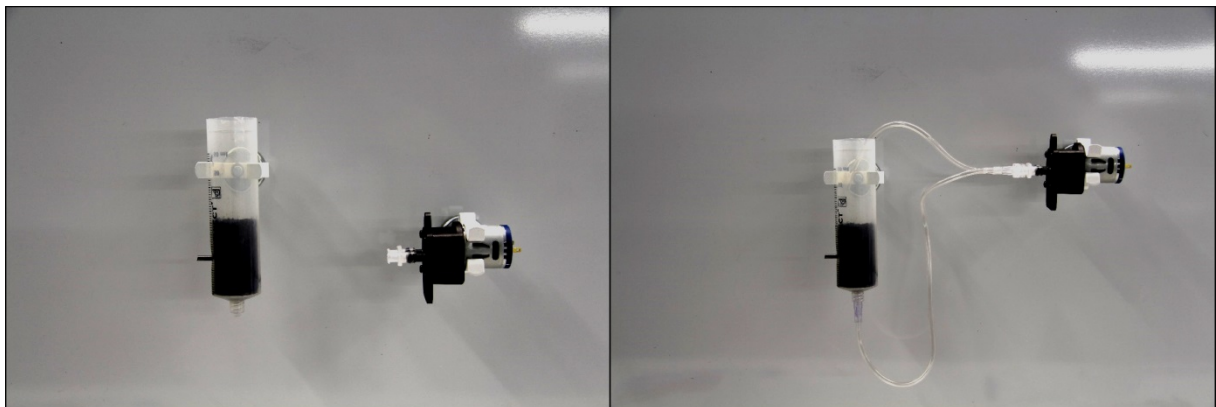


Abb. 10: Befestigung der Hybrid-Redox-Flow-Batterie (links) und der darauf folgende Anschluss der Heidelberger Verlängerungen (rechts).

Zuletzt werden die vorgefertigte Spritze und die Modellbaupumpe an einem Stativ wie in Abb. 10 befestigt und die beiden Heidelberger Verlängerungen (30 cm) angebracht. Eine Heidelberger Verlängerung wird am unteren Luer-Lock-Anschluss der Spritze angeschlossen und deren anderes Ende am vorderen Einlass der Modellbaupumpe angebracht. Die zweite Heidelberger Verlängerung wird am hinteren Anschluss der Modellbaupumpe montiert und der männliche Luer-Lock-Anschluss der Heidelberger Verlängerung an das obere Ende der Spritze gehängt (Abb. 10). Als letztes wird ein Zinkblech

an der beschrifteten Seite der Spritze, ca. 0,5 cm oberhalb des Graphitfilzes mit einer Krokodilklemme befestigt.

In dem so hergestellten Ansatz soll eine Hybrid-Redox-Flow-Batterie auf Basis von metallischem Zink und einer Fe^{3+} -Lösung getestet werden.

6.4.2. Zn// Fe^{3+} -Hybrid-Redox-Flow-Batterie im Freiburger Med-Tec-Ansatz

Geräte und Chemikalien: Freiburger Hybrid-Redox-Flow-Batterie im Med-Tec-Ansatz aus 6.5.1, Voltmeter, Verbindungskabel, 2x Spannungsquelle/Netzgerät (1x mit mindestens 3 A Leistung), Krokodilklemmen, Zinkblech (1 cm x 10 cm) (02 – Leicht-/Hochentzündlich, 09 – Umweltgefährlich), 18% H_2SO_4 (05 – Ätzend), FeSO_4 (07 – Achtung), Natriumthiocyanat (07 – Achtung), Elektromotor mit Luftschraube (Anlaufspannung: 0,20 V; Anlaufstrom: 30 mA).

Herstellung der Elektrolytlösungen: Zur Herstellung von 100 mL einer 0,1 molaren Fe^{2+} -Elektrolytlösung werden 2,78 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in einen 100 mL Messkolben gegeben. Anschließend gibt man 5 mL einer 18% Schwefelsäure, 1 g Natriumthiocyanat sowie 2,88 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ hinzu. Nun wird mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Jetzt rührt man das Gemisch mithilfe des Magnetrührers für 10 Minuten bis die Feststoffe vollständig gelöst sind.

Aufbau:

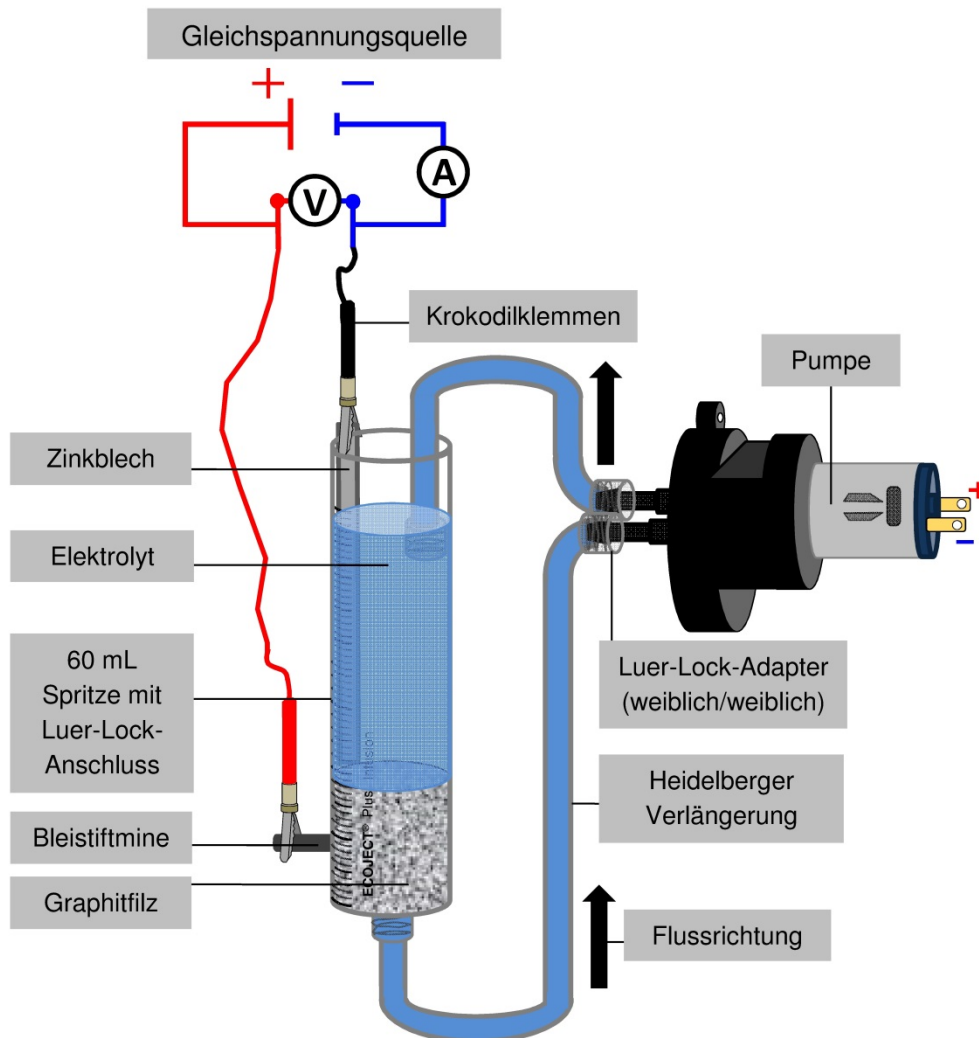


Abb. 11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Hybrid-Redox-Flow-Batterie im Med-Tec-Ansatz.

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 11 dargestellt, aufgebaut. Die Bleistiftmine wird als +Pol, das Zinkblech als – Pol geschaltet. Die Modellbaupumpe wird an die Gleichspannungsquelle angeschlossen, welche eine Stromstärke von bis zu 3 A liefert, da die Pumpe mehr als 1 A an Strom benötigt. Der vordere Kontakt der Modellbaupumpe wird als Minuspol und der hintere als Pluspol geschaltet. Der Elektrolyt wird bis zur 60 mL Markierung der Spritze eingefüllt und die Pumpe im Anschluss eingeschaltet (ca. 5-6 V). Sobald der Elektrolyt zirkuliert, kann die Spannung der Pumpe niedriger eingestellt werden ($\approx 3,1$ V) und der restliche Elektrolyt (insgesamt 65 mL) eingefüllt werden. Danach wird die Batterie bei 2,4 V für 4 Minuten geladen und hinterher per Kurzschlussstrom entladen.

Beobachtung: Bereits nach 20 Sekunden ist eine Rotfärbung des Elektrolyten zu erkennen (Abb. 12). Nach zweiminütigem Ladevorgang weist die Eisenlösung eine intensiv blutrote Farbe auf und die Anfangsströme betragen 140 mA (Abb. 14). Die Entladeströme der Batterie liegen bei einem Entladevorgang per Kurzschlussstrom ebenfalls bei ca. 140 mA und fallen nach ca. 4 Minuten auf 20 mA. Eine Entfärbung des Elektrolyten ist schon nach einer Minute zu beobachten, bis er schließlich nach dreieinhalb Minuten farblos ist (Abb. 13). Die Ruheklemmenspannung der Batterie beträgt 1,3 V. Es lässt sich ein sehr leistungsstarker Motor mit der Hybrid-Redox-Flow-Batterie für 4 Minuten betreiben (Anlaufspannung: 0,20 V; Anlaufstrom: 30 mA). Auch hier entfärbt sich die Batterie innerhalb von 4 Minuten und der Motor bleibt synchron zur Entfärbung des Elektrolyten stehen.

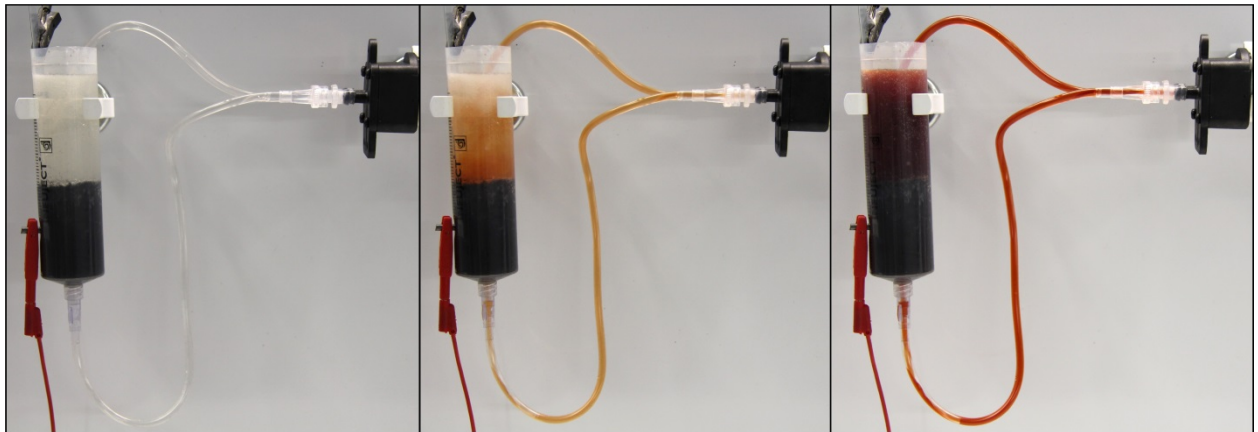


Abb. 12: Ladevorgang einer Hybrid-Redox-Flow-Batterie auf Basis von metallischem Zink und einer Fe^{3+} -Lösung; links: Vor dem Ladevorgang, Mitte: Nach 1 Minute, rechts: Nach 2 Minuten.

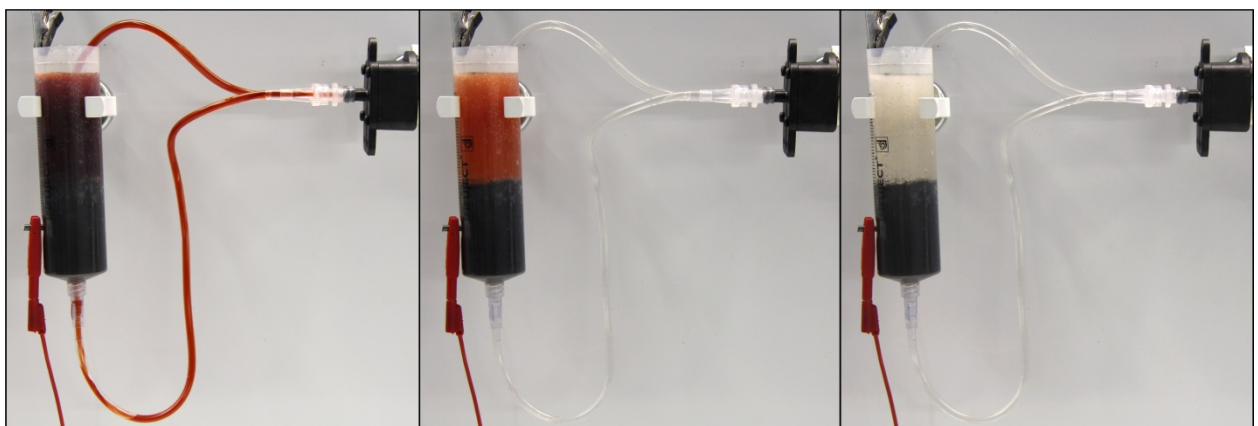


Abb. 13: Entladevorgang einer Hybrid-Redox-Flow-Batterie auf Basis von metallischem Zink und einer Fe^{3+} -Lösung per Kurzschlussstrom; links: Vor dem Entladevorgang, Mitte: Nach 3 Minuten, rechts: Nach 4 Minuten.

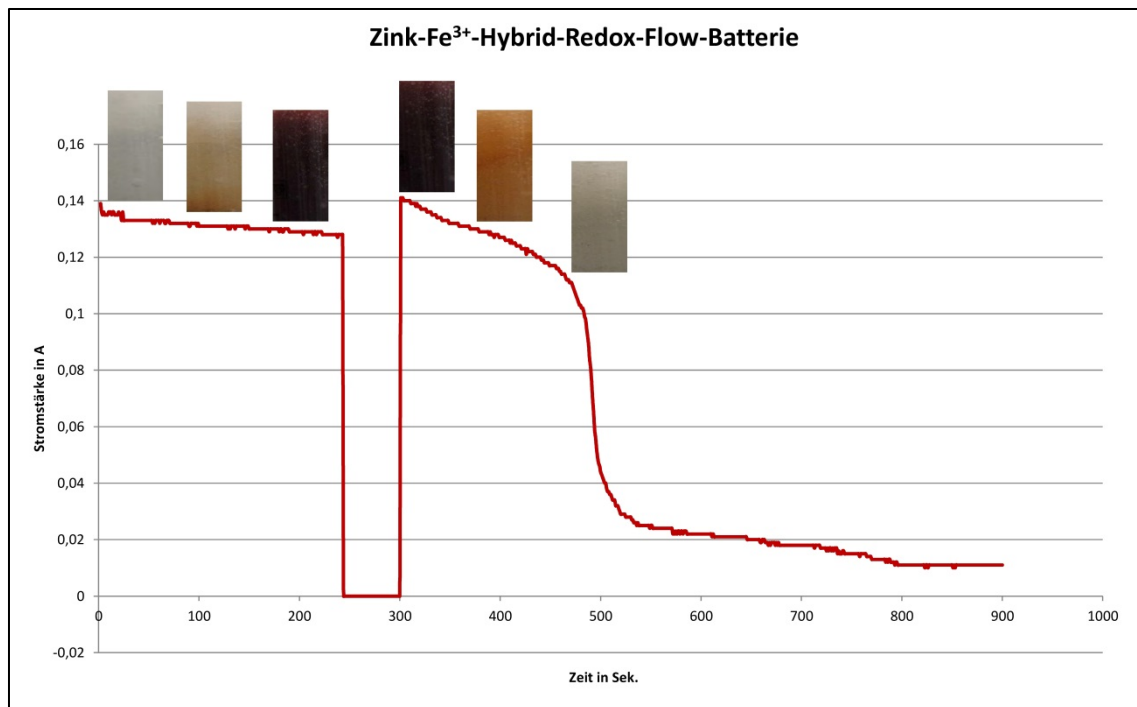


Abb. 14: Strom/Zeit-Diagramm mit Färbung während des Lade- und Entladevorgangs der Freiburger Hybrid-Redox-Flow-Batterie auf Basis von metallischem Zink und einer Fe³⁺-Lösung.

Auswertung: Beim Entladevorgang wird am Minuspol elementares Zink zu Zn²⁺-Ionen oxidiert, während am Pluspol Fe³⁺-Ionen zu Fe²⁺-Ionen reduziert werden (Abb. 15). Die Prozesse des Ladevorganges laufen in umgekehrter Form ab (Abb. 16). Die Entfärbung des Elektrolyten ist darauf zurückzuführen, dass SCN⁻-Ionen lediglich mit Fe³⁺-Ionen den bekannten [Fe(H₂O)₅(SCN)]²⁺-Komplex bilden,⁹⁾ welcher die charakteristisch rote Farbe aufweist. Der Grund für die sehr hohe Leistung der Batterie liegt in der hohen Oberfläche des Graphitfilzes und dem sehr guten Elektrolytfluss (flow). Die Fe³⁺-Ionen werden durch das Graphitfilz geleitet, was die statistische Wahrscheinlichkeit des Kontakts zwischen Kathode und den Ionen des Katholyten enorm erhöht. Aufgrund dessen lässt sich der Elektrolyt sehr schnell durch einen Lade- bzw. Entladevorgang umfärben. Die Reaktionsgleichungen können wie folgt formuliert werden:

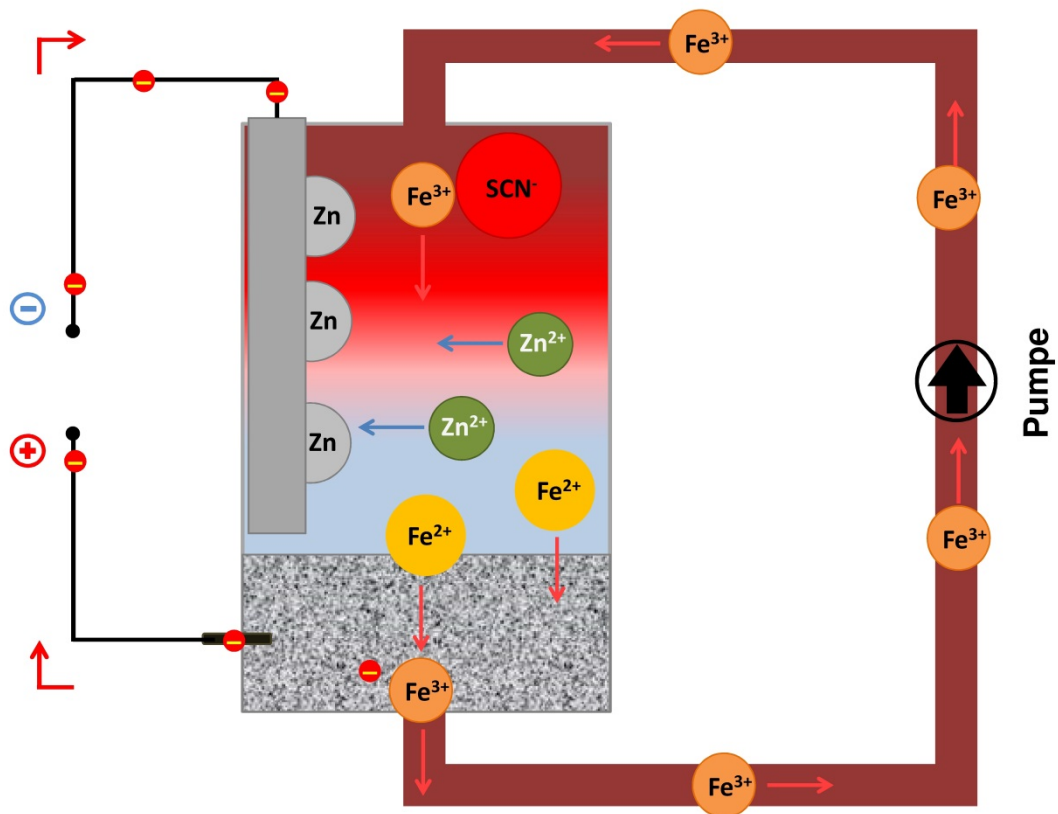
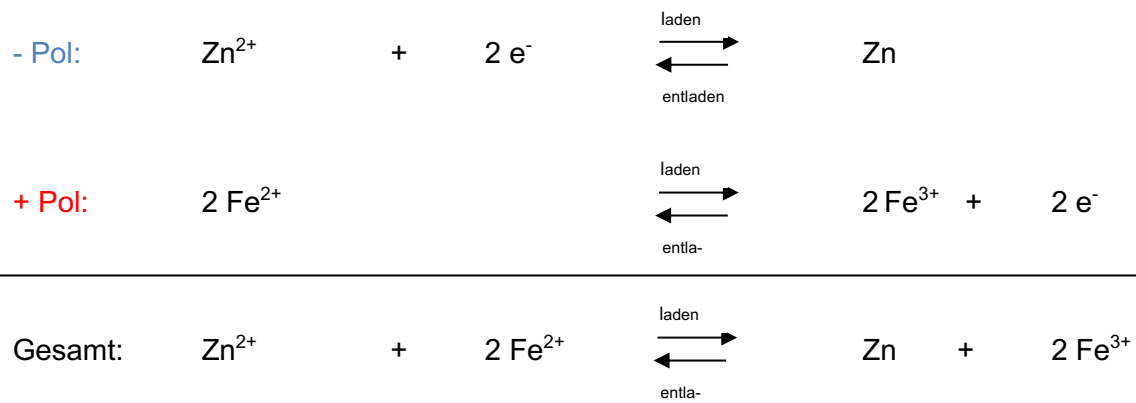


Abb. 15: Schematische Darstellung des Ladevorgangs der Freiburger Hybrid-Redox-Flow-Batterie auf Basis von elementarem Zink und einer Fe³⁺-Lösung im Med-Tec-Ansatz.

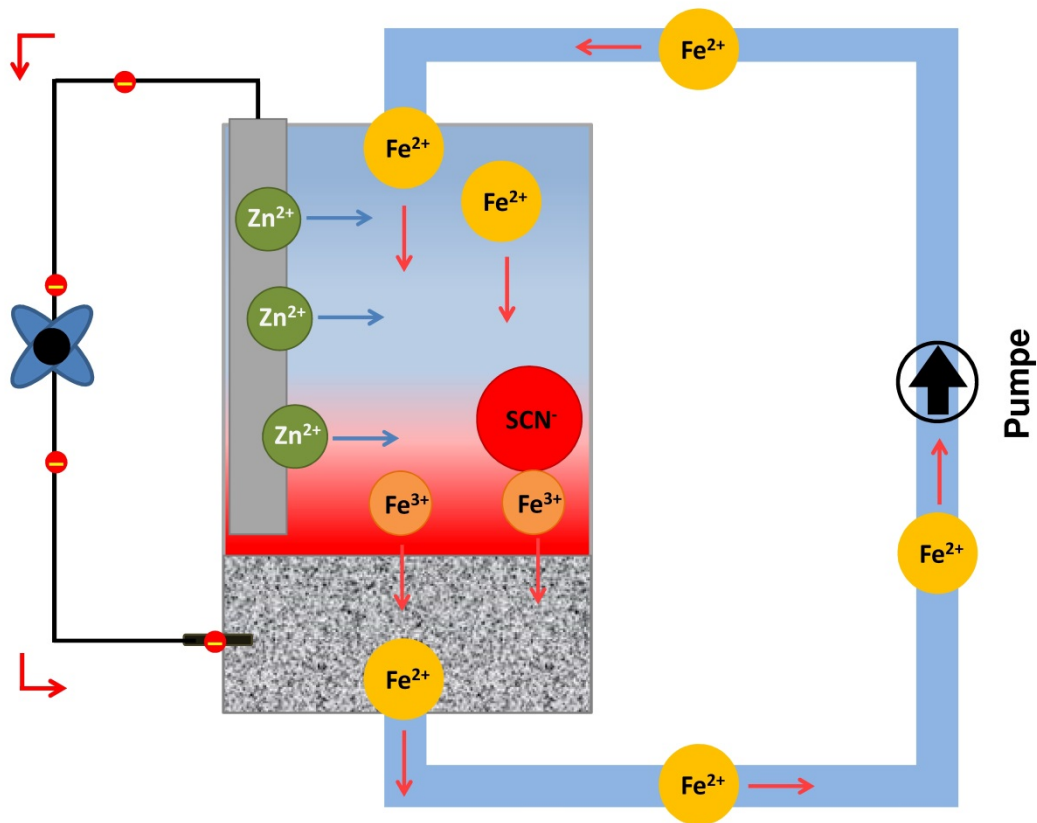
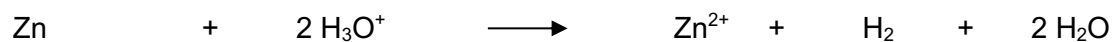


Abb. 16: Schematische Darstellung des Entladevorgangs der Freiburger Hybrid-Redox-Flow-Batterie auf Basis von elementarem Zink und einer Fe³⁺-Lösung im Med-Tec-Ansatz.

Durch die Zugabe der Schwefelsäure ist selbstverständlich auch die direkte Reaktion zwischen Zink und der Säure denkbar:



Wie oben bereits erläutert entlädt sich die Batterie zu einem gewissen Teil, durch die direkte Reaktion zwischen Zink und den Fe³⁺-Ionen:



Aus diesem Grund wurde der Wirkungsgrad der Batterie mithilfe des Programms CASSY® Lab ermittelt, hierzu wurden fünf Lade- und Entladevorgänge durchgeführt und

die ein- bzw. die ausgetragene Ladungsmenge durch Integrierung der Strom/Zeit-Kurve ermittelt:

Lade-/Entladezyklus	Q_{in}	Q_{out}	Wirkungsgrad
1.	42 C	42 C	100%
2.	32 C	32 C	100%
3.	28 C	28 C	100%
4.	25 C	24 C	96%
5.	23 C	23 C	100%

Die Messwerte ergaben im Mittel einen Wirkungsgrad von 99,2 %, dabei wurde die benötigte Ladungsmenge der Pumpe außer Acht gelassen. Da es sich hierbei nicht um eine technische, sondern um eine didaktische Redox-Flow-Batterie handeln soll, wurde daher auch eine kostengünstige Pumpe ausgewählt, welche zwar wesentlich mehr Strom benötigt (durchschnittlich ca. 670 mA) als die Pumpen, welche bei den technischen Redox-Flow-Batterien eingesetzt werden, aber durch ihre geringen Kosten ist sie für die Entwicklung eines Modellexperimentes wesentlich praktikabler.

Mit diesem ersten Schlüsselexperiment konnten die Autoren eine sehr eindrucksvolle, kostengünstige und didaktisch überzeugende Hybrid-Redox-Flow-Batterie auf völlig neue Art und Weise präsentieren. Diese sehr leistungsstarke Batterie ermöglicht es, die Änderung des Oxidationszustandes des Elektrolyten auf der Beobachtungsebene in sehr kurzer Zeit eindeutig wahrnehmen zu können. Aus didaktischer und zeitlicher Perspektive ist dieser Akkumulator als Modellexperiment sehr geeignet, da man den Ladezustand der Batterie anhand der Farbe erkennen kann und dies zudem in sehr kurzer Zeit. Mit diesem ersten Schlüsselexperiment gelingt es nun, dieses neuartige und zukunftsweisende Themenfeld der anorganischen Redox-Flow-Batterien auch experimentell und konzeptionell erschließen zu können.

Den Autoren ist somit ein vielversprechender experimenteller Aufbau einer Hybrid-Redox-Flow-Batterie gelungen. Dies legte nahe, dass noch weitere Systeme mit diesem

Aufbau experimentell erschlossen werden können. Daher haben die Autoren die bisher vorgestellten Systeme von Rosenberg und Jansen, wie 4-Aminophenol, Brenzcatechin und Gallussäure sowie weitere interessante organische Elektrolyte ¹⁵⁾⁻¹⁸⁾ mit dem hier präsentierten Versuchsaufbau untersucht. Die Elektrolytherstellung wurde aus den Arbeiten von Rosenberg und Jansen übernommen. Wenn Änderungen der Herstellungsverfahren der Elektrolyte durch die Autoren gemacht wurden, sind diese zusätzlich zu den experimentellen Ergebnissen in der folgenden Tabelle notiert:

System	Konzentration der Lösung	Farbumschlag			Ruheklemmspannung (nach 1 min)	Ladespannung	Ladeströme (nach 10 s)	Entladeströme	Wirkungsgrad	Bewertung des Farbumschlages 1 Δ sehr gut 6 Δ ungenügend
		Oxidation (laden)	Reduktion (entladen)	Dauer						
Zink / 4-Aminophenol	1 M NaOH; 10 g in 200 ml	dunkelbraun / schwarz	helleres Braun (Schlauch)	laden: 1:35 min entladen: 2:15 min	0,818 V	1,5 V	101 mA	130 mA	*	5
Zink / Anthrachinon-2-sulfonsäure Natriumsalz	1 M H ₂ SO ₄ ; 0,98 g in 100 ml	hellgelb	dunkelgrün	laden: 2:20 min entladen: 1:10 min	1,346 V	2,5 V	648 mA	461 mA	62,98 %	1
Zink / Brenzcatechin	1 M H ₂ SO ₄ ; 5 g in 100 ml	dunkelgelb	rosé	laden: 1 min entladen: 1 min	1,340 V	2,0 V	270 mA	640 mA	68,50 %	3
Zink / Gallussäure	1 M H ₂ SO ₄ ; 5 g in 150 ml	dunkelgelb / orange	farblos / hellgelb	laden: 35 s entladen: 2:05 min	1,400 V	2,0 V	193 mA	145 mA	54,89 %	3
Zink / 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon	1 M ZnSO ₄ ; 0,3 g in 200 ml	dunkelorange	dunkelorange	–	1,117 V	2,0 V	109 mA	99 mA	96,98 %	6
Zink / Phloroglucin	1 M NaOH; 5 g in 150 ml	hellbraun	dunkelgelb	laden: 1 min entladen: 3 min	1,200 V	3,0 V	90 mA	50 mA	94,07 %	4
Zink / Pyrogallol	1 M NaOH; 5 g in 150 ml	dunkelbraun / schwarz	dunkelbraun / schwarz	–	0,943 V	1,5 V	58 mA	140 mA	*	6
Zink / Vanillin	1 M NaOH; 3 g in 150 ml	dunkelgelb / -braun	hellgelb / -braun	laden: 1:30 min entladen: 3 min	1,174 V	2,0 V	144 mA	152 mA	50,00 %	4
Zink / Phenylen-diamin	1 M NaOH; 2,5 g in 150 ml	hellgelb	farblos	laden: 3 min entladen: 2 min	1,16 V	2,0 V	80 mA	200 mA	98,39 %	2

Tabelle 1: Experimentelle Daten der in der Hybrid-Redox-Flow-Batterie integrierten organischen Systeme. * Diese Systeme wiesen einen sehr hohen Wirkungsgrad auf und müssen von den Autoren noch näher charakterisiert werden.

Oetken und Quarthal entwickelten zudem eine Zink-Iod-Redox-Flow-Batterie mit dem vorgestellten experimentellen Aufbau. Der Vorteil der Zink-Iod-Batterie ist, dass sich Zinkiodid sehr gut in pH-neutralem Wasser lösen lässt, man somit keine Wasserstoffentwicklung am Zinkblech beobachten kann und dadurch die Selbstentladung der Batterie auf ein Minimum reduziert. Jedoch würde eine ausführliche experimentelle Beschreibung der Batterie den Rahmen des Beitrages sprengen, daher werden hier nur die ersten Kenndaten in einer Tabelle präsentiert. Auch andere Systeme sind aufgrund deren Farbänderung von großem Interesse. Beispielsweise haben Redoxindikatoren, wie Methylenblau, Safranin oder Indigocarmin im oxidierten Zustand eine andere Farbe als im reduzierten. Doch Redoxindikatoren sind für Redox-Flow-Batterien nicht nur aufgrund ihrer Farbe sehr interessant, denn sie können an Tagen, an denen keine Sonne scheint und kein Wind weht (dunklen Flauten) dennoch sehr einfach geladen werden. Die Idee der Autoren ist es diese Systeme durch Luftsauerstoff wieder in den oxidierten, d.h geladenen Zustand zu überführen. Auch hier sollen die experimentellen Ergebnisse der Autoren zu einigen Redoxindikatoren präsentiert werden:

System	Konzentration der Lösung	Farbumschlag			Ruheklemmspannung (nach 1 min)	Ladespannung	Ladeströme (nach 10 s)	Entladeströme	Wirkungsgrad	Bewertung des Farbumschlages 1 Δ sehr gut 6 Δ ungenügend
		Oxidation (laden)	Reduktion (entladen)	Dauer						
Zink / Alizarin	1 M NaOH; 0,008 g in 150 ml	dunkelviolett	hellrot	laden: 25 s entladen: 3:20 min	0,991 V	1,9 V	265 mA	228 mA	88,72 %	1
Zink / Cer	0,08 M Ce ₂ (SO ₄) ₃ + 6 ml H ₂ SO ₄ (18%)	gelb	farblos	laden: 1 min entladen: 1:10 min	2,020 V	3,0 V	141 mA	274 mA	95,17 %	1
Zink / Iod-Stärke	0,1 M ZnI ₂ ; 1% Stärke	violett	farblos	laden: 25 s entladen: 3 min	1,270 V	2,0 V	31 mA	46 mA	93,68 %	1
Zink / Indigocarmin	1 M ZnSO ₄ ; 0,03 g in 100 ml	dunkelblau	hellgelb	laden: 1:25 min entladen: 2:15 min	0,776 V	1,3 V	33 mA	61 mA	96,66 %	1
Zink / Methylenblau	1 M ZnSO ₄ ; 0,03 g in 100 ml	dunkelblau	farblos / leicht hellblau	laden: 30 s entladen: 1: 30 min	0,920 V	2,0 V	90 mA	80 mA	99,34 %	1
Zink / Safranin	1 M ZnSO ₄ ; 0,03 g in 100 ml	dunkelrot	farblos / leicht rosa	laden: 38 s entladen: 3:25 min	1,411 V	2,0 V	109 mA	96 mA	98,00 %	1

Tabelle 2: Experimentelle Daten der in der Hybrid-Redox-Flow-Batterie integrierten Redox-Flow-Batteriesysteme.

7. Fazit und Ausblick

Redox-Flow-Batterien sind aufgrund ihrer unabhängigen Skalierbarkeit von Energie und Leistung zukunftsweisende Energiespeicher im stationären Maßstab. Sie können einen bedeutenden Baustein zum Gelingen der Energiewende darstellen, da der erzeugte Strom aus erneuerbaren Energiequellen zwischengespeichert werden muss. Bislang stellen Redox-Flow-Batterien eine kostengünstige Alternative zur Speicherung von Energie dar.

Mit der im Beitrag vorgestellten Hybrid-Redox-Flow-Batterie im Med-Tec-Ansatz (ohne Membran), ist es erstmals möglich den oxidierten und reduzierten Zustand eines Elektrolyten auf der Beobachtungsebene wahrnehmen zu können. Die geringe Selbstentladung des Akkumulators macht es möglich sehr effiziente Wirkungsgrade mit der Batterie zu erreichen.

Ziel dieser Online-Ergänzung zum Artikel ist es, eine gute theoretische Grundlage zu geben und die im gedruckten Artikel vorgestellten Experimente mit detaillierten Versuchsbeschreibung vorzustellen. Interessierten Leserinnen und Lesern soll es ermöglicht werden, einen tieferen und umfangreicheren Einblick in das Themenfeld der Redox-Flow-Batterien zu erhalten.

Literatur:

- 1) Bundesrat, dipbt.bundestag.de/dip21/brd/2016/0355-16.pdf, 11.01.17.
- 2) National Research Council Of The National Academies, www.nap.edu/download/12450, 11.01.2017.
- 3) A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, *Redox flow batteries*, 2011, *J Appl Electrochem* 41 (10), S. 1137–1164.
- 4) J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, *Die Chemie der Redox-Flow-Batterien*, 2015, *Angew. Chem.* 127 (34), S. 9912–9947.
- 5) A. Jossen, www.b-s-h.de/09_Jossen.pdf, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW), 11.01.2017.
- 6) C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, F. C. Walsh, *Redox flow cells for energy conversion*, 2006, *Journal of Power Sources* 160 (1), S. 716-732.
- 7) Kai-C. Möller, M. Winter, *Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien*, 2005, *Script zum Praktikum Anorganisch-Chemische Technologie TU Graz*.
- 8) J. Noack, L. Wietschel, N. Roznyatovskaya, K. Pinkwart, J. Tübke, *Techno-Economic Modeling and Analysis of Redox Flow Battery Systems*, 2016, *Energies* 9 (8), S. 627.

- 9) A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, 2007, S. 914.
- 10) A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications*, 2013, *Electrochimica Acta* 101, S. 27-40.
- 11) X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, I. Vankelecom, *Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications*, 2011, *Energy Environ. Sci.* 4 (4), S. 1147.
- 12) L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, J. Liu, Z. Yang, *A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage*, 2011, *Adv. Energy Mater.* 1 (3), S. 394–400.
- 13) Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Electrochemical energy storage for green grid*, 2011, *Chem Rev* 111 (5), S. 3577–3613.
- 14) W. Jansen, M. Busker, S. Pansegrau, D. Rosenberg, *Hennafarbstoff statt Vanadium*, 2017, *Nachr. Chem.* 65 (2), S. 167-171.
- 15) D. Rosenberg, A. Rehling, D. Ernst, M. Busker, W. Jansen, *Organische Batterien mit Phloroglucin und Vanillin*, 2017, *PdN- Chemie* 66 (2), S. 9-13.
- 16) D. Rosenberg, A. Rehling, D. Ernst, M. Busker, W. Jansen, *Organische Batterien mit Gallussäure, Pyrogallol und grünem Tee*, 2016, *PdN- Chemie* 65 (6), S. 22-27.
- 17) D. Rosenberg, M. Behnisch, S. Pansegrau, M. Busker, W. Jansen, *Speicherung elektrischer Energie mit neuartigen, organischen Batterien – Einfache Schalexperimente zur Demonstration von Flow-Batteries*, 2016, *PdN- Chemie* 65 (4), S. 36-42.
- 18) D. Rosenberg, M. Wachholz, M. Busker, W. Jansen, *Organische Batterien mit Alizarin – Schalexperimente zur Demonstration von Flow-Batteries mit dem Farbstoff der Krappwurzel*, 2016, *PdN- Chemie* 65 (3), S. 14-19.