

EUROPA-UNIVERSITÄT FLENSBURG

Dissertation

Redox-Flow-Batteries zur Energiespeicherung als Thema des Chemieunterrichts

vorgelegt von

Dominique Rosenberg (M. Ed.)

angestrebter akademischer Grad

Doktor der Philosophie (Dr. phil.)

Betreuer: Prof. Dr. Maike Busker und Prof. em. Dr. Walter Jansen

Danksagung

Schreiben musste ich dieses Werk allein – fachkundige Hilfe und moralische Unterstützung hatte ich jedoch durch viele Personen.

Deswegen danke ich an erster Stelle meinen beiden Betreuern Prof. Dr. Maike Busker und Prof. em. Dr. Walter Jansen. 2014 startete Prof. em. Dr. Walter Jansen mit mir zusammen das Projekt der Redox-Flow-Batteries, welches sich Dank seiner Hilfe so rasant entwickelte, sodass dieses Promotionsthema auf diesem Feld entstand. Er hat mich immer aufgebaut, wenn es zu schwierigen Phasen kam und hat mich vor allem fachwissenschaftlich sehr gut beraten und betreut. Prof. Dr. Maike Busker danke ich, dass ich in der Abteilung Chemie und ihre Didaktik an der Eurpoa-Universität Flensburg diese experimentelle Arbeit schreiben konnte und ein Forschungslabor für dieses Projekt aufbauen durfte. Beide unterstützten mich mit ganz unterschiedlichen Anregungen bei dieser Arbeit. Herzlichen Dank.

Ein besonderer Dank gilt auch Haide Klüglein, die unermüdlich meine Arbeit hinsichtlich Rechtscheibung und Formulierungen korregiert hat. Vielen Dank, liebe Haide. Das weiß ich sehr zu schätzen.

Harald Bender aus der Abteilung Technik und ihre Didaktik danke ich vielmals, dass er mich beim Entwurf der PMMA-Flow-Zelle fachlich kompetent beraten hat und die Einzelteile der Zelle angefertigt hat. Vielen Dank!

Ich danke auch Anne Rebenstorff, der besten praktisch-denkenden Laborantin die ich kenne, die mich jeder Zeit im Labor mit Rat und Tat unterstützt hat und mich bei Bestellungen immer sehr hilfreich beraten hat. Auch René Stachowitz danke ich, da er mich in physikalisch praktischen Vorhaben immer sehr unterstützte und hilfreiche Ideen hatte. Danke euch beiden.

Ebenso danke ich dem Fond der chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Gliederung

Abbildungsverzeichnis	III
1. Einleitung	1
2. Energiewende und Speicherung elektrischer Energie.....	2
2.1. Konventionelle Energieträger und erneuerbare Energien.....	3
2.2. Möglichkeiten der Energiespeicherung	9
2.2.1. Kondensatoren und Supraleiter (Spulen).....	12
2.2.2. Pumpspeicherwerke und Druckluftspeicherwerke.....	14
2.2.3. Schwungmassen- und Lageenergiespeicher	16
2.2.4. Power-to-Gas.....	18
2.2.5. Batterien und Akkumulatoren.....	19
2.2.5.1. Brennstoffzelle	19
2.2.5.2. Lithium-Ionen-Akkumulator	22
2.2.5.3. Redox-Flow-Batteries	24
3. Redox-Flow-Batteries (Redox-Fluss-Batterien)	24
3.1. Entwicklung und Geschichte	27
3.2. Systeme	27
3.3. Organische Redox-Flow-Batteries	34
4. Zielsetzung der Arbeit: Redox-Flow-Batteries als Thematik des Chemieunterrichts.....	37
5. Beschreibung des Versuchsaufbaus einer Redox-Flow-Battery mit schultauglichen Materialien.....	40
5.1. Eignung des Versuchsaufbaus nach Narayanan et al. und Aziz et al.	43
5.2. Weiterentwicklung des Kathodensystems.....	48
5.2.1. Sauerstoffverzehrkatode.....	48
5.2.2. Eisen(III)-(II)-System	51
5.2.3. Verbesserung der Löslichkeit von 1,4-Benzochinon	52
6. Erforschung weiterer Anodensysteme	53
6.1. Experimentelle Methode	54
6.1.1. Cyclovoltammetrie	54
6.2. Neue Systeme.....	60
6.2.1. Anthrahydrochinon	62
6.2.2. Hydrochinon.....	82
6.2.3. Brenzcatechin	90

6.2.4.	2-Hydroxy-1,4-naphtochinon	96
6.2.5.	Gallussäure	107
6.2.6.	Pyrogallol.....	115
6.2.7.	Protocatechusäure	120
6.2.8.	Tannine.....	126
6.2.9.	Kakao	139
6.2.10.	Epigallocatechingallat.....	142
6.2.11.	Grüner Tee.....	148
6.2.12.	Phloroglucin.....	150
6.3.	Vom Anthrachinonmolekül abgeleitete Farbstoffe	157
6.3.1.	Alizarin.....	157
6.3.2.	Purpurin.....	165
6.4.	Aromastoffe	170
6.4.1.	Vanillin.....	171
6.4.2.	Vanillinsäure.....	177
6.4.3.	Grüner Kaffee	182
6.5.	Verbindungen mit Amino-Gruppen	190
6.5.1.	p-Phenylendiamin	190
6.5.2.	Paracetamol	199
6.5.3.	p-Aminophenol.....	209
6.5.4.	Grippostat.....	217
6.6.	Vitamine	219
6.6.1.	Ascorbinsäure.....	219
6.6.2.	Zitronensaft und Vitamin C	225
6.7.	Anthocyanfarbstoffe	229
6.7.1.	Cyanidin im Holunderbeersaft und Rotkohl.....	229
6.7.2.	Delphinidin im Johannisbeersaft.....	236
6.7.3.	Malvidin im Rotwein	240
7.	Weitere Modellversuche zur Redox-Flow-Battery	245
7.1.	PMMA-Flow-Zelle.....	246
7.2.	Lowcost-Flow-Zelle.....	250
8.	Didaktische Überlegungen	255
9.	Ausblick.....	261
	Literaturverzeichnis.....	265

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: ENTSTEHUNG FOSSILER BRENNSTOFFE AUS [7, S. 15]	3
ABBILDUNG 2: SCHWANKUNGEN DES STROMVERBRAUCHS UND DER STROMEINSPEISUNG AUS ANLAGEN AUF BASIS VON WIND UND SONNE IN DEUTSCHLAND FÜR JANUAR 2012; AUS [16, S. 17]	7
ABBILDUNG 3: STROMVERBRAUCH UND KRAFTWERKEINSATZ IN DEUTSCHLAND AM 1. UND 2.1.2012; AUS [16, S. 18]	7
ABBILDUNG 4: AUSBAU DER STROMVERSORGUNG AUS ERNEUERBAREN ENERGIEN BIS 2050 AUS [17]	8
ABBILDUNG 5: BILD 1: ELEKTRISCHES FELD VGL. [A]; BILD 2: AUFBAU EINES KONDENSATORS VGL. [B] UND BILD 3: DARSTELLUNG DER FUNKTION EINES KONDENSATORS; AUS [c]	13
ABBILDUNG 6: SYSTEMAUFBAU EINES SMES; AUS [7, 188]	14
ABBILDUNG 7: DARSTELLUNG EINES PUMPSPEICHERWERKES; AUS [D]	15
ABBILDUNG 8: BAU (LINKS) UND FUNKTIONSWEISE (RECHTS) EINES LAGEENERGIESPEICHERS; AUS [24]	17
ABBILDUNG 9: ALLGEMEINER AUFBAU EINER BRENNSTOFFZELLE; AUS [26, S. 4]	20
ABBILDUNG 10: AUFBAU EINES LITHIUM-IONEN-AKKUMULATORS; AUS [28, S. 44]	23
ABBILDUNG 11: WINDPARK IN BRADERUP – LINKS IN DER VOGELPERSPEKTIVE UND RECHTS DIE ENERGIESPEICHER; AUS [E].	25
ABBILDUNG 12: AUFBAU EINER REDOX-FLOW-BATTERIE (GEÄNDERT NACH [31, S. 196])	26
ABBILDUNG 13: PRINZIP EINES SCHWEFELSAUREN VANADIUM-REDOXSPEICHER (IN ANLEHNUNG AN AZIZ ET AL. [32, S. 196])	31
ABBILDUNG 14: PRINZIP EINER REDOX-FLOW-BATTERY NACH AZIZ ET AL.; AUS [32, S. 196F]	34
ABBILDUNG 15: REAKTIONEN VON 9,10-ANTHRAHYDROCHINON-2,7-DISULFONSÄURE UND BROM AN DEN GRAFITELEKTRODEN	35
ABBILDUNG 16: REAKTIONEN VON 9,10-ANTHRACHINON-2,7DISULFONSÄURE UND 1,2-BENZOCHINON-3,5-DISULFONSÄURE AN DEN GRAFITELEKTRODEN	36
ABBILDUNG 17: REDOX-REAKTION VON P-BENZOCHINON/ HYDROCHINON	37
ABBILDUNG 18: VERSUCHSAUFBAU EINER SEMI-ORGANISCHEN REDOX-FLOW-BATTERY	42
ABBILDUNG 19: VERSUCHSAUFBAU EINER REIN ORGANISCHEN REDOX-FLOW-BATTERY	43
ABBILDUNG 20: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND DEN POTENZIALEN DES ANTHRAHYDROCHINON/ BENZOCHINON-AKKUMULATORS MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN VERBRAUCHER	45
ABBILDUNG 21: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND DEN POTENZIALEN DES ANTHRAHYDROCHINON/ BENZOCHINON-AKKUMULATORS MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN VERBRAUCHER	46
ABBILDUNG 22: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND DEN POTENZIALEN DES ANTHRAHYDROCHINON/ BROM-AKKUMULATORS MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN VERBRAUCHER	47
ABBILDUNG 23: BAU EINER SAUERSTOFFVERZEHRKATHODE (SVK) NACH OETKEN – LINKS EINE SIEBHÜLSE – MITTE EINE SIEBHÜLSE GEFÜLLT MIT EINEM GRAFITSTAB UND AKTIVKOHLE – RECHTS EINE FERTIGE SVK	49
ABBILDUNG 24: VERSUCHSAUFBAU EINER SEMI-REDOX-FLOW-BATTERY MIT EINER SVK	50
ABBILDUNG 25: VERSUCHSAUFBAU EINER ORGANISCHEN SEMI-REDOX-FLOW-BATTERY MIT EISEN(III)SULFAT ALS KATHODENSUBSTANZ	51
ABBILDUNG 26: VERSUCHSAUFBAU EINER ORGANISCHEN REDOX-FLOW-BATTERIE MIT P-BENZOCHINON ALS KATHODENSUBSTANZ	53
ABBILDUNG 27: DIE ANORDNUNG DER ARBEITSELEKTRODE (AE), GEGENELEKTRODE (GE) UND REFERENZELEKTRODE (RE) IN DER 3-ELEKTRODENMESSKAMMER FÜR DIE CV (IN ANLEHNUNG AN [64])	55
ABBILDUNG 28: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON P-BENZOCHION/ HYDROCHINON GEGEN Ag/AgCl	59
ABBILDUNG 29: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON EISEN(III)-EISEN(II)-SYSTEM GEGEN Ag/AgCl	60
ABBILDUNG 30: REDOX-REAKTION VON ANTHRAHYDROCHINON-2,7-DISULFONSÄURE/ANTHRACHINON-2,7-DISULFONSÄURE IM SAUREN MILIEU	62
ABBILDUNG 31: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON ANTHRACHINON-2,7-DISULFONSÄURE IN 1-MOLARER SCHWEFELSAURE GEGEN Ag/AgCl (2MMOL)	63

ABBILDUNG 32: VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER ANTHRAHYDROCHINON-2,7-DISULFONSÄURE/SAUERSTOFF-ZELLE IM SAUREN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	65
ABBILDUNG 33: VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER ANTHRAHYDROCHINON-2,7-DISULFONSÄURE/SAUERSTOFF-ZELLE IM SAUREN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR UNTER ZUSATZ VON NATRIUMPEROXODISULFAT AUF DER KATHODENSEITE	66
ABBILDUNG 34: VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER ANTHRAHYDROCHINON-2,7-DISULFONSÄURE/SAUERSTOFF-ZELLE IM SAUREN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR UNTER ZUSATZ VON NATRIUMPEROXODISULFAT AUF DER KATHODENSEITE	67
ABBILDUNG 35: SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALE DER ANTHRAHYDROCHINON-2,7-DISULFONSÄURE/EISEN(III)SULFAT-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	68
ABBILDUNG 36: SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER ANTHRAHYDROCHINONSULFONSÄURE/O-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR UND GRAFITFILZEN ALS ELEKTRODENMATERIALIEN	71
ABBILDUNG 37: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON ANTHRAHYDROCHINON-2,7-DISULFONSÄURE IM ALKALISCHEN MILIEU	72
ABBILDUNG 38: CV VON ANTHRAHYDROCHINON-2,7-DISULFONSÄURE / ANTHRACHINON-2,7-DISULFONSÄURE IN 1-MOLARER NATRONLAUGE – 2MMOL	73
ABBILDUNG 39: VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER ANTHRAHYDROCHINON-2,7-DISULFONSÄURE/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	75
ABBILDUNG 40: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER ANTHRAHYDROCHINON-2,7-DISULFONSÄURE/P-BENZOCHINON-ZELLE IN ALKALISCHER LÖSUNG MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	77
ABBILDUNG 41: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER ANTHRAHYDROCHINON-2,7-DISULFONSÄURE/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	78
ABBILDUNG 42: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER ANTHRAHYDROCHINON-2,7-DISULFONSÄURE/BROM-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	80
ABBILDUNG 43: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER ANTHRAHYDROCHINON-2,7-DISULFONSÄURE/BROM-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	81
ABBILDUNG 44: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON HYDROCHINON IM ALKALISCHEN MILIEU.....	82
ABBILDUNG 45: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON HYDROCHINON IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	83
ABBILDUNG 46: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER HYDROCHINON/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	85
ABBILDUNG 47: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER HYDROCHINON/EISEN(III)SULFAT-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	86
ABBILDUNG 48: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER HYDROCHINON/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	87
ABBILDUNG 49: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER HYDROCHINON/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	88
ABBILDUNG 50: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER HYDROCHINON/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR UND UNTER 1 %-HYDROCHINONLÖSUNG	89
ABBILDUNG 51: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON BRENZCATECHIN IM ALKALISCHEN MILIEU	90
ABBILDUNG 52: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON BRENZCATECHIN IN 1-MOLARER SCHWEFELSÄURE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	91
ABBILDUNG 53: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON BRENZCATECHIN IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	92
ABBILDUNG 54: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER BRENZCATECHIN/P-BENZOCHINO-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	93
ABBILDUNG 55: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER BRENZCATECHIN/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	94
ABBILDUNG 56: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER BRENZCATECHIN/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	96

ABBILDUNG 57: OXIDATION UND REDUKTION VON 2-HYDROXY-1,4-NAPHTOCHINON	97
ABBILDUNG 58: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON HENNAPULVER IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	98
ABBILDUNG 59: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON 2-HYDROXY-1,4-NAPHTOCHINON IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	99
ABBILDUNG 60: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER 2-HYDROXY-1,4-NAPHTOCHINON/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	100
ABBILDUNG 61: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER 2-HYDROXY-1,4-NAPHTOCHINON/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR UND MEHRMALIGEM AUFLADEN	102
ABBILDUNG 62: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER 2-HYDROXY-1,4-NAPHTOCHINON/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR UND GRAFITFILZEN ALS ELEKTRODENMATERIALIEN	103
ABBILDUNG 63: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER 2-HYDROXY-1,4-NAPHTOCHINON/BROM-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	104
ABBILDUNG 64: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER HENNA/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR UND LADEN	106
ABBILDUNG 65: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER HENNA/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR UND OHNE LADEN	107
ABBILDUNG 66: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON GALLUSSÄURE IM ALKALISCHEN MILIEU	108
ABBILDUNG 67: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON GALLUSSÄURE IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	109
ABBILDUNG 68: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON GALLUSSÄURE IN 1-MOLARER NATRONLAUGE UND GERINGEN POTENZIALGRENZEN GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	110
ABBILDUNG 69: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER GALLUSSÄURE/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	111
ABBILDUNG 70: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER GALLUSSÄURE/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	112
ABBILDUNG 71: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER GALLUSSÄURE/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	114
ABBILDUNG 72: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON PYROGALLOL IM ALKALISCHEN MILIEU	115
ABBILDUNG 73: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON PYROGALLOL IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	116
ABBILDUNG 74: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER PYROGALLOL/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	117
ABBILDUNG 75: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER PYROGALLOL/P-BENZOCHINON-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	118
ABBILDUNG 76: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER PYROGALLOL/EISEN(III)-SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	120
ABBILDUNG 77: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON PROTOCATECHUSÄURE IM ALKALISCHEN MILIEU	121
ABBILDUNG 78: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON PROTOCATECHUSÄURE IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	122
ABBILDUNG 79: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER PROTOCATECHUSÄURE/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	123
ABBILDUNG 80: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALE DER PROTOCATECHUSÄURE/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	124
ABBILDUNG 81: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALE DER PROTOCATECHUSÄURE/EISEN(III)SULFAT-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	125
ABBILDUNG 82: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON ELLAGTANNIN IM ALKALISCHEN MILIEU	127

ABBILDUNG 83: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VOM HELLEN TANNIN IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	128
ABBILDUNG 84: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VOM HELLEN TANNIN IN 1-MOLARER NATRONLAUGE (2 MMOL) UND GERINGEREN POTENZIALGRENZEN GEGEN Ag/AgCl	129
ABBILDUNG 85: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON DUNKLEM TANNIN IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	130
ABBILDUNG 86: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER ELLAGTANNIN/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	131
ABBILDUNG 87: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER ELLAGTANNIN/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	132
ABBILDUNG 88: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER ELLAGTANNIN/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	133
ABBILDUNG 89: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER ELLAGTANNIN/EISEN(III)SULFAT-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	134
ABBILDUNG 90: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER TANNIN (DUNKEL)/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	135
ABBILDUNG 91: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER TANNIN (DUNKEL)/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	136
ABBILDUNG 92: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER TANNIN (DUNKEL)/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	137
ABBILDUNG 93: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER TANNIN (DUNKEL)/EISEN(III)SULFAT-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	138
ABBILDUNG 94: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER TANNIN (DUNKEL)/EISEN(III)SULFAT-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	139
ABBILDUNG 95: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG UND STROMSTÄRKE DER KAKAO/SAUERSTOFF-BATTERIE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	141
ABBILDUNG 96: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG UND STROMSTÄRKE DER KAKAO/SAUERSTOFF-BATTERIE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	142
ABBILDUNG 97: [A] CATECHIN, [B] EPIGALLOCATECHIN UND [C] EPIGALLOCATECHINGALLAT	143
ABBILDUNG 98: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON EGCG IM ALKALISCHEN MILIEU	144
ABBILDUNG 99: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND DEN POTENZIALEN DER EGCG/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	146
ABBILDUNG 100: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND DEN POTENZIALEN DER EGCG/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	147
ABBILDUNG 101: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND DEN POTENZIALEN DER MATCHATEE/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	149
ABBILDUNG 102: KETO-ENOL-TAUTOMERIE VON PHLOROGLUCIN	150
ABBILDUNG 103: DEPROTONIERUNG (1) SOWIE OXIDATION VON PHLOROGLUCIN DURCH RADIKALBILDUNG (2 UND 3) UND DIE ANSCHLIEßENDE POLYMERISIERUNG DER DIMERISIERTEN RADIKALE (4)	151
ABBILDUNG 104: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON PHLOROGLUCIN IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	152
ABBILDUNG 105: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALE DER PHLOROGLUCIN/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	153
ABBILDUNG 106: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALE DER PHLOROGLUCIN/P-BENZOCHINON-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	155
ABBILDUNG 107: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALE DER PHLOROGLUCIN/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	156
ABBILDUNG 108: VERHALTEN VON ALIZARIN IN ABHÄNGIGKEIT VOM PH-WERT	158
ABBILDUNG 109: REAKTION VON ALIZARIN ALS ANODENSUBSTANZ	158
ABBILDUNG 110: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON ALIZARIN IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	159

ABBILDUNG 111: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALE DER ALIZARIN/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	160
ABBILDUNG 112: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER ALIZARIN/ SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR UNTER ZUSATZ VON NATRIUMPEROXODISULFAT	161
ABBILDUNG 113: DIE DARSTELLUNG DER VERFÄRBUNG DES ALIZARIN/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINER STARK VERDÜNNTEN ALIZARIN-LÖSUNG	162
ABBILDUNG 114: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG UND STROMSTÄRKE DER ALIZARIN/P-BENZOCHINON-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM 47 OHM WIDERSTAND	163
ABBILDUNG 115: ZEITLICHER VERLAUF VON DEN POTENZIALEN DER ALIZARIN/P-BENZOCHINON-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM 47 OHM WIDERSTAND	164
ABBILDUNG 116: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER ALIZARIN/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	165
ABBILDUNG 117: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON PURPURIN IM ALKALISCHEN MILIEU	166
ABBILDUNG 118: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON PURPURIN IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2MMOL).....	166
ABBILDUNG 119: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER PURPURIN/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR UND OHNE ZUSATZ VON NATRIUMPEROXODISULFAT.....	168
ABBILDUNG 120: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER PURPURIN/P-BENZOCHINON-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	169
ABBILDUNG 121: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER PURPURIN/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	170
ABBILDUNG 122: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON VANILLIN IM ALKALISCHEN MILIEU.....	172
ABBILDUNG 123: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON VANILLIN IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	173
ABBILDUNG 124: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER VANILLIN/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	174
ABBILDUNG 125: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER VANILLIN/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	175
ABBILDUNG 126: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER VANILLIN/EISEN(III)SULFAT-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	176
ABBILDUNG 127: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON VANILLINSÄURE IM ALKALISCHEN MILIEU	178
ABBILDUNG 128: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON VANILLINSÄURE IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	178
ABBILDUNG 129: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER VANILLINSÄURE/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	180
ABBILDUNG 130: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER VANILLINSÄURE/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	181
ABBILDUNG 131: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER VANILLINSÄURE/EISEN(III)SULFAT-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	182
ABBILDUNG 132: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON CHLOROGENSÄURE IM ALKALISCHEN MILIEU	183
ABBILDUNG 133: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON KAFFEESÄURE IM ALKALISCHEN MILIEU	183
ABBILDUNG 134: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER CHLOROGENSÄURE/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	185
ABBILDUNG 135: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER CHLOROGENSÄURE/P-BENZOCHINON-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	186
ABBILDUNG 136: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER CHLOROGENSÄURE/EISEN(III)SULFAT-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	187
ABBILDUNG 137: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND DEN POTENZIALEN DER KAFFEE/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	188

ABBILDUNG 138: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND DEN POTENZIALEN DER KAFFEE/SAUERSTOFF-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	189
ABBILDUNG 139: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON P-PHENYLENDIAMIN IM ALKALISCHEN MILIEU	191
ABBILDUNG 140: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON P-PHENYLENDIAMIN IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	192
ABBILDUNG 141: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER P-PHENYLENDIAMIN/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR OHNE LADEN	193
ABBILDUNG 142: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER P-PHENYLENDIAMIN/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR MIT LADEN	194
ABBILDUNG 143: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER P-PHENYLENDIAMIN/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT 3 LEISTUNGSSTARKEN MOTOREN UND MIT LADEN	195
ABBILDUNG 144: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER P-PHENYLENDIAMIN/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT 2 LEISTUNGSSTARKEN MOTOREN UND OHNE LADEN	196
ABBILDUNG 145: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER P-PHENYLENDIAMIN/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT 3 LEISTUNGSSTARKEN MOTOREN UND OHNE LADEN	196
ABBILDUNG 146: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER P-PHENYLENDIAMIN/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT LEISTUNGSSTARKEN MOTOR UND OHNE LADEN	198
ABBILDUNG 147: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER P-PHENYLENDIAMIN/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR UND MIT LADEN	199
ABBILDUNG 148: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON PARACETAMOL IM ALKALISCHEN MILIEU	200
ABBILDUNG 149: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON PARACETAMOL IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	201
ABBILDUNG 150: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON PARACETAMOL IN 1-MOLARER NATRONLAUGE (2 MMOL) NACH 3 TAGEN GEGEN Ag/AgCl	202
ABBILDUNG 151: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON PARACETAMOL IN 1-MOLARER NATRONLAUGE (2 MMOL) NACH 6 TAGEN GEGEN Ag/AgCl	202
ABBILDUNG 152: AUFSPALTUNG PARACETAMOL IN P-AMINOPHENOL UND ESSIGSÄURE IM ALKALISCHEN MILIEU	203
ABBILDUNG 153: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER PARACETAMOL/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	204
ABBILDUNG 154: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE (A) UND POTENZIALEN (B) DER PARACETAMOL/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT LEISTUNGSSCHWACHEM MOTOR	206
ABBILDUNG 155: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE (A) UND POTENZIALEN (B) DER PARACETAMOL/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	208
ABBILDUNG 156: DEPROTONIERUNG UND ANSCHLIEßENDE OXIDATION VON P-AMINOPHENOL IM ALKALISCHEN MILIEU ...	209
ABBILDUNG 157: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON P-AMINOPHENOL IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	210
ABBILDUNG 158: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER FOTOENTWICKLER/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT LEISTUNGSSTARKEM MOTOR	211
ABBILDUNG 159: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER FOTOENTWICKLER/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT 2 LEISTUNGSSTARKEN MOTOREN	212
ABBILDUNG 160: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER FOTOENTWICKLER/P-BENZOCHINON-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	214

ABBILDUNG 161: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER FOTOENTWICKLER/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	215
ABBILDUNG 162: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER P-AMINOPHENOL/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	216
ABBILDUNG 163: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE (A) UND POTENZIAL (B) DER FOTOENTWICKLER/GRIPOSTAD-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	218
ABBILDUNG 164: DEPROTONIERUNG UND OXIDATION VON ASCORBINSÄURE IN ALKALISCHEN MILIEU	220
ABBILDUNG 165: CYCLOVOLTAMMOGRAMM VON ASCORBINSÄURE IN 1-MOLARER NATRONLAUGE GEGEN Ag/AgCl (2 MMOL)	220
ABBILDUNG 166: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER ASCORBINSÄURE/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	222
ABBILDUNG 167: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER ASCORBINSÄURE/P-BENZOCHINON-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	223
ABBILDUNG 168: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER ASCORBINSÄURE/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	224
ABBILDUNG 169: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER ZITRONENSAFT/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	226
ABBILDUNG 170: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER VITAMIN C/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR.....	227
ABBILDUNG 171: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER VITAMIN C/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	228
ABBILDUNG 172: DEPROTONIERUNG UND OXIDATION VON CYANIDIN IM ALKALISCHEN MILIEU	229
ABBILDUNG 173: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER HOLUNDERBEERSAFT/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	231
ABBILDUNG 174: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER HOLUNDERBEERSAFT/P-BNEZOCHINON-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	232
ABBILDUNG 175: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER ROTKOHLSAFT/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	233
ABBILDUNG 176: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER ROTKOHLSAFT/P-BNEZOCHINON-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	234
ABBILDUNG 177: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER ROTKOHLSAFT/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	235
ABBILDUNG 178: DEPROTONIERUNG UND OXIDATION VON DELPHINIDIN IM ALKALISCHEN MILIEU	236
ABBILDUNG 179: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER JOHANNISBEERSAFT/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	237
ABBILDUNG 180: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER JOHANNISBEERSAFT/P-BNEZOCHINON-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	238
ABBILDUNG 181: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER JOHANNISBEERSAFT/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR..	239
ABBILDUNG 182: DEPROTONIERUNG UND OXIDATION VON MALVIDIN IM ALKALISCHEN MILIEU	241
ABBILDUNG 183: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER ROTWEIN/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	242
ABBILDUNG 184: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIAL DER ROTWEIN/SAUERSTOFF-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSTARKEN MOTOR	243
ABBILDUNG 185: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER ROTWEIN/P-BNEZOCHINON-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	244
ABBILDUNG 186: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG, STROMSTÄRKE UND POTENZIALEN DER ROTWEIN/EISEN(III)SULFAT-ZELLE IM ALKALISCHEN MILIEU MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR.....	245
ABBILDUNG 187: SKIZZE EINER EINZELNEN KAMMER MIT DEM SERPENTINENVERLAUF UND DEN SCHLAUCHTÜLLEN ALS AUSGANG (SKIZZE DURCH H. BENDER ANGEFERTIGT)	247

ABBILDUNG 188: AUFBAU EINER PMMA-REDOX-FLOW-ZELLE ALS SKIZZE (LINKS – DURCH H. BENDER ANGEFERTIGT) UND IM ORIGINAL (RECHTS).....	248
ABBILDUNG 189: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG UND STROMSTÄRKE DER ELLAGTANNIN/P-BENZOCHINON-BATTERIE IN DER PMMA-REDOX-FLOW-ZELLE MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	250
ABBILDUNG 190: TIC-TAC-DOSE AUSGESCHNITTEN (LINKS), SEITENANSICHT DER TIC-TAC-DOSE (MITTE) UND DIE MEMBRAN (RECHTS).....	251
ABBILDUNG 191: UMMANTELUNG MIT DER KNETE (LINKS) UND ZUSAMMENGEBAUTE TIC-TAC-DOSE (RECHTS).....	252
ABBILDUNG 192: DICHTUNG DER AUSGÄNGE DER TIC-TAC-DOSE	252
ABBILDUNG 193: AUFBAU DER LOWCOST-REDOX-FLOW-ZELLE.....	254
ABBILDUNG 194: ZEITLICHER VERLAUF VON SPANNUNG UND STROMSTÄRKE DER LOWCOST-REDOX-FLOW-BATTERIE MIT ELLAGTANNIN UND P-BENZOCHINON MIT EINEM LEISTUNGSSCHWACHEN MOTOR	255
ABBILDUNG 195: DIE DARSTELLUNG EINER TEEZEREMONIE MIT DER MATCHATEE/SAUERSTOFF-ZELLE.....	259

1. Einleitung

Im Rahmen der Energiewende werden die Anteile der sogenannten erneuerbaren Energien an der Stromversorgung steigen. Zu diesen Energieformen gehört insbesondere die elektrische Energie aus Wind- und Solaranlagen, deren Stromproduktion stark von äußeren Faktoren wie Sonneneinstrahlung und Wind abhängig ist. Um den daraus resultierenden Schwankungen in der Energieversorgung zu begegnen, sind Energiespeichersysteme vonnöten. Da diese Energie jedoch nicht direkt speicherbar ist, werden derzeit verschiedene Systeme zur Energiespeicherung diskutiert, wie beispielsweise die chemische Speicherung durch Akkumulatoren.

Seit Kurzem werden in der aktuellen Diskussion sogenannte Flow-Batteries beschrieben, die im Vergleich zu traditionellen Batterien einen größeren Stoffumsatz ermöglichen sollen. Wesentlich für die Wirksamkeit einer Flow-Battery ist der Einsatz geeigneter Redoxpaare. Redoxpaare mit Vanadium- und Vanadiumoxid-Ionenpaaren in verschiedenen Oxidationsstufen und Oxidationspotenzialen wie V^{2+}/V^{3+} und VO^{2+}/VO_2^+ wurden schon erfolgreich erprobt. Mitte Juli 2014 ist in Braderup an der Westküste Schleswig-Holsteins ein Hybrid-Stromspeicher für einen Bürgerwindpark in Betrieb gegangen. Inzwischen werden auch Elektroautos erfolgreich mit Redox-Flow-Batteries betrieben

Arbeitsgruppen um AZIZ ET AL. von der Harvard University und NARAYANAN ET AL. von der Southern California University erforschen geeignete Systeme aus Chinonen und Hydrochinonen, die in Redox-Flow-Zellen an Grafitelektroden elektrochemisch umgesetzt werden können. Chinone und Hydrochinone sind anders als Vanadium- und Vanadiumoxidverbindungen reine organische Substanzen, die zum einen ein geringes Gefährdungspotenzial besitzen und zum anderen kostengünstiger und umweltverträglicher sind. Die Arbeitsgruppe von AZIZ ET AL. setzt für ihre Flow-Zellen am negativen Pol 9,10 Anthrachinon-2,7-disulfonsäure und am positiven Pol Bromid ein. Sie stellten darüber hinaus eine außerordentlich hohe Zyklenbeständigkeit fest. NARAYANAN ET AL. verwenden als positive Elektrode anstelle von Brom eine weitere organische Substanz mit einem recht positiven Potenzial.

Die Thematik der Energiewende und die damit verbundene Speicherung erneuerbarer Energien ist ein hochaktuelles Thema in der Forschung. Eine Aufgabe der Chemiedidaktik ist es, dass solche aktuellen Forschungsthemen in den Chemieunterricht Einzug finden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich eben mit dieser Aufgabe: Redox-Flow-Batteries sollen mit einem

geeigneten Modellversuch und mit alltagstauglichen Materialien Einzug in den Chemieunterricht finden. Dazu werden zu Beginn die theoretischen Schwerpunkte der Arbeit erläutert, die um die Energiewende, erneuerbare Energien und Energiepeichermöglichkeiten handelt. Ebenso ist der Thematik der Redox-Flow-Batteries ein eigenes Kapitel gewidmet, in dem die Einsatzmöglichkeiten von Redox-Flow-Batteries näher beschrieben sowie die ausführliche Darstellung der erforschten organischen Redox-Flow-Batteries von AZIZ ET AL. und NARAYANAN ET AL. dargestellt werden. In Kapitel 4 erfolgt die Zielsetzung der Arbeit, an dem das Kapitel 5 für die experimentelle Umsetzung anhand eines einfachen Modellversuchs zur Demonstration von Redox-Flow-Batteries anschließt. Dann folgt die Erforschung weiterer Anodensysteme, in dem die Ergebnisse aller durchgeführten Versuche vorgestellt werden. Im Zuge dieser Arbeit wurden zwei weitere Modelle entwickelt, die im einen separaten Kapitel aufgezeigt werden. Nach einer didaktischen Einordnung der Thematik im Chemieunterricht endet die vorliegende Arbeit mit einem Ausblick auf weitere Forschungsschwerpunkte.

2. Energiewende und Speicherung elektrischer Energie

Ein tragender Faktor beim Ausbau der erneuerbaren Energien ist die Energiewende in Deutschland. Ende der 90er Jahre beschloss der Bundestag das sogenannte Erneuerbare-Energiesgesetz (EEG), das dann 2000 in Kraft getreten ist [1]. Die Ursprünge finden sich schon im Stromeinspeisegesetz vom 7.12.1990 wieder, das eine vergütete Abnahme von Strom vorsah, der eindeutig aus Wasser-, Wind- oder Solarenergie oder aus Deponiegas, Klärgas, Rest- und Abfallstoffen gewonnen wird [1]. In Anbetracht der stetig steigenden Zahlen an Windkraft- und Solaranlagen, die verpflichtende Einhaltung des Kyoto-Protokolls sowie der angestrebten Senkung der Treibhausemissionen wurde 2000 das Stromeinspeisegesetz zum EEG überarbeitet. Mit dem EEG wurde hinsichtlich der Energiewende ein neuer Schwerpunkt gesetzt. Es sah vor, dass die bisher überwiegend durch fossile Brennstoffe und Kernenergie basierende Energieversorgung durch einen hohen Anteil an erneuerbaren Energien ersetzt wird [2, S. 27]. Das EEG wurde in den Jahren 2004, 2009, 2012 und 2014 immer wieder überarbeitet, angepasst und mit neuen Zielen versehen [1; 3]. Die jetzigen konkreten Ausbauziele der erneuerbaren Energien sind ehrgeizig: Bis spätestens 2020 sollen 35 % und bis spätestens 2050 sollen 80 % der Stromversorgung über erneuerbare Energien abgedeckt werden [4, S. 12]. Diese nationale Strategie der deutschen Politik ist in europäische Richtlinien eingebettet. Aber die Energie- und damit auch die Stromversorgung durch regenerative Energieressourcen ist nicht nur ein nationales oder europäisches Problem, sondern überdies

ein globales, denn weltweit basierte die Stromerzeugung 2008 zu lediglich 18,5 % aus erneuerbaren Energien [4, S. 12]. Diese regenerativen Energien spielen in Zukunft in der nationalen sowie internationalen wirtschaftlichen Entwicklung eine immer größere Rolle. Im folgenden Kapitel soll sich der Fokus auf die erneuerbaren Energien richten [3; 5; 6].

2.1. Konventionelle Energieträger und erneuerbare Energien

Zur kostengünstigen Energiegewinnung trugen vor allem die fossilen Brennstoffe bei. Sie selbst entstanden jedoch über Jahrtausende durch bio- und geochemische Zerfallsprozesse von tierischer und pflanzlicher Biomasse. Bei der Entstehung von Kohle sammelte sich über Jahrtausende organische Biomasse vor allem in Mooren, die dann unter Ausschluss von Luft, geeignetem Druck und passender Temperatur erst zu Torf und dann zu Braunkohle und Steinkohle umgesetzt wurde. Steinkohle ist härter und weist eine höhere Energiedichte als Braunkohle auf. Sowohl Erdöl als auch Erdgas entstanden ähnlich wie Braunkohle durch Ablagerungen von tierischen und pflanzlichen Bestandteilen, wie beispielsweise Plankton in den Urmeeren, die ebenfalls unter passenden Druck- und Temperatureinwirkungen zu Erdöl und Erdgas umgesetzt wurden (Abb. 1). Vor allem Erdgas entsteht wie Biogas aus einem Fermentationsprozess oder als Nebenprodukt bei der Bildung von Erdöl [7, S. 14f; 8, S. 7; 9].

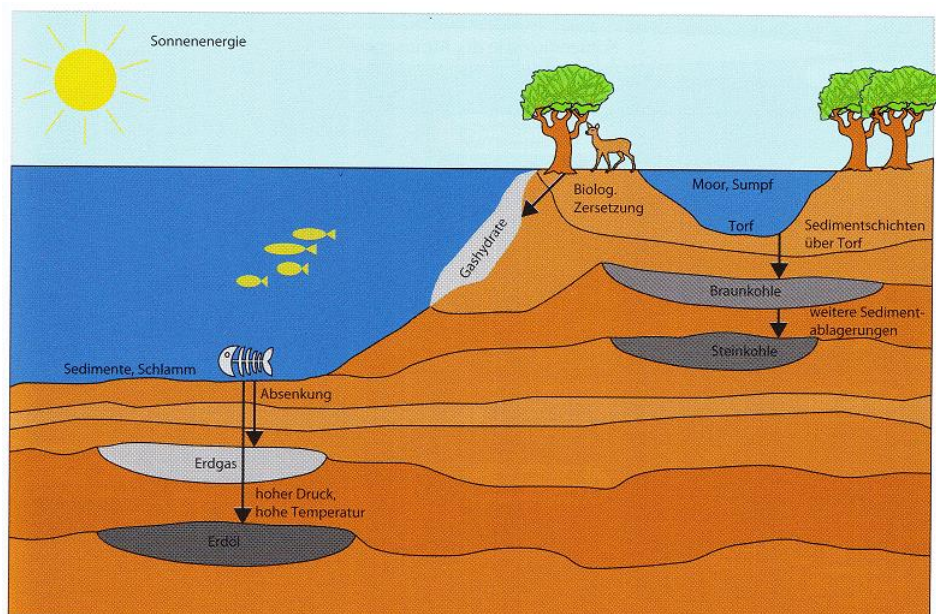


Abbildung 1: Entstehung fossiler Brennstoffe aus [7, S. 15]

Problematisch bei der Nutzung fossiler Brennstoffe ist die Tatsache, dass die Menge, die ungefähr drei Millionen Jahre zur Entstehung brauchte, innerhalb eines Jahr durchsteigenden Energiebedarf aufgebraucht wird. Der Hauptteil des weltweiten Energiebedarfs wird derzeit durch fossile Energiebrennstoffe getragen. Durch die Endlichkeit der fossilen Energieträger sowie den hohen Verbrauch derer zeichnet sich das Problem ab, dass diese zu neige gehen [7, S. 15f; 9]. Zu den nicht erneuerbaren Energien zählen aber nicht nur die fossilen Brennstoffe, sondern auch die nuklearen Energieträger. Bei den nuklearen Energieträgern wird die Kernspaltung von Uran-, Thorium- und Plutonium genutzt, bei der die Atome in Isotope zerfallen und dabei Energie freigesetzt wird. Diese Energie wird in Kernkraftwerken in elektrische Energie umgesetzt. Auch Stoffe wie Uran sind für die Gewinnung von Energie begrenzt. Dazu kommt, dass die Entsorgung der Rückstände sicherheitstechnisch aufwendig sowie langwierig ist, da die Brennstäbe, die das spaltbare Material an Uran und Plutonium enthalten, auch nach ihrer Brennzeit noch radioaktiv sind und viel Hitze abstrahlen. Ebenso besteht die ständige Gefahr einer Nuklearkatastrophe, wie es das Unglück von Fukushima 2011 gezeigt hat. Überdies ist es aus ethischer Perspektive zu fragen, ob ein radikaler und schneller Abbau der fossilen Brennstoffe und die Nutzung nuklearer Ausgangsstoffe im Hinblick auf künftige Generationen vertretbar sind [10]. Aufgrund dieser Probleme der Begrenzbarkeit, Katastrophengefahren und Nachhaltigkeit rückt eine Erschließung von erneuerbaren Energien immer weiter in den Vordergrund und sollte auf lange Sicht die fossilen und nuklearen Energieträger in den Hintergrund drängen [8, p. 10ff]. Eine solche durch die Energiewende geforderte Umstellung zu den alternativen Energieträgern ist technisch realisierbar und ökologisch sinnvoll und vorteilhaft [3; 7, S. 22].

Zu den erneuerbaren Energien zählen die *Gezeiten-, Solar-, Wind-, Wasserkraft- und geothermische Energien*. Hierbei handelt es sich um auf natürliche Weise erzeugte Energieströme, die mit Hilfe von zweckmäßigen technischen Mitteln und einen gewissen ökonomischen Aufwand gewonnen werden können. Im Gegensatz zu den fossilen und nuklearen Energieträgern sind die Ressourcen nicht endlich. Manche der erneuerbaren Energien sind nicht überall verfügbar, aber lassen sich bei Verfügbarkeit ideal erwirtschaften [8, S. 11; 9; 11].

Die *Gezeitenenergie*, die aus der Planetengravitation und –bewegung von Mond und Erde entsteht, wird als Gravitationsenergie bezeichnet. Durch die Gravitation bewegen sich auf der Erdoberfläche Wassermassen in Form von Ebbe und Flut. Die Leistung der Gezeitenenergie beträgt allenfalls 2,5 Terawatt (TW), wovon jedoch nur 9 % als ökonomisch nutzbar eingeschätzt werden [8, S. 11f; 11; 12, S. 41f].

Bei der *geothermischen Energie* handelt es um eine Energieform, die aus dem Erdinneren an die Erdoberfläche dringt. Dabei stammen 30 % aus der Restwärme des Erdkerns und 70 % aus dem Zerfall radioaktiver Isotope in der Erdkruste [8, S. 12]. Bei der Entstehung der Erde vor ca. 4,5 Milliarden Jahren prallten in einem Nebel aus Gesteinsbrocken, Gase und Staub diese Schritt für Schritt aufeinander, wobei die Gravitationsenergie beim Aufprall der Materie nahezu vollständig in Wärme umgewandelt wurde. Durch diese Wärmeentwicklung schmolz der äußere Teil der Erde zusammen. Ein Teil der Wärmeenergie strahlte in das Weltall zurück, aber ein nicht unerheblicher Teil verblieb im Inneren der Erde. Abgesehen davon enthält die Erde radioaktive Materialien, wie beispielsweise Uran (U^{238} und U^{235}), Thorium (Th^{232}) und Kalium (K^{40}), die in den Millionen Jahren durch radioaktive Zerfallsprozesse Energie abgaben und auch noch immer abgeben [12, S. 40f]. Allerdings gelangt von dieser Wärme nur 1 Grad Celsius ($^{\circ}C$) pro Meter durch die Erdoberfläche. Eine wirtschaftliche Nutzung ist daher zurzeit ausschließlich mit geothermischen Besonderheiten, wie Vulkanismus und Geysir, möglich. 2005 wurde von diesen geothermischen Energien eine Leistung von 28 Gigawatt (GW) abgedeckt, wovon anteilig 17 GW thermisch und 9 GW elektrisch waren. Aufgrund der geografischen und ökologischen Lage ist solche Nutzung weitestgehend in den USA, China, Schweden, Island, Italien, Mexiko und auf den Philippinen möglich [8, S. 12].

Die *Solarenergie* ist eine der vielversprechendsten Form der erneuerbaren Energien. Sie kann 10.000-mal mehr Energie liefern als die heutige globale Energienachfrage ausmacht. Die Sonne ist der zentrale Himmelskörper in unserem Sonnensystem, und in ihrer Kernregion herrschen Temperaturen um die 15'000'000 K. Im Sonnenkern wird durch Kernfusion Wasserstoff zu Helium umgesetzt. Dabei entsteht jedoch ein Masseverlust, der in Energie umgewandelt wird [11; 12, S. 37f]. Von der ankommenden Solarstrahlung, die auf die Erde trifft, werden 30 % durch Streureflexion der Luft, Wolken und der Erdoberfläche reflektiert. Die restlichen 70 % der anstrahlenden Sonnenenergie wird absorbiert, wobei davon ca. 20 % von der Atmosphäre und 50 % durch die Erdoberfläche absorbiert wird. Ein Teil der absorbierten Energie wird mit Hilfe der Translation in Wärmeenergie umgewandelt. Durch die Deformationsschwingung wird ein weiterer Teil der Energie auch als Wärmeabstrahlung im Infrarotbereich wieder abgestrahlt, wobei davon ein weiterer Teil wieder von der Atmosphäre absorbiert wird [8, S. 12ff; 13].

Energie, die mit Hilfe von Fließgewässer und Seen erzeugt werden, stellen ein weiteres Reservoir im Bereich der regenerativen Energien dar und wird als Wasserkraftenergie bezeichnet. Die Leistung, die mit Wasserenergien abgedeckt werden kann, wird weltweit auf 6 TW geschätzt, wovon jedoch nur 1-1,5 TWa für einen ökonomischen Nutzen zugänglich sind.

2007 wurden allerdings nur 0,361 TWa effektiv genutzt, was weltweit 16 % des Elektrizitätsbedarfs entsprach [8, S. 14f; 11].

Für eine optimale Nutzung und Wirtschaftlichkeit von *Windkraftenergie* ist die Intensität und Regelmäßigkeit von Winden von großer Bedeutung. Bei der Windenergie wird die Bewegung von Luftmassen in der Atmosphäre genutzt. In einigen Ländern wie Deutschland, Spanien, USA und Dänemark ist die Technik zur Gewinnung von Energie aus Wind schon sehr fortgeschritten und modern. 2006 wurden bereits 75 GW Leistung mit Windenergie abgedeckt, was einer Energie von etwa 12 GWa entspricht. Davon waren allein in Deutschland 20 GW installiert. Zum Ende des Jahres 2009 wurde durch die *Windenergie* weltweit bereits eine Leistung von 159 GW abgedeckt, und war also innerhalb von nur drei Jahren auf das Doppelte angestiegen [8, S. 15].

An dieser Stelle soll noch die Biomasse als eine weitere Gruppe von regenerativen Energien erwähnt werden. Chemisch betrachtet verwenden sie zum Hauptteil Polysaccharide und Lignin (Holzstoff). Die verwertbare Biomasse kann vor allem als Brenn- und Treibstoff eingesetzt werden und der Nutzen wird mit einer Leistung von rund 6 TW beziffert [8, S. 15].

Die erneuerbaren Energien sind jetzt schon sehr vielfältig und vor allem deren Gewinnung technisch gut zu realisieren. 2013 wurden allein in Deutschland 12,0 % gemessenen am Bruttoendenergieverbrauch durch regenerative Energien erwirtschaftet [5; 14, S. 11].

Der Anteil der erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch stieg in den letzten 25 Jahren um ungefähr 177 % an. Schon in den 90er Jahren zu Zeiten des Stromeinspeisegesetzes stieg der Anteil auf das Doppelte an. Mit der Einführung des EEGs kam es in einem Zeitraum von 15 Jahren zu einem enormen Zuwachs. Dabei entwickelten sich vor allem die Windenergie und Biomassenergiegewinnung sehr stark. Den größten Zuwachs in kürzester Zeit erzielte allerdings die Solarenergie [15].

Trotz der beschriebenen ökologischen Notwendigkeit, der langfristigen ökonomischen Vorteile, der energetischen Bilanz und der technischen Möglichkeiten sind auch Probleme kritisch zu betrachten: Gerade die Energie aus Wind- und Solaranlagen ist nicht jederzeit verfügbar und aufgrund der klimatischen Wetterbedingungen auch nicht steuerbar [2, S. 27; 10]. Außerdem sind sie nicht steuerbar. So entstehen Nachfrageschwankungen, da in Zeiten hohen Anfalls elektrischer Energie nicht genügend Absatz möglich ist, während in Zeiten niedriger Leistung der Wind- und Solaranlagen nicht ausreichend elektrische Energie zur Verfügung steht. In Abbildung 2 sind Stromverbrauch sowie Einspeisung von Wind- und

Solarenergie für Januar 2012 dargestellt. Hier zeigt sich deutlich, dass der Verbrauch fast zyklische, gleichbleibende Schwankungen aufweist, während die Einspeiseschwankungen unterschiedlich verlaufen [10; 16].

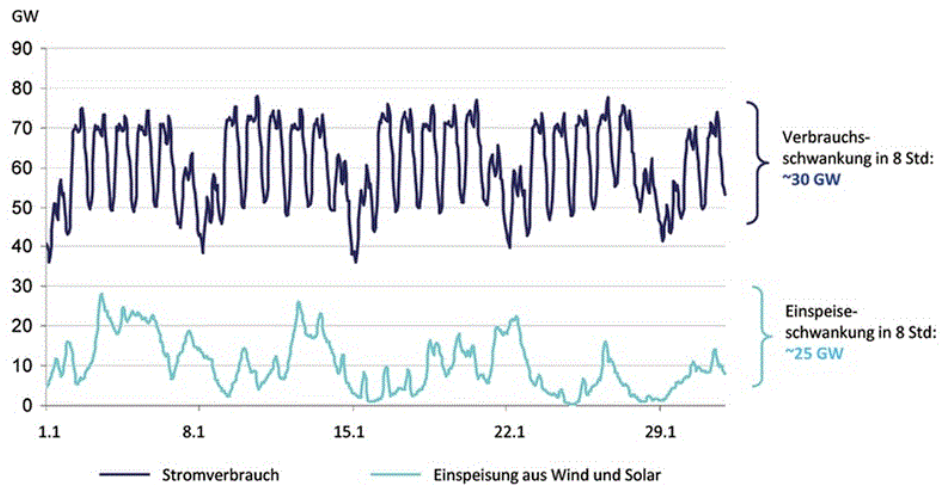


Abbildung 2: Schwankungen des Stromverbrauchs und der Stromeinspeisung aus Anlagen auf Basis von Wind und Sonne in Deutschland für Januar 2012; aus [16, S. 17]

In Abbildung 3 ist links der Verlauf von Stromverbrauch und Windeinspeisung dargestellt. Hier wird eine solche Nachfrageschwankung deutlich sichtbar: Während montags ein steigender Verbrauch zu verzeichnen ist, nimmt die Windeinspeisung am diesen Tag rapide ab. Ein Ausgleich muss dann, wie im rechten Teil der Grafik sichtbar, durch konventionelle Energiegewinnung wie Gas und Kohle erfolgen. Solch eine Zulieferung ist teuer, da die konventionellen Kohle- und Kernkraftwerke fortlaufend in Betrieb sein müssen, allerdings nur bei Bedarf ihre Energie abgerufen wird. Selbst wenn der Energiebedarf durch erneuerbare Energien gedeckt wird, laufen die konventionellen Kraftwerke im „Hintergrund“ also weiter und verbrauchen Ressourcen [10; 16].

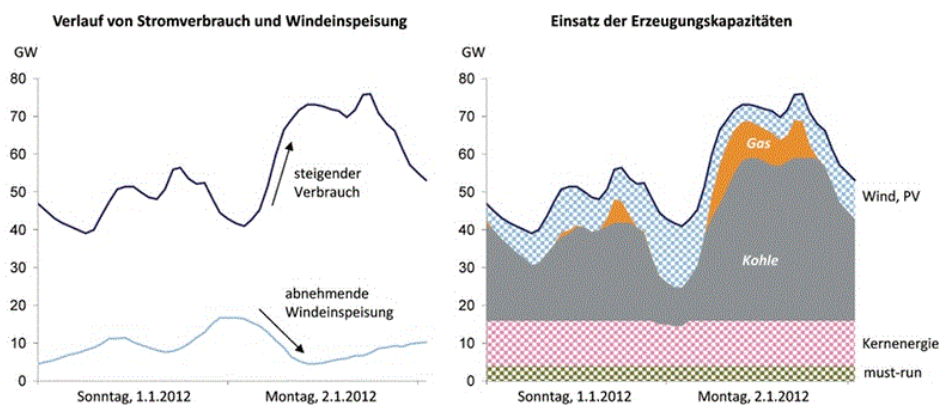
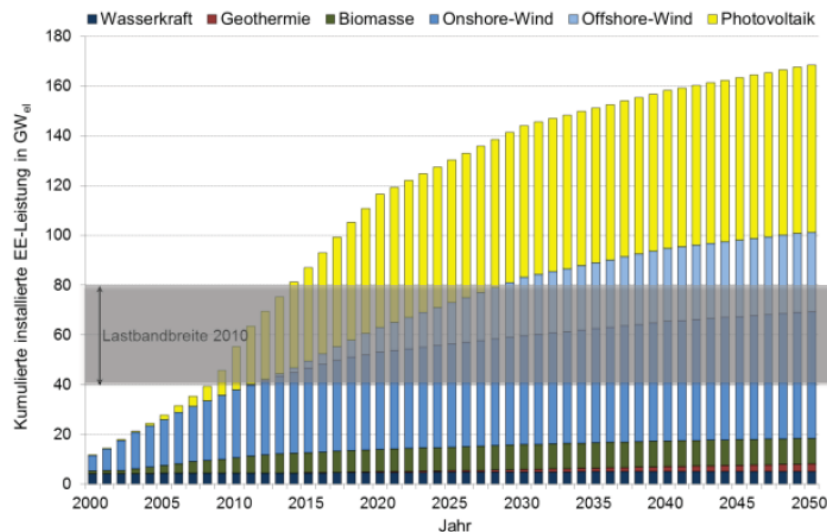


Abbildung 3: Stromverbrauch und Kraftwerkeinsatz in Deutschland am 1. und 2.1.2012; aus [16, S. 18]

Das EEG sieht ebenfalls vor, dass bis 2050 60 % der Stromversorgung sowie der Gesamtenergieversorgung über erneuerbare Energien erfolgen soll. Erfolgt weiterhin ein derartiger Ausbau der technischen Nutzung der regenerativen Energiequellen, so wird sich nach Hochrechnungen des europäischen Instituts für Klima und Energie (EIKE) spätestens ab 2020 ein Überangebot einstellen. In Abbildung 4 ist deutlich zu erkennen, dass ab 2020 die erzeugte Leistung durch diese Energiequellen über dem jetzigen Bedarf von ungefähr 70-80 GW liegen wird (den Bedarf zeigen auch die Abbildungen 2 und 3). Selbst wenn sich der Stromverbrauch in den nächsten Jahren noch erhöht, müsste der Bedarf sich bis 2050 nahezu verdoppeln, damit die volle Nutzung der Erneuerbaren Energien gewährleistet wäre [17].

Installierte EE-Leistung übersteigt bald Lastbänder System rotierender Massen → Inverterbasiertes System



Ausbau erneuerbarer Stromerzeugung bis 2050

Quelle: Trost, 2013 nach BMU Langfristszenarien A, 2012

Prof. Dr. Sterner, HS.R, S. 6

Abbildung 4: Ausbau der Stromversorgung aus erneuerbaren Energien bis 2050 aus [17]

Die dargestellten Probleme der regenerativen Energiequellen zeigen sehr deutlich, dass eine Speicherung der erzeugten elektrischen Energie sichergestellt werden muss. Durch die Politik wurde intensiv der Ausbau und die Nutzung solcher Energiequellen gefördert, was sich deutlich im EEG zeigt. Die unabdingbare Speicherung überschüssiger Energie durch die erneuerbaren Energien findet sich im EEG jedoch noch nicht wieder [17]. Da elektrische Energie als solche in größerem Umfang nicht gespeichert werden kann, muss sie in andere speicherbare Energieformen umgewandelt werden. Das nächste Kapitel befasst sich daher mit möglichen Energiespeichern, die zurzeit insbesondere für Deutschland analysiert und diskutiert werden.

2.2. Möglichkeiten der Energiespeicherung

Bei der Verwendung von Energiespeichern geht es in erster Linie um die Bevorratung und Aufbewahrung von Energie, um einen zeitlichen Ausgleich zwischen der in Kapitel 2.1. beschriebenen Problematik von Angebot und Nachfrage zu bewirken. Da sich die durch erneuerbare Energien erzeugte elektrische Energie nicht direkt speichern lässt, muss eine Umwandlung in andere Energieformen erfolgen. Dafür werden sogenannte Energiespeicher benötigt, die als energietechnische Anlagen bezeichnet werden, und die drei Prozesse des Einspeicherns (Laden), Speichern und Ausspeichern (Entladen) ausführen. Ein Energieträger ist wiederum in der Lage, Energie zu speichern und befindet sich somit als Speichereinheit im Energiespeicher [7, S. 26]. Die drei genannten Prozesse des Ladens, Speicherns und Entladens können entweder in einer Einheit, also dem Speicher, erfolgen oder aber auch in mehreren, voneinander getrennten Einheiten. In einer Batterie beispielsweise erfolgen Energieumwandlung und -speicherung in einem Bauteil, während in einem Pumpspeicherwerk hingegen mehrere Prozesse an unterschiedlichen Stellen für die Umwandlung und Speicherung von Energie anlaufen. So erfolgt die Einspeicherung über eine Pumpe, die mit Strom betrieben wird und Wasser in ein Oberbecken befördert. Dieses Oberbecken stellt zusammen mit einem Unterbecken die Speichereinheiten dar. Beim Entladen oder Ausspeichern fließt das Wasser vom Oberbecken über eine Turbine mit Generator ins Unterbecken. Dabei müssen die einzelnen Prozesse nicht immer wie bei den Pumpspeicherwerken an einen Ort gebunden sein. Bei Power-to-Gas Systemen z. B. sind die Gasspeicher (Lagerung) häufig an einem anderen Ort als die Einspeicherung angesiedelt. Der Wirkungsgrad oder die Effizienz der Energiespeicher ist davon abhängig, wie viel ungenutzte Wärme bei den physikalischen und chemischen Umwandlungsschritten zwischen den drei Prozessen anfällt [7, S. 26f].

Die Installation von solchen Energiespeichern würde es also ermöglichen, Schwankungen in Form von Überschüssen und Defiziten auszugleichen, was vor allem in der Strom- und Wärmeversorgung besonders bedeutsam wäre. Damit würde ein „Drosseln“ von regenerativen Energien wie Wind und Solar entgegenwirken werden [7, S. 33].

Die Energiespeicher selbst werden noch in primäre und sekundäre sowie sektorale und sektorenübergreifende Energiedepots unterteilt. Die Unterscheidung der primären und sekundären Energiespeicher ist verständlich: Primäre lassen sich einmal laden und entladen, während die sekundären Energiespeicher mehrfach geladen und entladen werden können. Primäre Energiespeichersysteme verwenden fossile Brenn- und Kraftstoffe, die entsprechend in Lagern und auf Halden gespeichert werden. Die Energieeinspeisung erfolgt einmalig über die Umsetzung von Biomasse zu fossilen Brennstoffen (wie in Kapitel 2.1. beschrieben). Die

Ausspeicherung resultiert auch aus einer Verbrennung dieser Energieträger in Kraftwerken, Heizungen, Fahrzeugen und so weiter, die weitere Nutzung nicht ermöglichen. Als sekundäre Energiespeicher werden alle wiederaufladbaren Energiespeicher wie Akkumulatoren, Pumpspeicherwerke, Druckluftspeicher etc. bezeichnet, bei denen die Einspeicherung mehrfach über regenerative Energiequellen oder andere geschieht und die Ausspeicherung ebenfalls wiederholt vollzogen werden kann. Die weitere Klassifizierung von sektoralen und sektorenübergreifenden Energiespeichern zeichnet sich dadurch aus, dass sektorale Energiespeicher in nur einem Energiebereich eingesetzt werden und das Ein- und Ausspeichern nur in einem Sektor abläuft. Typische Beispiele für solche Energiespeicher sind Pumpspeicher (Stromsektor), Kraftstofftanks (Verkehrssektor) und Warmwasserspeicher (Wärmesektor), die systemintegriert sind und keine Endverbraucher im jeweiligen Energiesektor darstellen [7, S. 27ff].

Sektorenübergreifende Energiespeicher werden wiederum in einem oder mehreren Energiesektoren eingesetzt und die Ein- und Ausspeisung geschieht nicht zwingend im gleichen Sektor. Als kennzeichnende Beispiele seien an dieser Stelle Speicherheizungen sowie „Power-to-Heat“ genannt, die beide im Strom- und Wärmesektor einzuordnen sind [7, S. 28].

Des Weiteren lassen sich Energiespeicher zeitlich in Kurzzeit- und Langzeitspeicher klassifizieren. Kurzzeitspeichern ist es möglich, Energie zwischen Nanosekunden und ganzen Tagen zu speichern, wobei für ökonomische Umsetzung nur solche Speicher sinnvoll sind, die als Stunden- oder Tagesspeicher ausgelegt sind [5]. Sie verfügen meistens im Stromsektor über ein Verhältnis von Energie und Leistung zwischen 1 und 10 TW und weisen zusätzlich hohe Zyklenzahlen sowie Wirkungsgrade auf. Sie sind daher besonders dafür geeignet, um kurzfristige Versorgungslücken auszugleichen. Langzeitspeicher halten die Energie über mehrere Wochen bis hin zu Monaten und Jahren. Aufgrund ihrer hohen Speicherkapazitäten, den geringen Speicherverlusten, niedrigen Zyklenzahlen und Zykluswirkungsgraden sind sie besonders für saisonale Schwankungen, wie beispielsweise Windflauten, geeignet [7, S. 41ff]. Die dargestellten Speicherdefinitionen und Erklärungen zeigen auf, dass zahlreiche Speichermöglichkeiten bereits existieren. Durch Kombination ergeben sich noch weitere vielfältige, moderne Energiespeicher. In der folgenden Tabelle ist eine Übersicht der derzeit bekannten Speichermöglichkeiten gegeben:

Tabelle 1: Beispiele verschiedene Energiespeichertechnologien und Kombinationen aus Speichereinheiten (in Anlehnung an [7, S. 31f])

Speicherklasse	Technologie	Einspeichern	Speichern	Ausspeichern
Sektoral, Sektorenintegriert				
elektrisch	Kondensatoren	direkt	Elektrisches Feld	direkt
	Spulen	direkt	Magnetfeld	direkt
elektrochemisch	Batterietypen wie Bsp. Li-Ionen-Akku	integr. el. – chem. Wandlung	Elektrode und Aktivmasse	direkt
	Redox-Flow-Batterie	Pumpe, Zelle	Tank, chem. Verbindungen	Pumpe, Zelle
chemisch	Kraftstoffspeicher	Pumpe, Photosynthese	Tank, Kraftstoff, Kaverne	Pumpe, Brenner, Motor
mechanisch	Pumpspeicher	Pumpe, Motor	Oberbecken, Wasser	Turbine, Generator
	Druckluft-speicher	Kompressor, Motor	Kaverne, Rohr, Wärmespeicher	Turbine, Generator
	Lageenergie-speicher	Pumpe, Motor	Bewegung von Granit, Gestein	Turbine, Generator
	Schwungmassen-speicher	Motor	Rotationsenergie	Generator
	Federenergie-speicher	mech. Arbeit	Lageenergie	mech. Arbeit
thermisch	Warmwasser-speicher	Wärmetauscher	Tank, Wasser	Wärmetauscher
	Latentwärme-speicher	Wärmetauscher	Phasenwechsler	Wärmetauscher
	Thermochemische Speicher	Chem. Energiewandlung	Zeolithe, Tanks	Chem. Energieumwandlung
Sektorenübergreifend, Intersektoral				
elektrochemisch	Elektromobilität	Leistungselektronik integr. el.-chem.	Elektrode	Elektromobil, Hybridmobil
chemisch	Power-to-Gas Strom	Elektrolyse, Methanisierung	Gasnetz, Gasspeicher	GuD, Gasturbine
	Power-to-Gas Wärme	Elektrolyse, Methanisierung	Gasnetz, Gasspeicher	Gastherme
	Power-to-Gas Mobilität	Elektrolyse, Methanisierung	Gasnetz, Gasspeicher	Gasauto, KFZ
	Kohlenwasserstoffe	Photosynthese	Biomasse, fossile Energie, Gasspeicher	Verbrennungstechnik
thermisch	Power-to-Heat	Heizstab, Wärmepumpe	Tank, Wasser, Wärmenetz	Wärmetauscher
	Sorptionswärmespeicher	Heizstab, Wärmepumpe	Zeolithe, etc., Tank	Wärmetauscher
mechanisch	Zugantrieb	Motor	Schwungmasse (kin. Energie)	
	Bremsenergie-rückgewinnung		Schwungmasse (kin. Energie)	Generator

In dem folgenden Kapitel sollen daher einige Energiespeicherarten kurz vorgestellt werden. Da im Rahmen dieser Arbeit eine Diskussion aller Energiespeichersysteme kaum möglich erscheint, werden die bedeutesten Systeme wie Kondensatoren und Supraleiter (Spulen), Pumpspeicherwerke und Druckluftspeicherwerke, Lageenergiespeicher und Schwungmassenspeicher, Power-to-Gas/strom und Batterien und Akkumulatoren betrachtet. Aufgrund der Fülle und der geringen Bedeutsamkeit für die Arbeit werden die weiteren Energiespeicher im Wärme-, Verkehrs- und Gassektor außer Acht gelassen.

2.2.1. Kondensatoren und Supraleiter (Spulen)

In einem Kondensator erfolgt die Speicherung von Energie durch ein elektrisches Feld. Der französische Physiker Coulomb (1736-1806) erforschte das Abstoßen von gleichen Ladungen und das Anziehen von unterschiedlichen Ladungen sowie die damit verbundene Krafteinwirkung. Diese wird mit Kraftlinien zum Ausdruck gebracht, die wiederum ein elektrisches Feld ergeben. Die Kraftlinien beginnen dabei bei den positiven und enden bei den negativen Ladungen (Abb. 5, Bild 1), wodurch ein elektrisches Feld zur Energiegewinnung erzeugt wird. Ein Kondensator besteht aus zwei Elektroden, welche durch ein Dielektrikum separiert sind (Abb. 5, Bild 2). Die Energieeinspeicherung erfolgt durch eine Spannungsquelle. Die Elektronen fließen dabei über einen äußeren Kreislauf zu den jeweiligen Elektroden, wodurch sich Ladungspaare aufbauen und somit ein elektrisches Feld entsteht. Dadurch ergibt sich eine Spannung, die mit einem Verbraucher genutzt werden kann (Abb. 5, Bild 3). In den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts sind die ersten Ideen und Bauten von Superkondensatoren zu finden, welche maßgeblich von Herstellern wie General Electric und Sohio vorangetrieben wurden. Superkondensatoren haben eine hohe Leistungsdichte, da sie die Eigenschaft besitzen, große Leistung in einem begrenzten Zeitraum zur Verfügung zu stellen. Superkondensatoren sind daher hervorragend imstande, Startenergie für den Schienen- und Autoverkehr zu liefern und für einen kurzfristigen Ausgleich von Lastschwankungen zu sorgen. Der Wirkungsgrad, der aus dem Verhältnis von zugeführter und abgegebener Energie berechnet wird, ist mit über 90 % bei den Superkondensatoren sehr hoch. Ein Problem bei der Energiespeicherung mit Kondensatoren ist die Selbstentladung: Ist nicht permanent eine Spannung angeschlossen, entladen sie sich mit der Zeit selbst, sodass die Klemmspannung sich mit der Zeit verringert. Die Speicherdauer beträgt zwischen Millisekunden und Stunden [5; 7, S. 164ff; 18, S. 20].

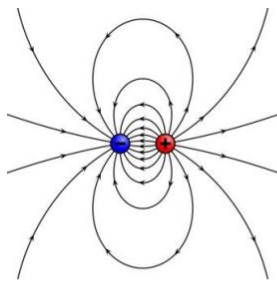


Bild 1

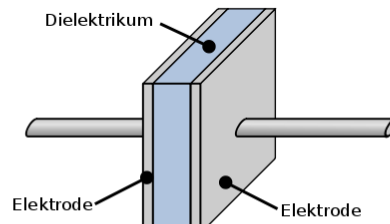


Bild 2

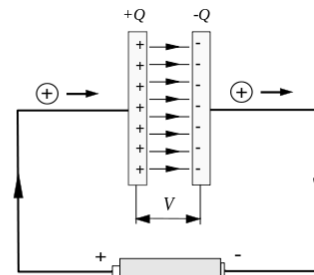


Bild 3

Abbildung 5: Bild 1: elektrisches Feld vgl. [a]; Bild 2: Aufbau eines Kondensators vgl. [b] und Bild 3: Darstellung der Funktion eines Kondensators; aus [c]

Supraleiter zählen zu den magnetischen Energiespeichern und wurden erstmals 1911 vom Physiker Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926) durch seine Forschung an Quecksilber entdeckt. Er konnte feststellen, dass Quecksilber bei Temperaturen unter $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ völlig verlustfrei den elektrischen Strom leitet. Diese Eigenschaft trifft vereinzelt noch auf weitere Materialien zu, die bei definierten, niedrigen Temperaturen keinen elektrischen Widerstand mehr besitzen. Im supraleitenden Zustand erschaffen Elektronen Paare, die als Cooper-Paare bezeichnet werden. Diese Cooper-Paare gehen keine Wechselwirkung mit dem Raumgitter und den Atomkernen ein; es existiert daher kein elektrischer Widerstand. Die Cooper-Paare bewegen sich berührungslos durch den Raum, was einen verlustfreien Ladungstransport ermöglicht. Supraleitfähige elektromagnetische Energiespeicher (SMES) setzen sich aus einer supraleitenden Spule, einem Kühlsystem und einem Wechselrichter zusammen, da diese nur mit Gleichstrom betrieben werden (Abb. 6). Energie kann durch eine Spannungsquelle hinzugefügt werden, die wiederum im magnetischen Feld der Spule gespeichert wird. Für den Entladevorgang wird Schalter 2 geöffnet und Schalter 1 geschlossen. Die Spule ist nicht mehr kurzgeschlossen, und der Strom fließt über den Wechselrichter zurück zum Netz oder Verbraucher. Das Magnetfeld verringert sich, und die Spule wirkt wie eine Gleichspannungsquelle. Jeder SMES ist an eine Steuerung gebunden, die das Ent- und Beladen steuert. Es muss unter anderem Energie für den Wechselrichter, die Leitung, das Magnetfeld und die Kühlung aufgebracht werden, was den Wirkungsgrad maßgeblich beeinflusst. Ähnlich wie die Kondensatoren besitzen sie eine hohe Leistungsdichte bei niedriger Energiedichte, und die Energie kann direkt gespeichert werden. Nachteile sind allerdings sehr hohe Kosten sowie die ständige Kühlung. Als mögliche Anwendungsgebiete kommen daher Kurzzeitspeicherung, Netzstabilisierung und Sicherung der Stromversorgung in Inselanlagen infrage. Ihr Wirkungsgrad liegt bei 80 – 90 Prozent, während sie ähnlich wie die Kondensatoren eine

Selbstentladung von 10-15 Prozent pro Tag haben. Ihre Speicherdauer liegt allerdings zwischen Sekunden und Tagen [5; 7, S. 184ff; 18, S. 20; 19].

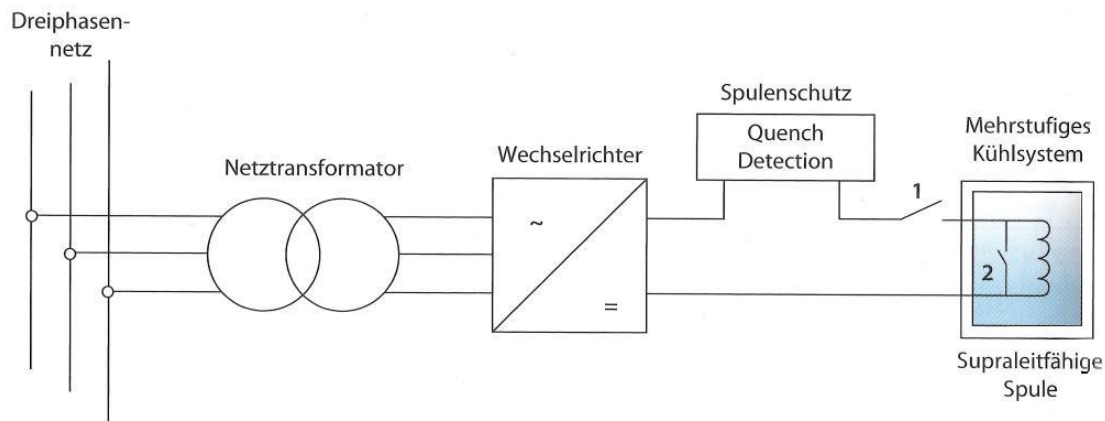


Abbildung 6: Systemaufbau eines SMES; aus [7, 188]

Kondensatoren und Supraleiter (Spulen) stellen zwei Bereiche aus der Elektrotechnik, die zur Energiespeicherung infrage kommen. Vorteilhaft an ihrer Funktion ist, dass Energieformen nicht umgewandelt werden müssen und somit Wandlungsverluste vermieden werden können. Allerdings sind sie durch sehr geringe Energiedichten gekennzeichnet und diesem stehen hohe Investitions- und Laufkosten gegenüber. Daher findet ihr Einsatz bisher nur in sehr kleinem und begrenztem Umfang statt [7, S. 194].

2.2.2. Pumpspeicherwerke und Druckluftspeicherwerke

Pumpspeicherwerke und Druckluftspeicherwerke zählen zu den mechanischen Speicherwerken, die potenzielle in elektrische Energie umwandeln. Pumpspeicherwerke bedienen sich der Wasserkraft aus höheren Lagen. Dabei wird der Höhen- sowie der Geschwindigkeitsunterschied in einem Fallkanal genutzt. Erzeugte Energie durch erneuerbare Energien wird zum Hochpumpen des Wassers in einen höher liegenden Speichersee (Oberbecken) genutzt. Zur Erzeugung von Energie wird das Wasser über den Fallkanal in einen unteren Speichersee (Unterbecken) abgelassen. Dabei entsteht im Fallrohr kinetische Energie und bei der Turbine am Ende Rotationsenergie, die über einen Generator in elektrische Energie umgewandelt und in dieser Form ins Stromnetz eingespeist wird (Abb. 7). Die Becken in Form von Speicherseen sind meist künstlich angelegt, wobei das Oberbecken meist ein geschlossenes System darstellt, während das Unterbecken unter anderem in ein Fließgewässer münden kann. In Pumpspeicherwerken entstehen Energieverluste durch den Einsatz von einem Transformator, Generator sowie bei der Turbine sowohl beim Hochpumpen als auch

beim Entlassen des Wassers. Trotzdem besitzen sie einen hohen Wirkungsgrad von 70-84,5 % und können größere Energiemengen über mehrere Tage und Wochen speichern. Die Energie und die Leistung der Speicherwerke sind sofort abrufbar und können das Stromnetz über einige Stunden und Tage mit Energie versorgen, da sie eine typische Speicherdauer von Stunden und Tagen besitzen [5; 6; 7, S. 479ff; 11; 18, S. 7ff]. Allerdings ist für den Bau der Pumpspeicherwerke eine Mindestfallhöhe von 200 m erforderlich. Solche Fallhöhen sind in Deutschland nur in den Alpen zu finden, wo ein Bau der Speicherwerke aufgrund von Platzmangel jedoch schwierig ist. Eine Realisierung von Pumpspeicherwerken wäre in Norwegen möglich, jedoch müssten Stromleitungen am Meeresboden nach Deutschland gebaut, wenn in Deutschland davon profitiert werden sollte. Das erscheint aber ebenso illusionär [20, 21]. In der aktuellen Diskussion werden Ideen betrachtet, Pumpspeicherwerke in alten, nicht genutzten Bergwerken bzw. Stollen, die weit in die Tiefe gehen, zu installieren. Dort soll dann Wasser in diese tiefliegenden, unterirdischen Bergwerke gelassen und wieder hochgepumpt werden. So befindet sich der untere Speichersee unter Tage, und nur noch der obere Speichersee wäre sichtbar. Diese Ideen werden derzeit für alte Bergwerke im Harz und für alte Stollen im Ruhrgebiet erkundet [22].

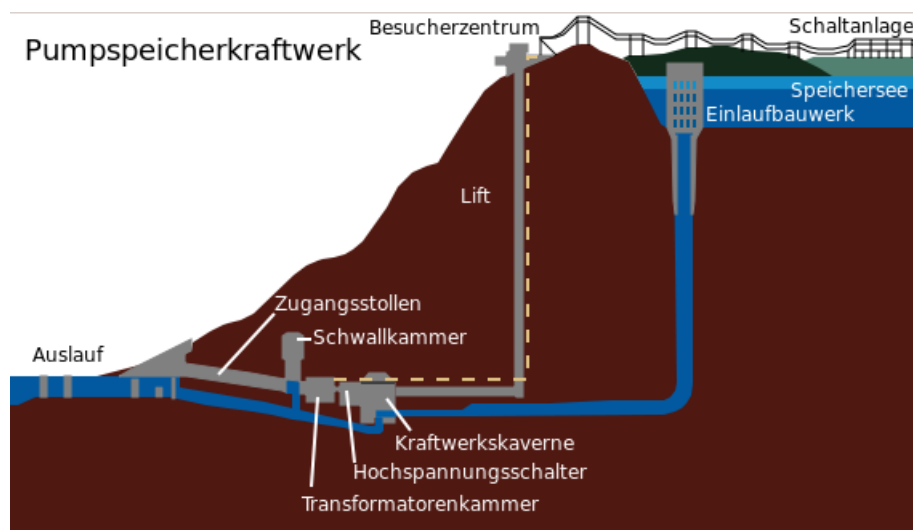


Abbildung 7: Darstellung eines Pumpspeicherwerkes; aus [d]

Druckluftspeicher bauen mithilfe von Luft durch Verdichtungs Vorgänge Druckunterschiede auf, wodurch Energie gespeichert wird. Die Umgebungsluft ist dafür geradezu ein ideales, kostengünstiges, nachhaltiges und umweltschonendes Medium. Bei Nachfrageschwankungen in Form von einem Energieüberangebot durch regenerative Energien wird Luft zum Verdichten in unterirdische Kammern und Kavernen gepumpt. Dabei muss das Gestein gasdicht sein,

damit die Luft nicht entweichen und sich ein Druck aufbauen kann. Da beim Einpumpen die Luft komprimiert wird, erwärmt sich diese, während beim Entlassen der Luft sich diese entspannt und somit abkühlt. Druckluftspeicher besitzen hervorragende Speicherleistungen, ihr Wirkungsgrad liegt allerdings hier bei 42-54 %. Die Speicherkapazität liegt bei ihnen wie bei den Pumpspeicherwerken zwischen Stunden und Tagen. Sie besitzen nur eine Selbstentladung von 0,5-1 Prozent pro Tag. Bei adiabatischen Druckspeichern wird die Wärme, die durch das Verdichten der Luft entsteht, in einem Wärme-Feststoffspeicher zwischengespeichert und für die Erwärmung der Druckluft beim Entspannen genutzt. Der künftige Wirkungsgrad dieser Energiespeicher wird bei 70 % vermutet. Da für den Bau unterirdische Kavernen, wie ausgesolte Salzstöcke, benötigt werden, beschränkt sich ihr Ausbau in Deutschland auf wenige Regionen und kann nicht flächendeckend genutzt werden. 1978 wurde in Huntord bei Elsfleth in Niedersachsen ein erstes Druckluftspeicherwerk in Betrieb genommen und ist bis heute noch in Betrieb [3; 5; 6; 7, S. 456ff; 11; 18, S. 8ff; 20; 21].

2.2.3. Schwunghmassen- und Lageenergiespeicher

Schwungradspeicher gehören ebenfalls zur mechanischen Energiespeicherung, bei der die Energie als Rotationsenergie gespeichert wird. Dabei wird ein Schwungrad durch einen Elektromotor in Bewegung gebracht, und die gespeicherte Energie wird wieder in die elektrische Maschine zurückgegeben. Das Schwungrad selbst ist eher zylinderscheibenförmig, und durch die hohen Drehfrequenzen und Fliehkräfte werden sehr zug- und bruchfeste Materialien benötigt. Für das Be- und Entladen einer Schwungradspeicheranlage werden eine elektrische Maschine und ein Umrichter benötigt. Der Umrichter nimmt eine Anpassung des Stroms hinsichtlich Netzfrequenz, Phasenlage und Spannung für das Netz oder den Speicher vor. Beim Laden wandelt die elektrische Maschine die elektrische Energie in Rotationsenergie um, beim Entladen geschieht genau das Umgekehrte. Schwungräder liefern in Sekundenschnelle Spitzenleistungen, besitzen jedoch geringe Energiedichten, da durch Reibungswiderstände eine schnelle Selbstentladung gegeben ist, die 50-100 Prozent pro Tag betragen können. Die Speicherkapazität liegt bei Sekunden bis Stunden, und die relativen Kosten pro kWh sind sehr hoch, aber ihr Wirkungsgrad liegt bei 80-95 %. Von Vorteil sind ihre emissionsfreie Arbeit und ihre geringe Alterung. Allerdings sind die Investitionskosten sehr hoch, die Unterhaltungs- und Wartungskosten aber recht gering. Sie werden vor allem im Schienenverkehr (Straßenbahn) und in Maschinen eingesetzt [5; 7, S. 505ff; 18, S. 9ff; 23].

Bei einem Lageenergiespeicher soll ebenfalls ein mechanischer Speicher zum Einsatz kommen, bei dem Wasser verwendet wird, um potentielle Energie von Gestein beim Ladevorgang gezielt zu erhöhen und beim Entladen wiederum abzusenken. Dafür wird ein freigelegter, zylinderförmiger Gesteinsbrocken mithilfe von Wasser in die Höhe gepumpt, und die potenzielle Energie wird gespeichert. Bei Spitzenlast wird der Gesteinszylinder wieder abgesenkt, sodass das unter Druck stehende Wasser genau wie bei Wasserpumpspeicherwerken durch eine Turbine gedrückt wird und ein Generator die Rotationsenergie in elektrische Energie umwandelt (Abb. 8). Durch die hohe Dichte des Gesteins ist die potenzielle, gespeicherte Energie sehr hoch. Das Wasser dient hier nur als Hydraulikflüssigkeit und könnte prinzipiell ersetzt werden. Optimal sind Gesteinsarten, die hohe Festigkeiten und wenige Zerklüftungen aufweisen. Zum Bau sollen bekannte Verfahren aus dem Bergbau genutzt werden. Der Gesteinsklotz selbst soll mit einer Seilsäge ausgesägt werden. Ein Schacht und zwei Tunnel regulieren die spätere Wasserversorgung für die hydraulische Anhebung (Abb. 8). Die Lageenergiespeicherung befindet sich allerdings noch in der Erforschung und Entwicklung, sodass noch kein in der Praxis erprobtes Modell vorhanden ist. Daher liegen noch keine Angaben zu Alterung, Abnutzung und dem Wirkungsgrad vor, letzterer wird aufgrund der gleichen einzusetzenden Maschinenkomponenten wie bei den Pumpspeicherwerken auf deren Wirkungsgrad (42-54%) geschätzt [5; 7, S. 520ff; 23; 24].



Abbildung 8: Bau (links) und Funktionsweise (rechts) eines Lageenergiespeichers; aus [24]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Schwungradmassenspeicherung sehr zügig eine Spitzenleistung liefert, die gespeicherten Energiemengen aber gering sind. Um höhere

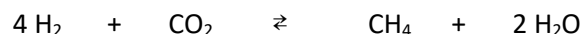
Energiedichten erzielen zu können, werden Lageenergiespeicher diskutiert, die über feste Materialien mit hohen Dichten verfügen und deren Wirkungsgrad äquivalent zu Pumpspeicherwerken gesehen wird.

2.2.4. Power-to-Gas

Power-to-Gas-Systeme (PtG) entwickelte sich erst in den letzten 15 Jahren im Zusammenhang mit dem EEG und der Implementation von erneuerbaren Energien für die Energieversorgung in Deutschland. Beim PtG-System werden die natürlichen Fotosynthesevorgänge aus der Pflanze technisch nachgebildet. Die Fotosynthese ist die natürliche Energiespeicherung in Pflanzen, die sich über Millionen von Jahren entwickelt hat. Die Fotosynthese selbst ist ein effektiver Prozess, so dass der Wirkungsgrad als hoch eingeschätzt werden kann. In zwei Schritten werden bei der Fotosynthese Wasser (H₂O) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) mithilfe von Sonnenenergie in Kohlenhydrate (z. B. C₆H₁₂O₆) unter Freisetzung von Sauerstoff (O₂) umgewandelt. Das PtG-System ahmt diesen Prozess der Fotosynthese großtechnisch nach. In einem ersten Schritt wird Wasser elektrolytisch in Wasserstoff und Sauerstoff umgesetzt:



Im zweiten nachahmenden Schritt der Fotosynthese kann dieser gewonnene Wasserstoff mit Kohlenstoffdioxid zu Methan (CH₄) reagieren:



Das hergestellte Methangas kann zur Wärme- und Energiegewinnung in den Gassektor geschleust werden. Der gewonnene Wasserstoff kann wieder über eine Rückverstromung zur Stromgewinnung in thermische Kraftwerke oder Brennstoffzellen geleitet werden. Die Forschungen zu den PtG-Systeme sind noch sehr jung, so dass sich über deren Wirkungsgrad, Alterung, Bau und Unterhaltung nur wenige Aussagen treffen lassen [3; 6; 7, S. 728ff; 25].

2.2.5. Batterien und Akkumulatoren

Batteriespeicher nutzen für ihre Energiespeicherung Redoxreaktionen an elektrisch leitfähigen Materialien (Elektroden) in elektrolytischen Lösungen. Durch eine Oxidation von elektrochemisch wirksamen Substanzen werden Elektronen abgegeben, die wiederum durch eine Reduktion aufgenommen werden. Dabei wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Sie speichern elektrische Energie zwar mit relativ geringen Verlusten, können allerdings bisher keine größeren Energiemengen wie beispielsweise Pumpspeicherwerke speichern. Eine ideale Batterie bringt eine hohe und konstante Klemmspannung auf, verzeichnet bei Betrieb kaum Potenzial- und Spannungseinbrüche und besitzt nach dem Betrieb wieder eine gute Ruheklemmspannung [3; 5; 6; 9; 11; 18, S. 26]. Es existiert eine Vielzahl an Arten von Batterien und Akkumulatoren. Dabei können Akkumulatoren anders wie Batterien wieder aufgeladen werden. Die Mehrzahl davon kommt jedoch als Energiespeicher für erneuerbare Energien nicht infrage, wie beispielsweise alle Primärzellen, da diese nicht wieder aufladbar sind. Für die Energiespeicherung ist eine Wiederaufladbarkeit zwingend notwendig. Diese ist nur mit Akkumulatoren gewährleistet, wo jedoch nicht alle aufgrund der Zyklenbeständigkeit in Frage kommen. Vielmehr werden aktuell für eine solche Speicherung beispielsweise die Brennstoffzelle, der Lithiumionen-Akku und Redox-Flow-Batteries diskutiert, die auch in dieser Arbeit beleuchtet werden sollen.

2.2.5.1. Brennstoffzelle

Durch Brennstoffzellen kann elektrochemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt werden. Als Energieträger werden dafür Wasserstoff sowie Erdgas oder andere Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Methanol usw. verwendet [8, S. 445]. Der Wirkungsgrad bei den verschiedenen Arten von Brennstoffzellen ist sehr unterschiedlich, liegt aber im Durchschnitt je nach Typ zwischen 20-60 % [20,21]. Eine Brennstoffzelle setzt die Energie eines Brenngases unmittelbar in Strom um und stellt im Grunde eine Batterie dar, die mit Wasserstoff oder den oben genannten Energieträgern und (Luft-)Sauerstoff betrieben werden kann. Der grundlegende Aufbau besteht aus einem porösen Minuspol und Pluspol sowie einem Elektrolyten, wobei dieser gasdicht ist und somit keinen Austausch der Gase zulässt (Abb. 9). Durch den Minuspol wird dann das Brenngas (z. B. Wasserstoff, Methanol usw.) geleitet, während der Pluspol mit Sauerstoff umströmt wird. Da in der Luft zu ca. 21 % Sauerstoff enthalten ist, kann der Pluspol auch mit Luftsauerstoff umspült werden [8, S. 445; 11; 26].

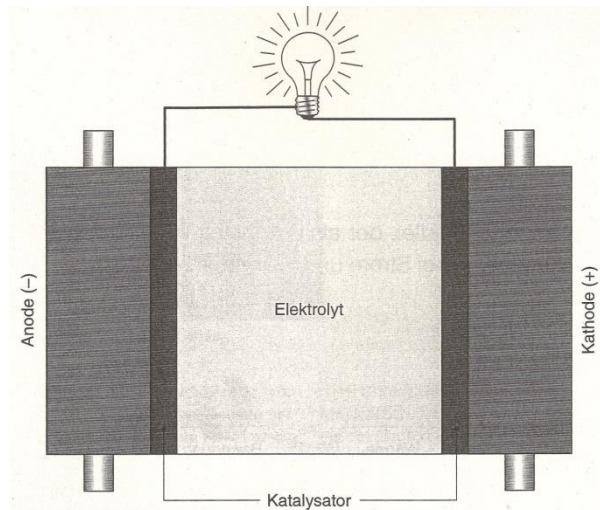
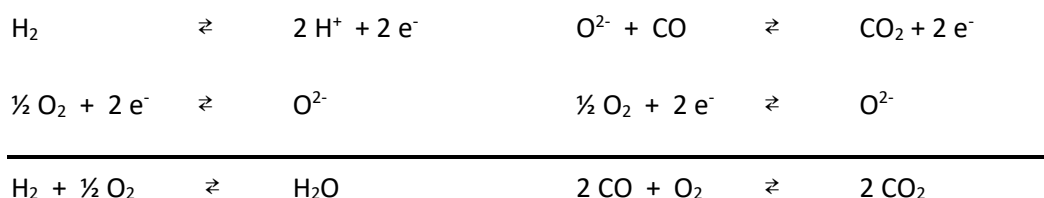


Abbildung 9: Allgemeiner Aufbau einer Brennstoffzelle; aus [26, S. 4]

Zurzeit sind fünf Brennstoffzellentypen entwickelt worden, die sich in erster Linie durch ihren Elektrolyten und dem Material der Elektrodenoberflächen unterscheiden:

1. *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Keramik-Zelle:*

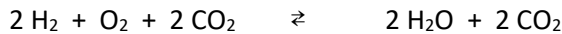
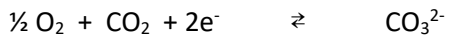
Bei dieser Zelle wird eine keramische Schicht aus Zirkonoxid genutzt. Die Anodenseite kann mit Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxid, welches aus Erdgas gewonnen wird, betrieben werden, wobei per Oxidation Elektronen abgegeben werden, die auf der Kathodenseite mit dem Sauerstoff reagieren (siehe die Reaktionsgleichungen). Der Elektrolyt ist ein festes Material bestehend aus Keramik, durch den Sauerstoffionen geleitet werden können, jedoch keine Elektronen. Der entstandene Sauerstoff wandert durch den Elektrolyt zum Minuspol und reagiert dort mit den Oxidationsprodukten [8, S. 452f]:



2. *Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC), Carbonat-Zelle:*

Bei der MCFC wird als Elektrolyt eine Carbonatschmelze aus Lithium- und Kaliumcarbonat genutzt, da als Ion Carbonat (CO_3^{2-}) benötigt wird, welches eine gute Leitfähigkeit von Sauerstoff-Ionen ermöglicht. Am Minuspol wird Wasserstoff oder

Kohlenstoffmonoxid mit dem Carbonat-Ion oxidiert, und am Pluspol wird die Luft mit Kohlenstoffdioxid angereichert und dann zum Carbonat-Ion reduziert, welches wieder über den Elektrolyt zum Minuspol gelangt [8, S. 452ff]:



Anstelle von Wasserstoff kann auch Methan umgesetzt werden [8, S. 452].

3. *Phosphor Acid Fuel Cell (PAFC); Phosphorsäure-Zelle:*

Diese Zelle wird mit verdünnter Phosphorsäure als Elektrolyt betrieben. Als Brennstoff wird am Minuspol Wasserstoff verwendet, der oxidiert wird, über den Elektrolyten zum Pluspol wandert und dort mit Sauerstoff reagiert (siehe die Reaktionsgleichungen). Als Elektroden werden Kohlematerialien eingesetzt, die mit Platin und Gold für katalytische Zwecke benetzt sind [8, S. 451f].



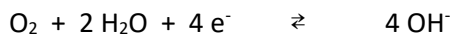
4. *Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), Kunststoff-Zelle (PEM-Zelle):*

Die PEFC ist in den ablaufenden Reaktionen denen der PAFC gleich. Der Unterschied liegt lediglich darin, dass als Elektrolyt eine Kunststoffolie verwendet wird, die sich ähnlich wie eine Säure verhält, gasdicht ist und protonenleitend wirkt. Am Minuspol wird Wasserstoff zu Wasserstoff-Ionen oxidiert, wobei 4 Elektronen freigesetzt werden. Diese wandern zum Pluspol und reduzieren den Sauerstoff aus der Luft mit Hilfe zweier Wasserstoff-Ionen zu Wasser [8, S. 456ff]:



5. Alkaline Fuel Cell (AFC), Alkali-Zelle:

In dieser Zelle wird als Elektrolyt eine verdünnte Kalilauge verwendet. Am Minuspol wird Wasserstoff mit Hydroxid-Ionen oxidiert, die am Pluspol per Reduktion mit Sauerstoff und Wasser entstehen und als Ion durch den Elektrolyten zum Minuspol wandern:



Die SOFC und die MCFC werden direkt mit Erdgas betrieben, während die PAFC mit einem wasserstoffreichen Gasgemisch und die PEFC und die AFC mit reinem Wasserstoff betrieben werden [8, S. 446f]. Auch wenn die Brennstoffzellen relativ leicht betrieben werden können, besitzen sie doch nur einen mittleren Wirkungsgrad und hohe Verluste aufgrund bei Auf- und Entladeprozessen [27, S. 95ff].

2.2.5.2. Lithium-Ionen-Akkumulator

Batterien auf Lithium-Ionen-Basis sind in der heutigen Zeit die meistverwendeten Energiespeicher für Elektronikgeräte wie Tablets, Smartphones und Co. Auch in der Automobilbranche im Bereich der Elektro- und Hybridfahrzeuge gelten sie als Hoffnungsträger zur Energiespeicherung über lange Zeiten und Fahrstrecken. Sie besitzen hohe Energiedichten und gehören zurzeit zu den am häufigsten verwendeten Energieträgern. In einem Entwicklungszeitraum von zehn Jahren hat sich die Energiedichte dieser Batterien mehr als verdoppelt. Und obwohl die Ansprüche und der Nutzen von portablen Geräten steigen, erhöhen sich auch weiterhin die Laufzeiten solcher Speicher [8, S. 476f].

Die Lithium-Ionen-Technologie ist in ihren Grundlagen einer galvanischen Zelle sehr ähnlich, aber bei Lithium-Ionen-Batterien finden die Redox-Reaktionen, die beim Laden und Entladen einer Batterie ablaufen, in den Elektrodenmaterialien statt. Es erfolgt eine Intercalation von positiv geladenen Lithium-Ionen in den Elektroden, die beim Lade- und Entladevorgang zwischen den Elektroden ausgetauscht werden. Beim Ladevorgang werden Lithium-Ionen im Minuspol eingelagert, während am Pluspol welche ausgelagert werden. Beim Entladevorgang

ist dann anders rum: am Minuspol werden Lithium-Ionen ausgelagert, am Pluspol welche intercaliert. Durch diese Intercalation und Deintercalation entsteht ein Konzentrationsgefälle, welches ausgeglichen werden muss. Somit wandern beim Ladevorgang Lithium-Ionen von der Kathode zur Anode durch den Elektrolyt. Die Anode besteht aus Graphit (Kohlenstoff, C), in dem die Lithium-Ionen beim Laden eingelagert werden. Die Kathode besteht in den derzeitigen technisch realisierten Lithium-Ionen-Akkumulatoren häufig aus Lithium-Cobalt-Oxid (LiCoO_2), Lithium-Nickel-Oxid (LiNiO_2), Lithium-Mangan-Oxid (LiMn_2O_4) oder Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4). Die Elektroden selbst tauchen in ein organisches Lösungsmittel, in dem ein Lithiumsalz gelöst ist. Lithium-Ionen aus dem Elektrolyten bilden beim ersten Ladevorgang eine permeable Schutzschicht aus, die aus anorganischen und organischen Zersetzungsprodukten besteht und als Solid Electrolyte Interphase (SEI) bezeichnet. Beim Entladen dringen Lithium-Ionen im Pluspol ein; beim Laden in den Minuspol. Sie wandern daher beim Entladen durch den Elektrolyt vom Minus- zum Pluspol und beim Laden umgekehrt. Dabei kann es passieren, dass nicht nur „nackte“ Lithium-Ionen in den Elektroden eingelagert werden, sondern auch solche mit Solvathülle, die wiederum entweder komplett mit der Hülle in die Elektrode eindringen oder teilweise diese vor der Einlagerung abstreifen. So oder so kommt es zu einer Aufweitung der Grafitschichten und daher Zerstörung des Elektrodenmaterials. Der Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie ist in Abb. 10 dargestellt. Beim Entladen entstehen auf der Seite der negativen Graphitelektrode durch eine elektrochemische Oxidation von einer Lithium-Kohlenstoff-Verbindung Elektronen, die an der positiven Metalloxydelektrode (MO_2 – vierwertiges Metallkation) aufgenommen werden und dort die Lithium-Metalloxid-Schicht reduziert.

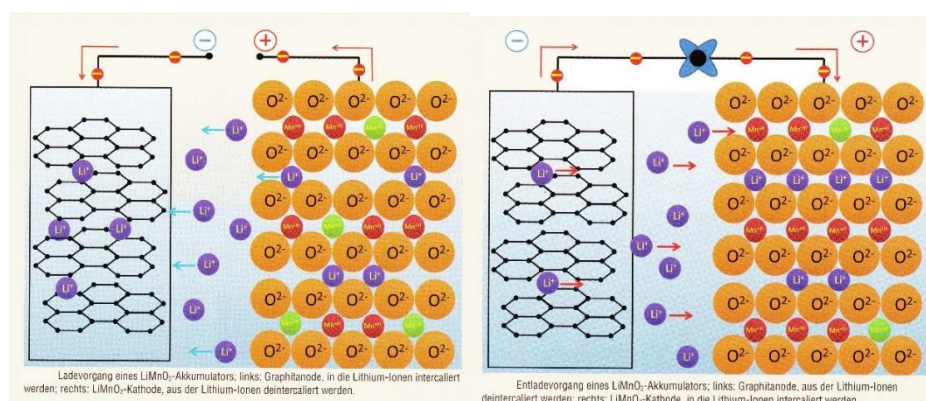
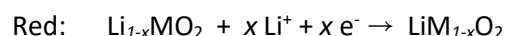
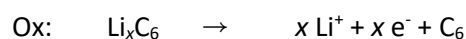


Abbildung 10: Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkumulators; aus [28, S. 44]

Der Lithium-Ionen-Akkumulator ist aufgrund seiner hohen Energiedichte von 220-250 Wh kg⁻¹ sowie Leistungsdichte und seiner äußerst stabilen Zyklenbeständigkeit (> 90.000 Zyklen) sehr vielversprechend. Lithium selbst besitzt ein Standard-Elektrodenpotenzial von -3,05 V und hat eine molare Masse von 6,94 $\frac{g}{mol}$. Im Gegensatz zu anderen Elektrodenmaterialien, wie beispielsweise Blei, Cadmium, Zink oder Natrium, ist es relativ leicht und besitzt für den Betrieb einer Batterie ein äußerst gutes Potenzial. So schafft die Lithium-Ionen-Batterie eine Spannung von 3,6 V und besitzt zudem eine sehr hohe Lebensdauer (da keine Elektrodenabnutzung gegeben ist). Sie gilt somit als Hoffnungsträger in der Energiespeicherung der Zukunft, allerdings eher für den privaten, kleineren Konsumbedarf als für industrielle Zwecke. Für eine ausreichende Leistung im Industriesektor reichen sie noch nicht aus, jedoch sind Erforschung und Entwicklung noch lange nicht abgeschlossen [7, S. 271f; 8, S. 478ff; 18, S. 157ff; 29,30].

2.2.5.3. Redox-Flow-Batteries

Nicht nur der Lithium-Ionen-Akkumulator ist ein Hoffnungsträger bei der Energiespeicherung im Zuge der Energiewende, auch anderen elektrochemischen Energiespeichern, insbesondere den Redox-Flow-Batteries, wird ein hohes Potenzial bei der Speicherung zugeschrieben. Durch hohe Wirkungsgrade, einfache Systeme und gute Materialien wird diesen chemischen Energiewandlern eine bedeutende Rolle bei der zukünftigen Energiespeicherung bescheinigt [31-33]. Momentan werden sie in der Forschung und Entwicklung zur Speicherung elektrischer Energie eingehend untersucht. Im Vergleich zu herkömmlichen Batterien ermöglichen sie einen größeren Stoffumsatz, was sehr vorteilhaft bei der Energiespeicherung ist. Da das Prinzip, der Aufbau und die Funktionsweise einer Redox-Flow-Batterie für diese Arbeit sehr wichtig sind, werden diese ausführlich in einem gesonderten Kapitel vorgestellt.

3. Redox-Flow-Batteries (Redox-Fluss-Batterien)

Erste Prototypen von Redox-Flow-Batteries zur Speicherung elektrischer Energie aus erneuerbaren Energien werden derzeit getestet. So wurde im Juli 2014 der zurzeit europaweit größte Energiespeicher mit einer Hybrid-Batterie aus Lithium-Ionen- und Vanadium-Redox-Flow-Zellen im schleswig-holsteinischen Braderup installiert (Abb. 11). Die Lithium-Ionen-Batterien werden aufgrund ihrer hohen Lade- und Entladeraten verwendet, da sie einen hohen

Stromfluss bei Starkwind garantieren. Die Vanadium-Redox-Zellen eignen sich für ein gleichmäßiges Laden und Entladen und somit eher für leichte und gleichmäßige Winde. Der eingesetzte Speicher befindet sich im Bürgerwindpark Braderup-Tinningstedt und soll überschüssige Energie aus Windkraft als Kurz- und Langzeitspeicher zwischenspeichern (Abb. 15). Das Batteriesystem wurde von Bosch entwickelt und installiert, und umfasst eine Gesamtkapazität von 3,4 MWh. Ist die Hybridbatterie voll ausgelastet, könnte sie für eine Woche 40 Einfamilienhäuser mit Strom versorgen und auf diese Weise Einspeise- und Nachfrageschwankungen entgegenwirken. Somit kann Strom aus erneuerbare Energien auch bei Engpässen angeboten werden [34].



Abbildung 11: Windpark in Braderup – links in der Vogelperspektive und rechts die Energiespeicher; aus [e]

Aus aktuellen Berichten lässt sich außerdem entnehmen, dass inzwischen auch Elektroautos erfolgreich mit Redox-Flow-Batteries betrieben werden. So entwickelte ein Lichtensteiner Unternehmen eine solche Zelle für Elektroautos, die im Minutenbereich geladen werden können, und eine bemerkenswerte Reichweite erzielt. Die Zelle selbst umfasst 70 kWh, und soll aus ungiftigen und unbedenklichen Salzlösung bestehen [35].

Die Redox-Flow-Batteries werden auch Fluss- oder Flüssigkeitsbatterien genannt und gelten als umweltfreundlich und ökonomisch. Leider besitzen sie bisher nur geringe Energie- und Leistungsdichten, und nur wenige langzeitstabile Elektrolyte. Für Redox-Flow-Zellen werden Ionen mit verschiedenen Oxidationsstufen in Lösungen verwendet, die dann wiederum per Redoxreaktionen mit der Abgabe bzw. Aufnahme von Elektroden umgesetzt werden. Dabei werden die Elektrolyte für die Kathoden- und Anodenseite separat gelagert, und im Vergleich zu traditionellen Batterien ermöglichen sie einen größeren Stoffumsatz. Hierzu ist für jede Halbzelle ein Kreislauf installiert, in dem ein Elektrolyt mit geeigneten Redox-Paar zirkuliert. Der Elektrolyt wird außerhalb der Zelle in Tanks aufbewahrt, gelangt aus diesem Reservoir über Pumpen in die Halbzellen, wird dort über die Elektrodenoberfläche geleitet, wo die im

Elektrolyten enthaltenen elektrochemisch wirksamen Stoffe werden umgesetzt. Der Elektrolyt gelangt nach Durchfluss und elektrochemischer Reaktion wieder in den Tank zurück (Abb. 12).

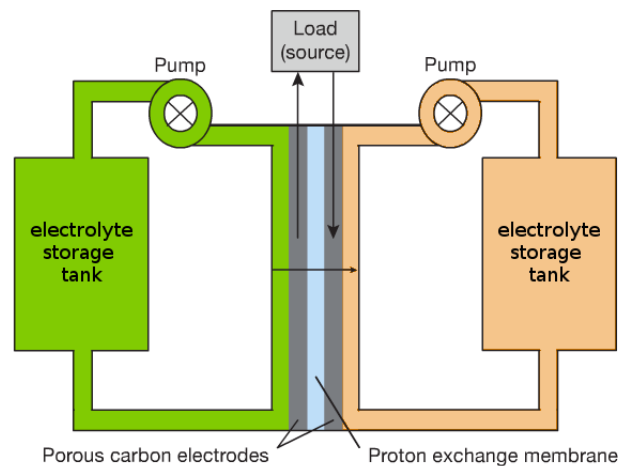


Abbildung 12: Aufbau einer Redox-Flow-Batterie (geändert nach [31, S. 196])

Auf diese Weise können beim Ladevorgang durch Oxidation auf der Kathodenseite bzw. durch Reduktion auf der Anodenseite Reaktionsprodukte angereichert werden, die bei der Rückreaktion wieder unter Freisetzung elektrischer Energie zu den Ausgangsstoffen umgesetzt werden. Die Elektrolyte sind durch eine Membran getrennt, die nur den Austausch von Ionen erlaubt. Die Membran selbst besteht aus einem Kationen- oder Protonenaustauscher, der eine Vermischung der Elektrolyte verhindert. Die Elektroden bestehen ähnlich wie im Lithium-Ionen-Akku aus Graphit und sind direkt in den jeweiligen Elektrolyten eingetaucht. Um die Leistung dieser Batterien zu erhöhen, werden häufig statt Graphitfolien sogenannte Graphitfilze eingesetzt, da diese durch eine größere Elektrodenfläche mehr Stoffumsatz ermöglichen und standhafter bei Ladeprozessen sind. Die Graphitelektroden selbst werden elektrochemisch nicht umgesetzt, sondern dienen lediglich als Elektronenableiter und Reaktionsoberfläche. Die Elektrolyte sind in wässrigen Lösungen. Die Vorteile der Redox-Flow-Zelle sind der einfache Zellaufbau, große Speicherkapazitäten, eine sehr hohe Lebensdauer (da keine Elektrodenabnutzung gegeben ist), eine geringe Selbstentladung (da die Elektrolyte separat aufbewahrt werden), kurze Reaktionszeit, Umweltverträglichkeit und eine schnelle Aufladbarkeit durch den Austausch der Elektrolyte. Demgegenüber stehen die bislang noch geringen Energie- und Leistungsdichten, das Einhalten von gleichen Strömungsverhältnissen und die Konzentration und Reinheit der Redox-Paare [7, S. 282f; 18, S. 353ff; 31-33].

3.1. Entwicklung und Geschichte

Die Redox-Flow-Batteries sind in ihrer Entwicklung und Erforschung noch recht jung. So wurde ihnen erstmals Mitte des 20. Jahrhunderts Aufmerksamkeit zuteil, als die Möglichkeit zur Energiespeicherung mittels Redox-Paaren erkannt wurde. Damit begann die Grundlagenforschung zu den Flow-Batteries, und 1970 beschäftigte sich die NASA erstmals mit der Erforschung des Elektrolytpaares Eisen-Titan. Dabei wurde Eisen(III)chlorid (FeCl_3) in saurer Lösung als Oxidationsmittel und Titanchlorid (TiCl_2) als Reduktionsmittel im alkalischen Milieu erforscht. Ende der 70er Jahre bis Anfang der 80er Jahre wurden erstmals als Redoxpaar Vanadiumverbindungen in unterschiedlichen Oxidationsstufen eingesetzt und 1988 zum amerikanischen Patent angemeldet. Die reine Vanadium-Redox-Flow-Zelle ist bis heute die am weitesten verbreitete Redox-Zelle, obwohl auch eine Weiterentwicklung zur Vanadium/Brom-Zelle vorgenommen wurde, die sogar eine doppelt so hohe Energiedichte wie die Vanadium-Zelle aufweist. Im nächsten Kapitel sollen nun die wichtigsten und bekanntesten Redox-Flow-Systeme ausführlich vorgestellt werden, zu denen vor allem die Vanadium-Redox-Flow-Batteries zählen [7, S. 282f; 36].

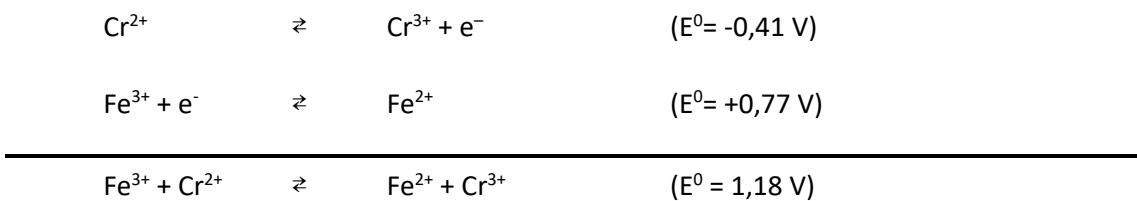
3.2. Systeme

In diesem Kapitel werden Systeme zu Redox-Flow-Batteries vorgestellt, die bereits ausführlich erforscht wurden und gute Ergebnisse beispielsweise in der Klemmenspannung und Zyklenbeständigkeit zeigen. Zu Beginn des Kapitels wurden der Aufbau und die Funktionsweise von Redox-Flow-Batteries detailliert dargestellt, sodass bei den nachfolgenden Systemen nur die Besonderheiten herausgestellt werden. Dabei wird die Redox-Flow-Batterie auf Vanadium-Basis ausführlicher als die weiteren dargestellt, da diese Systeme bereits kommerziell eingesetzt werden und zudem noch weiter erforscht werden.

Eisen/Chrom-Redoxspeicher

Der Eisen/Chrom-Redoxspeicher wurde in den 70er und 80er Jahren von der NASA entwickelt und erforscht. Als Elektroden dienen beispielsweise polymergebundener Graphit, die in salzsauren Elektrolyten mit gelösten Eisen- oder Chromchloriden stehen. Dabei wird beim Entladevorgang am Minuspol Chrom(II)-Ionen zu Chrom(III)-Ionen oxidiert und am Pluspol

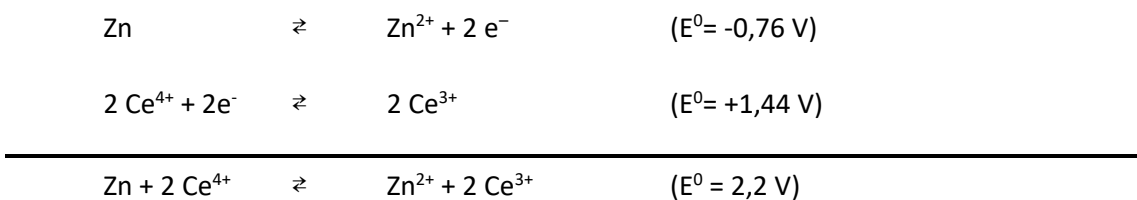
Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen reduziert (siehe Reaktionsgleichungen). Beim Ladevorgang laufen die umgekehrten Reaktionen ab. Als Elektrodenmaterial dienen Grafitfolien oder -filme, die am Minuspol noch mit Gold oder Blei überzogen sind, um katalytisch auf die langsame Chromreduktion zuwirken. Als Membran wird eine Kationen- oder Anionenaustauscherfolie verwendet.



Der Eisen/Chrom-Speicher weist eine lange Speicherdauer auf (300 Zyklen) und hat vor allem niedrige Speicherkosten. Allerdings weist er eine geringe Energiedichte auf, der Chromelektrolyt ist relativ teuer [18, S. 344f; 36-38].

Zink/Cer-Batterie

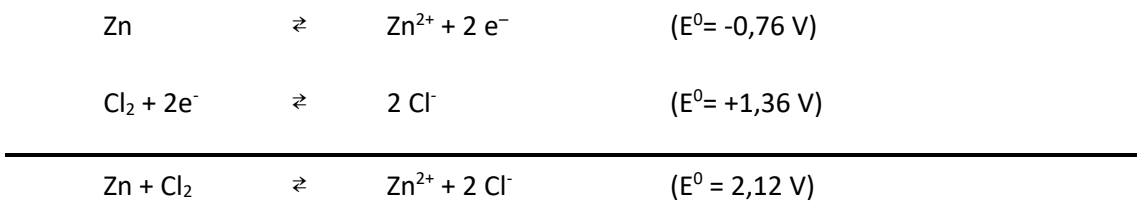
Diese Batterie ist sehr leistungsfähig und auch langlebig. Das verwendete drei- und vierwertige Cer bildet gut lösliche Verbindungen. Als Elektroden dienen ein Kohlenstoff-Polymer-Komposit sowie ein platinisiertes Titannetz, als Elektrolyt wird Methansulfonsäure verwendet. Beim Entladevorgang wird bei der Anode Zink zu Zink-Ionen oxidiert und auf der Kathodenseite Cer(IV)-Ionen zu Cer(III)-Ionen reduziert. Beim Ladevorgang laufen die umgekehrten Reaktionen ab (siehe Reaktionsgleichungen). Die Batterie weist eine hohe Zellspannung (2,2 V) sowie Stromdichte und solide Zyklenbeständigkeit auf. Allerdings sind die Elektrolytlösungen sehr teuer [18, S. 345f].



Zink/Chlor-Batterie

Das System mit Zink und Chlor wurde bereits 1884 von Charles Renard als eine Art Flow-Batterie entwickelt, jedoch war deren Handhabung sehr schwierig. Zwischen 1976 und 1980

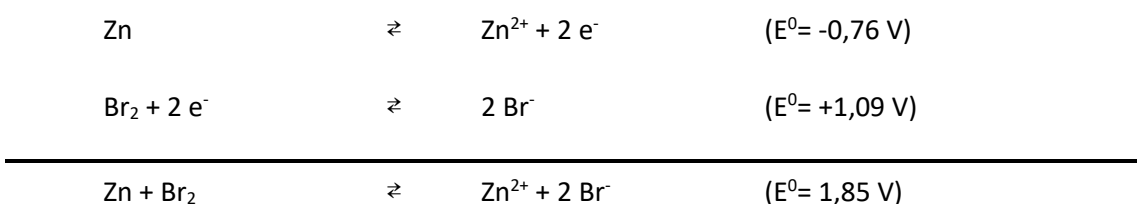
wurde diese Batterie von Energy Development Associates für eine kommerzielle Markteinführung weiterentwickelt. Als Elektrodenmaterial werden poröses Grafit und Titan/Ruthenium verwendet. In einem Tank wird eine Zinkchlorid-Lösung (ZnCl_2) gelagert und bei Bedarf der Batterie zugeführt. Am Minuspol scheidet sich beim Laden Zink auf der Elektrode ab, und beim Entladen gehen Zink-Ionen in die Lösung zurück. Am Pluspol entsteht beim Laden Chlorgas, das bei einer geringen Wassertemperatur von 9°C als Chlorhydrat gespeichert wird. Beim Entladen wird die benötigte Chlormenge durch Erwärmen der Zelle wieder zugeführt, und das Chlor zu Chlorid-Ionen reduziert [18, S. 346]:



Beim Laden kann neben Chlor aufgrund von Überspannungen etwas Sauerstoff entstehen. Die Zink/Chlor-Batterie ist ein sehr komplexes System, das sehr korrosionsanfällig ist und bei dem für den Menschen giftiges Chlor anfällt [18, S. 346].

Zink/Brom-Batterie

Die Zink/Brom-Redox-Flow-Zelle wird seit den 70er Jahren erforscht und ist seit der Patentmeldung von 1885 von Bradley bekannt. Sie besitzt mit 1,85 V eine relativ hohe Zellspannung und auch die Energiedichte ist hoch. Als Elektroden dienen am Minuspol entweder eine massive Zinkelektrode oder eine poröse Grafit Elektrode, auf der Zink abgeschieden wird. Am Pluspol wird eine Grafitfolie oder ein netzartiger Glaskohlenstoff verwendet. Beim Entladen gehen dann Zink-Ionen von der Zinkschicht in Lösung und geben dabei zwei Elektronen ab. Diese reagieren auf der positiven Seite der Zelle mit Brom zu Bromid-Ionen [18; 36]:



Als Separator werden Ionenaustauschermembran (z. B. Nafion) oder silicagefülltes Polyethylen verwendet, die nur Wasser, Protonen und Natriumkationen durchlassen sollen, damit bei den Redox-Vorgängen keine Bromid-Ionen zum Minuspol gelangen und dort Zinkbromid bilden.

Als vorteilhaft bei dieser Batterie gelten die hohe Zellspannung und Energiedichte, und ebenso die kostengünstigen und verfügbaren Materialien. Demgegenüber stehen die Gefährdungsbewertung von Brom sowie eine hohe Korrosionsanfälligkeit und Selbstentladung [18, S. 353ff; 36].

Schwefelsaurer Vanadium-Redoxspeicher

In diesem Speicher befindet sich eine 2-molare schwefelsaure Vanadiumlösung im Tank, wobei die Vanadium-Ionen unterschiedliche Oxidationsstufen besitzen. Der Elektrolyt ist pro Tank eine 2-molare, schwefelsäure Lösung aus Vanadiumsalzen; und in je einer Halbzelle befinden sich V^{2+}/V^{3+} - und VO^{2+}/VO_2^+ -Ionenpaare (Abb. 13). Durch das anspruchsvolle Löslichkeitsverhalten der unterschiedlichen Vanadium- und Vanadiumoxid-Ionen ist ein definierter Temperaturbereich von 15-35 Grad Celsius nötig, da die Löslichkeit von Vanadium(II), Vanadium(III) und Vanadium(IV) mit steigender Temperatur zunimmt, die Löslichkeit von Vanadium(V) bei über 40 Grad Celsius aber abnimmt. Die Lösungen befinden sich in getrennten Vorrattanks, und werden dann über Pumpen dem Minus- bzw. Pluspol wieder zugeführt. Die beiden Halbzellen sind durch eine Protonenaustauschermembran wie z. B. Nafion getrennt und sollte keine Verschmutzung der Elektrolyte verursachen, wie es etwa bei Membranen mit Silicaverunreinigungen möglich ist. Grafit oder Kohlenstofffilme werden hier als Elektrodenmaterialien verwendet, da gerade das fünfwertige Vanadiumoxid-Ion (VO_2^+) sehr korrosiv auf Metall wirkt.

Beim Entladen werden am Minuspol zweiwertige zu dreiwertigen Vanadium-Ionen oxidiert, während am Pluspol das fünfwertige Vanadiumoxid-Ion (VO_2^+) zu vierwertigen Vanadiumoxid-Ion (VO^{2+}) reduziert werden (siehe Reaktionsgleichungen). Durch die Redoxreaktion entsteht eine Zellspannung, und über die Membran gelangen Wasserstoff-Ionen über die Diffusion von der Anodenseite auf die Kathodenseite.

V^{2+}	$\rightleftharpoons$	$V^{3+} + e^-$	$(E^0 = -0,26 \text{ V})$
$VO_2^+ + 2 H^+ + e^-$	$\rightleftharpoons$	$VO^{2+} + H_2O$	$(E^0 = +1,00 \text{ V})$
$V^{2+} + VO_2^+ + 2 H^+$	$\rightleftharpoons$	$V^{3+} + VO^{2+} + H_2O$	$(E^0 = 1,26 \text{ V})$

Die Vanadiumsalze weisen in wässriger Lösung unterschiedliche Färbungen auf. Dadurch lässt sich erkennen, welche Vanadium-Oxidationszustände vorliegen: Vanadium(II) violett, Vanadium(III) grün, Vanadium(IV) blau, Vanadium(V) gelb bis türkis. Im Ladevorgang laufen die umgekehrten Reaktionen ab, während die Protonen über die Membran von der Kathoden- zur Anodenseite wandern (siehe Reaktionsgleichungen).

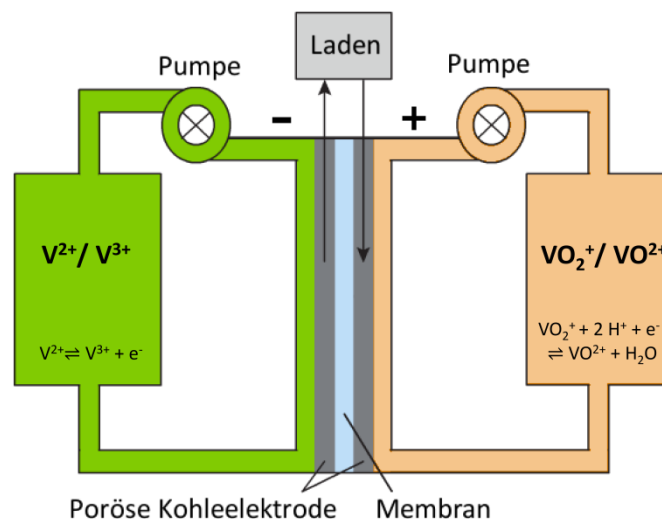


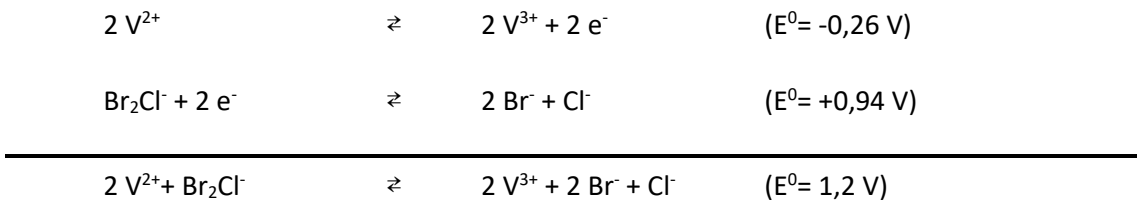
Abbildung 13: Prinzip eines Schwefelsauren Vanadium-Redoxspeicher (in Anlehnung an Aziz et al. [32, S. 196])

Der schwefelsaure Vanadium-Redoxspeicher besitzt mit 90% eine hohe Energieeffizienz. Außerdem handelt es sich um stabile Elektrolyte, mit denen eine volle Entladung möglich ist. Nachteilig sind allerdings die hohen Kosten bei der Anschaffung der entsprechenden Vanadiumsalze sowie die Auswirkungen auf den menschlichen Körper, da Vanadiumsalze kanzerogen und mutagen wirken [18, S. 346; 36-39].

Vanadium/Bromid-Redoxspeicher

Bei dem Vanadium/Bromid-Redoxspeicher wurde versucht, die geringe Energiedichte des Redox-Systems auf Basis von Vanadiumsalzen aufzuheben, indem Vanadium-Halogenid-

Redoxzellen verwendet werden. Deshalb werden in beiden Halbzellen die gleichen Lösungen eingesetzt: Vanadiumbromid und -chlorid. Bei der Entladung wird am Minuspol zweiwertiges zu dreiwertigem Vanadium umgesetzt und am Pluspol Bromchlorid zu Bromid- und Chlorid-Ionen:

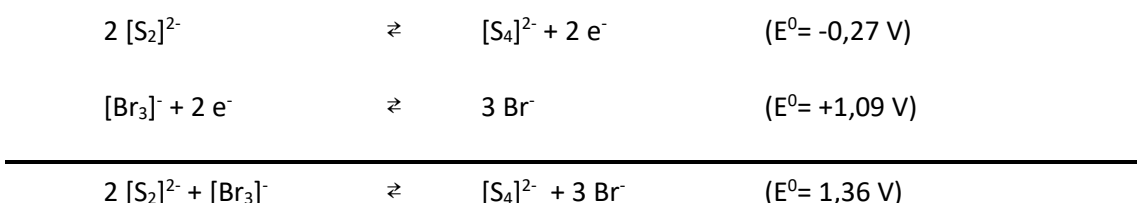


Die Redoxvorgänge beim Laden sind bei diesem Speicher dem des Schwefelsäure-Vanadium-Redoxspeichers sehr ähnlich, während am Pluspol lediglich noch aus Bromid- und Chlorid-Ionen Bromchlorid entsteht (siehe Reaktionsgleichungen).

Die Betriebsenergie liegt aufgrund der besseren Löslichkeit zwischen 0-50 Grad Celsius und stellt somit eine leichte Verbesserung gegenüber dem Schwefelsäure-Vanadium-Redoxspeicher dar. Die Nachteile sind allerdings auch hier die gleichen wie beim Schwefelsäure-Vanadium-Redoxspeicher. Eine Weiterentwicklung des Vanadium-Bromid-Speichers ist die Reduktion von Bromidionen zu Brom am Pluspol [18, S. 351f; 36-39].

Polysulfid/Brom-Batterie

Die Polysulfid/Brom-Zelle ist eine neuere Entwicklung und wurde zwischen 1996 und 2004 als „regenerative Brennstoffzelle“ erforscht und auch vermarktet. Beim Minuspol enthält der Elektrolyt Natriumpolysulfid, da die Polysulfid-Ionen beim Entladen zu Disulfid-Ionen oxidiert werden, während am Pluspol Natriumtribromid als Elektrolyt eingesetzt wird, um Tribromid-Ionen zu Bromid-Ionen zu reduzieren [18, S. 353ff; 36; 39]:

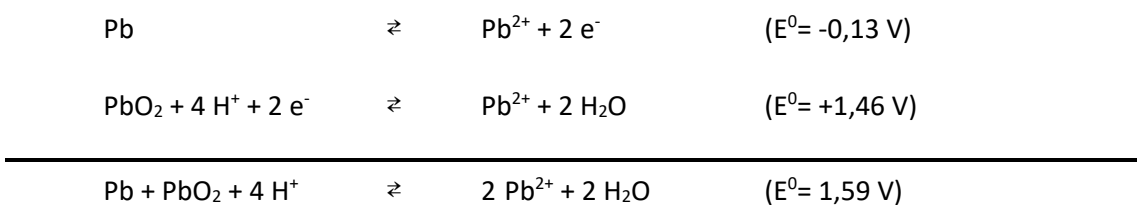


Beim Laden laufen die Redox-Vorgänge genau umgekehrt ab: Am Minuspol werden Disulfid-Ionen zu Polysulfid-Ionen und am Pluspol wird Bromid zu Brom oxidiert, das mit einem

weiteren Bromid-Ion zu Tribromid komplexiert wird. Die Polysulfid-Brom-Batterie ist das einzige bekannte System, das ausschließlich aus redoxaktiven Anionen besteht. Daher wird als Separator eine Kationenaustauschermembran verwendet, die eine Reaktion von Bromid-Ionen mit den Schwefel-Ionen verhindert, jedoch für einen Ladungsaustausch genügend Natrium-Ionen hindurchlässt. Nachteilig ist auch hier die Gefährdungsbewertung von Brom sowie von den Sulfiden. Als Vorteil ist zu sehen, dass die Chemikalien preiswert sind, und die Batterie einen hohen Wirkungsgrad von 75 % besitzt [18, S. 353ff; 36; 39].

Blei/Blei-Speicher

Der Blei/Blei-Speicher ist ebenfalls eine Entdeckung der neueren Zeit und befindet sich noch im frühen Entwicklungsstadium. Hier handelt es sich allerdings nicht um den bekannten Blei-Akkumulator. Der Blei/Blei-Speicher zählt zu den Lösungsakkumulatoren, die aus einem Metall am Minuspol (Pb, Fe, Zn, Mn) und einem Metalloxid am Pluspol (PbO₂, MnO₂, TiO₂, NiO₂, CoO₂) bestehen. Als zirkulierende Elektrolyte dienen Bleisalz-Verbindungen. So wird am Minuspol festes Blei unter Abgabe von zwei Elektronen zu Blei-Ionen oxidiert, während am Pluspol das feste Bleioxid mithilfe eines Protons unter Aufnahme von zwei Elektronen zu Blei-Ionen reduziert wird [18]:



Beim Laden laufen wiederum die gleichen Redoxreaktionen umgekehrt ab: Die Blei-Ionen werden zu Blei reduziert und zu Bleioxid oxidiert, die sich jeweils auf den dazugehörigen Elektroden abscheiden (siehe Reaktionsgleichungen). Als Elektrodenmaterialien werden Glaskohlenstoff¹, Graphit, Nickel und Gold verwendet. Als Elektrolyt dient Methansulfonsäure (CH₃SO₃H), die die Blei-Ionen hervorragend löst, und da bei beiden Polen Blei-Ionen entstehen, reicht auch ein Vorratstank bei dieser Redox-Flow-Batterie aus, und eine Membran wird auch nicht benötigt. Der Blei/Blei-Speicher besitzt eine hohe Zellspannung von 1,6-1,7 V und Spannungswirkungsgrad von 70-80 % [18, S. 358f].

¹ Glaskohlenstoff besteht aus reinem Kohlstoff, zeigt einzigartige und individuelle Struktureigenschaften und besitzt die Härte von Graphit [96].

Die aufgezeigten und kurz dargestellten Systeme zeigen die Vielseitigkeit und Möglichkeiten von Redox-Flow-Batteries als Energiespeicher auf. Allerdings wurden in jüngster Vergangenheit nur anorganische Redox-Paare für Flow-Zellen untersucht. In der aktuellen Forschung werden nun auch Redox-Flow-Batteries mit einer Mischung aus organischen und anorganischen oder rein organischen Redox-Paaren auf Basis von Chinonen diskutiert. Diese sollen in einem gesonderten Kapitel genauer vorgestellt werden.

3.3. Organische Redox-Flow-Batteries

Wie zu Beginn des Kapitels bereits erwähnt, zeichnen sich Redox-Flow-Batteries durch zwei große separate Tanks aus, in denen die Elektrolyte gelagert werden und je nach Lade- oder Entladestatus durch Pumpen an den Elektroden entlanggeführt werden. Die Elektrolyte enthalten zirkulierende Redox-Paare, die dann je nach Auflade- und Entladephase oxidiert beziehungsweise reduziert werden. Arbeitsgruppen um M. AZIZ ET AL. von der Harvard University und S. R. NARAYANAN ET AL. von der Southern California University entwickelten nun Redox-Paare, die organischer Natur sind: ein Paar aus Hydrochinonen und Chinonen. Beim Ladevorgang werden die Chinone zu Hydrochinonen reduziert und beim Entladen wieder zu Chinonen oxidiert [31; 33].

Die Arbeitsgruppe vom M. AZIZ ET AL. entwickelt eine Flow-Batterie mit Anthrahydrochinon und Brom als Redox-Paare in ihrem System. Im geladenen Zustand bildet 9,10-Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure im sauren Milieu ein Redox-Paar am Minuspol und Brom im sauren Milieu ein weiteres am Pluspol. (Abb. 14).

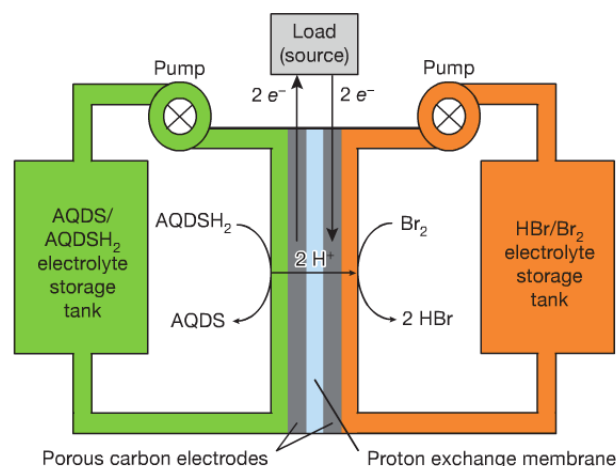


Abbildung 14: Prinzip einer Redox-Flow-Battery nach Aziz et al.; aus [32, S. 196f]

Beim Entladen oxidiert die Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure zu einem Chinon, und es werden zwei Elektronen freigesetzt. Auf der Pluspolseite wird Brom zu Bromid-Ionen reduziert, aus welchen sich Bromwasserstoff in Lösung bildet. Die Sulfon-Gruppen der 9,10-Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure dienen lediglich zur besseren Löslichkeit der Substanz (Abb. 15). Wie in Abbildung 17 zu erkennen ist, werden die elektrochemisch wirksamen Substanzen an Grafitelektroden umgesetzt. Die Grafitelektroden in Form von Folien sind in sechsfach aufeinander gelagert und werden mit einer Nafion-Membran voneinander getrennt. Die Elektroden sind mit keinen Katalysatoren überzogen, da die Redoxreaktionen ohne nennenswerte Überspannung an den Elektroden ablaufen. Beim Laden wird Anthrachinon-2,7-disulfonsäure wieder zu Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure am Minuspol reduziert, und auf der gegenüberliegenden Seite wird Bromid zu Brom oxidiert (Abb. 15). Die Kosten für Anthrachinon sind relativ niedrig, weil das Vorläufermolekül Anthracen bereits im Rohöl vorkommt. Schon heute wird Anthracen im industriellen Maßstab zu Anthrachinon oxidiert, das in der Papierindustrie verwendet wird [31].

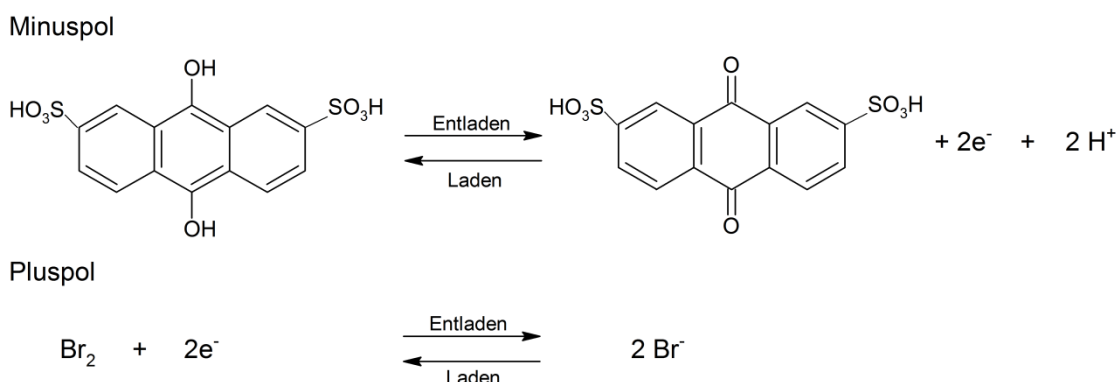


Abbildung 15: Reaktionen von 9,10-Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure und Brom an den Grafitelektroden

Das Potenzial der Anthrahydrochinon/Anthrachinon-Elektrode im sauren Milieu wird mit +0,09 V gemessen, und das Potenzial der Brom/Bromid-Elektrode liegt unter Standardbedingungen bei +1,09 V, sodass die gemessene Ruheklemmspannung bei 1,0 V liegt. Je nach Ladungszustand können Stromdichten zwischen 0,95 A cm⁻¹ bis 2,25 A cm⁻¹ erzielt werden. Diese Werte zeigen den außergewöhnlich schnellen Stoffumsatz an den Elektrodenflächen, was insbesondere für eine schnelle Reaktion der 9,10-Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure spricht. Ebenso hat die Arbeitsgruppe vom AZIZ ET AL. eine außerordentlich hohe Zyklenbeständigkeit bei ihren experimentellen Untersuchungen festgestellt, was sich darin zeigt, dass sich die Zellspannung auch nach 16 Lade- und Entladezyklen bei einer

Zyklendauer von ungefähr 1,2 Stunden nicht änderte und die Stromdichte um $0,2 \text{ A cm}^{-1}$ anstieg [31].

NARAYANAN ET AL. verwenden als positive Elektrode anstelle von Brom eine weitere organische Substanz mit einem recht positiven Potenzial. 1,2-Benzochinon-3,5-disulfonsäure besitzt ein Potenzial von +0,85 V. Die Ruheklemmenspannung zwischen einer Anthrahydrochinon- und einer Benzochinon-Elektrode beträgt daher 0,74 V. Bei der Entladephase wird Anthrahydrochinon am Minuspol zu Anthrachinon oxidiert, während am Pluspol o-Benzochinon zu Brenzcatechin reduziert wird. Underdessen wird beim Laden das Anthrachinon zu Anthrahydrochinon reduziert und das Brenzcetchin zu o-Benzochinon oxidiert (Abb. 16). Auch hier ist die Zyklenstabilität außerordentlich hoch, und die Effizienz liegt bei nahezu 100 % [33].

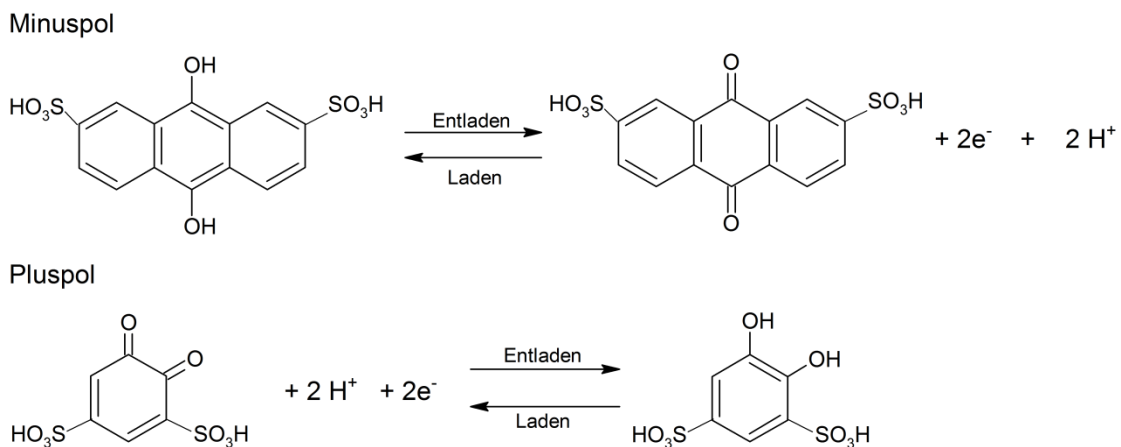


Abbildung 16: Reaktionen von 9,10-Anthrachinon-2,7disulfonsäure und 1,2-Benzochinon-3,5-disulfonsäure an den Grafit Elektroden

Aufgrund der Aktualität des Einsatzes der Chinone in Redox-Flow-Batteries als Energiespeicherung für erneuerbare Energien untersucht AZIZ ET AL. elektrochemisch mit Hilfe der Cyclovoltammetrie (auf diese Methode wird in Kapitel 5.1.1. näher eingegangen) das Chinon p-Benzochinon. p-Benzochinon kann im sauren oder neutralen Milieu unter Hinzuleiten von Wasserstoff zum Hydrochinon reduziert und in umgekehrter Weise vom Hydrochinon zum Chinon oxidiert werden (Abb. 17). In entsprechenden Cyclovoltammogrammen wird dem p-Benzochinon/ Hydrochinon-Redoxpaar eine sehr hohe Reversibilität nachgewiesen werden, und es liegt somit die Vermutung nahe, dass sich diese Substanz aus elektrochemischer Sicht sehr gut für den Einsatz in Redox-Flow-Batteries eignet [32].

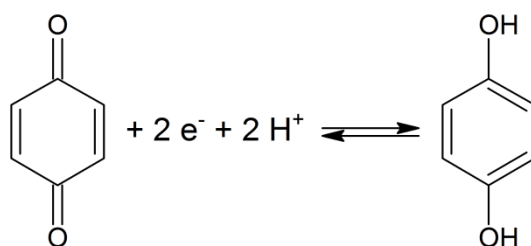


Abbildung 17: Redox-Reaktion von p-Benzochinon/ Hydrochinon

Redox-Flow-Batteries auf organischer Basis zeichnen sich durch ihre guten Potenziale, Stromdichten und Zyklenbeständigkeit aus, die in Zukunft zur Energiespeicherung im Rahmen der erneuerbaren Energien eingesetzt werden könnten. Des Weiteren sind die bisher verwendeten organischen Substanzen im Gegensatz zu den erfolgreichen anorganischen Redox-Flow-Batteries auf Basis von Vanadiumsalzen umweltfreundlich und kostengünstig [31; 33]. Durch die Aufbewahrung der Elektrolyte in großen Tanks ist es darüber hinaus auch möglich, eine große Menge an Energie zwischenspeichern. Anders als bei anderen Speichermöglichkeiten (die in Kapitel 2.2. sehr umfangreich dargelegt wurden) sind Redox-Flow-Batteries nicht an spezielle Umgebungs- oder Umweltstrukturen gebunden. Daher wird dieser Speichermöglichkeit für die zukünftige Speicherung erneuerbaren Energien eine tragende Rolle vorhergesagt [31-33].

4. Zielsetzung der Arbeit: Redox-Flow-Batteries als Thematik des Chemieunterrichts

Die Bildungsstandards Chemie für den mittleren Bildungsabschluss der Konferenz der Kultusminister fordern für den Chemieunterricht eine Auswahl chemierelevanter Kontexte der Themen zur Vernetzung der Chemie mit der Lebenswelt, dem Alltag und der Umwelt der Schülerinnen und Schüler [40, p. 10ff]. Darüber hinaus sieht der Lehrplan Chemie für Gymnasien und Gesamtschulen in Schleswig Holstein einen Themenbereich „Bereitstellung, Speicherung und Nutzung elektrischer Energie“ vor, bei dem vor allem gesellschaftsrelevante und aktuelle Zusammenhänge aus der Wissenschaft erschlossen werden sollen [41, 33ff].

Exemplarisch für die Fachanforderungen Naturwissenschaften für den ersten allgemeinbildenden Schulabschluss (ESA), den mittleren Schulabschluss (MSA) und für den Übergang in die Oberstufe von Schleswig Holstein beinhalten, dass sich die Schülerinnen und Schüler (SuS) mit den Kernproblemen ihres gesellschaftlichen Lebens in Gegenwart und

Zukunft auseinandersetzen. So sollen sie aufgrund ihres Wissens Entscheidungen für die Zukunft fällen und dabei genau abwägen können, welchen Einfluss diese auf zukünftige Generationen und die Umwelt nehmen. Sie sollen sich im Sinne einer Nachhaltigkeit unter anderem mit den ökologischen Fragestellungen auseinandersetzen und den Erhalt der natürlichen Lebensgrundlagen diskutieren. Außerdem soll die gesellschaftliche Bedeutung der Naturwissenschaften für das eigene Leben und die Gesellschaft erfasst und auf Grundlage dieser naturwissenschaftlichen Kenntnisse eigene reflektierte Entscheidungen getroffen werden. Daher sieht das Basiskonzept „Energie“ in der Klassenstufe 9/ 10 konkret z. B. die Themenfelder erneuerbare Energien, Energieträger, Speicherung von Elektrizität sowie Batterien und Akkumulatoren vor [42, S. 8ff].

Die Fachanforderungen Naturwissenschaften und auch die Bildungsstandards der Chemie fordern aktuelle Kontexte sowie eine Vernetzung von Wissenschaft und Gesellschaft, damit die Schülerinnen und Schüler in der Lage sind, eigene reflektierte Entscheidungen auf Basis von fundierten Fachwissen im Fach Chemie zu treffen. Gerade in jüngster Vergangenheit haben sich Arbeitsgruppen in der Chemiedidaktik diesen Forderungen gewidmet, auf welche Weise die aktuellen Forschungsentwicklungen mit entsprechenden Unterrichtsmaterialien und Experimenten Einzug in den Chemieunterricht finden können. Als Anfang 2000 die Forschung und Entwicklung der Brennstoffzelle in Hinblick der Energiespeicherung in den gesellschaftlichen und auch politischen Vordergrund trat, gab es in der fachdidaktischen Forschung zwei Bestrebungen: zum einen die Entwicklung übergeordneter Unterrichtskonzepte, wie beispielsweise Chemie im Kontexte und der gesellschaftskritische, problemorientierte Unterricht nach Eilks. Darüber hinaus widmen sich Arbeiten der experimentellen Erschließung für die Schulchemie. So wurde unter anderem in den fachdidaktischen Beiträgen die fachwissenschaftliche Bedeutung sowie die Funktion der Brennstoffzelle schülernah erläutert [26] und Experimente zu Brennstoffzellen für den Unterricht vorgestellt [43-45]. Firmen wie Heliocentris entwickelten Experimentierboxen für Schulen und Hochschulen, die einige Versuche zu Wasserstoffbrennstoff- und Methanolbrennstoffzellen anbieten [46].

Als der Lithium-Ionen-Akkumulator in der Batteriespeicherung immer mehr an Bedeutung vor allem für die Privatverbraucher gewann, entwickelte vornehmlich die Arbeitsgruppe um OETKEN aus Freiburg Versuche, Modelle und Materialien für dieses aktuelle Themenfeld für den Chemieunterricht. Es gelang ihnen mit einfachen Versuchsaufbauten, den Lithium-Ionen-Akkumulator in den Chemieunterricht zu integrieren und mit den entwickelten Modellen die Funktionsweise sowie die chemischen Reaktionen schülernah und verständlich zu erläutern [28; 29; 47-51]. In anderen Publikationen wurden ebenfalls Schulversuche zum Lithium-Ionen-

Akkumulator beschrieben [52; 53]. Ebenso in Bezug zur Energiewende zeigen verschiedene fachdidaktische Forschungen weitere experimentelle Möglichkeiten zur Umsetzung des Power-to-Gas-Konzeptes auf, welches ebenfalls als Energiespeicher diskutiert wird [25; 54].

Die Relevanz und die Umsetzung solcher aktuellen Forschungsfelder sind für den Chemieunterricht nicht von der Hand zu weisen. In Kapitel zwei wurde sehr ausführlich der zukunftsweisende Forschungsstand der Redox-Flow-Batteries beschrieben und seine Bedeutung für die Energiespeicherung hervorgehoben. Ähnlich wie bei der Brennstoffzelle und dem Lithium-Ionen-Akkumulator sollen in dieser Dissertation mögliche Experimente mithilfe fachlicher Untersuchungen zum Thema der Redox-Flow-Batteries als Energiespeicher für den Chemieunterricht entwickelt werden. Die Schülerinnen und Schüler sollen konkrete Erfahrungen an praktischen Beispielen im Unterricht sammeln, um unter anderen zu lernen, wie mit Chemikalien und Randbedingungen von Experimenten umgegangen wird. Ebenso werden Modellversuche gefordert, die das Verhalten von komplexen Systemen wie beispielsweise den Aufbau und die Funktionsweise einer Redox-Flow-Batterie anschaulich und verstehbar gestalten [55]. Um Redox-Flow-Batteries darzustellen, werden ganz spezielle Pumpen und Zellen benötigt. Für den Schulunterricht und das Hochschul-Laborpraktikum empfiehlt sich daher eher eine stationäre Anordnung, welche einfach in Aufbau und Handhabung, die die Eignung der Elektrodensysteme zeigt und Messungen von Spannung, Stromstärke und Potenziale bei Lade- und Entladezyklen ermöglichen. So soll ein Schul- und Laborversuch mit einfachen Mitteln aus dem Labor und Alltag in dieser Arbeit entwickelt und erprobt werden. Durch den einfachen Aufbau sind komplexere Systeme ebenfalls besser von den Lernenden wahrnehmbar. Diese Versuchsanordnung kann schon von Schülerinnen und Schülern im späteren SEK I Bereich durchgeführt werden, dass dieser Aufbau ihrer Altersstufe angemessen ist [55]. Ebenso sollen die Experimente in den zeitlichen Rahmen einer Unterrichtsstunde passen. Durch den einfachen Aufbau ist der Versuch schnell immer Unterricht aufgebaut, und die Variationen (mit oder ohne Motor und Multimeter) des Aufbaus und Festlegung der Betriebszeit kann er individuell an die Unterrichtsstunde angepasst werden [55]. Des Weiteren ist es für einen motivierenden Chemieunterricht sinnvoll, Alltagsgegenstände mit einzubinden, mit denen sich Batterien betrieben lassen. Aber auch die Entdeckung von „neuen“ Substanzen für den elektrochemischen Umsatz in Batterien und Akkumulatoren kann ein motivierender Aspekt für Schülerinnen und Schüler sein. In dieser Dissertation sollen neben experimentellen Untersuchungen zu organischen Redox-Flow-Batteries und deren Entwicklung von einfachen Schulversuchen auch die Substanzen mit einer bekannten elektrochemischen Untersuchungsmethode bewertet werden. Mit dem einfachen

Versuchsaufbau sollen in einem ersten Schritt in dieser Arbeit die Literaturversuche von AZIZ ET AL. und NARAYANAN ET AL. reproduziert werden, um die Eignung des einfachen Versuchsaufbaus zur Darstellung von Redox-Flow-Batteries festzustellen. In einen nächsten Schritt sollen weitere elektrechemisch wirksame organische Substanzen erforscht werden, dabei stehen auch Substanzen aus dem Alltag im Fokus, um die Attraktivität des Themas bei Lernenden zu steigern. Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie sollen die organischen Elektrolyte hinsichtlich ihrer Wiederaufladbarkeit untersucht werden.

Im späteren Verlauf der Arbeit werden auch ein modellhafter Nachbau einer Redox-Flow-Batterie mit speziellen Pumpen sowie ein kleinerer modifizierter, einfacherer und kostengünstiger Nachbau einer solchen Batterie für den Schulunterricht gezeigt.

5. Beschreibung des Versuchsaufbaus einer Redox-Flow-Battery mit schultauglichen Materialien

Für experimentelle Untersuchungen und Messungen an Redox-Flow-Batteries an Anlehnung in AZIZ ET AL. und NARAYANAN ET AL. sowie die Erforschung weiterer geeigneter Elektrodensysteme wird zunächst ein Versuchsaufbau beschrieben, der diese Messungen und Untersuchungen hinsichtlich Aufbau und Handhabung sehr einfach ermöglicht. Außerdem soll der Aufbau immer wieder einfach reproduzierbar sein und die verwendeten Materialien sollen preisgünstig zu beziehen sein.

Die Tanks werden in diesem Fall durch zwei Halbzellen demonstriert: Die anodische Halbzelle bildet ein Becherglas mit einem Volumen von 600 ml und weitem Hals. Die kathodische Halbzelle bildet ein Terrakotta-Blumentopf, der in das Becherglas gestellt wird und somit gleichzeitig als Diaphragma bzw. Membran dient. Das Material des Tontopfes ist verhältnismäßig dicht und beständig und hat sich bereits bei den Untersuchungen zur Salzsäure-Elektrolyse und Chlor-Alkali-Elektrolyse als hervorragend geeignet erwiesen [56]. Ein solcher Blumentopf kann im Baumarkt käuflich erworben werden und sollte einen Durchmesser von 65 mm und eine Höhe von 80 mm besitzen. Die gesamte Anordnung befindet sich auf einem Magnetrührer, und in beiden Halbzellen befinden sich Rührkerne, sodass das Prinzip der zirkulierenden Redox-Paare simuliert wird. In den Schriften von AZIZ ET AL. und NARAYANAN ET AL. ist zu lesen, dass sie als Elektrodenmaterialien Grafit einsetzen. Deshalb werden Grafitfolien verwendet, die ebenso beim Lithium-Ionen-Akku nach OETKEN ET AL. zum Einsatz kommen und sehr gute Ergebnisse erzielt werden [47]. Entsprechende

Grafitfolien lassen sich über den Online-Handel Conrad (www.conrad.de) mit den Maßen von 190 x 190 x 0,2 mm beziehen. Aufgrund ihrer Struktur lassen sich diese Folien dann individuell auf die für die Versuche benötigte Größe zuschneiden. Da bei einer größeren Elektrodenfläche ein höherer Stoffumsatz zu erwarten ist, wird, um die Vergleichbarkeit der Experimente zu gewährleisten, in jeweiligen Versuchen eine Elektrode der Größe 50 x 50 mm verwendet. Jedoch gilt: Je größer die Folie, desto besser ist der Stoffumsatz. Neben dem Einsatz von Grafitfolien werden in der derzeit möglichen technischen Umsetzung von Redox-Flow-Systemen auch Grafitfilze verwendet. In dieser Arbeit werden ausgewählte Systeme ergänzend auch mit Grafitfilze von SGL Group – The Carbon Company als Elektrodenmaterial untersucht. Der Grafitfilz kann eine größere Menge des Elektrolyten aufnehmen und ermöglicht daher einen besseren und konstanteren Stoffumsatz. Die Firma SGL Group verkauft ihre Grafitfilze nur in großen Mengen an die Industrie, jedoch nicht in Geringabnehmermengen. Dankenswerterweise stellte die SGL Group zwei Grafitfilz-Proben der Größe A4 für diese Arbeit zur Verfügung.

Die Potenzialmessung erfolgt mithilfe der Silber/ Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl-Elektrode), da sie im Gegensatz zur Wasserstoff-Normal-Elektrode (NHE) einen einfacheren Aufbau und leichtere Handhabung und ebenfalls ein schnelles und reproduzierbares Gleichgewichtspotenzial aufweist. Sie besteht aus einem mit Silberchlorid (AgCl) beschichteten Silberdraht, der in ein kleines Becherglas mit 1-molarer Kaliumchlorid-Lösung getaucht ist und hat ein Potenzial von +0,234 V. Die Ionenbrücke besteht aus einem Streifen Papierhandtuch, welches in Kaliumchlorid getränkt wurde [57, S. 93ff]. Das beschichtete Silberchlorid reagiert dabei unter Aufnahme von Elektroden zu Silber (Ag) und Chlorid-Ionen (Cl⁻).



Die Ag/AgCl-Elektrode ist stets funktionsbereit, umweltfreundlich, kostengünstig, präzise und vor allem sicher in der Handhabung. Im Gegensatz zur Wasserstoffelektrode besitzt sie wie erwähnt das Potenzial von +0,234 V, das bei entsprechender Potenzialmessung immer gegen das Potenzial der NHE umgerechnet werden muss [58. S. 94ff].

Die Messungen von Spannung, Stromstärke und Potenzial erfolgen mit einem Multimeter der Firma Conrad. Als Motoren dienen ein Elektromotor der Firma LemoSolar und der Firma Dreibein GmbH Lehrsysteme. Der Motor der Firma LemoSolar besitzt eine Anlaufspannung von 0,2 V, eine Stromstärke von 2-9 mA und wird im weiteren Verlauf der Arbeit als

leistungsschwacher Motor bezeichnet. Bei dem zweiten Motor ist die Anlaufspannung nicht bekannt, wird aber auch 0,4 V geschätzt, die Stromstärke beträgt 10-25 mA und wird im weiteren Verlauf der Arbeit als leistungsstarker Motor bezeichnet.

Abbildung 18 zeigt die vollständige Versuchsanordnung für eine semi-organische Redox-Flow-Batterie nach AZIZ ET AL. Als Elektrode auf der Kathodenseite wird die Kohleelektrode nach OETKEN verwendet, deren Herstellung und Einsatz genauer in Kapitel 4.3.1 beschrieben wird. In Abbildung 19 ist der Versuchsaufbau einer rein organischen Redox-Flow-Batterie nach NARAYANAN ET AL. dargestellt, der auf der Kathodenseite eine Graphitfolie als Elektrodenmaterial enthält. Im nächsten Teilkapitel werden zunächst die Redox-Flow-Batteries nach AZIZ ET AL. und NARAYANAN ET AL. untersucht und die Ergebnisse vorgestellt.

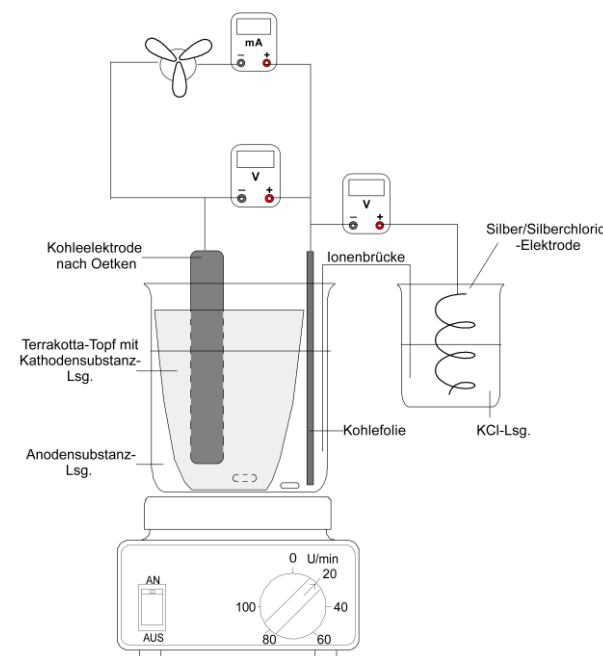


Abbildung 18: Versuchsaufbau einer semi-organischen Redox-Flow-Battery

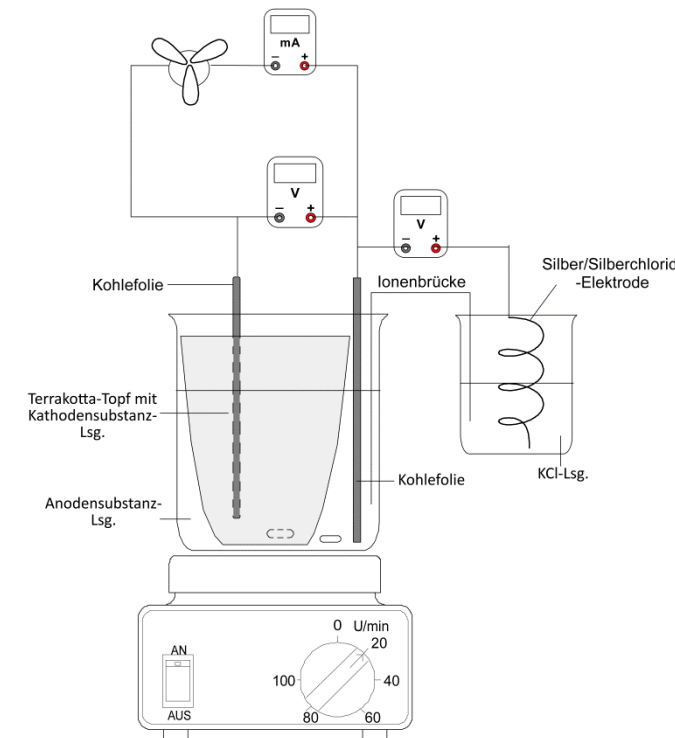


Abbildung 19: Versuchsaufbau einer rein organischen Redox-Flow-Battery

Einige Daten der experimentellen Untersuchungen wurden im Rahmen von Bachelor- und Masterarbeiten erhoben, die unter meiner intensiven Betreuung angefertigt wurden. Die Nutzung jener Daten ist bei den jeweiligen Experimenten durch eine Versuchsnote gekennzeichnet. Alle anderen Daten wurden persönlich durch mich erhoben.

5.1. Eignung des Versuchsaufbaus nach Narayanan et al. und Aziz et al.

Eine rein organische Redox-Flow-Battery nach NARAYANAN ET AL. enthält die beiden organischen Substanzen 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure und 1,2-Benzochinon-3,5-disulfonsäure. Leider lassen sich diese beiden Substanzen im Chemikalienhandel nicht mehr käuflich erwerben. Vom Anthrachinon abgeleitete Verbindung kann bei Sigma Aldrich noch die Monosulfonsäure bezogen werden, deren Löslichkeit im sauren Milieu deutlich schlechter ist als die der entsprechenden Disulfonsäure. 1,2-Benzochinon lässt sich ohne Sulfon-Gruppen käuflich erwerben. Daher ist die Löslichkeit auch vom diesem Stoff im sauren Milieu sehr gering. Deshalb wurden die Versuche mit Laborrestbeständen von 9,10-Anthrachinon-2,7-

disulfonsäure Natriumsalz und käuflichem Brenzcatechin durchgeführt. Brenzcatechin besitzt zwei phenolische Gruppen, welches beim Aufladen zu 1,2-Benzochinon oxidiert werden kann.

Geräte: Becherglas 600 ml breit, Blumentopf aus Terrakotta (Tontopf) - unten mit einem passenden Gummistopfen verschlossen, leistungsschwacher Elektromotor von LemoSolar, leistungsstarker Elektromotor von Heliocentris, regelbare Gleichspannungsquelle, 3 Multimeter, Kabelmaterial, Krokodilklemmen, Grafitfolien ca. 5 cm x 3 cm, Magnetrührer mit Rührkernen, Stativ und Stativmaterial, Silber/silberchlorid-Elektrode, kleines Becherglas

Chemikalien: Brenzcatechin, 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure Natriumsalz, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$

Durchführung: Die Versuchsanordnung wird wie in Abb. 19 dargestellt aufgebaut. Im Becherglas werden als Anodensubstanz 5 g 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure Natriumsalz in etwa 150 ml der 1-molaren Schwefelsäure gelöst. Im Tontopf werden als Kathodensubstanz 5 g Brenzcatechin in 150 ml 1-molarer Schwefelsäure gelöst. Anschließend werden die Grafitfolien in beide Lösungen gehängt und die Anordnung für 15 Minuten bei etwa 3 V geladen. Anschließend wird das Netzgerät entfernt und die Ruheklemmenspannung sowie die Ruhepotenziale werden gemessen. Dann wird der leistungsschwache Elektromotor von LemoSolar mit einem Amperemeter in den Stromkreis geschaltet. Es werden etwa 30 Minuten lang Spannung, Potenziale und Stromstärke gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung beträgt direkt nach dem Laden 1,26 V, das Ruhepotenzial der Anthrahydrochinon-/Grafit-Elektrode liegt bei +0,21 V und das Potenzial der Benzochinon-/Grafit-Elektrode +1,46 V. Der Motor besitzt eine Stromaufnahme von 1,7 bis 1,8 mA, dabei dreht sich der Propeller kräftig, und die Spannung fällt bei der 30-minütigen Messung auf 0,34 V ab. Das Potenzial der Anthrahydrochinon-/Grafit-Elektrode liegt bei +0,24 V und veränderte sich während der Versuchsdauer auf +0,29 V, während das Potenzial der Benzochinon-/Grafit-Elektrode von +1,24 V auf +0,63 V stark abfällt. Nachdem der Motor entfernt wird, steigt die Spannung nur ganz leicht von 0,34 V auf 0,38 V an, während das Potenzial der Anthrahydrochinon-/Grafit-Elektrode von +0,29 V auf +0,28 V und das der Benzochinon-/Grafit-Elektrode von +0,63 V auf +0,66 V stieg. Die aufgenommenen Werte zeigen deutlich an, dass die Zelle nach Abschalten eines Verbrauchers sich nicht wieder erholt und somit nicht die anfängliche Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale wiedererlangt.

Aufgrund der geringen Löslichkeit des 1,2-Benzochinons war dieses Verhalten zu erwarten (Abb. 20).

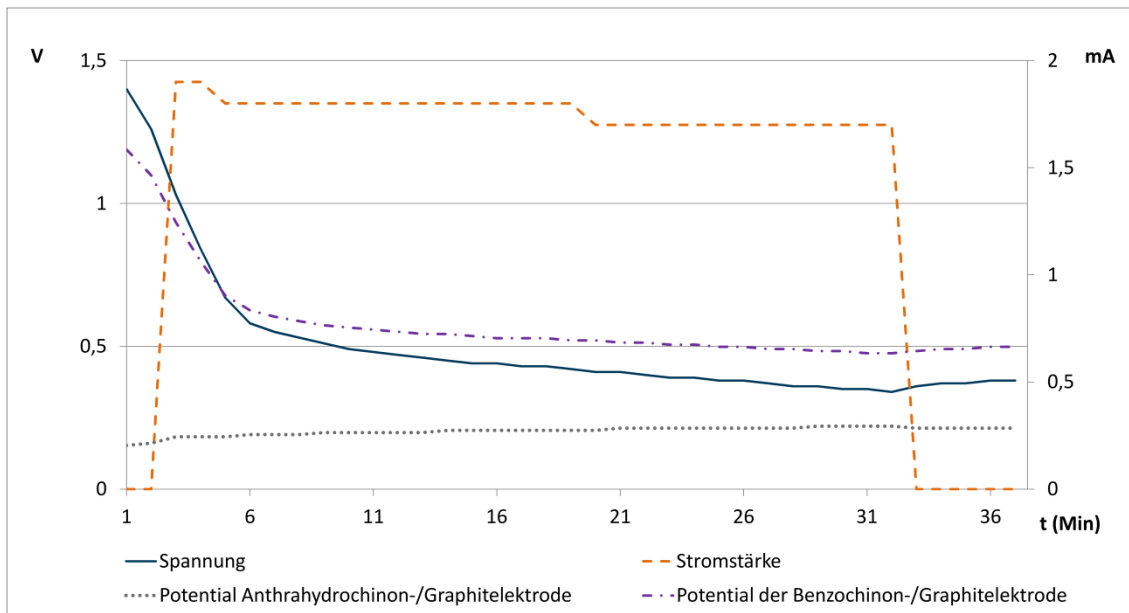


Abbildung 20: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und den Potenzialen des Anthrahydrochinon/Benzochinon-Akkumulators mit einem leistungsschwachen Verbraucher

Der gleiche Versuch wird auch mit einem leistungstärkeren Elektromotor von Heliocentris bei einer Stromaufnahme von etwa 13 mA etwa 7 Minuten lang durchgeführt. Die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale der beiden Elektroden sind wie in dem Versuch zuvor. Dieses Mal fallen jedoch die Potenziale beider Elektroden deutlich ab: die Anthrahydrochinon-/Grafitelektrode sinkt von +0,26 V auf +0,16 V und die Benzochinon-/Grafitelektrode von +0,72 V auf -0,01 V (Abb. 21)².

² Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Frau Svenja Pansegrau.

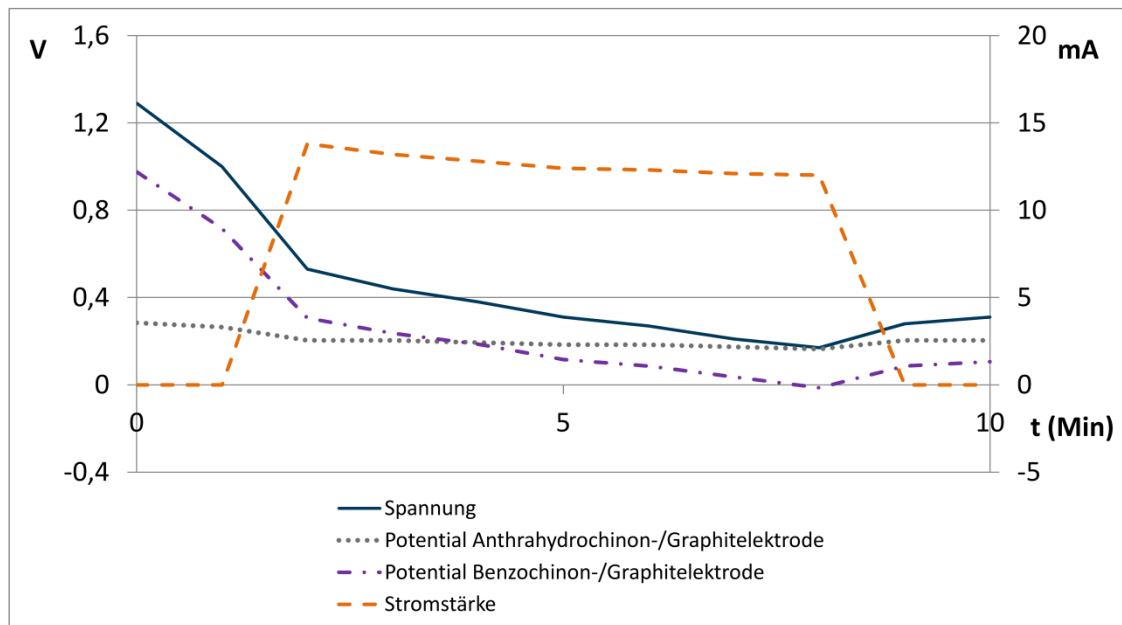


Abbildung 21: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und den Potenzialen des Anthrahydrochinon/Benzochinon-Akkumulators mit einem leistungsstarken Verbraucher

AZIZ ET AL. verwenden auf der Anodenseite ebenfalls Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure und reduzieren auf der Kathodenseite Brom zu Bromwasserstoff. Für die Reproduktion der Versuchsergebnisse nach AZIZ ET AL. werden folgende Geräte und Chemikalien benötigt:

Geräte: Becherglas 600 ml breit, Blumentopf aus Terrakotta (Tontopf) - unten mit einem passenden Gummistopfen verschlossen, leistungsschwacher Elektromotor von LemoSolar, leistungsstarker Elektromotor von Heliocentris, regelbare Gleichspannungsquelle, 3 Multimeter, Kabelmaterial, Krokodilklemmen, Grafitfolien ca. 5 cm x 3 cm, Kohleelektrode nach OETKEN, Magnetrührer mit Rührkernen, Stativ und Stativmaterial, Silber/silberchlorid-Elektrode, kleines Becherglas

Chemikalien: 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure Natriumsalz, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natriumbromid, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$

Durchführung: Die Versuchsanordnung wird wie in Abb. 18 aufgebaut. Im Becherglas werden als Anodensubstanz 5 g 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure Natriumsalz in etwa 150 ml der 1-molaren Schwefelsäure gelöst und eine Grafitfolie eingehängt. Im Tontopf werden als Kathodensubstanz 75 ml 2-molare Natriumbromidlösung und 75 ml 1-molare Schwefelsäure gegeben und als Elektrode die Kohleelektrode nach OETKEN verwendet. Die Anordnung wird für

15 Minuten bei etwa 3,3 V geladen. Durch den Ladevorgang werden die Bromid-Ionen zu Brom oxidiert, das sich in die poröse Aktivkohle der Elektrode und im Elektrolyten anreichert. Dadurch kann eine Geruchsbelästigung und Gesundheitsgefährdung durch das Brom verhindert werden. Für einen optimalen Ladevorgang sollte die Anthrachinon-2,7-disulfonsäure-/ Graphitelektrode ein negatives Potenzial von etwa -0,40 V besitzen, damit ausreichend Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure elektrochemisch umgesetzt werden kann. Anschließend wird das Netzgerät entfernt und die Ruheklemmenspannung sowie die Ruhepotenziale werden gemessen. Dann wird der leistungsschwache Elektromotor von LemoSolar mit einem Spannungsmesser mit in den Stromkreis geschaltet. Es werden etwa 30 Minuten lang Spannung, Potenziale und Stromstärke gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt bei 5 Minuten nach dem Ladevorgang bei 0,83 V und die Ruhepotenziale der Anthrachinon-2,7-disulfonsäure- / Graphitelektrode bei +0,18 V und der Brom-Elektrode bei +1,00 V. Nach dem Anschluss des leistungsschwachen Elektromotors dreht sich dieser bei Stromaufnahme von 2,1 mA lebhaft, und die Klemmenspannung fällt nur gering auf 0,78 V ab. Bei einer Betriebsdauer von 15 Minuten fällt die Spannung auf 0,76 V ab und erholt sich nach Abklemmen des Motors auf 0,79 V. Die Potenziale der Anthrachinon-2,7-disulfonsäure- / Graphitelektrode steigen von +0,19 V auf +0,21 V an und fallen nach Abnahme des Motors auf +0,20 V ab. Die Brom-Elektrode besitzt während des gesamten Versuches ein konstantes Potenzial von +0,99 bis +1,00 V (Abb. 22).

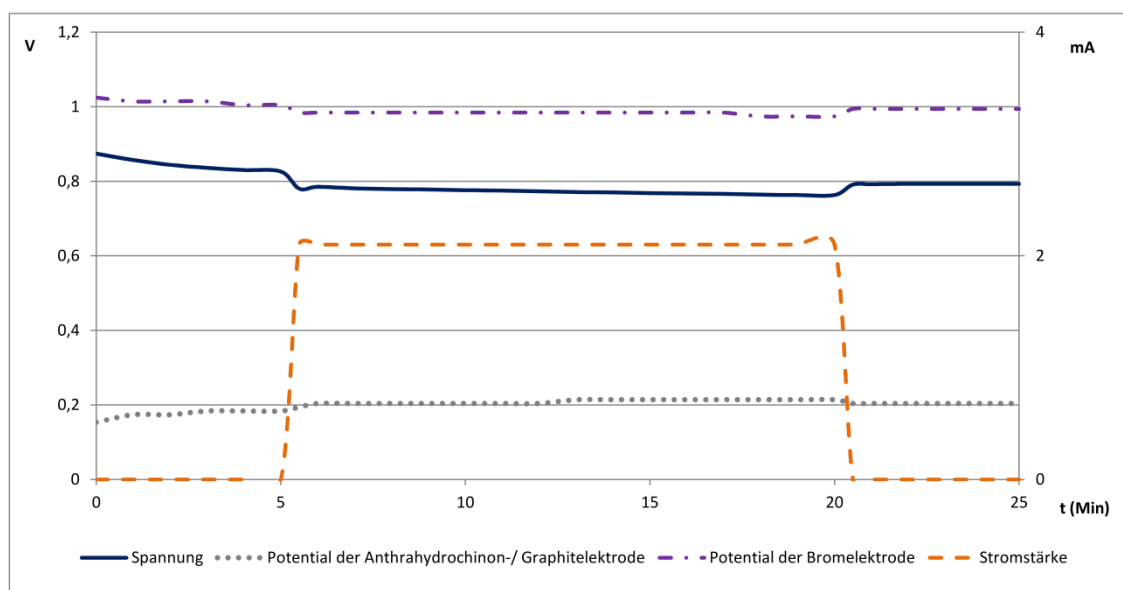


Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und den Potenzialen des Anthrahydrochinon/ Brom-Akkumulators mit einem leistungsschwachen Verbraucher

Mit diesen Versuchen können die Ergebnisse von NARAYANAN ET AL. UND AZIZ ET. AL. reproduziert werden. Es zeigt sich also, dass die einfachen Versuchsaufbauten aus der Abbildung 18 und 19 das Prinzip einer Redox-Flow-Batterie gut demonstrieren können. Nun existiert eine Vielzahl an organischen Verbindungen, die Hydrochinone und Chinone enthalten, und es stellt sich damit die Frage: Welche organischen Substanzen, auch in Alltagsprodukten, sind noch elektrochemisch wirksam und eignen sich demzufolge für einen Einsatz in Redox-Flow-Batteries, um dieses Themenfeld motivierend für Schülerinnen und Schüler im Chemieunterricht erschließen zu können? Die weiteren Untersuchungen in der Arbeit sollen genau solche Substanzen dokumentieren und deren elektrochemisches Verhalten in Flow-Batteries untersuchen. Um diese grundlegend als Anodensubstanz untersuchen zu können, bietet es sich an, sie auch gegen weitere, bewährte Kathodensysteme zu testen. Daher werden in den nächsten drei Unterkapiteln die drei Kathodensysteme beschrieben, mit denen in dieser Arbeit experimentiert wurde.

5.2. Weiterentwicklung des Kathodensystems

5.2.1. Sauerstoffverzehrkatode

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben und in 4.2 experimentell gezeigt wurde, nutzen AZIZ ET AL. als Kathode die Grafit-/Bromelektrode. Brom ist zwar in der Schule erlaubt, allerdings nur im Lehrerversuch, und somit ist es für den Einsatz bei einem Schülerversuch der Redox-Flow-Batteries schlecht geeignet [59]. Allerdings ist es möglich, statt des Broms Sauerstoff mit einer Sauerstoffverzehrkatode (SVK) zu reduzieren. Luftsauerstoff ist bei Weitem geeigneter und ungefährlicher als Brom. In zwei Beiträgen konnte gezeigt werden, wie gut sich die neuartige Kohlelektrode nach OETKEN als SVK in Schulversuchen eignet [60]. Bei der Salzsäure- und Chloralkali-Elektrolyse werden heutzutage entsprechende Großanlagen mit derartigen industriegefertigten SVKs ausgestattet. Mit ihrer Hilfe wird ein Drittel der elektrischen Energie eingespart, indem Sauerstoff an speziell konstruierten Elektroden reduziert wird. Das deutlich positivere Potenzial der Sauerstoffreduktion eignet sich sehr gut als Kathode, um eine hohe Spannung der Zelle zu besitzen [61]. Für den Einsatz in Redox-Flow-Batteries mit organischen Substanzen auf der Anodenseite ist dies besonders gut, da viele der untersuchten Substanzen, wie später in Kapitel 5 gezeigt wird, ein nur geringes negatives Potenzial besitzen.

Für die neuartige Kohleelektrode nach OETKEN werden eine Siebhülse mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Länge von 85 mm (Abb. 23, rechts), ein Kohlestab oder eine lange Bleistiftmine, 1-3 mm gekörnte Aktivkohle aus Torf und Knete benötigt. Der Kohlestab wird mittig in der Siebhülse positioniert und dann mit der Aktivkohle fest umschichtet, bis die Siebhülse vollständig und sehr kompakt gefüllt ist (Abb. 23, mitte). Diese wird dann am oberen Ende mit Knete verschlossen, damit keine Aktivkohle herausfallen kann (Abb. 23, links) [62].

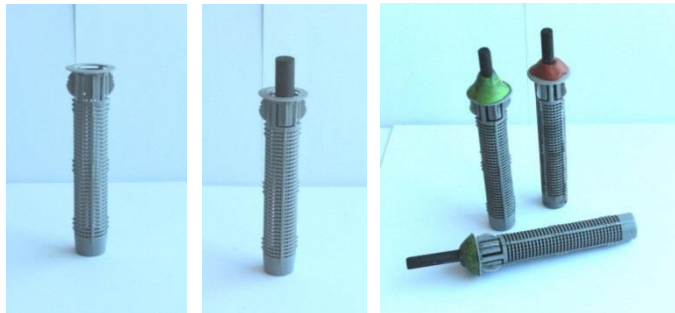
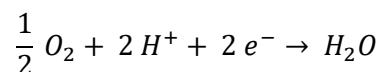
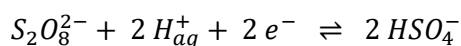


Abbildung 23: Bau einer Sauerstoffverzehrkathode (SVK) nach Oetken – links eine Siebhülse – mitte eine Siebhülse gefüllt mit einem Grafitstab und Aktivkohle – rechts eine fertige SVK

Die selbstgebaute, poröse Grafitelektrode wird dann als Elektrode auf der Kathodenseite in 1-molare Schwefelsäure gestellt. Der Luftsauerstoff diffundiert in die Aktivkohle und wird mit zwei Protonen aus der Schwefelsäure zu Wasser reduziert:



Mit diesem Nachbau werden zwar nicht die Effizienz und Umsetzung einer SVK aus der Großindustrie erreicht, trotzdem lässt sich sehr stark vermuten, dass diese Elektrode auch erfolgreich als Kathode in Redox-Flow-Batteries eingesetzt werden kann. Noch bessere Resultate lassen sich erreichen, wenn man der Schwefelsäure an dieser Elektrode noch etwas Natriumperoxodisulfat ($Na_2S_2O_8$) zusetzt, das in der Lösung dann relativ schnell in Natriumsulfat, Wasserstoffperoxid und Sauerstoff zerfällt. Das Potenzial sollte damit höher und beständiger sein als bei der reinen Diffusion des Luftsauerstoffs in die Elektrode. Allerdings konnten VENNEMANN UND DIERKS zeigen, dass sich chemisch das hohe Oxidationspotenzial auswirkt, da Silber(I)-Verbindungen zu Silber(III)-Verbindungen oxidiert werden konnten [63].



Da diese nachgebaute Elektrode in Schwefelsäure schon eine reine SVK ist, ist der Zusatz von Natriumperoxodisulfat eigentlich nicht nötig. Untersuchungen, die im späteren Verlauf der Arbeit vorgestellt werden, zeigen allerdings eindeutig, dass die Wirksamkeit der Sauerstoffreduzierung deutlich erhöht ist. Natriumperoxodisulfat hat ein tabelliertes Oxidationspotenzial von +2,12 V. Dieses Potenzial konnte dagegen während der Untersuchungen nie festgestellt werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass allein die Zerfallsprodukte elektrochemisch wirksam sind – in diesem Fall also der entstandene Sauerstoff. Dieser gibt der ganzen Elektrode und der Reaktion der Sauerstoffreduktion lediglich Stabilität. In den Untersuchungen wurden nie Veränderungen bei den Ruhepotenzialen zwischen einer SVK mit und ohne Zusatz von Natriumperoxodisulfat festgestellt. Es konnten jedoch festgestellt werden, dass sich die Potenziale der SVK mit Natriumperoxodisulfat unter Betrieb deutlich konstanter verhalten als ohne Zusatz.

In Abbildung 24 ist der gesamte Versuchsaufbau mit der SVK als Kathode dargestellt.

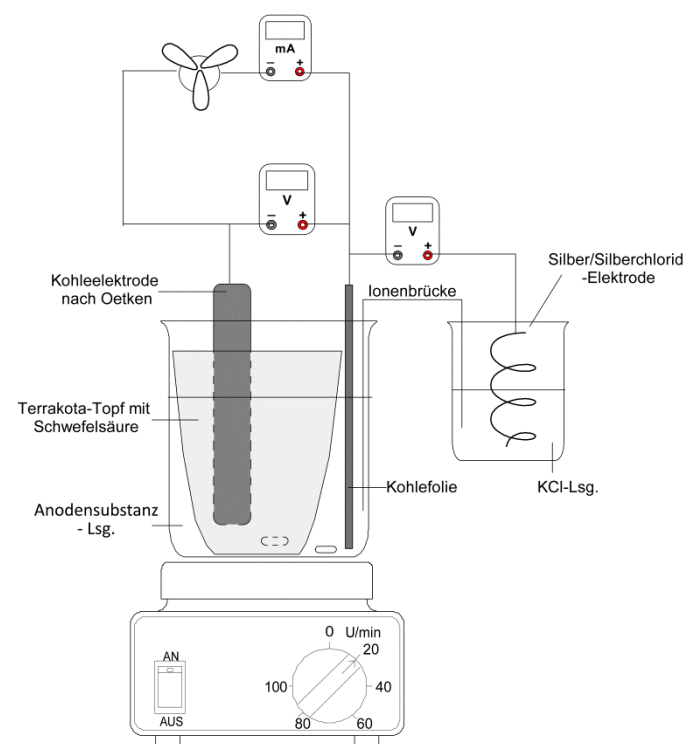
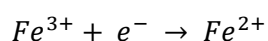


Abbildung 24: Versuchsaufbau einer Semi-Redox-Flow-Battery mit einer SVK

5.2.2. Eisen(III)-(II)-System

In Kapitel 3.2 wurden die bekanntesten Redox-Flow-Battery-Systeme vorgestellt. Wie an dieser Stelle bereits erwähnt, setzte die NASA in den 70er und 80er Jahren erfolgreich in Redox-Flow-Batteries Eisen(III)/Eisen(II)-Systeme ein. Dieses System ist sehr stabil, kostengünstig und umweltfreundlich. In den experimentellen Untersuchungen wird Eisen(III)sulfat verwendet, da dieses kein Gefährdungspotenzial für die Schule darstellt und außerdem wiederaufladbar ist, wie bereits aus dem Eisen/Chrom-Redoxspeicher bekannt ist (Kapitel 3.2.). Es ist somit ein sehr guter, beständiger Redox-Partner, mit dem ebenfalls die weiteren Anodensubstanzen elektrochemisch untersucht werden sollen. Bei diesem Redox-Paar wird Eisen(III) (Fe^{3+}) zu Eisen(II) (Fe^{2+}) unter Aufnahme eines Elektrons reduziert.



Für eine entsprechende Elektrolyt-Lösung werden 280 g Eisen(III)sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) und 5 g Eisen(II)sulfat (FeSO_4) in 300 ml destilliertem Wasser gelöst und mit 100 ml 1-molarer Schwefelsäure versetzt. Als Elektrode wird wieder eine Grafit Elektrode eingesetzt (Abb. 25).

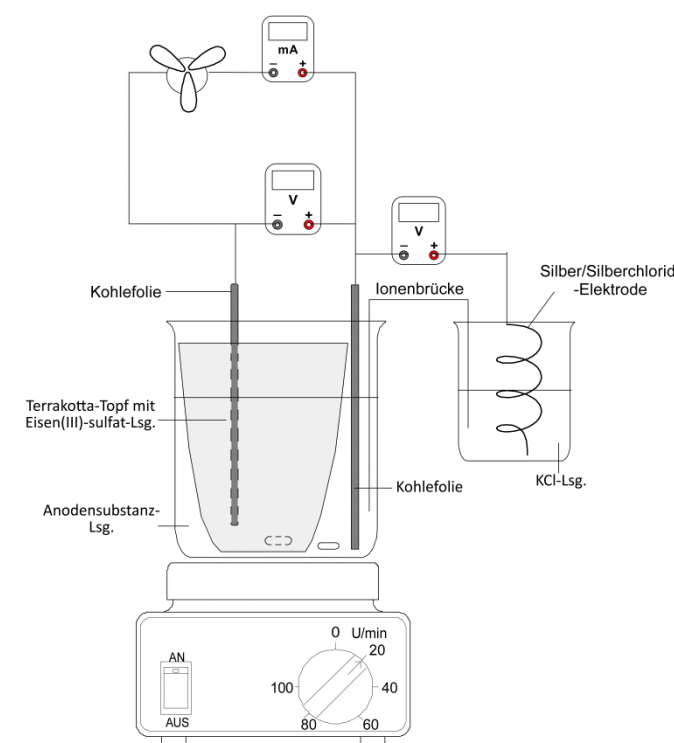


Abbildung 25: Versuchsaufbau einer organischen Semi-Redox-Flow-Battery mit Eisen(III)sulfat als Kathodensubstanz

5.2.3. Verbesserung der Löslichkeit von 1,4-Benzochinon

Wie in den vorangehenden Kapiteln gezeigt wurde, setzen NARAYANAN ET AL. als Kathode Brenzcatechin oder o-Benzochinon ein [33]. In Kapitel 3.3 wurde ebenfalls am Ende beschrieben, dass AZIZ ET AL. das Chinon p-Benzochinon aus elektrochemischer Sicht genauer untersucht haben und zu dem Ergebnis kommen, dass sich auch dieses Chinon gut für Redox-Flow-Batteries eignen könnte [31; 32]. In den durchgeführten Experimenten dieser Arbeit erwies sich dies als richtig, sodass auch p-Benzochinon, welches zu Hydrochinon reduziert werden kann, sich sehr gut als Kathodensubstanz eignet. Im Chemikalienhandel lässt sich nur das reine p-Benzochinon jedoch nicht p-Benzochinon-disulfonsäure beziehen. Folglich löst es sich ähnlich wie das o-Benzochinon oder Anthrahydrochinon im sauren und alkalischen Milieu schlecht. In dieser Arbeit wurde zunächst versucht, dieses Löslichkeitsproblem mit organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Propanol und Acetonitril zu beheben. Mit Ethanol und Propanol konnte die Löslichkeit leicht verbessert werden, es bleibt allerdings ein deutlich sichtbarer Bodensatz bestehen. Mit Acetonitril konnten sogar noch bessere Ergebnisse erzielt werden, jedoch blieb auch hier ein geringer Bodensatz bestehen. Das beste Löslichkeitsergebnis ergab jedoch konzentrierte Essigsäure: Werden 10 g p-Benzochinon in 100 ml 1-molarer Schwefelsäure und 100 ml 96%-Essigsäure gegeben, löst sich p-Benzochinon vollständig, was wiederum einen hervorragenden Stoffumsatz an den Elektroden ermöglicht. Als Elektrode wird auch hier eine Grafitfolie verwendet (Abb. 26).

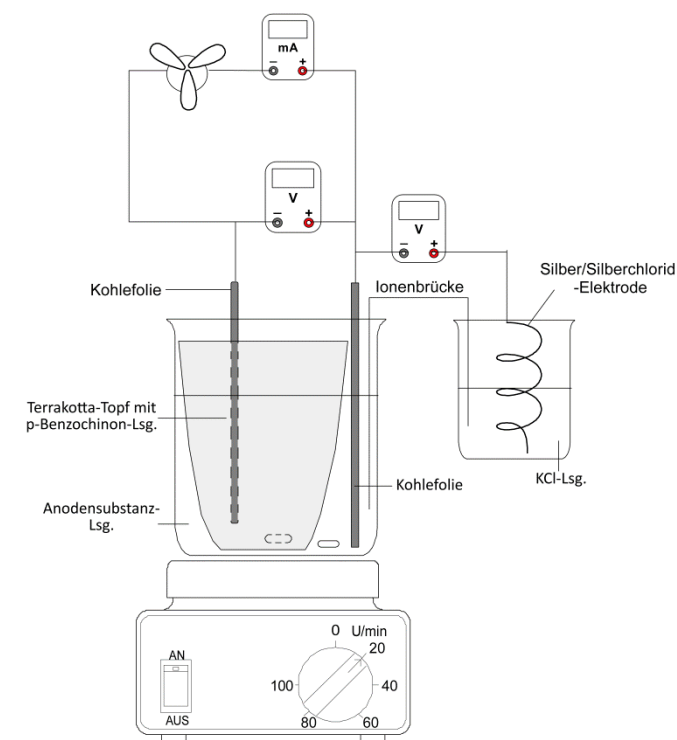


Abbildung 26: Versuchsaufbau einer organischen Redox-Flow-Batterie mit p-Benzochinon als Kathodensubstanz

6. Erforschung weiterer Anodensysteme

Nachdem das experimentelle Vorgehen mit den Versuchsaufbauten und den verschiedenen Kathodensystemen vorgestellt wurde, sollen nun in diesem Teil weitere Anodensysteme erforscht werden. Dabei stehen elektrochemisch wirksame organische Substanzen im Fokus, die aus Chinonen aufgebaut sind.

Bei jeder zu untersuchenden Substanz wird diese zu Beginn hinsichtlich ihrer Eigenschaften, Aufbau und Reaktionsgleichungen, die auf der Anodenseite bestehen, vorgestellt sowie mit der Cyclovoltammetrie untersucht und ausgewertet. Die Reaktionsgleichungen für die Anodenseite werden zu Beginn eines jeden Unterkapitels über die Substanzen einmal erläutert und nicht bei jedem Versuch erneut angeführt. Die Reaktionsgleichungen der Kathodenseite können in Kapitel 5.3. nachgesehen werden. Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie soll eine Aussage darüber getroffen werden, ob die Substanz wiederaufladbar ist und wenn sie das ist, wie gut sie wiederaufladbar ist. Dann folgen die Messergebnisse sowie deren Interpretation. Die Methode der Cyclovoltammetrie wird im Folgenden zu Beginn dieses Kapitels vorgestellt und erläutert.

6.1. Experimentelle Methode

6.1.1. Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) zählt zu den Untersuchungsmethoden der Voltammetrie und ist eine bekannte und bedeutende Methode zur Untersuchung der Elektrodenprozesse bei elektrochemischen Vorgängen. Sie wird auch als Dreieckspannungsmethode oder zyklische Voltammetrie bezeichnet.

Eine Grundlage der CV stellt die Messung der Elektrodenpotenziale dar. Damit diese jedoch gemessen werden können, muss ein Stromfluss erfolgen. Bei Redox-Reaktionen werden Elektronen übertragen, die einen Stromfluss ermöglichen, wie beispielsweise beim Lithiummetall-Akku $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$ oder der Brennstoffzelle: $H^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons H_{ads}$. Dieser Stromfluss wird mit der Stromstärke i gemessen, und die Stromdichte j stellt eine weitere Bezugsgröße in elektrochemischen Zellen dar. Dabei gilt:

$$j = i/a, \text{ wobei } a \text{ die Elektrodenfläche in cm}^2 \text{ ist.}$$

Die Stromdichte j hängt also von der Stromstärke und der Größe der Elektrodenfläche ab, da diese wiederum den Stoffumsatz beeinflusst. Bei größerer Elektrodenfläche liegt auch ein größerer Stoffumsatz vor. Die Stromstärke und der Stoffumsatz bestimmen dann das Potenzial einer elektrochemischen Reaktion.

Der Ladungsdurchtritt bei elektrochemischen Reaktionen ist von der Überspannung η_D als Durchtrittsüberspannung abhängig. Ein Ladungsdurchtritt einer elektrochemischen Reaktion kann gehemmt oder ungehemmt ablaufen. Die Überspannung ist dabei die Größe der Abweichung der Elektrodenpotenziale E bei Stromfluss vom Gleichgewichtspotenzial E_0 :

$$\eta = E - E_0$$

Die Stromdichte j ist demzufolge von der Einheitsstromdichte j_0 , der Überspannung η und dem Durchtrittsfaktor α anhängig. Die Butler-Volmer-Gleichung beschreibt die Stromdichte in Abhängigkeit von den elektrochemisch relevanten Größen:

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right\}$$

Für den Ladungsdurchtritt gilt dann: $0 < \alpha < 1$, wobei $\alpha = 1$ einen ungehemmten und $\alpha = 0$ einen völlig gehemmten Ladungsdurchtritt bedeutet.

Wird in einer bestimmten Zeit nun das Potenzial phasenweise erhöht und herabgesetzt, entsteht ein Dreiecksspannungsdiagramm. Bei sehr hohen Spannungen würde es zur Sauerstoffentwicklung kommen, bei niedrigen Potenzialen zur Wasserstoffentwicklung. Dies soll bei der CV unbedingt vermieden werden. Das bedeutet, dass nur Potenziale angelegt werden sollten, die sich zwischen den Bereichen der Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung befinden. Andernfalls würden die CVs verfälscht werden [58, S. 275ff; 64; 65].

Die Messung einer elektrochemisch wirksamen Substanz zur Erstellung eines CVs erfolgt mit einem Potenziostaten und einer 3-Elektroden-Messkammer. Die drei Elektroden sind jeweils die Arbeitselektrode (AE), die Gegenelektrode (GE) und die Referenzelektrode (RE). An der Arbeitselektrode wird der Elektrolyt elektrochemisch im Sinne einer Oxidations- und Reduktionsreaktion umgesetzt, und sie besteht beispielsweise aus Kohlenstoff oder Platin. Sie ist mit einer Gegenelektrode verbunden, die ebenfalls in den meisten Fällen aus Platin besteht und zwischen den beiden Elektroden erfolgt der Stromfluss. Zur Potenzialbestimmung ist die Referenzelektrode ebenfalls mit der Arbeitselektrode verbunden (Abb. 27). Es erfolgt eine stromlose Spannungsmessung zwischen den beiden Elektroden, und die Referenzelektrode ist in vielen Fällen eine Elektrode zweiter Art wie beispielsweise die Ag/AgCl-Elektrode oder Kalomelelektrode. Damit der Spannungsabfall zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode nicht zu hoch wird, befindet sich die Referenzelektrode in unmittelbarer Nähe zur Arbeitselektrode [58, S. 275ff; 64; 65].

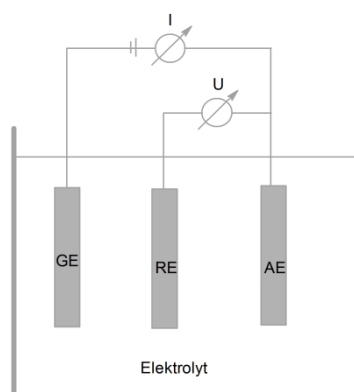


Abbildung 27: Die Anordnung der Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und Referenzelektrode (RE) in der 3-Elektrodenmesskammer für die CV (in Anlehnung an [64])

Bei einer Messung beginnt die Spannung mit einer Startspannung zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode, bei der noch keine Redox-Reaktion stattfindet und somit keine Elektronen für einen Stromfluss zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode entstehen. Der Potentiostat beginnt das CV am unteren Umkehrpunkt, an dem praktisch kein Strom fließt. Dann wird die Spannung erhöht und erreicht einen Wert, bei dem eine elektrochemische Reaktion erfolgen kann: eine Oxidation $A \rightarrow B + e^-$, bei der die Substanz A Elektroden abgibt. Dadurch steigt der Strom i an. Bei weiter steigendem Potenzial steigt auch der Strom an, erreicht einen Höhepunkt (Peak) und fällt dann wieder ab. Dies geschieht, weil die Konzentration der oxidierbaren Substanz im direkten Umfeld der Elektrode sehr gering wird. Da die Diffusion in wässriger Lösung ein sehr langsamer Prozess ist. Die Lösung vor der Elektrode verarmt an A und gleichsam reichert sich Stoff B an. Dadurch fällt die Stromstärke und ein Peak entsteht. Der entstandene Peakpotenzial wird als E_{p_a} bezeichnet (a = anodisch, E_p = Peakpotenzial).

Entscheidend für die Cyclocoltammetrie ist es, dass die Lösung nicht gerührt wird, sodass die elektrochemisch umzusetzenden Substanzen durch Diffusion an die Elektrodenoberfläche gelangen müssen. Die Diffusion spielt an dieser Stelle eine bedeutende Rolle, da durch sie der Diffusionskoeffizient D_{red} der reduzierten Substanz A klein ist. Diese wird mit einer partiellen Differentialgleichung der Konzentrationen nach der Zeit und den drei Koordinaten x, y, z beschrieben:

$$\frac{v c_{red}}{vt} = D_{red} \left(\frac{v_{c_{red}}^2}{vx^2} + \frac{v_{c_{red}}^2}{vy^2} + \frac{v_{c_{red}}^2}{vz^2} \right)$$

Die Differentialgleichung kann bei festgelegten Rand- und Anfangsbedingungen gelöst werden. Die Diffusionskoeffizienten D_{red} und D_{ox} liegen in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ in wässriger Lösung vor.

Hat das CV den oberen Umkehrpunkt erreicht, wird das Potenzial zurückgefahren. Im näheren Umfeld der Elektrode ist die oxidierte Substanz B angereichert. Ist das Potenzial für die Reduktion erreicht, steigt der Strom wieder an. Wie zuvor entsteht ein Peak, der Strom fließt allerdings in die andere Richtung: $B + e^- \rightarrow A$. Es bildet sich wieder ein Peakpotenzial E_{p_k} (k = kathodisch, E_p = Peakpotenzial), da die Lösung von der Elektrode an B verarmt, der Strom nimmt wieder ab und der Peak fällt. Dieser Vorgang kann bei einer vorgegebenen Geschwindigkeit mehrfach wiederholt werden. Die Geschwindigkeit, die Änderung des Potenzials mit der Zeit, nennt man Scanrate oder Scangeschwindigkeit (sweep rate). Sie wird mit v als abgekürzt:

$$v = \frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt}$$

Die Elektrodenkinetik der Arbeitselektrode ist von der Scanrate abhängig, die dann zur Beurteilung dient, ob ein Elektrolyt als wiederaufladbar oder nicht aufladbar gilt. Denn die elektrochemischen Prozesse müssen nun in kürzerer Zeit erfolgen, der Potenzialanstieg erfolgt schneller, und dadurch erhöhen sich die Strompeaks um den Faktor $\sqrt{\frac{dE}{dt}}$.

Für die Beurteilung, ob die Systeme als reversibel gelten oder nicht, wird nun die Differenz von E_{p_a} und E_{p_k} herangezogen, denn E_{p_a} kann zu höheren Potenzialen und E_{p_k} zu niedrigeren Potenzialen durch die unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten verschoben werden:

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_k}$$

Bei ungehemmtem Ladungsdurchtritt ist der Effekt und somit die Differenz gering. Bei gehemmtem Ladungsdurchtritt sind also der Effekt und die Differenz größer. Weiterhin werden die Größen i_{p_a} und i_{p_k} zur Auswertung herangezogen. Sie werden durch Basislinien ermittelt und geben den Abstand von den Peaks E_{p_a} und E_{p_k} zu den Basislinien an. Ebenso werden Verschiebungen von E_{p_a} und E_{p_k} bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten betrachtet. Es wird dann zwischen reversiblen, quasi-reversiblen und irreversiblen Reaktionen unterschieden [58, S. 275ff; 64; 65].

Bei reversiblen Reaktionen sind Oxidation $A \rightarrow B + e^-$ sowie Reduktion $B + e^- \rightarrow A$ ungehemmt.

Für ΔE_p existieren keine absoluten Literaturwerte. Durch die bisher untersuchten elektrochemisch wirksamen Substanzen hinsichtlich der Cyclovoltammetrie und der Batterie-Versuche wird ΔE_p in dieser Arbeit zwischen 55-65 mV bei 1 Elektronenübergänge bzw. ab 30 mV bei simultanen 2-Elektronenübergänge als reversible Reaktionen bezeichnet, i_{p_a} ist gleich i_{p_k} , die Geschwindigkeitskonstante liegt bei $k^0 < 10^{-1}$ cm/s, und der Ladungsdurchtritt ist ungehemmt. E_{p_a} und E_{p_k} sind trotz Veränderung der Scangeschwindigkeit kaum verschoben. Die elektrochemisch wirksame Substanz ist uneingeschränkt wiederaufladbar [58; 64; 65].

Bei quasi-reversiblen Reaktionen liegt ΔE_p deutlich über 65 mV, i_{p_a} ist in etwa i_{p_k} , die Geschwindigkeitskonstante liegt bei $10^{-1} \text{ cm/s} > k^\circ > 10^{-5} \text{ cm/s}$, und der Ladungsdurchtritt ist erschwert. E_{p_a} und E_{p_k} sind trotz Veränderung der Scangeschwindigkeit kaum verschoben. Die elektrochemisch wirksame Substanz ist wiederaufladbar, aber eine gewisse Hemmung der Ladungsübertragung ist festzustellen, die zu einer Verlangsamung der Reaktionen an den Elektroden führt [58; 64; 65].

Bei irreversiblen Reaktionen erfolgt häufig nur eine Oxidation $A \rightarrow B + e^-$, und es liegt kein eindeutiger Reduktionspeak vor (gilt für die Untersuchung von Anodensubstanzen), wodurch die Auswertung mit ΔE_p und i_{p_a} und i_{p_k} entfällt. Die Geschwindigkeitskonstante liegt bei $k^\circ > 10^{-5} \text{ cm/s}$, und der Ladungsdurchtritt ist stark gehemmt. Die elektrochemisch wirksame Substanz ist dann nicht wiederaufladbar [58, S. 275ff; 64; 65].

Der von Nicholson abgeleitete kinetische Parameter ψ [65, S. 835] und die von Matsuda und Ayabe eingeführte Größe Λ [58, S. 287] sind für die Auswertung der CV nicht erforderlich.

Zu Verdeutlichung der Auswertung dieser Methode sollen zwei CVs näher betrachtet werden: die in Kapitel 4.3. vorgestellten Kathodensysteme Eisen(III)-Ionen und p-Benzochinon.

Bei p-Benzochinon/ Hydrochinon liegt ΔE_p bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten von 20, 40, 60 und 100 mV/s für den zwei Elektronenübergang bei etwa 30 mV, und der Quotient von i_{p_a} und i_{p_k} entspricht 1. Somit verschieben sich die Peakhöhen trotz Erhöhung der Scangeschwindigkeit kaum, und die Geschwindigkeitskonstante liegt bei $k^\circ > 10^{-1} \text{ cm/s}$. Es liegt also ein ungehemmter Ladungsdurchtritt vor, und das Kathodensystem p-Benzochinon/ Hydrochinon ist eine reversible Reaktion (Abb. 28).

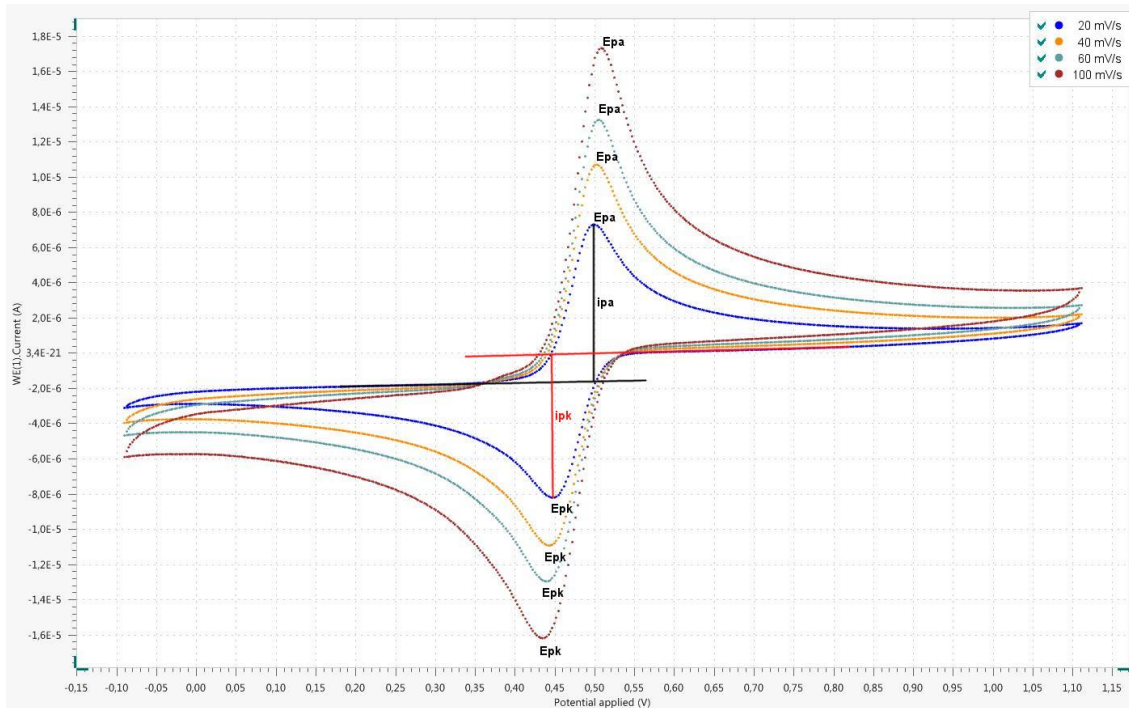


Abbildung 28: Cyclovoltammogramm von p-Benzochinon/ Hydrochinon gegen Ag/AgCl

Bei dem CV von Eisen(III)-Ionen/ Eisen(II)-Ionen liegt ΔE_p bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten von 20, 40, 60 und 100 mV/s zwischen 200 und 320 mV, und der Quotient von i_{pa} und i_{pk} entspricht 1. Bei ΔE_p zeigt sich ein deutlicher Unterschied zum p-Benzochinon/ Hydrochinon. Die Peakhöhen verschieben sich hier sehr stark bei Erhöhung der Scangeschwindigkeiten, und die Geschwindigkeitskonstante liegt zwischen $10^{-1} \text{ cm/s} > k^0 > 10^{-5} \text{ cm/s}$. Daher liegt ein teilweise gehemmter Ladungsdurchtritt vor, und das Kathodensystem Eisen(III)-Eisen(II)-System ist eine quasi-reversible Reaktion (Abb. 29).

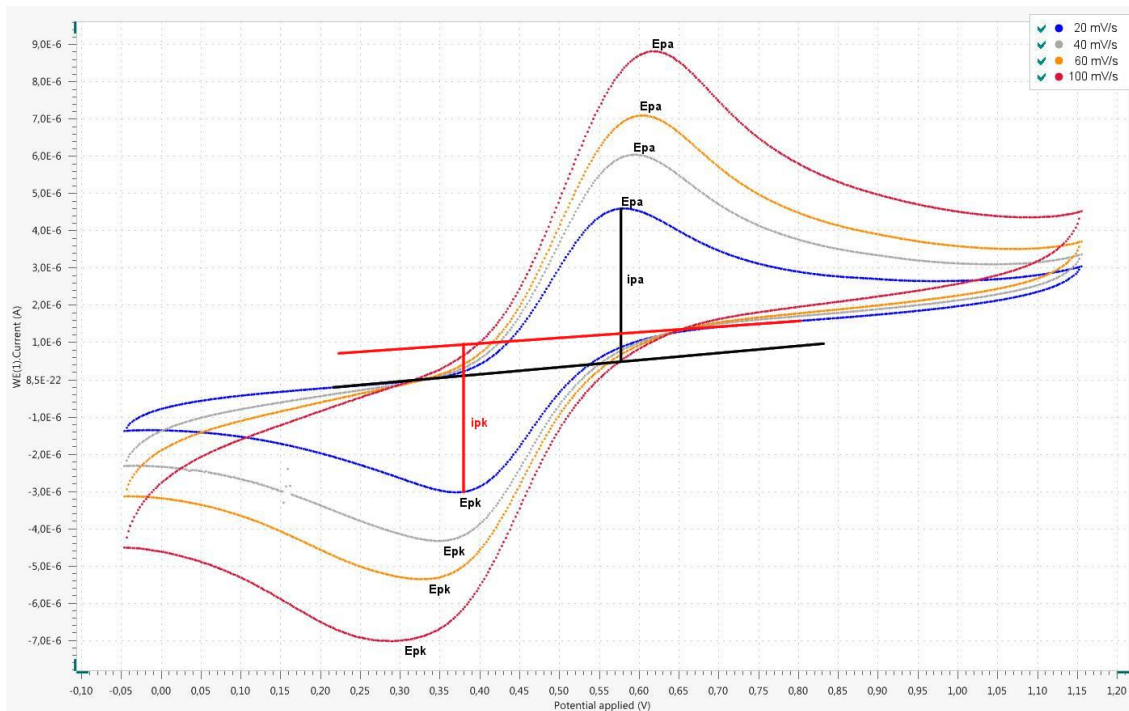


Abbildung 29: Cyclovoltammogramm von Eisen(III)-Eisen(II)-System gegen Ag/AgCl

In dieser Arbeit werden alle CVs mit einem Autolab PSTAT101 von der Firma Metrohm gearbeitet. Als Arbeitselektrode wird eine GlassyCarbon-Elektrode, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode in 3-molarer KCl und als Gegenelektrode eine Platinlektrode verwendet. Die Konzentrationen der Lösungen betragen immer zwischen 1 und 2 mmol. Es wurde in vier Scangeschwindigkeiten gemessen: 20, 40, 60 und 100 mV/s. Pro Scangeschwindigkeit wurden drei Wiederholungen durchgeführt, wobei zu besserer Analyse immer die letzte Wiederholung ausgewertet wurde. Die Auswertung erfolgte mit Auswertungssoftware Nova von Metrohm.

6.2. Neue Systeme

Insgesamt umfasst diese Arbeit die Untersuchung einer Vielzahl von verschiedenen Anodensystemen. Während in Kapitel 5.1. auf die von NARAYANAN ET AL. und AZIZ ET AL. beschriebenen Redox-Flow-Batteries mit dem auf S. 43ff beschriebenen einfachen Versuchsaufbau mit schultauglichen Materialien eingegangen wurde, betrachtet das nun folgende Kapitel weiterführende, neuartige Anodensysteme. Für die Versuche werden immer dieselben Gerätschaften benötigt und aufgrund der besseren Lesbarkeit werden sie hier einmalig erwähnt:

Becherglas 600 ml breit, Blumentopf aus Terrakotta (Tontopf) - unten mit einem passenden Gummistopfen verschlossen, leistungsschwacher Elektromotor von LemoSolar, leistungsstarker Elektromotor von Heliocentris, regelbare Gleichspannungsquelle, 3 Multimeter, Kabelmaterial, Krokodilklemmen, Grafitfolien ca. 5 cm x 3 cm, Magnetrührer mit Rührkernen, Stativ und Stativmaterial, Silber/silberchlorid-Elektrode, kleines Becherglas

Zu Beginn dieses Kapitels werden zunächst weitere Versuche mit Anthrahydrochinondisulfonsäure vorgestellt. Diese umfassen die Untersuchung von Anthrahydrochinondisulfonsäure gegenüber den in Kapitel 4.3. erwähnten Kathodensysteme sowie eine Untersuchung im alkalischen Milieu. Im Zuge dieser Arbeit folgen die experimentellen Erforschungen und Untersuchungen weiterer Anodensysteme. Dabei rücken zunächst solche Substanzen in den Vordergrund, die wie Anthrahydrochinondisulfonsäure und Benzohydrochinondisulfonsäure über phenolische OH-Gruppen verfügen und aufgrund dessen zu Chinonen oxidiert werden können. So werden zunächst vom Benzohydrochinon abgeleitete Verbindungen, darunter Hydrochinon und Brenzcatechin betrachtet. Anschließend wird 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon, das als Farbstoff in Henna enthalten ist, jeweils als Anodensubstanz untersucht. Die erste größere Gruppe der in dieser Arbeit betrachteten Substanzen sind die Polyphenole. Hierzu gehören Gallussäure, Pyrogallol, Tannine, Protocatechusäure und Phloroglucin. Dazugehörend werden auch Alltagsstoffe, in denen Polyphenole enthalten sind, vorgestellt. Zu diesen zählen beispielsweise Batterien aus Grünem Tee, Kakao und Henna. In einer weiteren Versuchsgruppe werden dann die Stoffe Alizarin und Purpurin als vom Anthrachinonmolekül abgeleitete Farbstoffe untersucht. Einige Aromastoffe weisen ebenfalls eine geeignete Molekülstruktur auf, um eine Oxidation zu einem Chinon zu ermöglichen. In einer weiteren Gruppe werden daher die Aromastoffe Vanillin, Vanillinsäure und Chlorogensäure in Grünem Kaffee in organischen Batterien eingesetzt. Verbindungen mit Amino-Gruppen können zu einem Imin elektrochemisch umgesetzt werden. In einer weiteren Gruppe werden Substanzen mit einer Amino-Gruppe, wie p-Phenylendiamin, Paracetamol, p-Aminophenol untersucht. Dazugehörend wird auch Grippostat als Alltagsprodukt, in dem u.a. Paracetamol als elektrochemisch wirksame Verbindung enthalten ist, vorgestellt. Zum Abschluss der Arbeit werden solche Verbindungen in den Fokus gestellt, die einen starken Alltagsbezug aufweisen. Hierzu werden Versuche um Vitamine (in Form von Ascorbinsäure, Zitronensaft und Vitamin C) vorgestellt sowie Anthocyanfarbstoffe (in Form von Cyaninidin, Delphinidin und Malvidin) vorgestellt.

6.2.1. Anthrahydrochinon

Anthrahydrochinon und Anthrachinon sind die Grundsubstanzen der Anthrachinon-Farbstoffe, wie z. B. Alizarin. Diese sind eine sehr umfangreiche Farbstoffgruppe, deren Farbstoffe sehr lichtecht sind. Sie kennzeichnet ein aromatisches System, und am 9 und 10 C-Atom im Ring befindet sich beim Anthrahydrochinon jeweils eine OH-Gruppe und beim Anthrachinon eine Carbonylgruppe (Abb. 35). Wird Anthrachinon mit konzentrierter Schwefelsäure auf 160 Grad Celsius erhitzt, entstehen Anthrachinonsulfonsäuren. Dafür werden an einigen Stellen des Aromaten Wasserstoffatome durch Sulfongruppen substituiert [66, S. 203f].

6.2.1.1. Versuche mit Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure im sauren Milieu

Nachdem in Kapitel 4.2 der Grundlagenversuch von NARAYANAN et al. demonstriert wurde, soll nun in einer experimentellen Untersuchung im ersten Schritt gezeigt werden, wie sich das System mit o-Benzochinon noch weiter verbessern lässt, und in einem zweiten Schritt sollen die Systeme der SVK, Eisen(III)-Ionen und p-Benzochinon als Kathoden für den Anthrahydrochinon-Akkumulator auf ihre Eignung getestet werden. Dafür wird Anthrachinon-2,4-disulfonsäure in 1-molarer Schwefelsäure gelöst und in einem Ladevorgang zu Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure reduziert. Beim Entladen findet dann Oxidation von Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure zum Anthrachinon-2,7-disulfonsäure statt (Abb. 30).

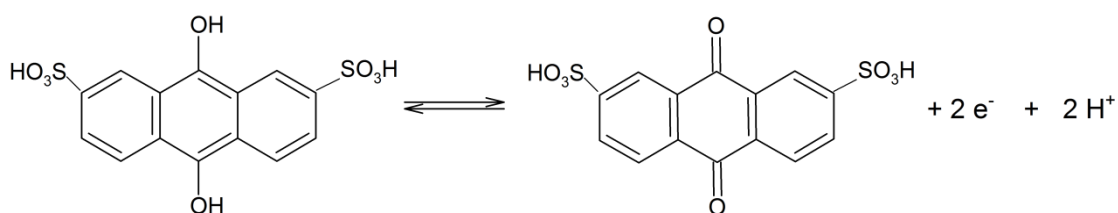


Abbildung 30: Redox-Reaktion von Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Anthrachinon-2,7-disulfonsäure im sauren Milieu

Aus den Arbeiten von AZIZ ET AL. und NARAYANAN ET AL. geht hervor, dass das Redoxpaar Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure / Anthrachinon-2,7-disulfonsäure wiederaufladbar ist. Dies wird mittels CVs von dem Redoxpaar beschrieben. Im Zuge dieser Arbeit wird ebenfalls ein CV Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure / Anthrachinon-2,7-disulfonsäure angefertigt und ausgewertet, um die Daten reproduzieren zu können. ΔE_p von Anthrahydrochinon-2,7-

disulfonsäure/Anthrachinon-2,7-disulfonsäure in saurer Lösung liegt bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten von 20, 40, 60 und 100 mV/s zwischen 70-90 mV, und der Quotient von i_{pa} und i_{pk} entspricht 1. Die Peaks verschieben sich kaum bei der Erhöhung der Scangeschwindigkeiten, und die Geschwindigkeitskonstante liegt bei $K^\circ > 10^{-1}$ cm/s. Insgesamt kann daraus gefolgert werden, dass ein fast ungehemmter Ladungsdurchtritt vorliegt und das System Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Anthrachinon-2,7-disulfonsäure ist eine reversible Reaktion (Abb. 31).

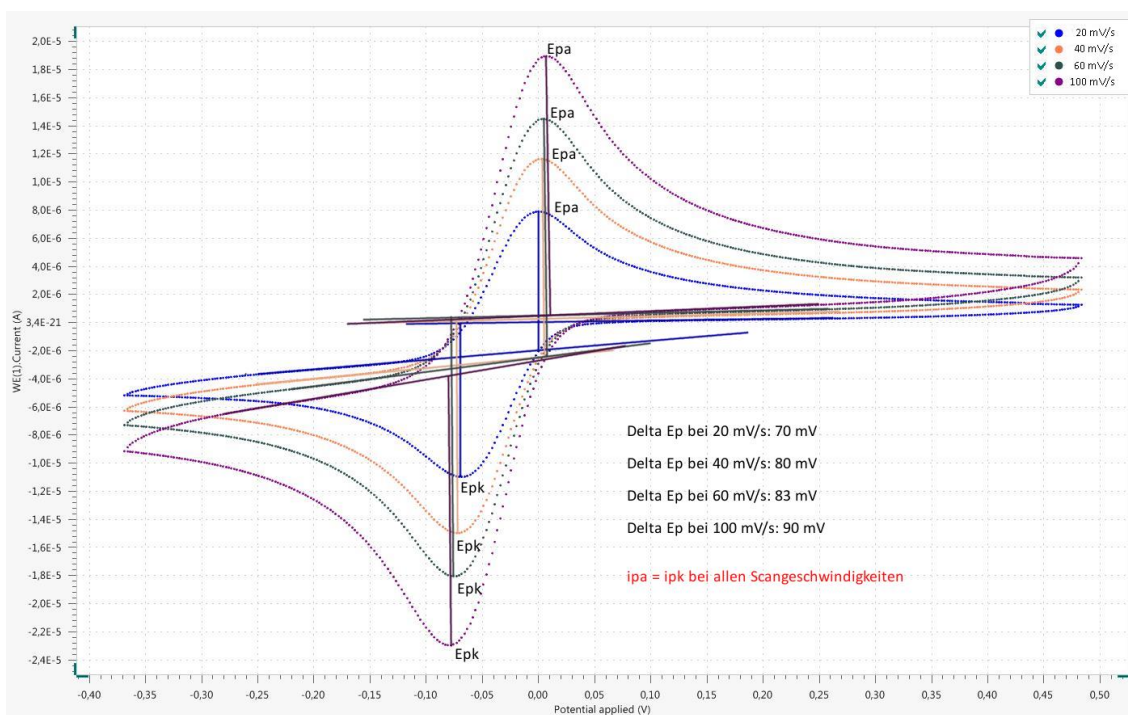


Abbildung 31: Cyclovoltammogramm von Anthrachinon-2,7-disulfonsäure in 1-molarer Schwefelsäure gegen Ag/AgCl (2mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure Natriumsalz, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat

Für eine Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-Lösung werden 5 g von 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure Natriumsalz in 150 ml 1-molarer Schwefelsäure gelöst.

6.2.1.1.1. *Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Sauerstoff-Zelle ohne Zusatz von Natriumperoxodisulfat*

Durchführung: Die Versuchsanordnung wird wie in Abb. 24 aufgebaut. Im Becherglas wird als Anodensubstanz Anthrachinon-disulfonsäure-Lösung gegeben. In den Tontopf wird als Kathode die SVK nach OETKEN in 1-molarer Schwefelsäure gestellt. Anschließend wird die Anordnung etwa für 15 Minuten bei etwa 3 V geladen. Danach wird das Netzgerät entfernt und die Ruheklemmenspannung sowie das Ruhepotenzial der Anthrahydrochinon-/Grafitelektrode gemessen. Die Potenzialmessung der SVK-Elektrode wird an dieser Stelle vernachlässigt, da dieses Potenzial schon weitgehend untersucht wurde und somit bekannt ist. Dann wird der leistungsschwache Elektromotor von LemoSolar mit einem Amperemeter in den Stromkreis geschaltet. Etwa 30 Minuten lang werden Spannung, Potenziale und Stromstärke gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung beträgt direkt nach dem Laden 1,01 V, und das Ruhepotenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure -/Grafitelektrode liegt bei +0,17 V. Der Motor besitzt zu Beginn eine Stromaufnahme von ca. 2,5 mA und steigt im Laufe des Versuches auf 3,8 mA an. Die Spannung fällt bei der 30-minütigen Messung auf 0,64 V ab. Das Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure -/Grafitelektrode liegt bei +0,23 V und steigt während der Versuchsdauer auf +0,28 V. Nachdem der Motor entfernt wird, steigt die Ruheklemmspannung kaum an (von 0,67 V auf 0,69 V), während das Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure -/Grafitelektrode von +0,28 V auf +0,27 V auch gering fällt. Ähnlich wie im Kapitel 4.2 dargestellt, erholen sich die Ruheklemmenspannung sowie das Ruhepotenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure -/Grafitelektrode kaum (Abb. 32).

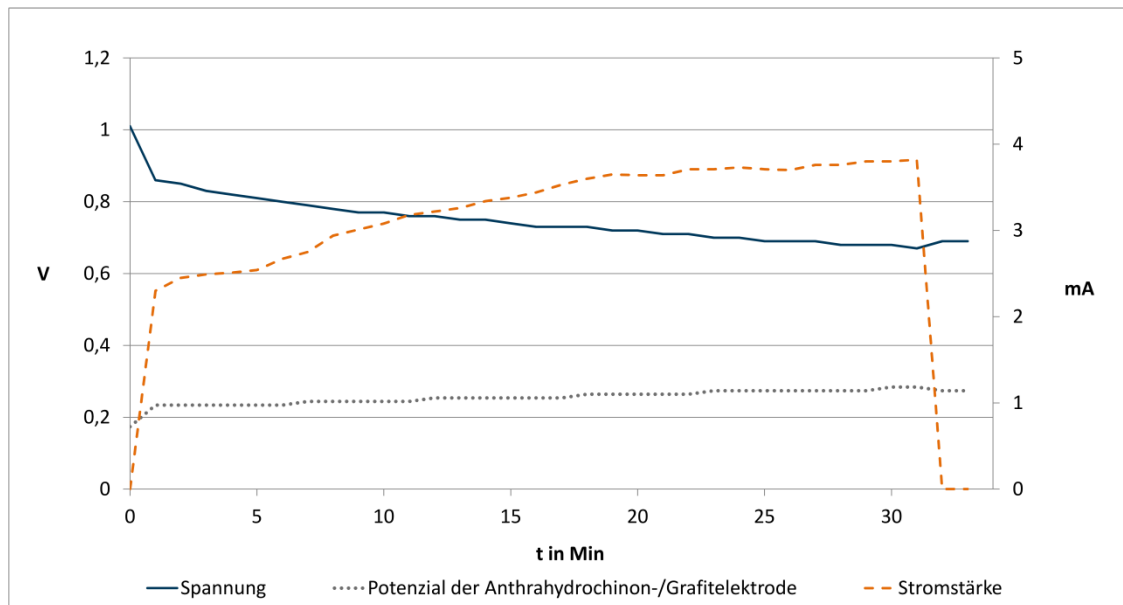


Abbildung 32: Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Sauerstoff-Zelle im sauren Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

Die Spannung ist in diesem Versuch mit 0,2 V etwas höher als beim durchgeführten Grundlagenversuch im Kapitel 4.2.. Es ist darauf zu schließen, dass das auf die SVK zurückzuführen ist. Somit zeigt sich, dass die SVK als Kathodenseite durchaus geeignet ist und der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure -Sauerstoff-Zelle deutlich Stabilität gibt. Allerdings ist zu erkennen, dass die Spannung weiterhin fällt. In einem erweiterten Versuch wird der Schwefelsäure im Tontopf Natriumperoxodisulfat zugegeben, um eine konstantere Sauerstoffumsetzung zu gewährleisten.

6.2.1.1.2. Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Sauerstoff-Zelle mit Zusatz von Natriumperoxodisulfat

Durchführung: Der Versuch wird wie der vorige aufgebaut und durchgeführt. Der Schwefelsäure im Tontopf für die SVK werden zur besseren Sauerstoffumsetzung zusätzlich 5 g Natriumperoxodisulfat zugegeben.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung nach dem Laden liegt bei 1,07 V und das Ruhepotenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure- /Grafitелеktrode bei +0,18 V. Nach Einschalten des leistungsschwachen Motors sinkt die Klemmenspannung auf 0,96 V, und das Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure- /Grafitелеktrode steigt auf +0,24 V.

Diese Ergebnisse ähneln sehr denen des Vorversuches. Jedoch zeigte sich in der 30-minütigen Messung, dass die Spannung zu Beginn leicht abfällt, dann aber bei ca. 0,9 V konstant bleibt. Der Motor selbst hat von Beginn an mit 3,6 mA eine höhere Stromaufnahme als bei dem vorrigen Versuch (S. 67). Das Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/Grafitelektrode steigt allerdings trotzdem allmählich. Es zeigt sich also, dass ein Zusatz von Natriumperoxodisulfat keine Auswirkung auf das Potenzial der SVK hat, aber kontinuierlich und beständig die Sauerstoffumsetzung an dieser Elektrode beeinflusst (Abb. 33).

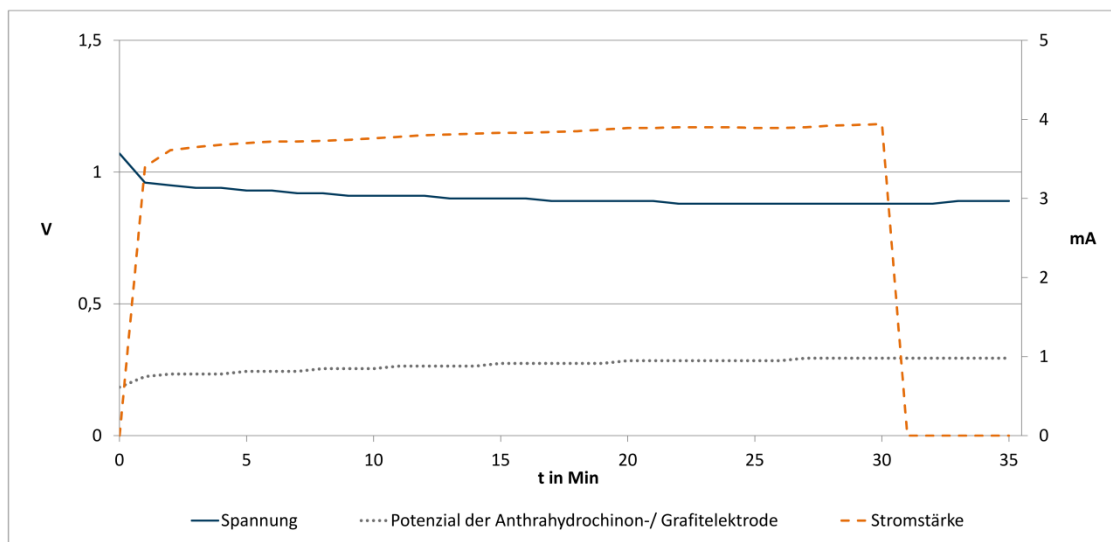


Abbildung 33: Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Sauerstoff-Zelle im sauren Milieu mit einem leistungsschwachen Motor unter Zusatz von Natriumperoxodisulfat auf der Kathodenseite

Da die Klemmenspannung beim letzten Versuch bei 0,88 V liegt und der Zusatz von Natriumperoxodisulfat die Spannung konstant hält, soll dieser Versuch nun mit einem leistungsstarken Motor durchgeführt werden, um zu testen, ob höhere Spannungs- und Potenzialeinbrüche zu verzeichnen sind.

6.2.1.1.3. Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Sauerstoff-Zelle ohne Zusatz von Natriumperoxodisulfat und einem leistungsstarken Motor

Durchführung: Der Versuch wird wie der vorige aufgebaut und durchgeführt. Nun wird anstelle des leistungsschwachen der leistungsstarke Motor für den Betrieb in die Zelle geschaltet.

Beobachtung und Auswertung: Die Abb. 34 zeigt deutlich, dass bei einer 30-minütigen Messung auch ein leistungsstarker Motor mit einer Stromaufnahme von 12-24 mA mit der Anthrahydrochinon-Sauerstoff-Zelle eingesetzt werden kann. Bis ca. 20 Minuten halten sich die Spannung und das Potenzial bei einer Stromaufnahme von durchschnittlich 20 mA sogar recht konstant. Zwar fallen die Spannung und das Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/ Grafitelektrode zum Ende sehr ein, jedoch zeigt dieser Versuch schon deutlich das Potenzial der Chinone in organischen Redox-Flow-Batteries. Man kann ebenso daraus schließen, dass während des 20-minütigen Ladevorgangs nicht genügend Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure reduziert wurde.

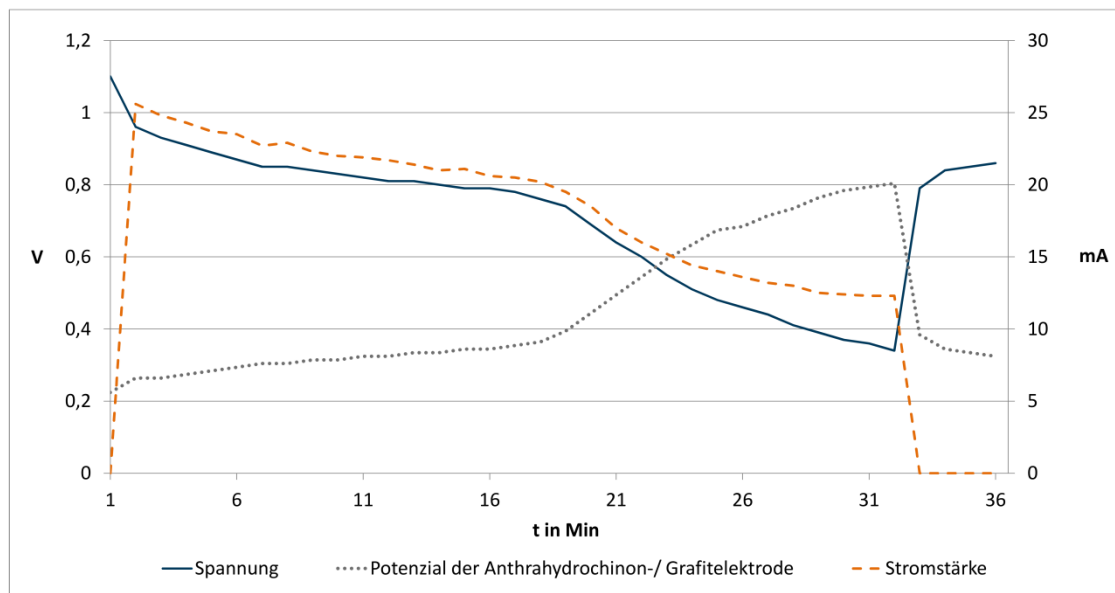


Abbildung 34: Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Sauerstoff-Zelle im sauren Milieu mit einem leistungsstarken Motor unter Zusatz von Natriumperoxodisulfat auf der Kathodenseite

6.2.1.1.4. Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Eisen(III)-Zelle³

Durchführung: Da die Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Sauerstoff-Zelle hervorragende Ergebnisse geliefert hat, soll im Folgenden das Anodensystem Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Anthrachinon-2,7-Disulfonsäure gegen andere Kathodensysteme ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) untersucht werden. Der Versuch wird wie in Abbildung 25 dargestellt aufgebaut, und auf der

³ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Frau Pansegrau.

Anodenseite befindet sich die Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-Lösung mit einer Grafitelektrode. Anschließend wird das System bei 3,38 V für 15 Minuten geladen. Nach dem Ladevorgang wird ein leistungsstarker Motor mit Amperemeter in den Stromkreis zugeschaltet.

Beobachtung und Auswertung: Nach dem Laden beträgt die Ruheklemmenspannung 1,45 V, und nach einer Minute sinkt sie lediglich auf 1,35 V. Das Ruhepotenzial von der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/Grafitelektrode liegt bei +0,16 V und dass der Eisen(III)sulfat- /Grafitelektrode bei +1,50 V. Nach Anschluss des Motors sinkt die Klemmenspannung auf 0,86 V und fällt innerhalb von 3 Minuten auf 0,5 V ab. Dann sinkt sie innerhalb von 15 Minuten nur noch minimal. Das Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/Grafitelektrode steigt von +0,24 V auf +0,40 V an, während das Potenzial der Eisen(III)sulfat- /Grafitelektrode von +0,79 V auf +0,69 V fällt. Das Potenzial der Eisen(III)sulfat- /Grafitelektrode ist etwas stabiler als das der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/Grafitelektrode. In der Abbildung 38 ist deutlich zu erkennen, dass auch mit diesem System ein leistungsstarker Motor mit durchschnittlich 12,76 mA knapp 30 Minuten betrieben werden kann. Die Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale erholen sich nach dem Abschalten des Motors nur langsam und erreichen nicht ihre Ausgangswerte (Abb. 35).

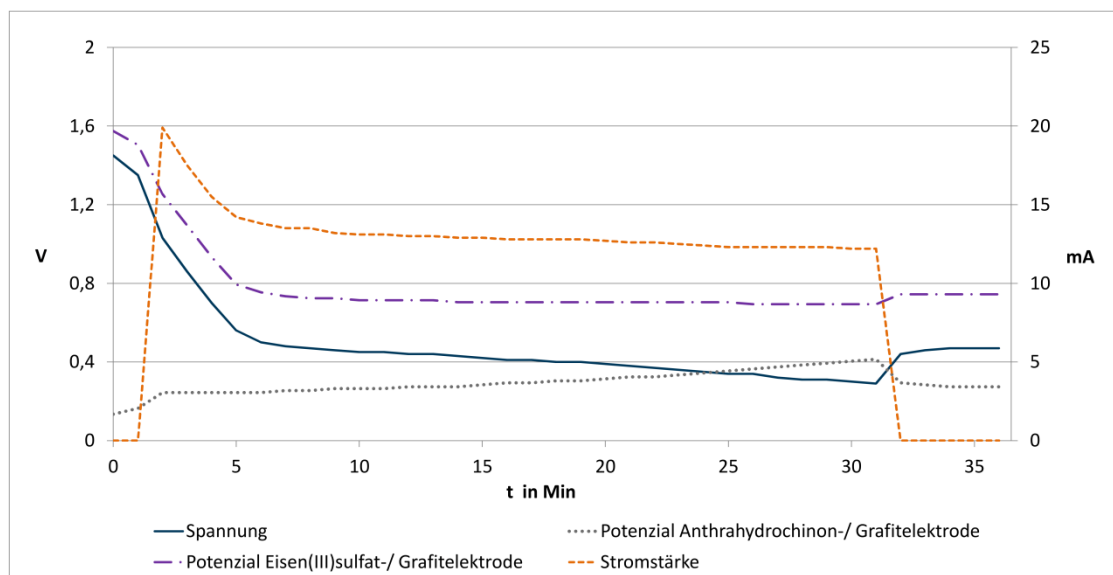


Abbildung 35: Spannung, Stromstärke und Potenziale der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Eisen(III)sulfat-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

In den Arbeiten von AZIZ ET AL. [31,32] ist vermerkt, dass ein Zusatz von etwas Natriumchlorid in der Anthrahydrochinon-2,7-disulfon-Lösung möglicherweise zu einem besseren Ergebnis der

Zellen führt. Da die Anthrahydrochinon/Eisen(III)sulfat-Zelle sehr gut mit einem leistungsstarken Motor betrieben werden kann, die Spannung bei Betrieb jedoch zu Beginn stark abfällt, sollte der Versuch mit etwas Natriumchlorid wiederholt werden.

6.2.1.1.5. Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Eisen(III)-Zelle mit Zusatz von Natriumchlorid⁴

Durchführung: Dazu wurden 10 mg Natriumchlorid in die Anthrahydrochinon-2,7-disulfon-Lösung gegeben und der Versuch wie eben wiederholt.

Beobachtung und Auswertung: Es ließen sich allerdings keine großen Verbesserungen bei der Spannung, Potenzial und Stromaufnahme im Vergleich zum vorangegangenen Versuch feststellen. Der Zusatz von Natriumchlorid in die Anthrahydrochinon-2,7-disulfon-Lösung brachte also keine Verbesserung des Ergebnisses.

6.2.1.1.6. Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/p-Benzochinon-Zelle

Versuchsreihen mit p-Benzochinon wurden nicht durchgeführt, da der Ausgangsversuch mit Brenzocatechin, das beim Laden zum o-Benzochinon oxidiert wird, durchgeführt wurde (siehe Kapitel 4.2). Somit wird dieses als Äquivalent zum p-Benzochinon betrachtet.

6.2.1.1.7. Anthrahydrochinonsulfonsäure/o-Benzochinon-Zelle – Verbesserung der Löslichkeit

Wie in Kapitel 4.2 ausgeführt, ist die Substanz Anthrachinon-2,7-disulfonsäure nur im Tonnenmaßstab käuflich zu erwerben. Allerdings lässt sich über Sigma Aldrich Anthrachinonsulfonsäure bestellen, das sich aber aufgrund einer Sulfon-Gruppe schwer im sauren Milieu löst. Allerdings verbesserte sich die Löslichkeit der Substanz wie beim p-Benzochinon hervorragend durch den Zusatz von Eisessig (Essigsäure 98%) in die saure

⁴ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Frau Pansegrau.

Anthrachinonsulfonsäure-Lösung. Für einen Einsatz in zukünftigen Schulversuchen und Laborpraktika muss daher mit Anthrachinonsulfonsäure gearbeitet werden. Daher wird diese Lösung im Ausgangsversuch (siehe Kapitel 4.2) eingesetzt und ausprobiert.

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt entsprechend nach Abb. 26. Als Anodensubstanz werden 5 g Anthrachinonsulfonsäure in 100 ml Eisessig und 100 ml 1-molarer Schwefelsäure gelöst und als Elektrode wird eine Grafitfolie verwendet. Auf der Kathodenseite wird zur besseren Löslichkeit ebenfalls 5 g Brenzcatechin in 100 ml Eisessig und 100 ml 1 molarer Schwefelsäure gelöst und als Elektrode eine Grafitfolie verwendet. Die Anordnung wird für 5 Minuten bei 3 V geladen. Beide Lösungen sind zu Beginn gelblich. Die Anthrachinonsulfonsäure verfärbt sich während des Ladens zu einem moosdunklen Grün.

Beobachtung und Auswertung: Während des Ladens liegt das Potenzial der Anthrahydrochinonsulfonsäure- /Grafit-Elektrode bei +0,26 V. Nach dem Laden liegt das Ruhepotenzial dieser bei -0,13 V und steigt innerhalb von 2 Minuten auf +0,22 V, was den gemessenen Potenzialen aus den vorigen Versuchen entspricht (S. 69). Die Ruheklemmenspannung ist mit 0,5 V deutlich geringer als bei den vorigen Versuchen. Ein leistungsschwacher Motor kann mit dieser Zelle bei einer Stromaufnahme von 2,65 mA nur ca. 5 Minuten betrieben werden. Das Ergebnis überrascht, weil durch die verbesserte Löslichkeit mit besseren Resultaten zu rechnen war. In einem weiteren Versuch soll die Stoffumsetzung verbessert werden, indem die Elektrodenmaterialien ausgetauscht werden.

6.2.1.1.8. Anthrahydrochinonsulfonsäure/o-Benzochinon-Zelle – Verbesserung der Elektrodenmaterialien

Durchführung: Der Versuchsaufbau und die Durchführung erfolgen wie beim vorigen Versuch 6.2.1.1.8. Als Elektrodenmaterial werden sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite Grafitfilme eingesetzt, um zu untersuchen, ob damit noch eine Verbesserung der Zelle möglich ist.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung beträgt nach dem Laden 0,50 V und fällt innerhalb von 2 Minuten auf 0,47 V. Das Ruhepotenzial der Anthrahydrochinonsulfonsäure- /Grafitfilzelektrode liegt bei +0,21 V. Nach Anschluss eines leistungsschwachen Motors fällt die Spannung nur gering (0,43 V) und das Potenzial der

Anthrahydrochinonsulfonsäure- /Grafitfilzelektrode steigt ebenfalls nur geringfügig an (+0,22 V). Das System kann mit dem Motor bei einer Stromaufnahme von 2,6 mA problemlos 15 Minuten betrieben werden. Die Spannung liegt zum Ende der Versuchsdauer bei 0,37 V und erholt sich nach Abschalten des Motors auf 0,40 V (Abb. 36).

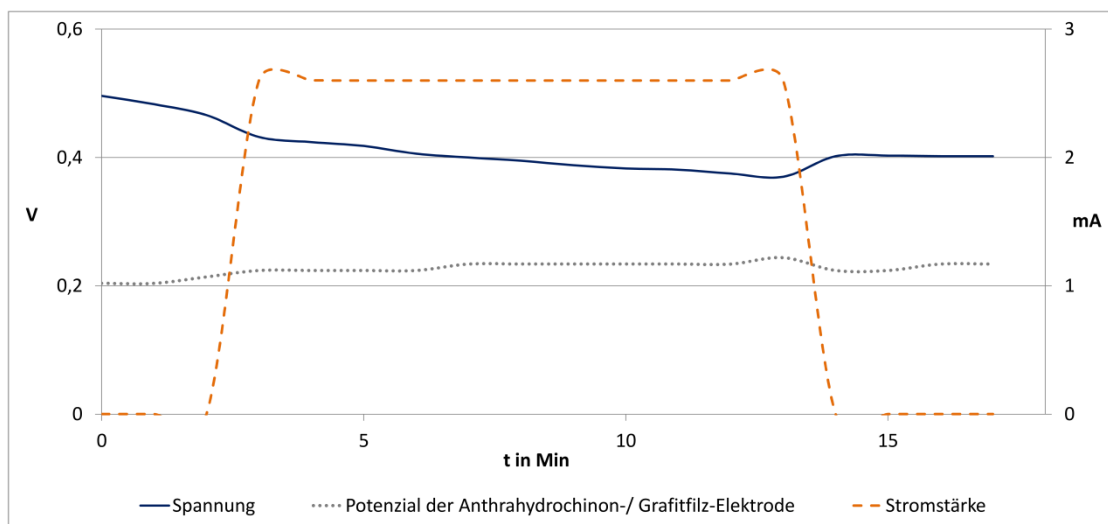


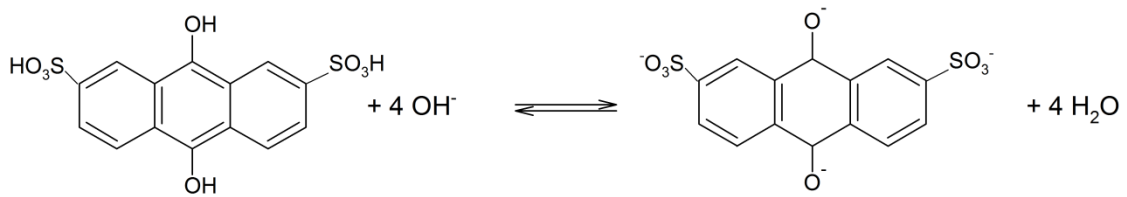
Abbildung 36: Spannung, Stromstärke und Potenzial der Anthrahydrochinonsulfonsäure/o-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor und Grafitfilzen als Elektrodenmaterialien

Mit diesen beiden Versuchen kann gezeigt werden, dass der Ausgangsversuch von NARAYANAN ET AL. hinsichtlich der Löslichkeit und der Elektrodenmaterialien verbessert werden kann, wenn p-Benzochinon in einem Gemisch aus Eisessig und 1-molarer Schwefelsäure und Grafitfilze eingesetzt werden. Das zeigt sich vor allem in der konstanteren Spannung und den Potenzialen der Anthrahydrochinonsulfonsäure- /Grafitfilzelektrode.

6.2.1.2. Versuche mit Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure im alkalischen Milieu

Die durchgeführten Versuchsreihen von Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure im sauren Milieu als Anodensubstanz zeigen deutlich das Potenzial dieser Zelle. Im Zuge dieser Arbeit kam ebenfalls die Frage auf, ob sich Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure auch im alkalischen Milieu elektrochemisch umsetzen lässt. Man kann vermuten, dass die Substanz in alkalischer Lösung an den phenolischen Gruppen deprotoniert wird, die wiederum zu einer Carbonylgruppe oxidiert werden können (Abb. 37).

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

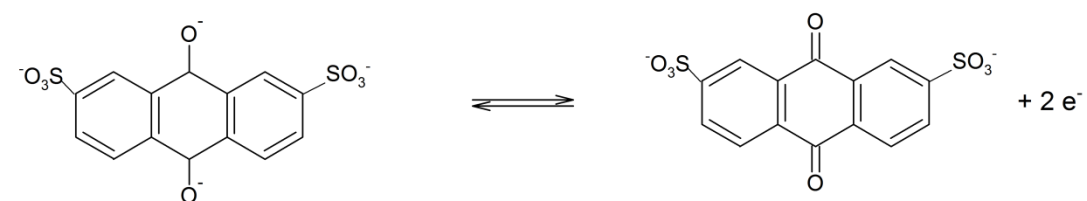


Abbildung 37: Deprotonierung und anschließende Oxidation von Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure im alkalischen Milieu

Das CV von Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure / Anthrachinon-2,7-disulfonsäure in alkalischer Lösung zeigt bei der Reduktion deutlich zwei Peaks. Der erste Reduktionspeak liegt bei -0,41/-0,42 V gegen Ag/AgCl und der zweite Reduktionspeak beginnt bei -0,57/ -0,58 V gegen Ag/AgCl. Die zwei Reduktionspeaks könnten darauf schließen lassen, dass die Reduktion von Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure zum Anthrachinon-2,7-disulfonsäure in zwei voneinander getrennten Reduktionen stattfindet (2 Elektronenreaktion). Es könnte aber auch sein, dass die Substanz aufgrund des Alters verunreinigt ist oder sich Abbauprodukte gebildet haben. Da der zweite Reduktionspeak der ausgeprägtere von beiden ist, wird dieser zur Analyse von ΔE_p herangezogen, welches für Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure / Anthrachinon-2,7-disulfonsäure in alkalischer Lösung für die verschiedenen Scangeschwindigkeiten zwischen 52 und 65 mV liegt. Die Peaks verschieben sich noch geringer als beim Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/ Anthrachinon-2,7-disulfonsäure in saurer Lösung. i_{p_k} ist in diesem CV deutlich geringer als i_{p_a} . Dieses kann dadurch erklärt werden, dass die Reaktion nicht gehemmt abläuft, sondern vielmehr, dass die Reduktion in zwei Schritten erfolgt. Da ΔE_p bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten zwischen 52 und 65 mV liegt, wird diese Reaktion trotzdem als reversibel eingeschätzt, obwohl i_{p_a} nicht i_{p_k} entspricht. ΔE_p ist bei Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/ Anthrachinon-2,7-disulfonsäure in alkalischer Lösung noch geringerer als in saurer Lösung, was darauf schließen lässt, dass es sich in alkalischer Lösung um eine bessere Anodensubstanz handelt als in saurer Lösung (Abb. 38).

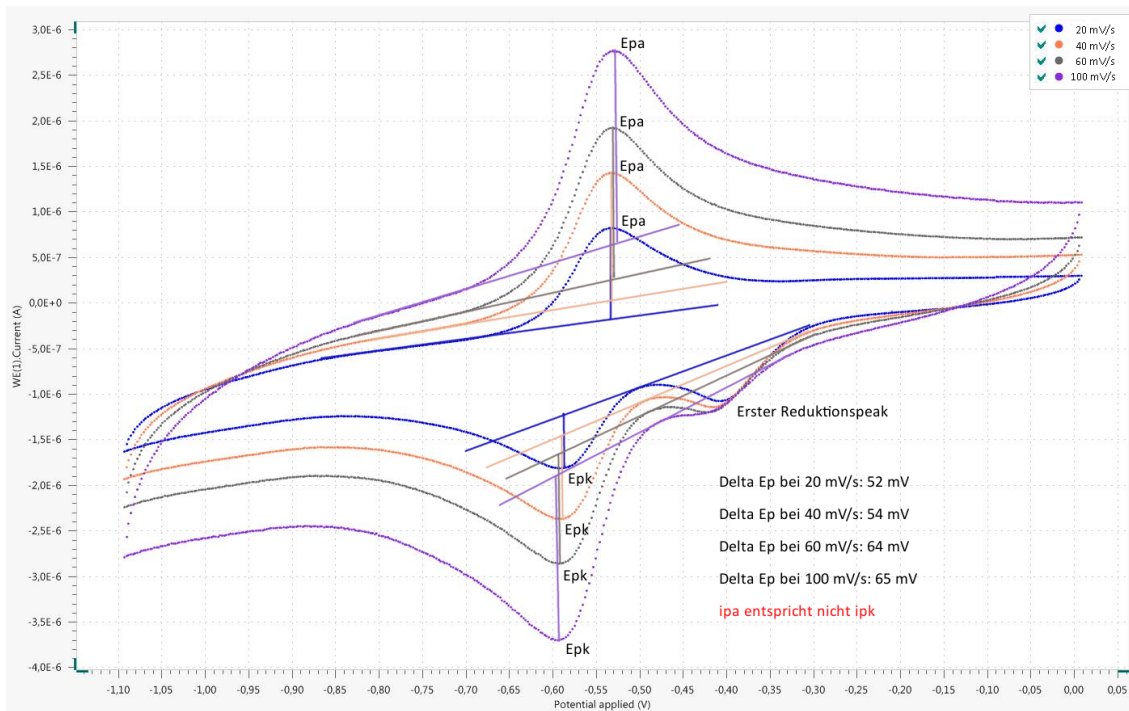


Abbildung 38: CV von Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure / Anthrachinon-2,7-disulfonsäure in 1-molarer Natronlauge – 2mmol

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure Natriumsalz, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Eisessig, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon

Für eine Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-Lösung werden 5 g von 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure Natriumsalz in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst. Beim Lösen der Substanz lässt sich dann leider feststellen, dass diese sich nicht ausreichend löst und ein starker Bodensatz übrigbleibt. Es liegt die Vermutung nahe, dass aufgrund der hohen Konzentration an Natriumionen das Löslichkeitsprodukt des Salzes überschritten wird. Um die Löslichkeit zu verbessern, wird eine geringere Konzentration der Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) verwendet. Es bildet sich zwar dennoch ein Bodensatz, aber dieser ist deutlich geringer, was auf eine bessere Löslichkeit von dem 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure schließen lässt.

6.2.1.2.1. Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Eisen(III)-Zelle mit leistungsschwachen Motor

Durchführung: Der Aufbau für diesen Versuch erfolgt wie in Abb. 25. Auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Anthrachinon-2,7-disulfonsäure-Lösung mit einer Grafitelektrode, während sich auf der Kathodenseite eine Eisen(III)-sulfat-Lösung mit Grafitelektrode im Tontopf befindet. Dann wird die Anordnung bei 4,5 V (ca. 125 mA) für 15 Minuten geladen und anschließend ein leistungsschwacher Motor mit einem Amperemeter in den Stromkreis geschaltet. Die Potenzialmessung erfolgt gegen eine Ag/AgCl-Elektrode in 1-molarer Kaliumchloridlösung.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung beträgt unmittelbar nach dem Ladevorgang 2,03 V, während das Ruhepotenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure- / Grafitelektrode bei -0,32 V liegt. Innerhalb von 3 Minuten fällt die Ruheklemmenspannung auf 1,08 V und das Ruhepotenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/ Grafitelektrode steigt auf -0,17 V. Nach Anschluss des leistungsschwachen Motors fällt die Spannung sehr gering auf 0,96 V, und das Potenzial steigt leicht auf -0,13 V an. Bei einer Stromaufnahme von 2,2 mA kann der leistungsschwache Motor mindestens 30 Minuten mit dieser Anordnung betrieben werden. Es zeigt sich allerdings deutlich, dass die Spannung sich kontinuierlich verringert und das Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/ Grafitelektrode stetig steigt. Somit ist der Spannungsabfall von der Anodenseite abhängig. Nach Anklemmen des Motors verbessert sich die Spannung um 0,17 V, erreicht aber weitem nicht den Ausgangswert vom Beginn. Die Messdaten sind in Abb. 39 dargestellt.

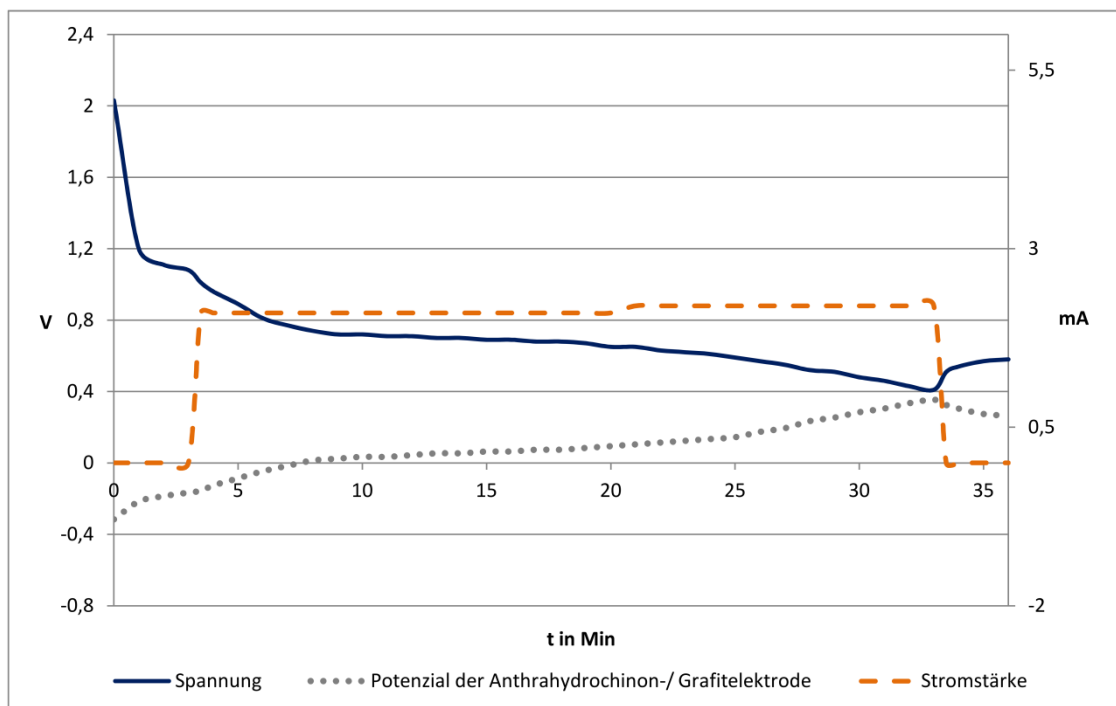


Abbildung 39: Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

Da die Spannung nach Anschluss des leistungsschwachen Motors bei diesem Versuch relativ gering abfällt, soll im weiteren Versuch das System mit einem leistungsstarken Motor getestet werden.

6.2.1.2.2. Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Eisen(III)-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

Durchführung: Der Versuchsaufbau und die Durchführung erfolgen wie im vorigen Versuch. Für den leistungsschwachen Motor wird ein leistungsstarker Motor in den Stromkreis geschaltet.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach dem Laden wie im vorigen Versuch (S.77) bei 2,32 V und fällt ohne Belastung innerhalb von 3 Minuten auf 1,11 V. Das Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/ Grafitelektrode steigt von -0,70 V auf -0,25 V an. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors dreht sich dieser zunächst lebhaft, bleibt allerdings nach ungefähr einer Minute stehen. Die Spannung sowie das Potenzial brechen komplett ein.

Die Spannung sowie das Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure -/ Grafitelektrode lassen sich reproduzieren, allerdings ist ein Betrieb mit einem leistungsstarken Motor bei dieser Zelle nicht möglich. Es ist nicht zu erwarten, dass sich dies bei Verwendung der anderen Kathodensysteme ändert, sodass die nächsten Versuche alle mit einem leistungsschwachen Motor durchgeführt werden.

6.2.1.2.3. Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/p-Benzochinon-Zelle

Durchführung: Der Aufbau für diesen Versuch erfolgt nach Abb. 26. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Anthrachinon-2,7-disulfonsäure-Lösung mit einer Grafitelektrode, während sich auf der Kathodenseite die p-Benzochinon-Lösung mit Grafitelektrode im Tontopf befindet. Die Anordnung wird bei 4,5 V für 15 Minuten geladen und anschließend ein leistungsschwacher Motor in den Stromkreis geschaltet.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 3 Minuten wieder bei 0,99 V und das Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/ Grafitelektrode bei -0,24 V. Nach Anschluss des leistungsschwachen Motors dreht sich dieser bei einer Stromaufnahme von 2,1 mA lebhaft und lässt sich 20 Minuten mit diesem System betreiben. Dabei fällt auch hier die Spannung kontinuierlich im Laufe des Versuchs ab, und das Potenzial der Anode steigt auf +0,01 V an. Da die Werte sehr ähnlich dem Vorversuch mit dem Eisen(III)-sulfat-Kathodensystem sind, wird die Messung nach 20 Minuten beendet, da keine großen Überraschungen zu erwarten sind. Nach Abklemmen des Motors steigt die Spannung 0,69 V auf 0,80 V an und ist somit sehr ähnlich wie beim Vorversuch (Abb. 40).

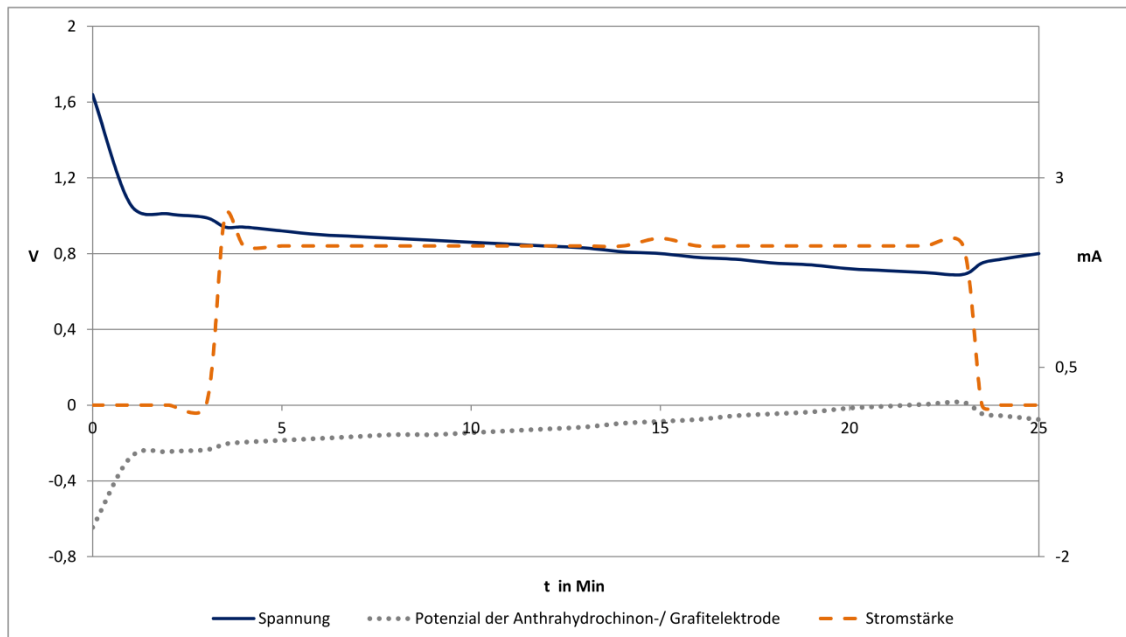


Abbildung 40: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/p-Benzochinon-Zelle in alkalischer Lösung mit einem leistungsschwachen Motor

6.2.1.2.4. Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Sauerstoff-Zelle

Durchführung: Der Aufbau für diesen Versuch erfolgt wie in Abb. 24. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-Lösung mit einer Grafitelektrode, während auf der Kathodenseite die SVK nach OETKEN in 1-molarer Schwefelsäure mit 5 g Natriumperoxodisulfat im Tontopf gestellt wird. Dann wird die Anordnung bei 4,5 V für 15 Minuten geladen und anschließend ein leistungsschwacher Motor in den Stromkreis geschaltet.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung ist nach 3 Minuten mit 1,55 V etwas höher als bei den beiden Vorversuchen. Das Ruhepotenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/ Grafitelektrode liegt allerdings nach 3 Minuten wieder bei -0,22 V. Die höhere Spannung liegt somit in der SVK begründet. Nach Anschluss des leistungsschwachen Motors fällt die Spannung nur leicht auf 1,49 V, und das Potenzial der Anode steigt auf -0,18 V. Bei einer Stromaufnahme von 2,2 mA fällt die Spannung in der Zeit von 20 Minuten auf 1,2 V ab. Das Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/ Grafitelektrode steigt auf +0,07 V an. Nach Abklemmen des Motors beträgt die Ruheklemmenspannung nach 2 Minuten wieder

1,30 V, und das Potenzial Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure -/ Grafitelektrode beträgt -0,01 V (Abb. 41).

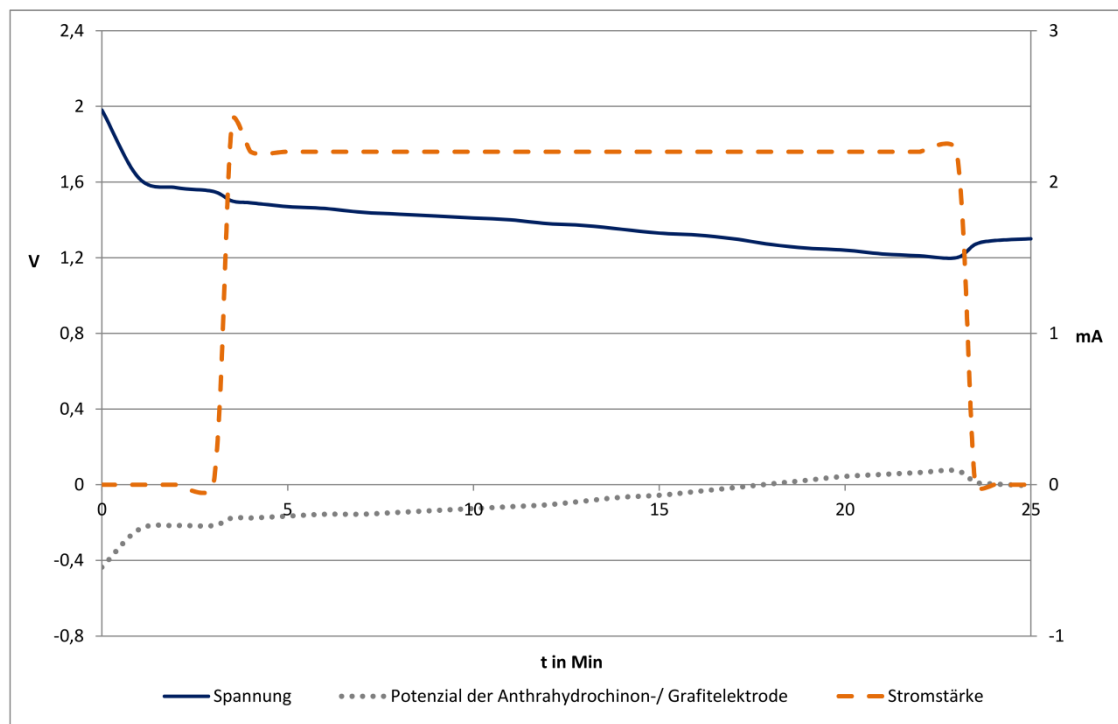


Abbildung 41: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

Da die Ruheklemmenspannung und Spannung bei dieser Versuchsanordnung hervorragend zwischen 1,2-1,5 V liegen, wird die Anordnung noch einmal für 15 Minuten bei 4,5 V geladen und anschließend ein leistungsstarker Motor angeschlossen. Dieser kann bei einer Stromaufnahme von 18 mA ungefähr 6,5 Minuten betrieben werden, bevor die Spannung zu gering ist. Ein Betrieb mit einem leistungsstarken Motor über einen längeren Zeitraum ist auch bei diesem System somit nicht möglich. Wahrscheinlich ist dafür eine längere Ladezeit erforderlich.

6.2.1.2.5. Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Brom-Zelle mit leistungsschwachen Motor

In experimentellen Untersuchungen kann festgestellt werden, dass bei der Verwendung des Redoxpaares Bromid/ Brom auf der Kathodenseite bei einem Ladevorgang auf der Anodenseite ein sehr niedriges Potenzial erzeugt werden kann, sodass die Anodensubstanz

optimal aufgeladen wird. Daher soll Anthrachinon-2,7-disulfonsäure im alkalischen gegen das Redoxpaar Bromid/ Brom ge- und entladen werden.

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt wie in Abbildung 18. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Anthrachinon-2,7-disulfonsäure-Lösung mit einer Grafitfolie als Elektrode. In dem Terrakottatopf befindet sich 75 ml einer 2-molaren Natriumbromid-Lösung und 75 ml 1-molare Schwefelsäure und als Elektrode die neuartige Kohleelektrode nach OETKEN. Die Anordnung wird bei 3,6 V für 10 Minuten geladen. Dabei sollte das Potenzial der Anthrachinon-2,7-disulfonsäure- / Grafit Elektrode zwischen -1,80 V und -2,02 V liegen, damit das System bestmöglich geladen wird. Nach dem Ladevorgang werden 5 Minuten Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsschwacher Motor in den Stromkreis geschaltet.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 5 Minuten bei 1,35 V, und die Ruhepotenziale der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/ Grafit Elektrode bei -0,36 V und der Bromelektrode bei +0,99 V. Nach Anschluss des leistungsschwachen Motors dreht sich dieser lebhaft bei einer Stromaufnahme von 2,2 V, die die ganze Zeit konstant bleibt. Die Klemmenspannung fällt während der Versuchsdauer von 15 Minuten von 1,31 V auf 1,25 V. Das ist ein deutlich geringerer Abfall als bei den vorigen Versuchen, was die Vermutung zulässt, dass Anthrachinon-2,7-disulfonsäure gegen Bromid besser aufgeladen werden kann. Vor allem das Potenzial der Bromelektrode verhält sich während der Entladephase sehr konstant (zwischen +0,97 V und +0,96 V), erholt sich jedoch nach Abklemmen des Motors nicht mehr auf das Ausgangsruhepotenzial. Die Spannung erholt sich ebenfalls nur sehr gering von 1,25 auf 1,27 V ebenso das Ruhepotenzial der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/ Grafit Elektrode von -0,29 V auf -0,30 V. Obwohl sich Potenziale und Spannung eher kaum erholen, ist die Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Brom-Zelle ein stabileres System als die zuvor dargestellten Zellen, da Spannung und Potenziale während des Betriebes deutlich geringer abfallen und sich bei Betrieb eines Motors konstanter halten (Abb. 42). Das zeigt sich auch in den Arbeiten von AZIZ ET AL. wieder, da auch dort mit dem Redoxsystem Brom/ Bromid auf der Kathodenseite geforscht wird und sehr gute Ergebnisse erzielt werden (siehe Kapitel 3.3.)[31].

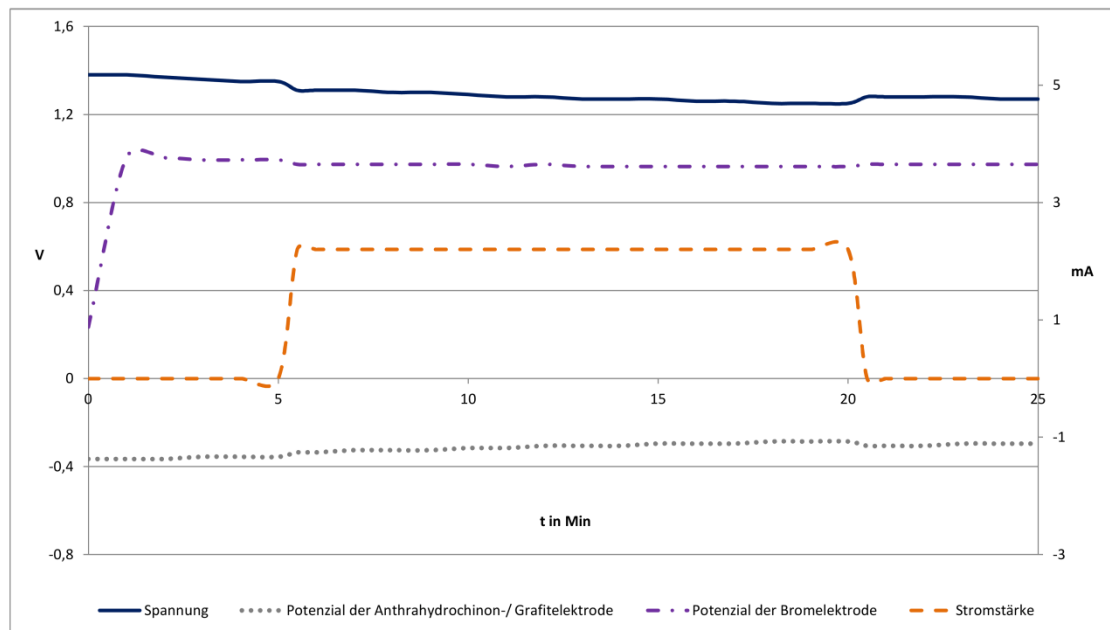


Abbildung 42: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Brom-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.2.1.2.6. Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Brom-Zelle mit leistungsstarken Motor

Durchführung: Der gleiche Versuch wird erneut durchgeführt, nur dass anstelle eines leistungsschwachen ein leistungsstarker Motor eingesetzt wurde. Da der Vorversuch sehr gute Resultate hinsichtlich der konstanten Spannung erzielte, ist zu erwarten, dass sich diese Anordnung auch mit einem leistungsstarken Motor betreiben lassen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 5 Minuten nach dem Laden wie beim Vorversuch bei 1,36 V, die Ruhepotenziale der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/ Grafitelektrode bei -0,36 V und der Brom-Elektrode bei +1,00 V. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors fällt die Klemmenspannung auf 1,16 V ab, und die Stromaufnahme des Motors beträgt durchschnittlich 16 mA. Während das Potenzial der Bromelektrode wieder relativ konstant bleibt (zwischen +0,94 V und +0,91 V), steigt das der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure-/ Grafitelektrode von -0,25 V auf -0,18 V. Nach Abklemmen des Motors erholt sich jedoch das Potenzial fast wieder auf den Ausgangswert mit -0,32 V, was sich auch in der Spannung zeigt (1,31 V nach Abklemmen des Motors). Die Ergebnisse sind in Abbildung 43 dargestellt.

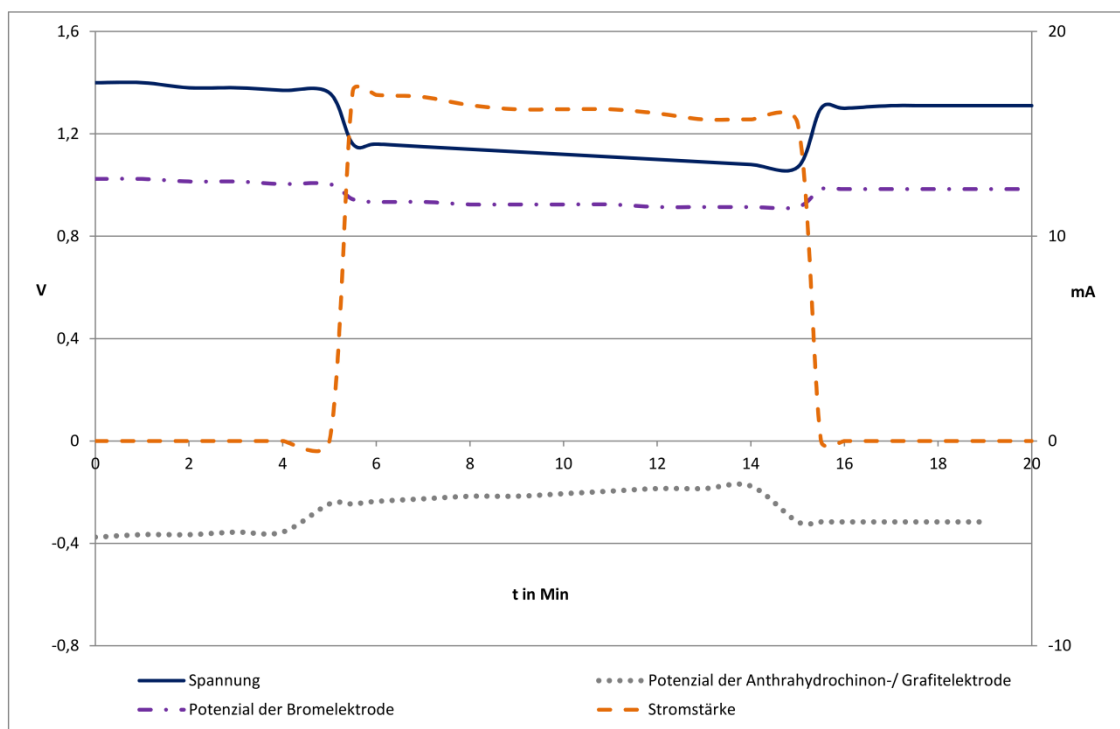


Abbildung 43: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure/Brom-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

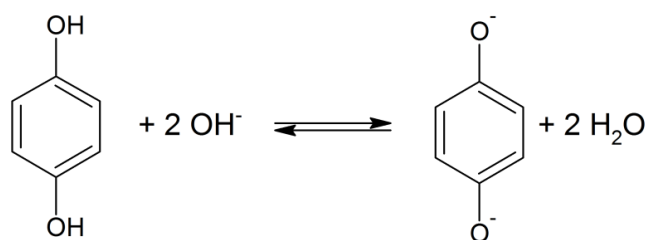
6.2.1.3. Fazit

Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure kann sowohl im alkalischen als auch im sauren Milieu als Anodensystem gegen alle drei Kathodensysteme (SVK, p-Benzochinon, Eisen(III)-sulfat) unter Hinzunahme eines leistungsschwachen Motors eingesetzt werden. Die Ruheklemmenspannungen und Spannungen aller Versuche im sauren und alkalischen Milieu liegen dabei in sehr ähnlichen Bereichen, während sich die Potenziale deutlich unterscheiden: im sauren Milieu liegen sie im positiven und im alkalischen im negativen Bereich. Das System im sauren Milieu ist allerdings das stärkere, da es sich ebenfalls mit einem leistungsstarken Motor betreiben lässt, was im alkalischen Milieu in nur sehr begrenztem Maße möglich ist (gegen SVK 6,5 Minuten). Anthrahydrochinon-2,7-disulfonsäure löst sich sowohl im sauren als auch im alkalischen Milieu schlecht, allerdings kann die Löslichkeit durch den Zusatz von Eisessig im sauren Bereich sehr verbessert werden, während im alkalischen Milieu die Löslichkeit nur geringfügig durch den Einsatz von 0,2- statt 1-molarer Natronlauge verbessert werden kann. Ebenso kann das System im sauren Milieu durch den Einsatz von Grafitfilz als Elektrodenmaterial verbessert werden.

6.2.2. Hydrochinon

Hydrochinon ist ein Feststoff bestehend aus farblosen Nadeln oder Prismen, der bei 173 Grad schmilzt und bei 285-287 Grad siedet, und kommt außerdem in einer Reihe von Pflanzenblättern vor, wie beispielsweise im Zuckerbusch, der Bärentraube sowie in Preiselbeer- und Brombeerblätter. Der Bombardierkäfer verwendet Hydrochinon zusammen mit Wasserstoffperoxid als Abwehrsekret. Zur Herstellung wird Anilin zu einem Chinon oxidiert, welches wiederum mit Eisen und Wasser bei 50-80 Grad reduziert wird [67, S. 1885]. Hydrochinon ist aus einem einzelnen Benzolring aufgebaut, an welchem sich zwei phenolische Gruppen befinden. Hydrochinon kann leicht zum p-Benzochinon oxidiert werden [32]. Ähnlich wie Anthrahydrochinon wird Hydrochinon im alkalischen Milieu deprotoniert und wird unter Abgabe von zwei Elektronen zu p-Benzochinon oxidiert (Abb. 44).

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

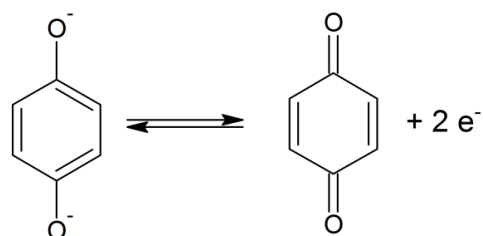


Abbildung 44: Deprotonierung und anschließende Oxidation von Hydrochinon im alkalischen Milieu

Das CV von p-Benzochinon und somit Hydrochinon im sauren Milieu wurde schon ausführlich 4.3.3 diskutiert und soll an dieser Stelle nicht wiederholt werden. Eine Wiederaufladbarkeit des Redoxpaares Hydrochinon/p-Benzochinon liegt vor. In Kapitel 4.3.3 wurde dieses Redoxpaar in saurer Lösung als Kathodensystem vorgestellt. In diesem Teil der Arbeit sollen Versuche mit Hydrochinon im alkalischen Milieu als Anodensubstanz aufgezeigt werden. Das CV von Hydrochinon in alkalischer Lösung zeigt einen Oxidationspeak zwischen -0,10 V und -0,15 V gegen Ag/AgCl bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten, jedoch keinen

eindeutigen Reduktionspeak. Bei -0,22 V gegen Ag/AgCl deutet sich ein Reduktionspeak an, der aber für eine Auswertung für ΔE_p zu gering ist. Das Redoxpaar Hydrochinon/p-Benzochinon im alkalischen Milieu wird daher als nicht reversibel eingeschätzt (Abb. 45). In Kapitel 5.1.1. wurde das Redoxpaar Hydrochinon/p-Benzochinon im sauren Milieu mittels der CV ausgewertet. Im sauren Milieu liegt ein ungehemmter Ladungsdurchtritt vor, womit das p-Benzochinon/ Hydrochinon eine reversible Reaktion ist und als Kathodensystem verwendet wird (Abb. 28).

Da die Auswertung der CVs auch zeigt, dass das Hydrochinon/p-Benzochinon im alkalischen Milieu oxidiert werden kann, werden die folgenden Versuchsreihen im alkalischen durchgeführt.

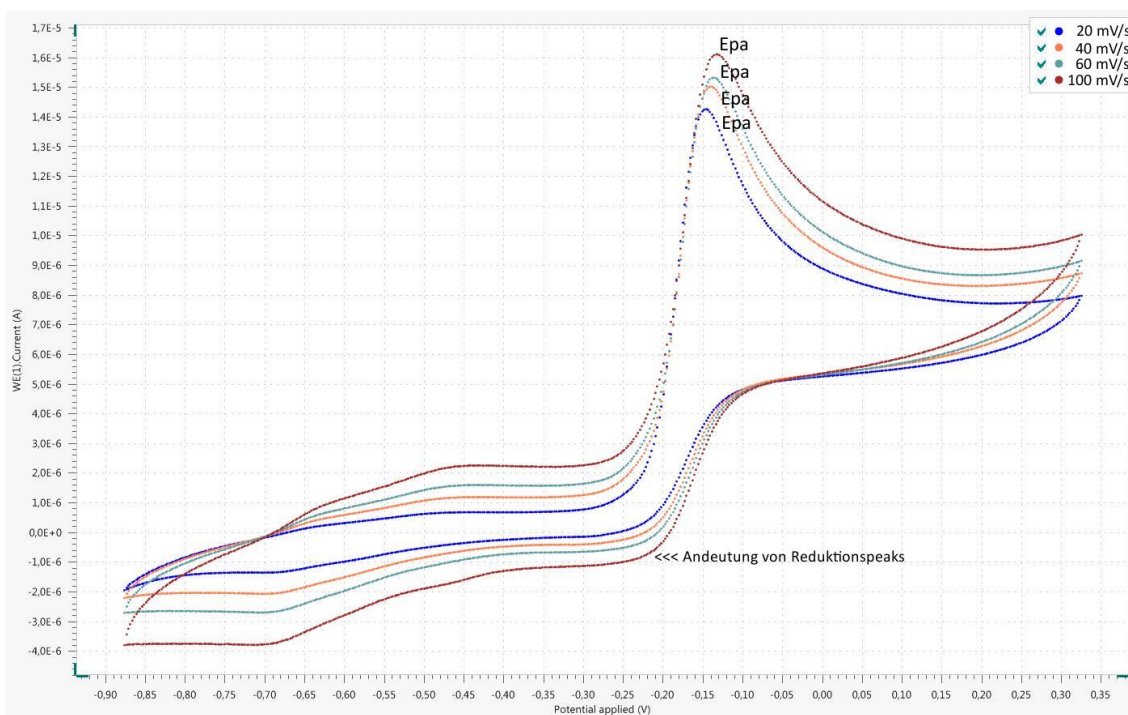


Abbildung 45: Cyclovoltammogramm von Hydrochinon in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Laut der GESTIS Stoffdatenbank kann Hydrochinon vermutlich Krebs und genetische Defekte verursachen [59]. Nach der Stoffliste zur Regel „Unterricht in Schulen mit gefährlichen Stoffen“ von der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) ist Hydrochinon bei einer Konzentration von unter 1 % nicht mehr als Gefahrstoff einzustufen und kann von Schülerinnen und Schülern bei Experimenten verwendet werden [68]. Daher werden zunächst die Versuche zum Hydrochinon mit den üblichen Konzentrationen durchgeführt und dann

folgt ein Versuch, der aufgrund einer Hydrochinonlösung mit der Konzentration von unter 1% auch für den Schulunterricht geeignet ist.

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Hydrochinon, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Eisessig, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Hydrochinon-Lösung werden 5 g von Hydrochion in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.2.2.1. Hydrochinon/Sauerstoff-Zelle

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abbildung 24 dargestellt aufgebaut. Im Becherglas befindet sich eine alkalische Hydrochinon-Lösung und im Tontopf 1-molare Schwefelsäure mit 5 g Natriumperoxodisulfat und der neuartigen Kohleelektrode nach OETKEN. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen, und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 15 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn beträgt die Ruheklemmenspannung bei diesem Versuch 1,27 V und steigt innerhalb von 5 Minuten auf 1,32 V an, während das Ruhepotenzial der Hydrochinon-/ Grafitelektrode nach 5 Minuten bei -0,17 V liegt und das der SVK bei +1,13 V beträgt. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors dreht sich dieser lebhaft bei einer Stromaufnahme von durchschnittlich 23 mA. Die Spannung fällt auf 1,04 V und liegt nach 15 Minuten Betrieb bei 1,08 V. Damit erholt sich die Spannung in geringem Maße. Das Potenzial der Hydrochinon-/ Grafitelektrode sinkt nur minimal während der Versuchsdauer (von +0,02 V auf +0,01 V) und das Potenzial der SVK erholt sich ebenfalls in geringem Maße während des Betriebes (+1,04 V auf +1,07 V). Daher lässt sich die gering bessere Spannung zum Ende des Betriebes mit dem Potenzial der SVK erklären. Nach Ausschalten des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten auf einen Wert von 1,40 V, während das Ruhepotenzial der Hydrochinon-/ Grafitelektrode nach 5 Minuten bei -0,21 V und das der

SVK bei +1,17 V liegt. Interessanterweise sind somit die Werte besser als vor dem Betrieb der Zelle (Abb. 46).

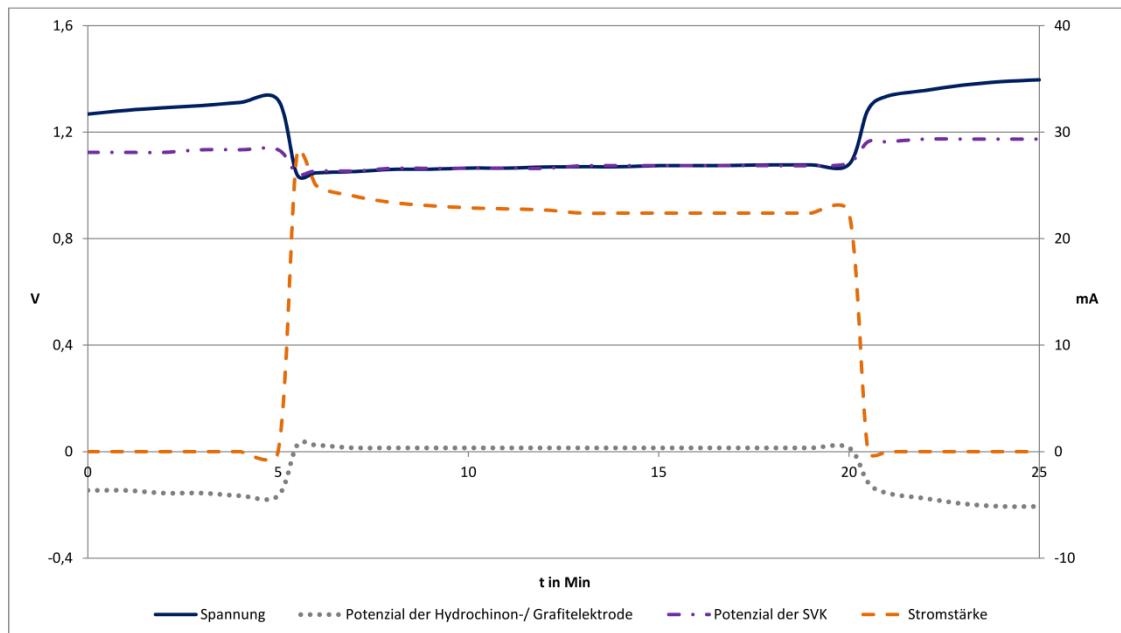


Abbildung 46: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potentialen der Hydrochinon/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.2.2.2. Hydrochinon/Eisen(III)-sulfat-Zelle

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abbildung 25. Im Becherglas befindet sich eine alkalische Hydrochinon-Lösung und im Tontopf eine Eisen(III)-sulfatlösung. Als Elektroden dienen auf beiden Seiten Grafitfolien. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 15 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 5 Minuten bei 0,93 V und die Ruhepotenziale der Hydrochinon-/ Grafitелеktrode bei -0,19 V und der Eisen(III)sulfat-/ Grafitелеktrode bei +0,73 V. Nach Anschluss des Motors dreht sich der Propeller bei einer Stromaufnahme von 18,2 mA sehr lebhaft, und die Zellspannung fällt auf 0,70 V. Die Stromaufnahme bleibt während des 15-minütigen Betriebes stetig bei 17,5 mA, und die Spannung fällt mit einem Wert von 0,66 V nur sehr leicht ab. Die Potenziale beider Elektroden

bleiben sehr konstant: das Potenzial der Hydrochinon-/ Grafitelektrode liegt bei -0,05 V und das der Eisen(III)sulfat-/ Grafitelektrode beträgt +0,61 V. 5 Minuten nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung auf 0,95 V und ist damit etwas besser als zu Beginn. Das Potenzial der Hydrochinon-/ Grafitelektrode erreicht mit -0,21 V einen besseren Wert als zu Beginn, und das Potenzial der Eisen(III)sulfat-/ Grafitelektrode geht mit +0,73 V auf den Ausgangswert zurück (Abb. 47). Die höhere Ruheklemmenspannung am Ende liegt ursächlich in dem besseren Potenzial der Hydrochinon-/ Grafitelektrode begründet (Abb. 47).

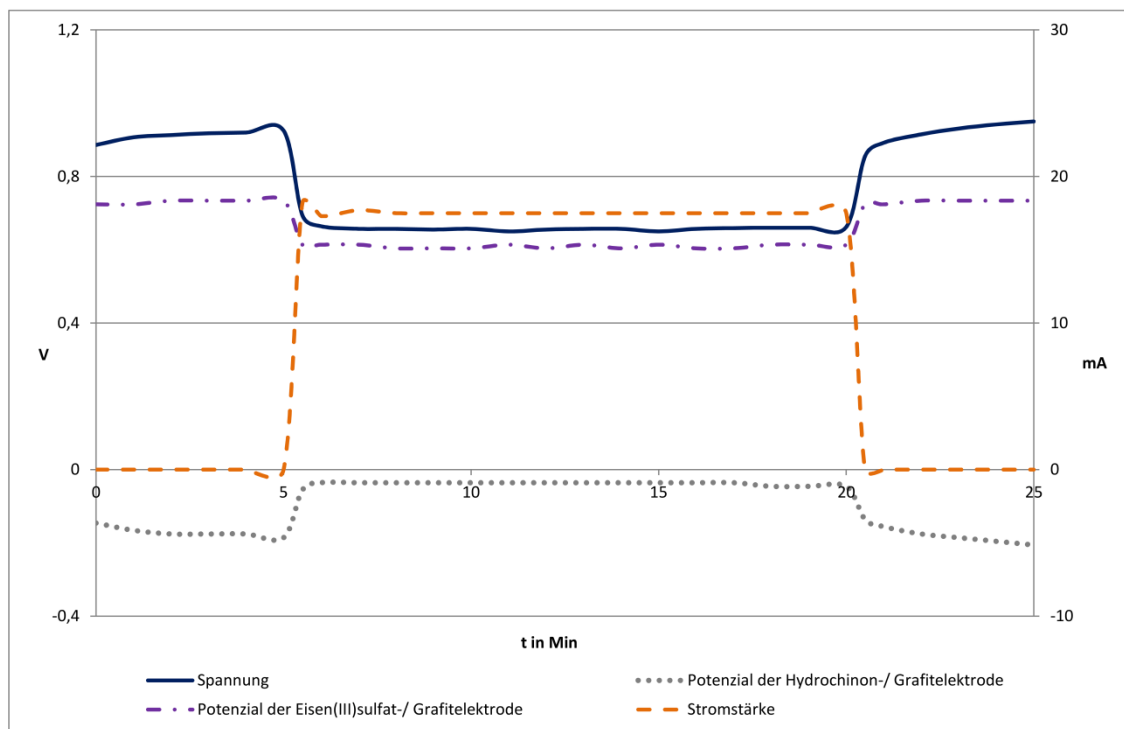


Abbildung 47: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Hydrochinon/Eisen(III)sulfat-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.2.3. Hydrochinon/p-Benzochinon-Zelle mit leistungsschwachen Motor

Versuchsdurchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt nach Abbildung 26. Auf der Anodenseite befindet sich die Hydrochinon-Lösung mit einer Grafitfolie und im Terrakottatopf die p-Benzochinonlösung. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen. Dieser Versuch wird zunächst mit einem leistungsschwachen Motor betrieben. Der Betrieb der Zelle dauert 15 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Die Ruheklemmenspannung liegt nach 5 Minuten bei 0,85 V und die Potenziale der Hydrochinon-/ Grafitelektrode bei -0,20 V und das der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode bei +0,65 V. Nach Anschluss des leistungsschwachen Motors dreht sich dieser bei einer Stromaufnahme von 2,1 mA. Die Spannung fällt gering auf 0,70 V ab. Das Potenzial der Hydrochinon-/ Grafitelektrode liegt zu Beginn des Entladevorgangs bei -0,15 V und steigt dann nach 8 Minuten Betriebsdauer auf -0,16 V an. Ähnlich verhält sich die p-Benzochinon-/ Grafitelektrode: Nach Anschluss des Motors fällt diese auf +0,56 V und steigt im Laufe des Betriebes auf +0,59 V an. Nach Abklemmen des Motors erreichen die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten 0,88 V, das Potenzial der Hydrochinon-/ Grafitelektrode -0,25 V und das Potenzial der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode +0,63 V. Somit besitzt die Ruheklemmenspannung einen geringfügig besseren Wert als zu Beginn, was sich primär mit dem Potenzial der Hydrochinon-/ Grafitelektrode begründen lässt (Abb. 48).

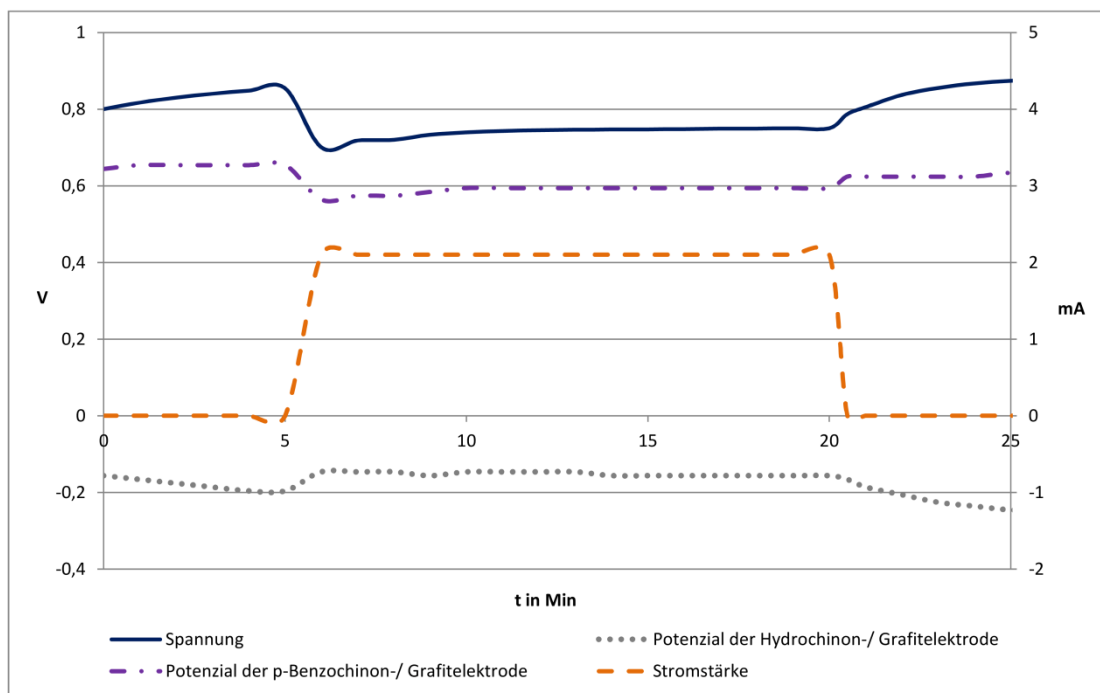


Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Hydrochinon/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

6.2.2.4. Hydrochinon/p-Benzochinon-Zelle mit leistungsstarken Motor

Versuchsdurchführung: Der Versuch wird wie der vorige aufgebaut. Da die Messung unter geringen Spannungsabfall mit einem leistungsschwachen Motor im vorigen Versuch erfolgreich verlaufen ist, soll die gleiche Anordnung mit einem leistungsstarken Motor betrieben werden.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung und -potenziale sind zu Beginn des Versuches denen aus dem Vorversuch sehr ähnlich (S. 90). Nach Anschluss des leistungsstarken Motors dreht sich dieser bei einer Stromaufnahme von 12,8 mA. Die Spannung fällt gering auf 0,45 V ab. Das Potenzial der Hydrochinon-/ Grafitelektrode liegt zu Beginn des Entladevorgangs bei -0,01 V und das der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode bei +0,43 V. Nach 8 Minuten beginnt der Motor sich deutlich langsamer zu drehen, und die Zellspannung besitzt nur noch einen Wert von 0,19 V. Das Potenzial der Hydrochinon-/ Grafitelektrode liegt bei 0,00 V und das der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode bei 0,20 V. Nach 9 Minuten bleibt der Motor bei einer Spannung von 0,13 V stehen. Nach Abklemmen des Motors erreichen die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten 0,83 V, das Potenzial der Hydrochinon-/ Grafitelektrode -0,26 V und das Potenzial der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode +0,58 V (Abb. 49).

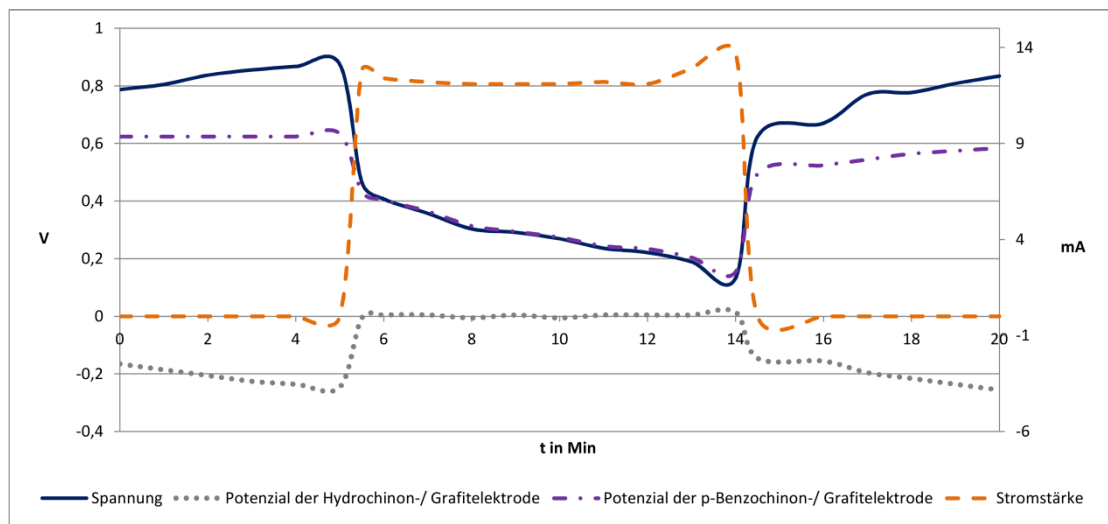


Abbildung 49: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Hydrochinon/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.2.5. Hydrochinon/p-Benzochinon-Zelle mit stark verdünnter Hydrochinon-Lösung

Versuchsdurchführung: In diesem Versuch wird eine Hydrochinonlösung mit einer Konzentration von unter 1 % verwendet. Dies entspricht eine Konzentration von 1,4 g Hydrochinon in 150 ml 1-molarer Natronlauge. Der Versuchsaufbau erfolgt wie im Versuch 6.2.2.3, da mit sehr geringen Konzentrationen der elektrochemisch wirksamen Substanz gearbeitet wird, ist nur ein Betrieb mit einem leistungsschwachen Motor möglich.

Beobachtung und Auswertung: Die aufgenommenen Versuchsdaten sind denen zu Versuch 6.2.2.3. vergleichbar. Die Spannung und Potenziale fallen auch trotz der geringen Konzentration bei einer Stromaufnahme von 1,65 mA kaum ab. Die Stromaufnahme ist zwar etwas geringer, aber der Motor dreht sich trotzdem lebhaft, und eine Betriebsdauer der Zelle von 15 Minuten ist ohne Einschränkungen möglich (Abb. 50).

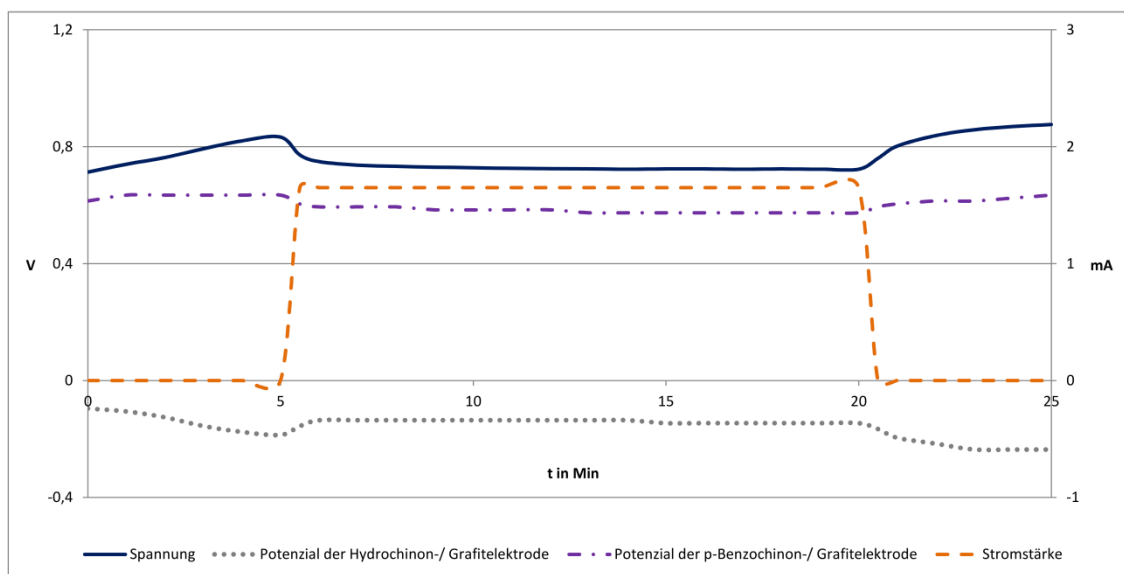


Abbildung 50: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Hydrochinon/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor und unter 1 %-Hydrochinonlösung

6.2.2.6. Fazit

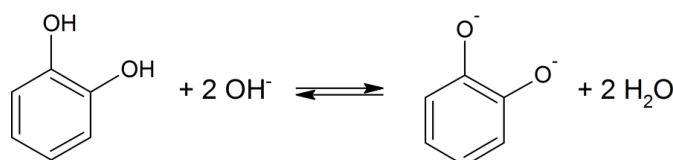
Die Redox-Flow-Batteries mit Hydrochinon in alkalischer Lösung auf der Anodenseite sind sehr stabile Systeme, bei denen sich vor allem die Hydrochinon-Sauerstoff-Zelle und die Hydrochinon-Eisen(III)sulfat-Zelle hervorragend mit einem leistungsstarken Motor betreiben lassen. Lediglich die Hydrochinon-p-Benzochinon-Zelle lässt sich nur mit einem

leistungsschwachen Motor betreiben. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Spannungen der Zellen und jeweiligen Potenziale der Hydrochinon-/ Grafitelektrode während der Entladevorgänge steigen und nach Abklemmen des Motors schnell ihre Ausgangswerte erreichen und in einigen Fällen nach dem Abklemmen besser sind als vor dem Betrieb der elektrochemischen Zelle. Im letzten Versuch konnte auch gezeigt werden, dass mit einer stark verdünnten Hydrochinon-Lösung ebenfalls eine rein organische Redox-Flow-Battery betrieben werden kann, die ebenfalls im Schulunterricht eingesetzt werden kann.

6.2.3. Brenzcatechin

Brenzcatechin ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der bei 105 Grad schmilzt und bei 246 Grad siedet. Er löst sich gut in Wasser, organischen Lösungsmitteln und alkalischen Lösungen. In Wasser und vor allem in alkalischem Milieu nehmen Lösungen eine bräunliche Färbung an. Brenzcatechin kann aus der Alkalischemelze von o-Chlorphenol oder o-Phenolsulfonsäure hergestellt werden [66, S. 495]. Brenzcatecin ist aus einem Aromaten aufgebaut, an dem sich an erster und zweiter Stelle jeweils eine phenolische Gruppe befindet. Durch Oxidation kann es zum o-Benzochinon reagieren. Im alkalischen Milieu wird Brenzcatechin deprotoniert, sodass es unter Elektronenabgabe zum o-Benzochinon oxidiert werden kann (Abb. 51).

Deprotonierung



Reaktion am Minuspol:

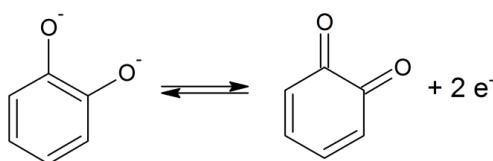


Abbildung 51: Deprotonierung und anschließende Oxidation von Brenzcatechin im alkalischen Milieu

Brenzcatechin ist sowohl im sauren wie auch alkalischen Milieu löslich, wobei es im alkalischen besser löslich ist. In diesem Teil der Arbeit sollen Versuche mit Brenzcatechin im alkalischen Milieu als Anodensubstanz aufgezeigt werden. An dieser Stelle soll ebenso das CV in saurer und alkalischer Lösung vorgestellt werden.

Das CV von Brenzcatechin in saurer Lösung zeigt einen eindeutigen Oxidations- (+0,63 V bis +0,64 V gegen Ag/AgCl) und Reduktionspeak (+0,48 bis +0,51 V gegen Ag/AgCl) bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten. Der Abstand der Peaks zueinander nimmt mit den Scangeschwindigkeiten zu, ΔE_p liegt zwischen 120 und 140 mV und i_{pa} entspricht i_{pk} . Das Redoxpaar Brenzcatechin/ o-Benzochinon wird in saurer Lösung als quasi reversibel und somit als wiederaufladbar eingeschätzt (Abb. 52).

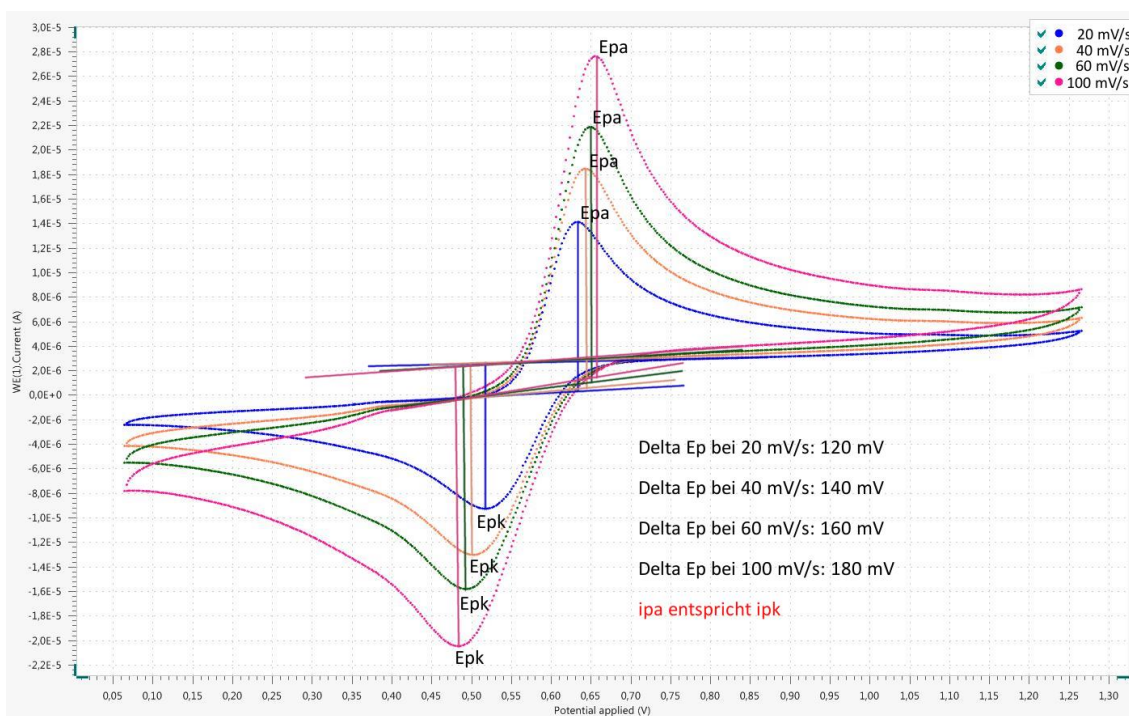


Abbildung 52: Cyclovoltammogramm von Brenzcatechin in 1-molarer Schwefelsäure gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Brenzcatechin löst sich im alkalischen Milieu besser als im sauren und lässt somit die Vermutung offen, dass es als Anodensubstanz besser geeignet sein könnte. Das CV von Brenzcatechin in alkalischer Lösung zeigt leider zwischen -0,15 V und -0,10 V nur Oxidationspeaks und bei -0,20 V eine Andeutung eines Reduktionspeaks bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten. Dies reicht nicht aus, um eine Auswertung mit den Parametern ΔE_p und i_{pa}/i_{pk} vorzunehmen. Somit wird das Redoxpaar Brenzcatechin/o-Benzochinon in alkalischer Lösung als nicht reversibel eingeschätzt (Abb. 53). Es sollen trotzdem Versuche durchgeführt werden, um herzufinden, ob sich Brenzcatechin im alkalischen Milieu als Anodensubstanz gegen die Kathodesysteme aus 5.2. eignet.

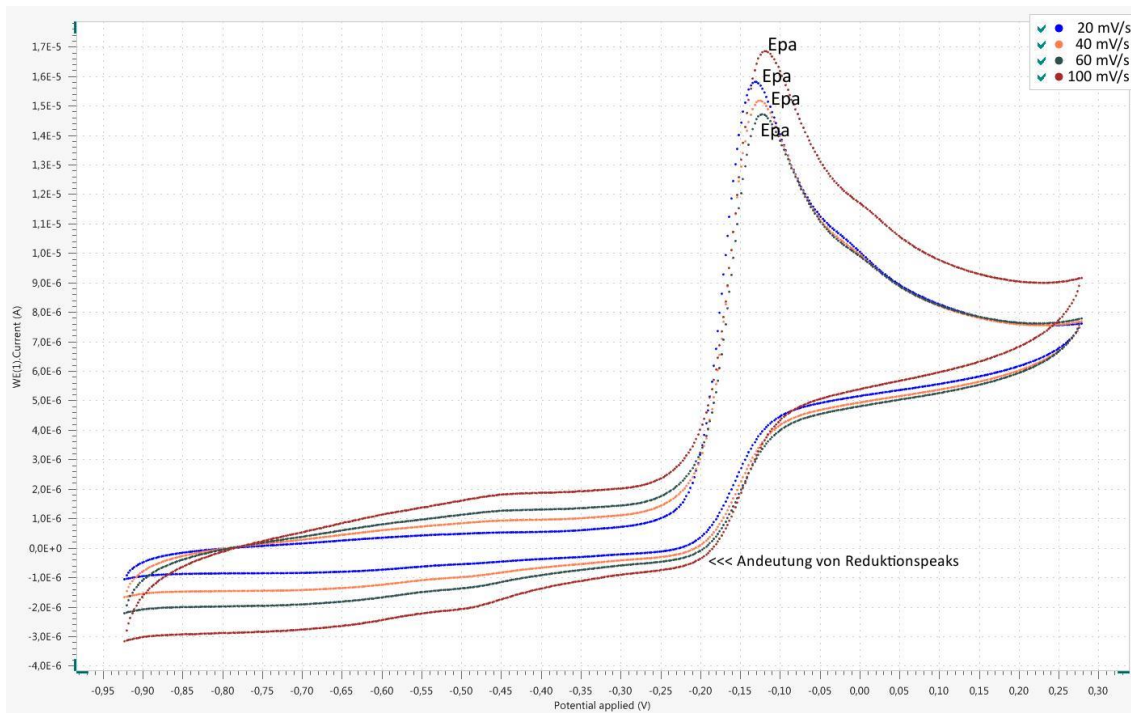


Abbildung 53: Cyclovoltammogramm von Brenzcatechin in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Brenzcatechin, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Brenzcatechinelösung werden 5 g Brenzcatechin in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.2.3.1. Brenzcatechin/p-Benzochinon-Zelle

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt nach Abbildung 26. Auf der Anodenseite befinden sich die Brenzcatechin-Lösung mit einer Grafitfolie und im Terrakottatopf die p-Benzochinonlösung. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsschwacher Motor mit Amperemeter in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 15 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch weitere 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 5 Minuten bei 0,79 V und die Ruhepotenziale der Brenzcatechin-/ Grafitelektrode bei -0,16 V und der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode bei +0,62 V. Nach Anschluss des Motors dreht sich der Propeller bei einer Stromaufnahme von 1,65 mA schnell und die Klemmenspannung fällt auf 0,76 V. Die Stromaufnahme bleibt während des 15-minütigen Betriebs konstant bei 1,65 mA, und die Spannung fällt lediglich um 0,05 V. Interessanterweise bleibt das Potenzial der Brenzcatechin-/ Grafitelektrode mit -0,14 V konstant, während das Potenzial von der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode von +0,60 V auf +0,56 V leicht fällt. Nach 5 Minuten nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung mit 0,79 V auf ihren Ausgangswert und auch das Potenzial der Brenzcatechin-/ Grafitelektrode mit -0,16 V. Das Potenzial der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode erholt sich etwas geringer und erreicht einen Wert von +0,61 V (Abb. 54).

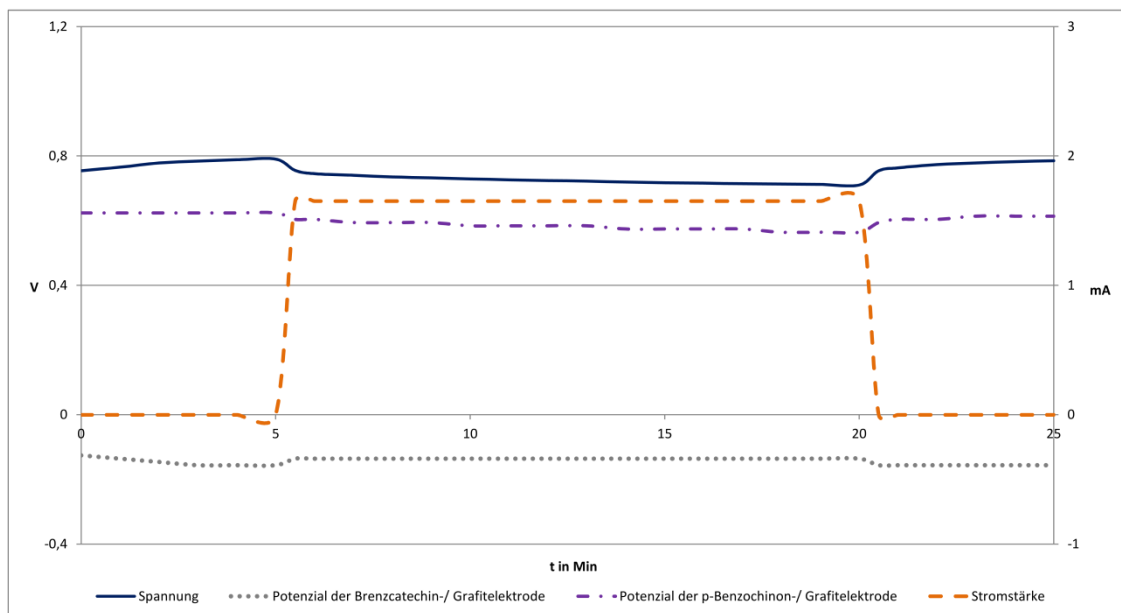


Abbildung 54: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Brenzcatechin/p-Benzochino-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.2.3.2. Brenzcatechin/Sauerstoff-Zelle

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abbildung 24 aufgebaut. Im Becherglas befinden sich eine alkalische Brenzcatechin-Lösung und im Tontopf die 1-molare Schwefelsäure mit 5 g Natriumperoxodisulfat und der neuartigen Kohlelektrode nach OETKEN. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein

leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Da der vorige Versuch gegen das eher schwächere Kathodensystem p-Benzochinon/ Grafitfolie schon hervorragende Ergebnisse lieferte, ist davon auszugehen, dass mit der SVK eine noch bessere Spannung erzielt und somit ein leistungsstärkerer Motor in Betrieb genommen werden kann. Der Betrieb der Zelle dauert 15 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und –potenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 5 Minuten bei 1,89 V und die Ruhepotenziale der Brenzcatechin-/ Grafit Elektrode bei -0,16 V und der SVK bei +1,11 V. Nach Anschluss des Motors dreht sich der Propeller bei einer Stromaufnahme von 22,9 mA sehr lebhaft, und die Klemmenspannung fällt auf 1,12 V. Die Stromaufnahme bleibt während des 15-minütigen Betriebs konstant bei 21,6 mA, und die Spannung steigt sogar etwas an: 1,15 V. Auch hier bleibt das Potenzial der Brenzcatechin-/ Grafit Elektrode mit -0,06 V konstant, während das Potenzial von der SVK von +1,06 V auf +1,08 V leicht steigt. Somit verbessert sich sogar die Spannung trotz eines leistungsstarken Motors. 5 Minuten nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung auf 1,33 V und ist somit besser als der Ausgangswert. Das Potenzial der Brenzcatechin-/ Grafit Elektrode erreicht mit -0,16 V wieder seinen Ausgangswert, und das Potenzial der SVK ist mit +1,16 V besser als zu Beginn (Abb. 55).

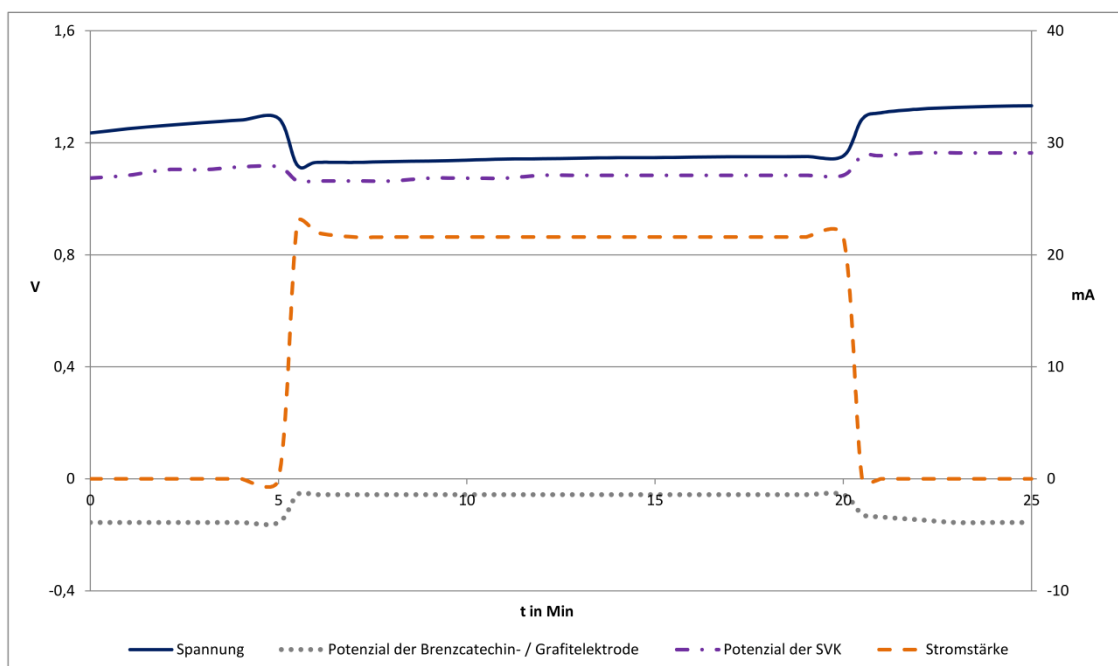


Abbildung 55: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Brenzcatechin/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.2.3.3. Brenzcatechin/Eisen(III)-sulfat-Zelle

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abbildung 25 dargestellt. Im Becherglas befinden sich wieder die alkalische Brenzcatechin-Lösung und im Tontopf eine Eisen(III)-sulfatlösung. Als Elektroden dienen auf beiden Seiten Grafitfolien. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Da die beiden vorigen Versuche ausgezeichnete Ergebnisse liefern, ist davon auszugehen, dass auch die Brenzcatechin-/Eisen(III)-sulfat-Zelle mit einem leistungsstarken Motor betrieben werden kann. Der Betrieb der Zelle dauert 15 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch weitere 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 5 Minuten bei 0,92 V und die Ruhepotenziale der Brenzcatechin-/ Grafit Elektrode bei -0,19 V und der Eisen(III)-sulfat-/ Grafit Elektrode bei +0,73 V. Nach Anschluss des Motors dreht sich der Propeller bei einer Stromaufnahme von 17,5 mA sehr lebhaft, und die Klemmenspannung fällt auf 0,77 V. Die Stromaufnahme bleibt während des 15-minütigen Betriebs stetig bei 16,75 mA, und die Spannung fällt mit einem Wert von 0,76 V nur sehr leicht. Die Potenziale beider Elektroden bleiben konstant: Brenzcatechin-/ Grafit Elektrode bei -0,09 V und Eisen(III)-sulfat-/ Grafit Elektrode bei +0,66 V. 5 Minuten nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung mit einem Wert von 0,90 V und erreicht damit fast ihren Ausgangswert. Das Ruhepotenzial der Brenzcatechin-/ Grafit Elektrode erreicht mit -0,16 V ebenfalls fast ihren Ausgangswert, und das Ruhepotenzial der Eisen(III)-sulfat-/ Grafit Elektrode beträgt mit +0,72 V nahezu den Ausgangswert (Abb. 56).

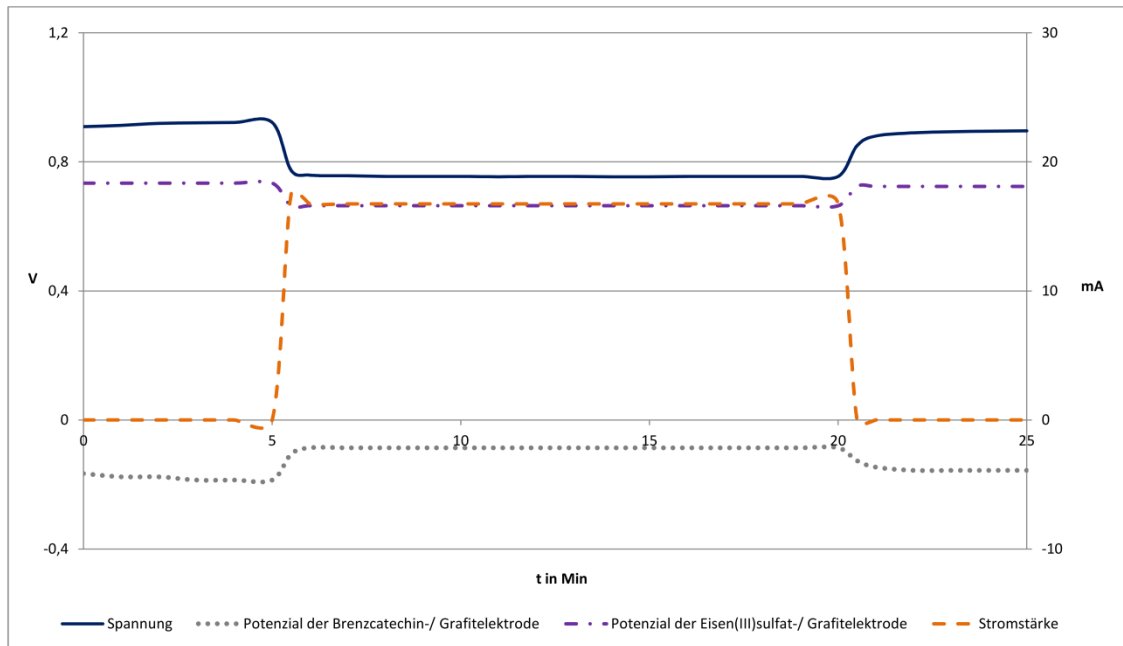


Abbildung 56: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Brenzcatechin/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.2.3.4. Fazit

Die drei dargestellten Versuche mit den jeweiligen Ergebnissen zeigen eindeutig, dass Brenzcatechin im alkalischen Milieu sich auch als Anodensubstanz gut für die Konstruktion einer Batterie eignet. Da es allerdings nicht wieder aufladbar ist, eignet es sich nicht für den Einsatz in einem Akkumulator. Das stärkste System ist hierbei die Brenzcatechin-SVK-Batterie, da bei diesem System die Spannung bei Betrieb mit einem leistungsstarken Motors kaum abfällt, sondern im Laufe der Betriebszeit sogar noch weiter ansteigt. Das schmälert jedoch die optimalen Ergebnisse der anderen beiden Batterien gegen p-Benzochinon und Eisen(III)sulfat nicht – auch sie sind sehr gute Batterien, die den Einsatz eines leistungsstarken Motors ermöglichen.

6.2.4. 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon

Der rote Farbstoff des Hennastrauchs, der in den warmen Regionen der Erde gedeiht, ist 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon. Die getrockneten und gemahlenen Blätter des Hennastrauchs, das Hennapulver, werden zur Färbung der Haare und z.B. in Indien auch zur Färbung von Händen

und Füßen genutzt. Der einzige wirksame Farbstoff im Henna ist 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon, das auch im Laborhandel in reiner Form erhältlich ist. In der Grundstruktur ist es aromatisch aufgebaut, bei dem sich am rechten Ring in para-Stellung Carbonylgruppen sowie eine phenolische Gruppe befinden. Durch einen Ladeprozess kann das 2-Hydroxy-1,4-Naphtochinon reduziert werden, um anschließend unter Elektronenabgabe wieder oxidiert zu werden (Abb. 57).

Reaktion am Minuspol:

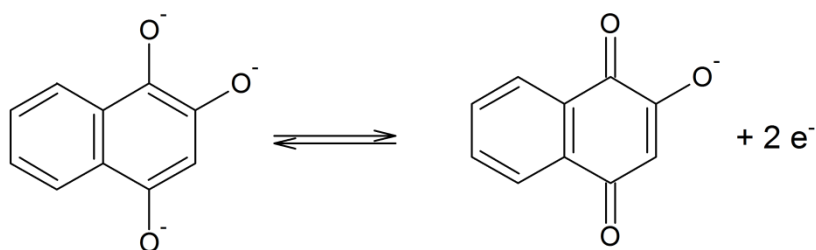


Abbildung 57: Oxidation und Reduktion von 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon

Bei der Betrachtung der Wiederaufladbarkeit der Systeme wird zunächst ein CV von Hennapulver angefertigt. Dieses ist zum Auswerten der Größen ΔE_p sowie i_{p_k} und i_{p_a} nicht geeignet, da sich keine Basislinien bestimmen lassen. Allerdings zeigt sich zwischen -0,70 und -0,60 V gegen Ag/AgCl ein deutlicher Reduktionspeak, der jedoch sehr verzerrt war. Zwischen +0,00 und +0,05 V zeichnet sich ebenfalls ein sehr schwach ausgeprägter Oxidationspeak ab (Abb. 58). Da im Hennapulver noch viele andere Substanzen enthalten sind, die elektrochemisch wirksam sein können, wird nach diesem ein CV von 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon angefertigt, da vermutet wird, dass diese Substanz für den elektrochemischen Umsatz verantwortlich ist.

Beim CV des 2-Hydroxy-1,4-naphtochinons zeichnen sich ein deutlicher Oxidationspeak bei -0,65 V gegen Ag/AgCl ab und ein klarer Reduktionspeak bei -0,74 V gegen Ag/AgCl. ΔE_p liegt bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten von 20, 40, 60 und 100 mV/s für den zwei Elektronenübergang bei etwa 100 und 115 mV, wobei der Quotient von i_{p_a} und i_{p_k} 1 entspricht. Die Peakhöhen verschieben sich trotz Erhöhung der Scangeschwindigkeit kaum, und die Geschwindigkeitskonstante liegt bei $k^0 > 10^{-1}$ cm/s. Es liegt also ein ungehemmter Ladungsdurchtritt vor, und das System 2-Hydroxy-1,4-Naphtochinon/ 2-Hydroxy-1,4-naphtohydrochinon ist eine reversible Reaktion (Abb. 59).

Aufgrund der guten Ergebnisse des CV von 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon/ 2-Hydroxy-1,4-naphtohydrochinon werden zunächst Versuche zum Wiederaufladen dieser Substanz vorgestellt. Da Henna jedoch ein Alltagsprodukt ist und sich daher für den Schulunterricht eignet, sollen anschließend Versuche mit einer Hennasuspension vorgestellt werden.

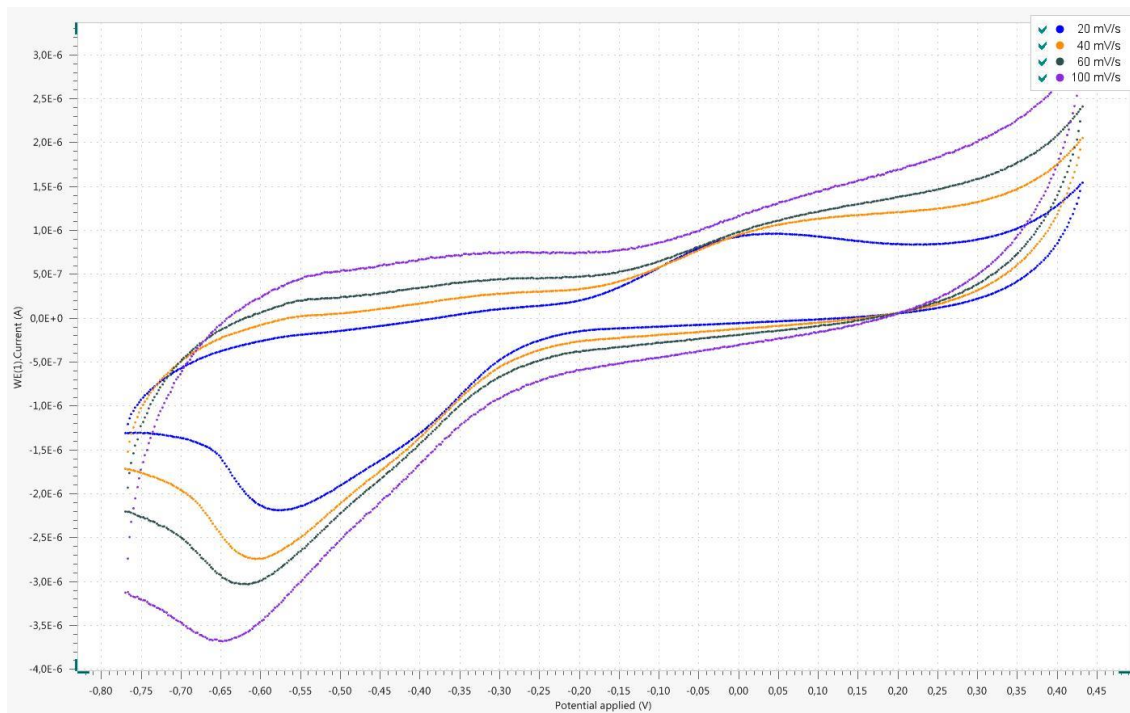


Abbildung 58: Cyclovoltammogramm von Hennapulver in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

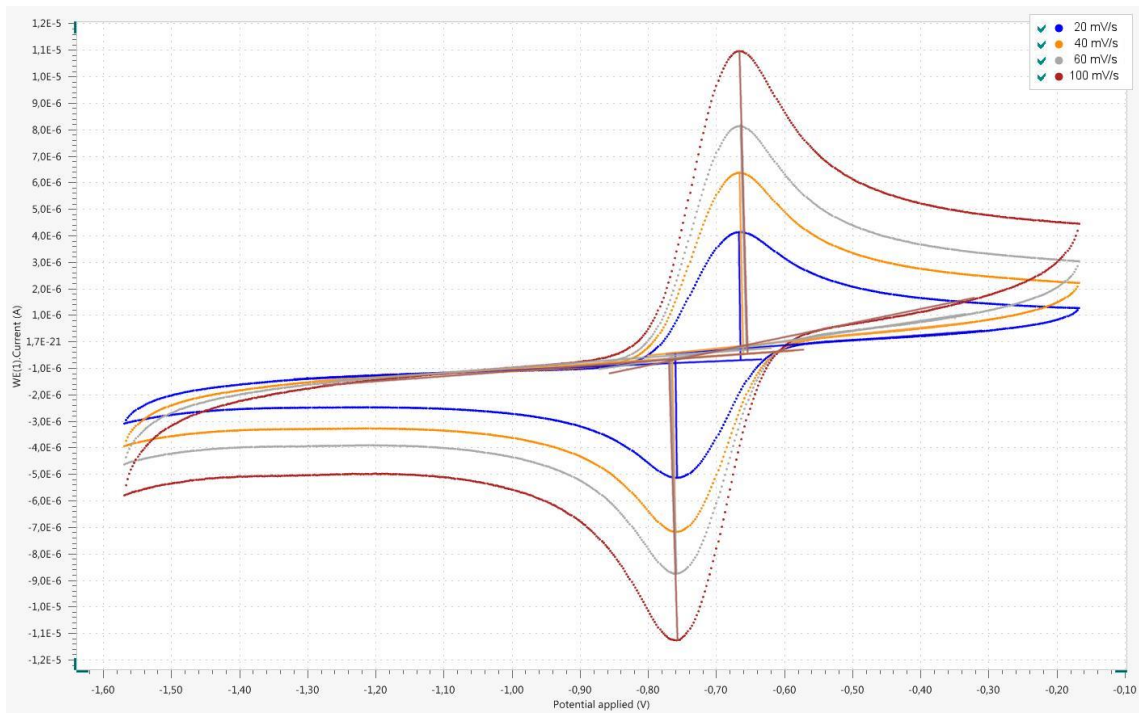


Abbildung 59: Cyclovoltammogramm von 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon, Henna, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-Lösung werden 5 g in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.2.4.1. 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon/Sauerstoff-Zelle⁵

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abbildung 24 dargestellt aufgebaut. Im Becherglas befindet sich eine alkalische 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-Lösung und im Tontopf 1-molare Schwefelsäure mit 5 g Natriumperoxodisulfat und der neuartigen Kohleelektrode nach OETKEN.

⁵ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Frau S. Pansegrau.

Da 2-Hydroxy-1,4-Naphtochinon als Chinon vorliegt, muss das Molekül durch einen Ladevorgang in Hydrochinon reduziert werden. Daher wird die Anordnung 10 Minuten bei 3 V geladen. Anschließend werden 4 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und dann ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 30 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch weitere 4 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn beträgt die Ruheklemmenspannung bei diesem Versuch 1,76 V, während die Ruhepotenziale der 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-/Grafitelektrode nach 4 Minuten bei -0,93 V und das der SVK bei +1,30 V liegt. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors dreht sich dieser lebhaft bei einer Stromaufnahme von durchschnittlich 20 mA. Die Spannung fällt auf 1,57 V und liegt nach 30 Minuten Betrieb bei 0,61 V. Das Potenzial der 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-/Grafitelektrode steigt während der Versuchsdauer von -0,87 V auf +0,12 V, und das Potenzial der SVK bleibt während des Betriebes konstant (+1,08 V auf +1,09 V). Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nach 4 Minuten auf einen Wert von 1,58 V, während das Ruhepotenzial der 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-/Grafitelektrode nach 4 Minuten bei -0,83 V und das der SVK bei +1,21 V liegt (Abb. 60).

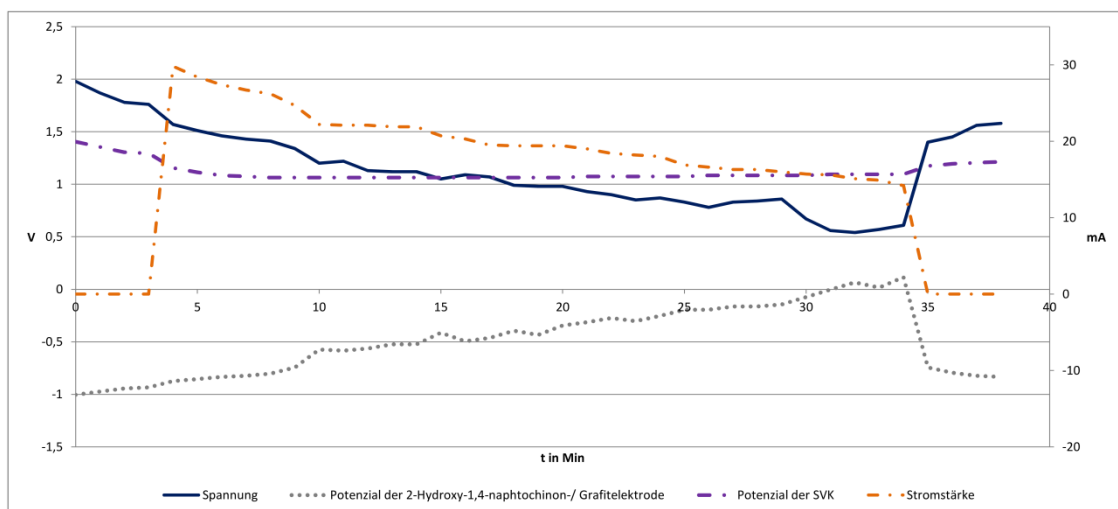


Abbildung 60: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.4.2. 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon/p-Benzochinon-Zelle⁶

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt nach Abbildung 26. Auf der Anodenseite befinden sich die 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-Lösung mit einer Grafitfolie und im Terrakottatopf die p-Benzochinonlösung mit einer weiteren Grafit Elektrode. Die Anordnung wird 10 Minuten bei 3 V geladen. Da es sich bei diesem Versuch um eine frisch angesetzte 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-Lösung handelt, muss der Aufbau mehrmals geladen werden, um einen ausreichenden elektrochemischen Umsatz zu gewährleisten. Vor jedem Lade- und Entladevorgang werden die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Nach dem ersten Ladevorgang liegen die Ruheklemmenspannung bei 1,03 V und das Ruhepotenzial der Anode bei -0,76 V. Nach Anschluss des Motors fiel die Klemmenspannung auf 0,55 V bei einer Stromaufnahme von 12-15 mA. Der Motor wurde für 4 Minuten betrieben. Dann erfolgte ein weiterer Ladevorgang bei 3 V für 10 Minuten. Nach diesem Ladevorgang liegen die Ruheklemmenspannung bei 1,07 und das Ruhepotenzial der Anode bei -0,79 V. Nach Anschluss des Motors fällt die Klemmenspannung auf 0,7 V und das Potenzial der Anode steigt auf -0,62 V. Die Betriebsdauer liegt nun bei 12 Minuten, also schon deutlich länger als nach dem ersten Ladevorgang. Nach dem dritten Ladevorgang liegen die Ruheklemmenspannung bei 1,06 V und das Ruhepotenzial der Anode -0,81 V. Nach Anklemmen des Motors kann die Zelle problemlos mindestens 21 Minuten bei einer Stromaufnahme von 13 mA betrieben werden. Die Spannung fällt während der Betriebszeit von 0,76 V auf 0,21 V, während das Potenzial der Grafit Elektrode in der 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-Lösung von -0,67 V auf -0,35 V fällt. Nach Abklemmen des Motors steigt die Ruheklemmenspannung auf 0,88 V, und das Ruhepotenzial der Anode liegt bei -0,72 V (Abb. 61).

⁶ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Frau S. Pansegrau.

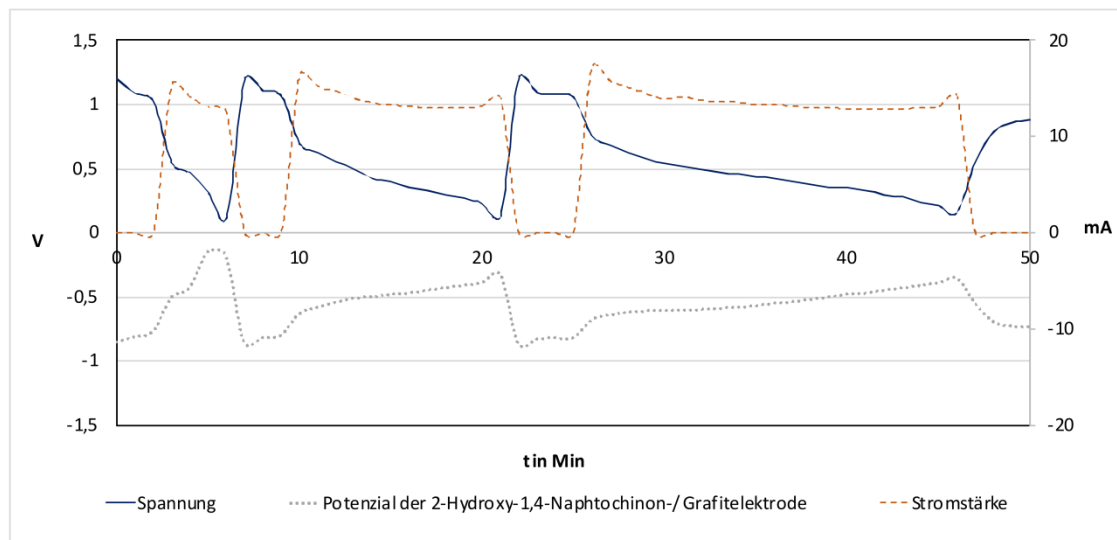


Abbildung 61: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsstarken Motor und mehrmaligem Aufladen

6.2.4.3. 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon/p-Benzochinon-Zelle mit Graphitfilzen

Durchführung: Aufgrund der hervorragenden Resultate der 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon/p-Benzochinon-Zelle und der guten Wiederaufladbarkeit, die ebenfalls durch die CV bestätigt wird, soll eine Verbesserung der Versuchsergebnisse ermöglicht werden, wobei statt Grafitfolien Grafitfilze eingesetzt werden. Diese Filze ermöglichen einen etwas höheren Stoffumsatz an den Elektroden und sind auf Grund der Interkalation beim Ladevorgang stabiler als die Grafitfolien. Daher erfolgt ein weiterer Versuch, der hinsichtlich Aufbau und Durchführung dem vorigen gleicht, jedoch werden Grafitfilze als Elektroden eingesetzt.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach dem Ladevorgang nach 5 Minuten bei 1,03 V. Das Ruhepotenzial der Anode liegt bei -0,33 V und das der Kathode bei +0,70 V. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors dreht sich dieser bei einer Stromaufnahme von 12-13 mA lebhaft. Die Klemmenspannung fällt auf 0,83 V und liegt nach 15 Minuten Betriebszeit bei 0,79 V. Das Potenzial der Anode steigt auf -0,28 V und liegt zum Ende des Betriebes bei -0,23 V, während das Potenzial der Kathode konstant bei -0,56/ -0,57 V liegt. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung innerhalb kürzester Zeit auf 1 V, das Ruhepotenzial der Kathode entspricht dem Ausgangswert (+0,70 V) und das Ruhepotenzial der Anode beträgt -0,29 V. Die hervorragenden Ergebnisse sind aus Abbildung 62 ersichtlich.

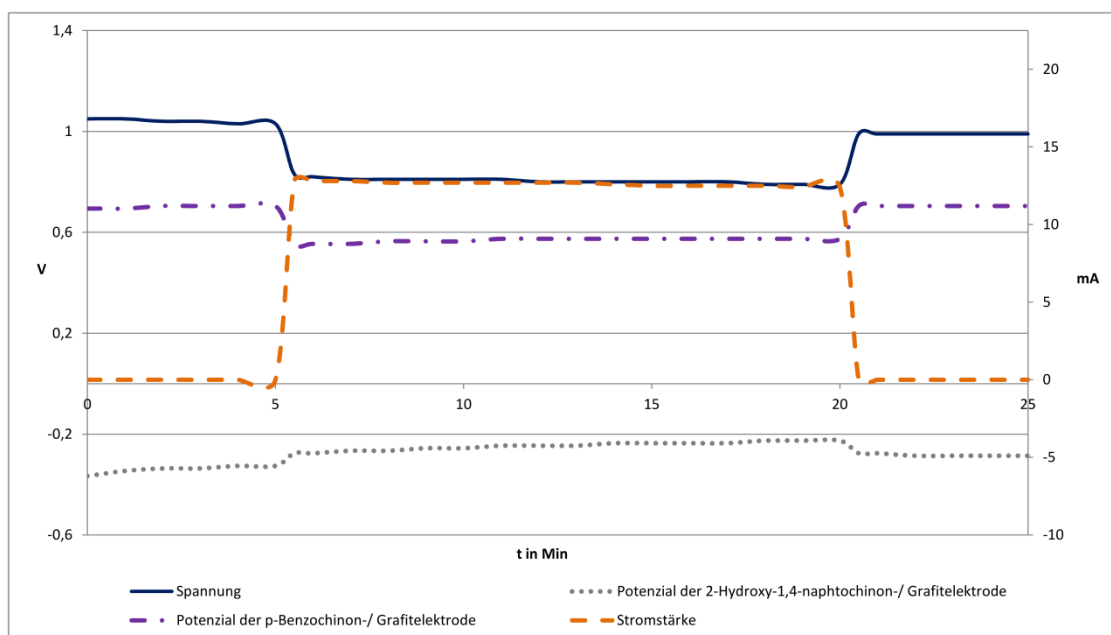


Abbildung 62: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsstarken Motor und Grafitfilzen als Elektrodenmaterialien

6.2.4.4. 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon/Brom-Zelle

Wie schon im Teilkapitel Anthrahydrochinon (5.2.1.) beschrieben, konnte in experimentellen Untersuchungen festgestellt werden, dass bei der Verwendung des Redoxpaares Bromid/ Brom auf der Kathodenseite bei einem Ladevorgang auf der Anodenseite ein sehr niedriges Potenzial erzeugt werden kann, sodass die Anodensubstanz optimal aufgeladen werden kann. Daher soll 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon gegen das Redoxpaar Bromid/ Brom ge- und entladen werden. Da ebenso im vorigen Versuch bei der 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-/ p-Benzochinon-Zelle sehr gute Ergebnisse mit Grafitfilzen als Elektrodenmaterialien erzielt wurden, soll ebenfalls auf der Anodenseite statt einer Grafitfolie ein Grafitfilz zum Einsatz kommen.

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt wie in Abbildung 18. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-Lösung mit einem Grafitfilz als Elektrode. In dem Terrakottatopf befinden sich 75 ml einer 2-molaren Natriumbromid-Lösung und 75 ml 1-molare Schwefelsäure und als Elektrode die neuartige Kohleelektrode nach OETKEN. Die Anordnung wird bei 3,23 V für 15 Minuten geladen. Dabei sollte das Potenzial der 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon -/ Grafit Elektrode zwischen -1,72 V und -1,63 V liegen, damit es optimal

aufgeladen wird. Nach dem Ladevorgang werden 5 Minuten Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsstarker Motor mit einem Amperemeter in den Stromkreis geschaltet.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 5 Minuten bei 1,38 V und die Ruhepotenziale der 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-/ Grafitelektrode bei -0,37 V und der Bromelektrode bei +1,01 V. Nach Anschluss des Motors dreht sich dieser lebhaft bei einer Stromaufnahme von 16,5 mA. Die Klemmenspannung fällt während der Versuchsdauer von 15 Minuten von 1,23 V auf 1,15 V. Vor allem das Potenzial der Bromelektrode verhält sich während der Entladephase sehr konstant (zwischen +0,96 V und +0,92V), erholt sich jedoch nach Abklemmen des Motors nicht mehr auf das Ausgangsruhepotential. Die Ruheklemmenpannung erholt sich von 1,15 auf 1,33 V ebenso das Ruhepotential 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-/ Grafitelektrode von -0,25 V auf -0,32 V (Abb. 63).

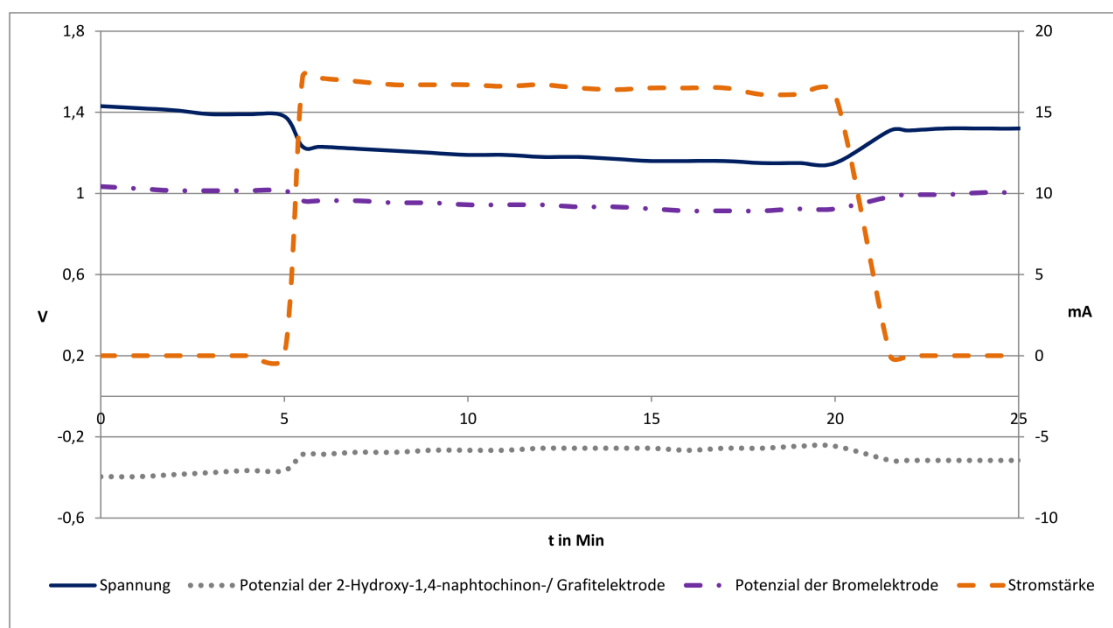


Abbildung 63: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon/Brom-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.4.5. Henna/Sauerstoff-Zelle⁷

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abbildung 24 dargestellt aufgebaut. Im Becherglas befinden 5 g Hennapulver in 300 ml 1-molarer Natronlauge, und im Tontopf eine 1-molare Schwefelsäure mit 5 g Natriumperoxodisulfat und der neuartigen Kohleelektrode nach OETKEN. Die Anordnung wird ebenfalls 10 Minuten bei 3 V geladen. Anschließend werden 4 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen, und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 30 Minuten und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 4 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn beträgt die Ruheklemmenspannung bei diesem Versuch 1,41 V, während das Ruhepotenzial der Henna-/ Grafitelektrode nach 4 Minuten bei -0,40 V und das der SVK bei +1,25 V liegt. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors dreht sich dieser lebhaft bei einer Stromaufnahme von durchschnittlich 19 mA. Die Spannung fällt während der Messung auf 1,41 V und liegt nach 30 Minuten Betrieb bei 0,76 V. Das Potenzial der Henna-/ Grafitelektrode steigt während der Versuchsdauer von -0,13 V auf +0,35 V und das Potenzial der SVK bleibt während des Betriebes konstant (+1,11 V). Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nach 4 Minuten auf einen Wert von 1,36 V, während das Ruhepotenzial der Henna-/ Grafitelektrode nach 4 Minuten bei -0,16 V und das der SVK bei +1,20 V liegt (Abb. 64).

⁷ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Frau S. Pansegrau.

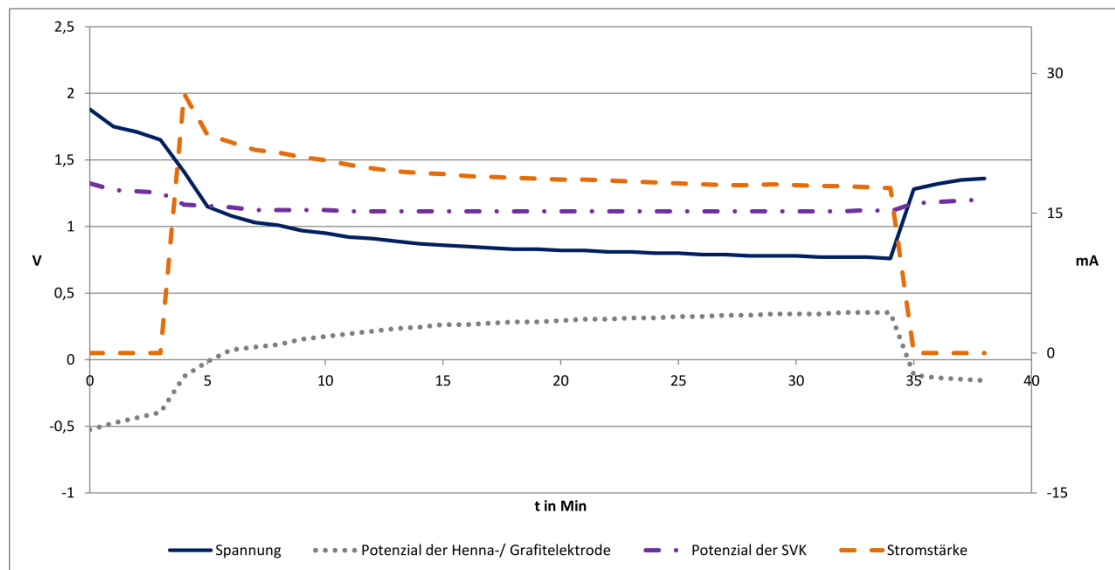


Abbildung 64: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Henna/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor und Laden

6.2.4.6. Henna-Sauerstoff-Zelle mit höherer Konzentration der Hennasuspension

Durchführung: Der Versuch wird mit einer Hennersuspension wiederholt, bei der 20 g Hennapulver in 200 ml einer 0,2-molaren Natronlauge gelöst werden. Die Versuchsanordnung wird dieses Mal nicht geladen.

Beobachtung und Auswertung: Auch hier zeigt sich zu Beginn eine sehr gute Ruheklemmenspannung von 1,44 V. Das Ruhepotenzial der Henna-/ Grafitelektrode beträgt -0,17 V und das Ruhepotenzial der SVK liegt bei +1,27 V. Nach Anschluss von einem leistungsschwachen Motor fällt die Spannung auf 1,34 V ab und das Potenzial der Henna-/ Grafitelektrode steigt auf -0,03 V an. Bei einer Stromaufnahme von 2,85 mA fällt die Spannung nur gering ab (1,28 V). Die Potenziale der Anode (-0,02 V) und Kathode (+1,26 V) bleiben sehr konstant. Nach Abklemmen des Motors nehmen die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale bessere Werte an als zu Beginn. Die Werte sind aus Abb. 65 ersichtlich.

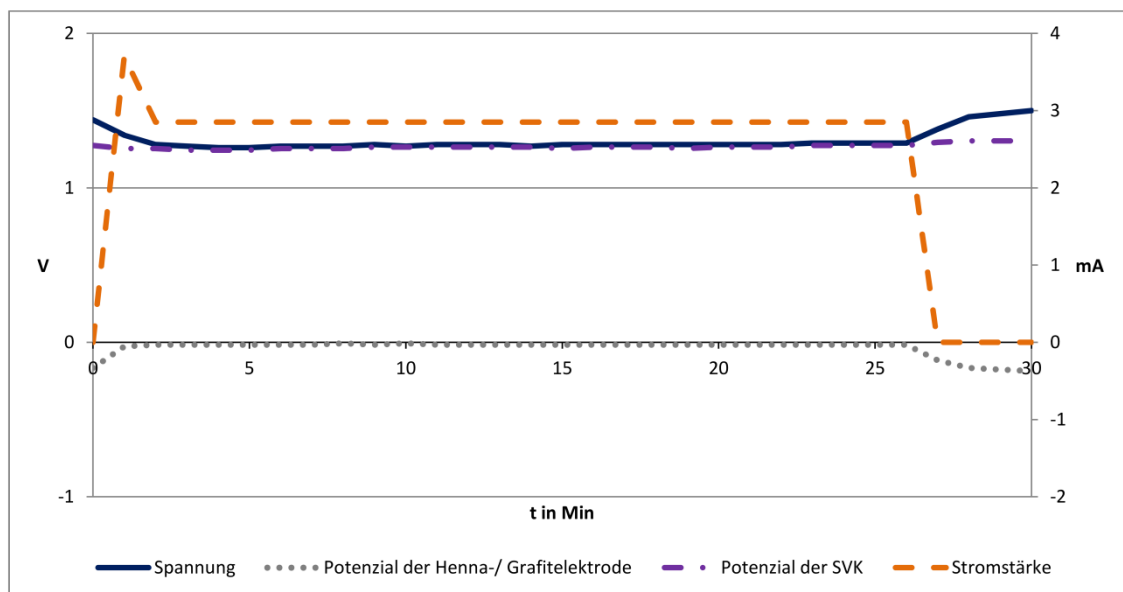


Abbildung 65: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Henna/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor und ohne Laden

6.2.4.7. Fazit

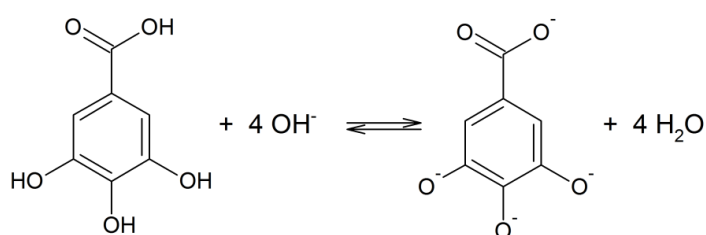
Die Ergebnisse der 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-Zellen zeigen sehr deutlich, dass diese sich nicht nur für den Einsatz im Chemieunterricht zur Demonstration von Redox-Flow-Batteries eignen, sondern dass es darüber hinaus großes Potenzial besitzt, als organische Anodensubstanz in Redox-Flow-Batteries eingesetzt zu werden. Gerade die 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon/p-Benzochinon-Zelle zeigt sehr gute Ergebnisse hinsichtlich Spannung und der Potenziale sowie die Erholung dieser. Auch das CV von 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon zeigt eine gute Wiederaufladbarkeit. Versuche mit einer Hennasuspension funktionieren auch ohne einen Aufladeprozess, da im Hennapulver noch Polyphenole vorhanden sind, die sich ohne Aufladung elektrochemisch umsetzen lassen. In Kapitel 5.2.10. und 5.2.11. werden zwei Substanzen, die zu den Polyphenolen gehören, vorgestellt.

6.2.5. Gallussäure

Gallussäure ist ein farbloser Feststoff, der lichtempfindlich ist und eine Schmelztemperatur von 253 Grad hat. Gallussäure lässt sich leicht oxidieren, unter anderem auch in Gegenwart von Sauerstoff. Gallussäure kommt in Eichenrinde und Galläpfeln vor, woraus bereits C. W. Scheele 1786 Gallussäure entdeckte und gewinnen konnte. Zur Herstellung von Gallussäure werden

tanninreiche, wässrige Galläpfelextrakte mit verdünnten Säuren gespalten. Gallussäure wird vor allem zur Herstellung der bekannten Eisengallustinte verwendet, die aus Gallussäure und Eisen(III)-salzen hergestellt wird und aufgrund ihrer Beständigkeit noch heute für Unterschriften auf wichtigen Dokumenten Verwendung findet [69, S. 1475]. Gallussäure besteht aus einem aromatischen Ring, an dem sich 3 phenolische Gruppen und eine Carboxygruppe befinden. In alkalischer Lösung können sowohl die OH-Gruppen sowie die Carboxygruppe deprotonieren, wobei 2 deprotonierte OH-Gruppen unter Abgabe von 2 Elektronen zu Carbonylgruppen oxidiert werden (Abb. 66).

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

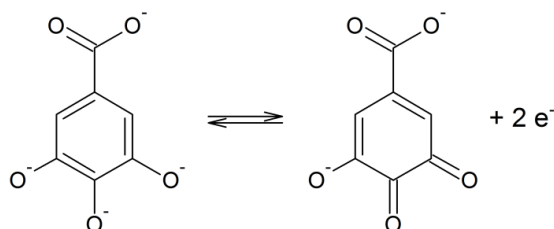


Abbildung 66: Deprotonierung und anschließende Oxidation von Gallussäure im alkalischen Milieu

Das erste CV, welches von Gallussäure im alkalischen Milieu angefertigt wurde, zeigt deutlich zwei aufeinanderfolgende Oxidationspeaks. Der erste liegt bei ungefähr -0,2 V gegen Ag/AgCl und der zweite bei +0,27 V gegen Ag/AgCl. Interessant an diesem CV ist, dass sich im Bereich des ersten Oxidationspeaks ein schwacher Reduktionspeak andeutet. Es liegt die Vermutung nahe, dass aufgrund der geringen Diffusionskräfte kaum das Oxidationsprodukt der ersten Oxidation vor der Elektrode vorliegt, sondern fast ausschließlich das Oxidationsprodukt der zweiten Oxidation, die wiederum nicht reduzierbar ist (Abb. 67). Aus experimentellen Untersuchungen zur Gallussäure in dieser Arbeit ist bekannt, dass die Oxidation im Potenzialbereich von -0,17 V stattfindet. Das lässt die Vermutung zu, dass die zweite Oxidation bei den gleich folgenden Versuchsbeschreibungen nicht stattfindet. Daraus resultierend wurde

ein zweites CV angefertigt, dessen Potenzialgrenzen geringer sind, sodass nur noch die erste Oxidation stattfinden kann.

In diesem CV zeigen sich nun eindeutige Oxidations- und Reduktionspeaks im Potenzialbereich zwischen -0,39 V und -0,21 V. ΔE_p liegt bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten zwischen 140-180 mV, und i_{p_k} ist deutlich geringer als i_{p_a} . Das liegt daran, dass das Potenzial nach der ersten Oxidation aufgrund der zweiten folgenden Oxidation zu hoch bleibt, so dass die Basislinien zu steil sind. Trotz der Tatsache, dass i_{p_a} nicht gleich i_{p_k} sind, aber ein eindeutiger Reduktionspeak zu erkennen ist, wird das System als quasi-reversibel eingeschätzt. Dafür spricht auch ΔE_p bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten. Gallussäure im alkalischen Milieu ist somit ein gehemmt, wiederaufladbares System (Abb. 68).

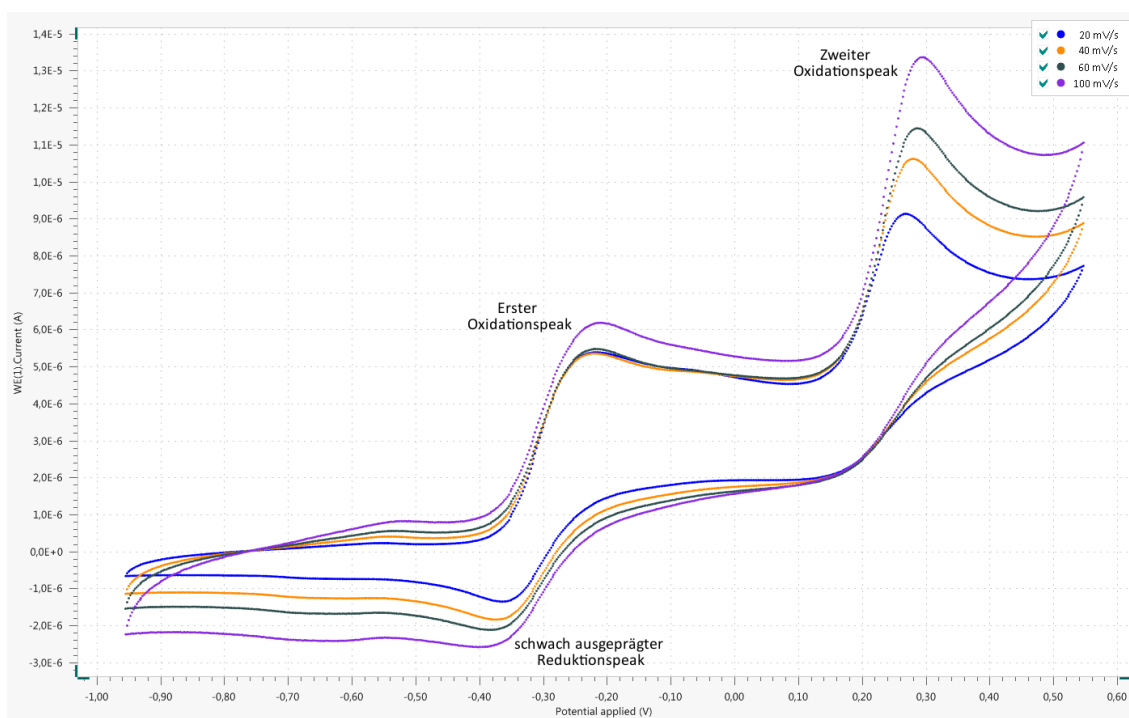


Abbildung 67: Cyclovoltammogramm von Gallussäure in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

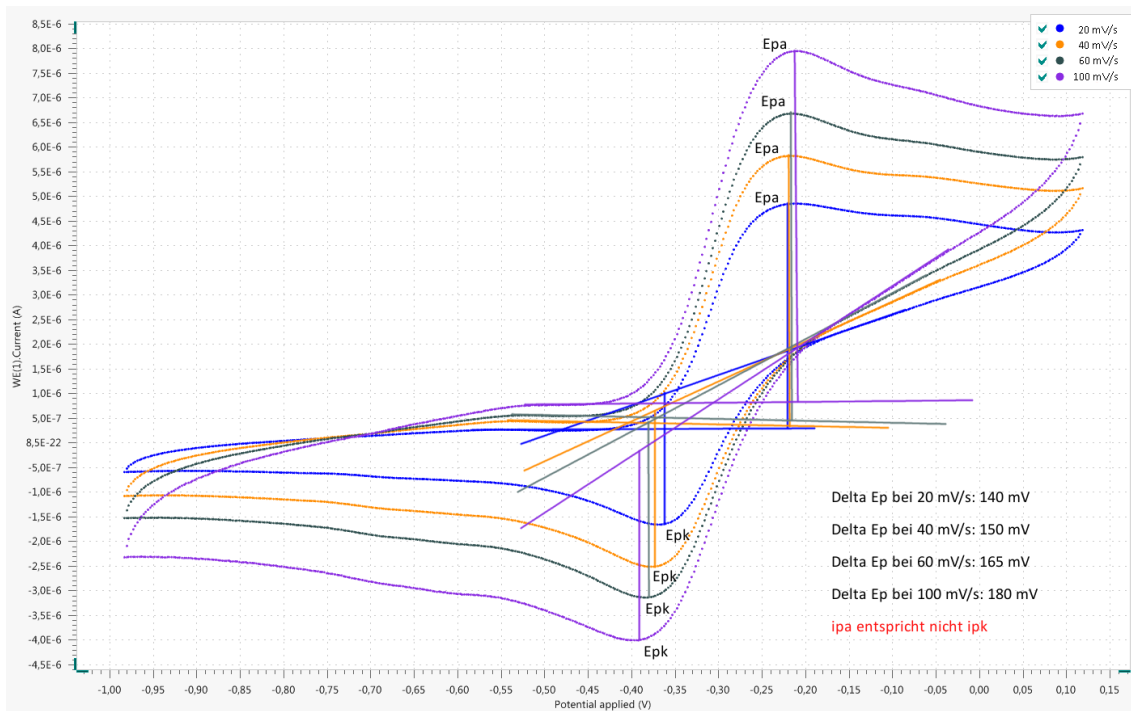


Abbildung 68: Cyclovoltammogramm von Gallussäure in 1-molarer Natronlauge und geringen Potenzialgrenzen gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Gallussäure, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Gallussäure-Lösung werden 5 g von Gallussäure in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.2.5.1. Gallussäure/Sauerstoff-Zelle⁸

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abbildung 24 aufgebaut. Im Becherglas befinden sich die alkalische Gallussäure-Lösung und im Terrakottatopf 1-molare Schwefelsäure mit 5 g Natriumperoxodisulfat und der neuartigen Kohleelektrode nach OETKEN. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass Batterien mit der SVK konstant laufen und gute Resultate bei Spannungen liefern. Daher wird diese

⁸ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn A. Rehling.

Anodensubstanz gegen SVK gleich mit einem leistungsstarken Motor betrieben. Die Zelle wird 15 Minuten betrieben und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale nochmals 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 5 Minuten bei 1,07 V und das Ruhepotenzial der Gallussäure-/ Grafitelektrode bei -0,16 V und das der Ruhepotenzial SVK bei +0,91 V. Nach Anschluss des Motors dreht sich der Propeller bei einer Stromaufnahme von 24 mA sehr lebhaft und die Klemmenspannung fällt auf 0,86 V. Die Stromaufnahme fällt während des 15-minütigen Betriebs auf 16,2 mA und die Spannung auf 0,59 V. Dieser Abfall ist auch beim Potenzial der Gallussäure-/ Grafitelektrode zu beobachten: so steigt dieses von 0,00 V auf +0,13 V. Das Potenzial der SVK fällt dagegen mit +0,91 V auf +0,73 V auch leicht. 5 Minuten nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung auf 0,93 V und erreicht damit nicht ganz den Ausgangswert. Das Potenzial der Gallussäure-/ Grafitelektrode stellt sich nahezu mit -0,15 V fast wieder auf ihren Ausgangswert ein, und das Potenzial der SVK erholt sich nur schwach mit +0,78 V (Abb. 69).

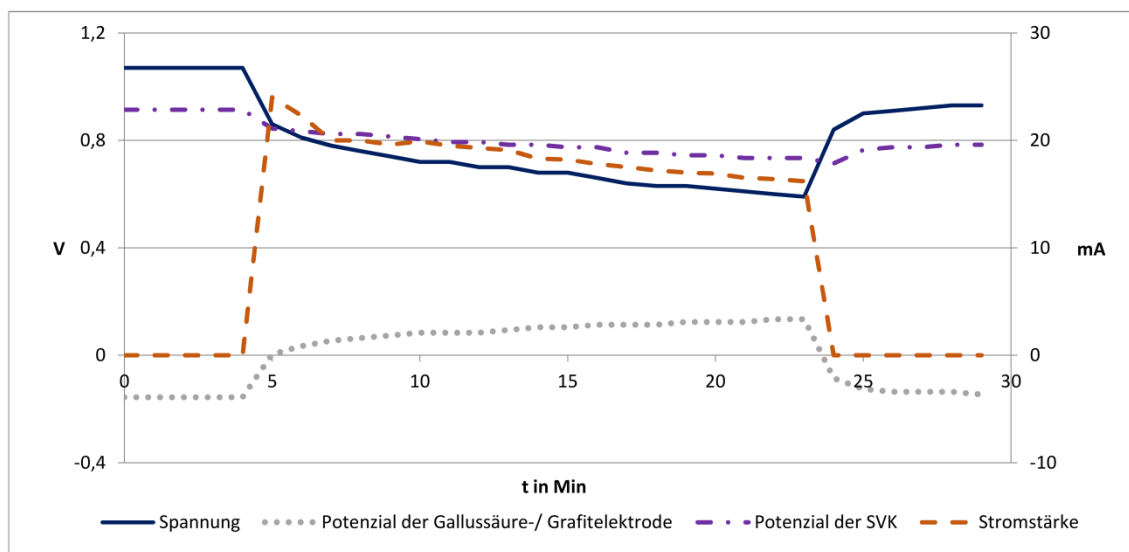


Abbildung 69: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Gallussäure/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.2.5.2. Gallussäure/Eisen(III)-sulfat-Zelle

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abbildung 25. Im Becherglas befinden sich wieder die alkalische Gallussäure-Lösung und im Tontopf eine Eisen(III)-sulfatlösung. Als

Elektroden dienen auf beiden Seiten Grafitfolien. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Da der vorige Versuch ausgezeichnete Ergebnisse liefert, ist davon auszugehen, dass auch die Gallussäure-/ Eisen(III)-sulfat-Zelle mit einem leistungsstarken Motor betrieben werden kann. Die Zelle wird für 15 Minuten betrieben und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch weitere 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 5 Minuten bei 0,94 V und das Ruhepotenzial der Gallussäure-/ Grafit Elektrode bei -0,08 V. Nach Anschluss des leistungsstarken Verbrauchers sinkt die Spannung auf 0,67 V, steigt dann aber im Laufe der 20-minütigen Messung auf 0,72 V wieder an. Das Potenzial der Gallussäure-/ Grafit Elektrode steigt im Laufe des Versuches von +0,00 V auf +0,02 V an, während das Potenzial der Eisen(III)sulfat-/ Grafit Elektrode von einem Ruhepotenzial von +0,86 V auf +0,66 V fällt, dann jedoch im Laufe des Versuches auf +0,73 V wieder ansteigt. Somit ist die Spannungszunahme im Versuch von dem Kathodenpotenzial abhängig bzw. zu erklären. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten auf 0,93 V und die Ruhepotenziale der Gallussäure-/ Grafit Elektrode -0,07 V und Eisen(III)sulfat-/ Grafit Elektrode auf +0,86 V. Damit zeigt sich, dass sich das Kathoden- sowie auch das Anodenpotenzial wieder vollständig erholt, was sich auch im Vergleich der Ruheklemmenspannung zu Anfang und zum Ende des Versuchs zeigt (Abb. 70).

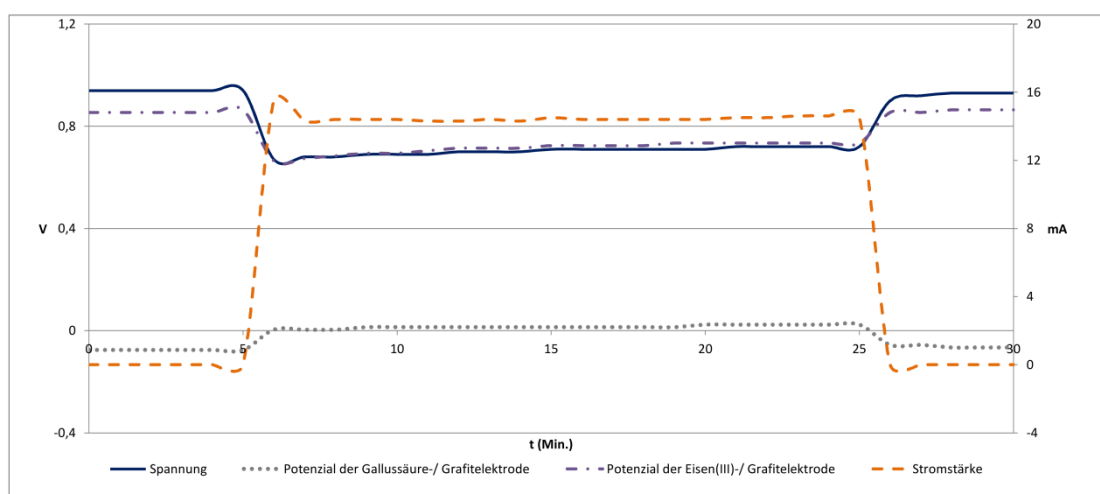


Abbildung 70: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Gallussäure/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.2.5.3. Gallussäure/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor⁹

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt nach Abbildung 26. Auf der Anodenseite befinden sich die Gallussäure-Lösung mit einer Grafitfolie und im Terrakottatopf die p-Benzochinonlösung mit einer weiteren Grafitfolie. Zu Beginn werden 10 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsschwacher Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 40 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale nochmals 10 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 10 Minuten bei 0,80 V und die Ruhepotenziale der Gallussäure-/ Grafitelektrode bei -0,07 V und der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode bei +0,72 V. Nach Anschluss des Motors dreht sich der Propeller bei einer Stromaufnahme von 8,15 mA schnell und die Klemmenspannung fällt auf 0,47 V. Die Stromaufnahme bleibt während des 40-minütigen Betriebs konstant bei 8,1 mA, und die Spannung hält sich konstant bei 0,47. Interessanterweise bleibt das Potenzial der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode während des Versuchs mit +0,52 V konstant, während das Potenzial von der Gallussäure-/ Grafitelektrode von +0,02 V auf +0,05 V leicht steigt. 10 Minuten nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung mit 0,78 V fast auf ihren Ausgangswert und auch das Ruhepotenzial der p-Benzochinon -/ Grafitelektrode erreicht mit +0,71 V nahezu das Ausgangsruhepotenzial. Das Potenzial der Gallussäure-/ Grafitelektrode erholt sich ebenso gut und erreicht einen Wert von -0,06 V (Abb. 71).

⁹ Die Daten aus diesem Versuch mit dem leistungsschwachen Motorstammen aus der Bachelorarbeit von Herrn A. Rehling.

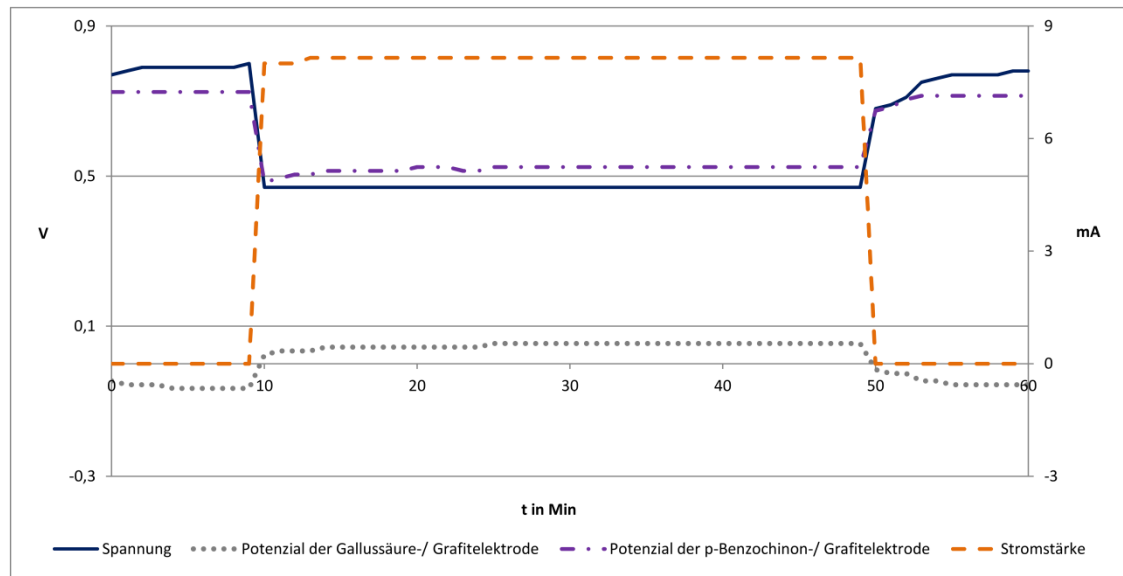


Abbildung 71: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Gallussäure/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.2.5.4. Gallussäure/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

Durchführung: Der Versuch der Gallussäure-/ p-Benzochinon-Zelle wurde mit einem leistungsstarken Motor wiederholt.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung beträgt 0,82 V und das Ruhepotenzial der Gallussäure- / Grafitelektrode liegt bei +0,72 V. Nach Anschluss eines leistungsstarken Motors dreht sich dieser bei einer Stromaufnahme von 14 mA sehr lebhaft, und die Klemmenspannung fällt mit 0,6 V nur gering ab. Das Potenzial der Gallussäure-/ Grafitelektrode liegt bei +0,62 V und bleibt ebenso wie die Spannung während der 30-minütigen Messung konstant. Nach Abklemmen des Motors erholen sich die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial innerhalb von 4 Minuten auf ihre Ausgangswerte.

6.2.5.5. Fazit

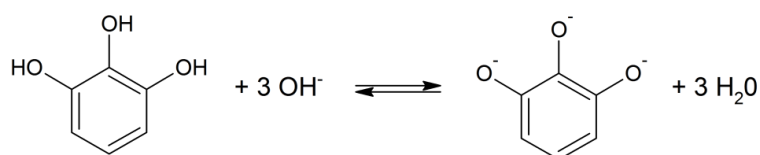
Die Ruheklemmenspannungen der drei Systeme mit Gallussäure liegen zwischen 0,8 und 1 V. Dabei kann allerdings die Gallussäure-/ p-Benzochinon-Batterie nicht mit einem

leistungsstarken Motor betrieben werden, während das bei den beiden anderen Systemen möglich war. Selbst beim Betrieb mit einem leistungsschwachen Motor sinkt die Spannung der Zelle deutlich ab. Kennzeichnend für alle Zellen ist jedoch, dass sich die Ruheklemmenspannung nach Beendigung der Versuche wieder sehr schnell auf die Ausgangswerte erholt. Gallussäure ist aufgrund seines nicht vorhandenen Gefährdungspotenzials und durch die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse eine geeignete Substanz für den Einsatz in Redox-Flow-Batteries für den Chemieunterricht.

6.2.6. Pyrogallol

Pyrogallol ist ein farbloser, glänzender Feststoff, der Blättchen oder Nadeln ausbildet und sich an der Luft langsam grau verfärbt. 1786 wurde es von C. W. Scheele beim Erhitzen von Gallussäure entdeckt und auch noch heute nach diesem Verfahren gewonnen. Es ist ein starkes Reduktionsmittel und wird an der Luft schnell oxidiert. Derivate von Pyrogallol treten in der Natur häufig auf, beispielsweise in Buchen- oder Holzteer [70, S. 370f]. Pyrogallol besteht aus einem aromatischen Ring, an welchem sich 3 phenolische Gruppen befinden. In alkalischer Lösung deprotonieren diese OH-Gruppen, wobei am Ring 2 deprotonierte OH-Gruppen unter Elektronenabgabe zu Carbonylgruppen oxidiert werden (Abb. 72).

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

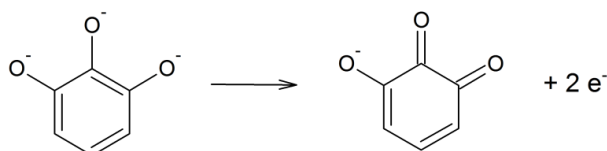


Abbildung 72: Deprotonierung und anschließende Oxidation von Pyrogallol im alkalischen Milieu

Das CV von Pyrogallol zeigt zwischen -0,30 V und -0,33 V gegen Ag/AgCl Oxidationspeaks, und zwischen -0,35 V und -0,40 V gegen Ag/AgCl lässt sich eine Andeutung eines Reduktionspeaks bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten vermuten. Diese Reduktionspeaks sind aber nicht eindeutig und lassen keine Rückschlüsse für eine Auswertung mit den Parametern ΔE_p und

i_{pa}/i_{pk} zu. Somit wird das System Pyrogallol in alkalischer Lösung als nicht reversibel eingeschätzt (Abb. 73). Es sollen trotzdem Versuche durchgeführt werden, um herauszufinden, ob sich Pyrogallol im alkalischen Milieu als Anodensubstanz in einer Batterie eignet.

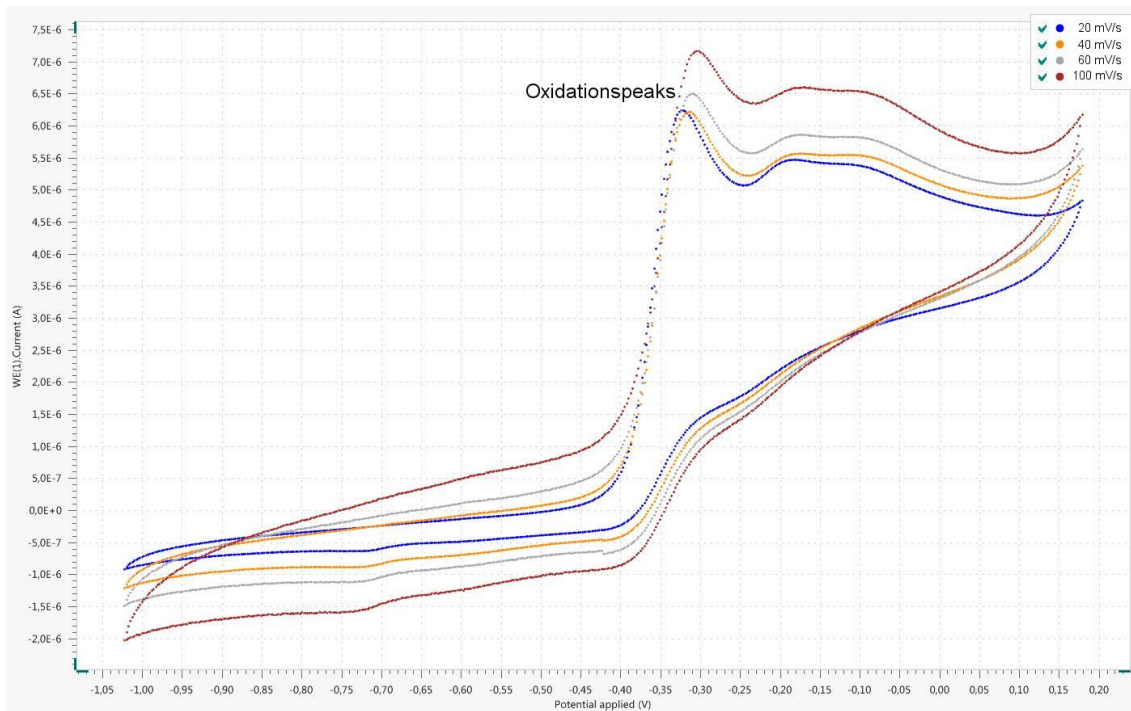


Abbildung 73: Cyclovoltammogramm von Pyrogallol in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Pyrogallol, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Pyrogallol-Lösung werden 5 g Pyrogallol in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.2.6.1. Pyrogallol/Sauerstoff-Zelle¹⁰

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abbildung 24 dargestellt aufgebaut. Auf der Anodenseite befinden sich die alkalische Pyrogallol-Lösung und auf der Kathodenseite 1-molare Schwefelsäure mit 5 g Natriumperoxodisulfat und der neuartigen Kohleelektrode nach OETKEN. Zu Beginn werden 10 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale

¹⁰ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn A. Rehling.

gemessen und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Da aus Versuchen bekannt ist, dass Batterien mit der SVK konstant laufen und gute Resultate bei Spannungen liefern, wird diese Batterie gegen SVK gleich mit einem leistungsstarken Motor betrieben. Die Zelle wird 40 Minuten betrieben und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale 10 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung beträgt zu Beginn 1,38 V, und das Ruhepotenzial der Pyrogallol-/ Grafitelektrode liegt bei -0,19 V und das Ruhepotenzial der SVK bei +1,19 V. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors fällt die Spannung nur gering auf 1,06 V ab und hält sich im Laufe des Versuches konstant. Zum Ende fällt sie auf 0,95 V. Bemerkenswert ist, dass vor allem das Potenzial der Pyrogallol-/ Grafitelektrode nahezu konstant bleibt (-0,01 bis +0,02 V). Das Potenzial der SVK fällt leicht von +1,06 V auf +0,97 V ab. Der Motor dreht sich bei einer Stromaufnahme von durchschnittlich 27 mA sehr lebhaft. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung innerhalb von 10 Minuten auf ihren Ausgangswert mit 1,36 V. Die Ruhepotenziale nehmen ebenfalls wieder ihre Ausgangswerte an: So liegt die Pyrogallol-/ Grafitelektrode bei einem Potenzial von -0,24 V und die SVK bei +1,12 V (Abb. 74)

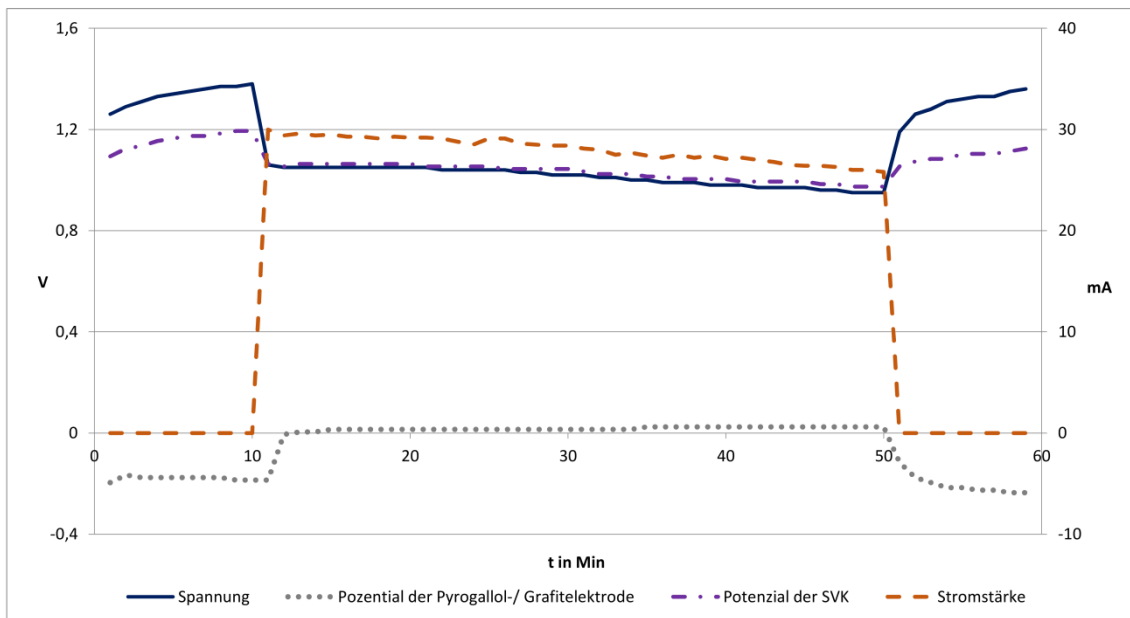


Abbildung 74: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Pyrogallol/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.2.6.2. Pyrogallol/p-Benzochinon-Zelle

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt wie in Abbildung 26. Im Becherglas befinden sich die Pyrogallol-Lösung mit einer Grafitfolie als Elektrode und im Terrakottatopf die p-Benzochinonlösung. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsschwacher Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 20 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch weitere 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Das Ruhepotenzial der Pyrogallol-/ Grafit Elektrode liegt am Anfang bei -0,14 V und das der p-Benzochinon-/ Grafit Elektrode bei +0,53 V. Die Ruheklemmenspannung beträgt 0,67 V, und nach Anschluss des leistungsschwachen Motors fällt diese auf 0,40 V ab. Während sich der Motor bei einer Stromaufnahme von 2,6 mA lebhaft dreht, fällt die Spannung während der 20-minütigen Messung auf 0,38 V ab. Die Potenziale liegen zum Ende des Betriebes bei -0,01 V (Pyrogallol-/ Grafit Elektrode) und +0,27 (p-Benzochinon-/ Grafit Elektrode). Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung wieder schnell und ist mit einem Wert von 0,60 V nahe der Ausgangsspannung. Das Ruhepotenzial der Pyrogallol-/ Grafit Elektrode liegt nach dem Betrieb der Batterie bei -0,13 V und das der p-Benzochinon-/ Grafit Elektrode bei 0,47 V. Somit hat sich das Potenzial der p-Benzochinon-/ Grafit Elektrode im Gegensatz zum Anfang leicht verbessert (Abb. 75). Weitere Versuchen haben gezeigt, dass ein Betrieb mit einem leistungsstarken Motor nicht möglich ist.

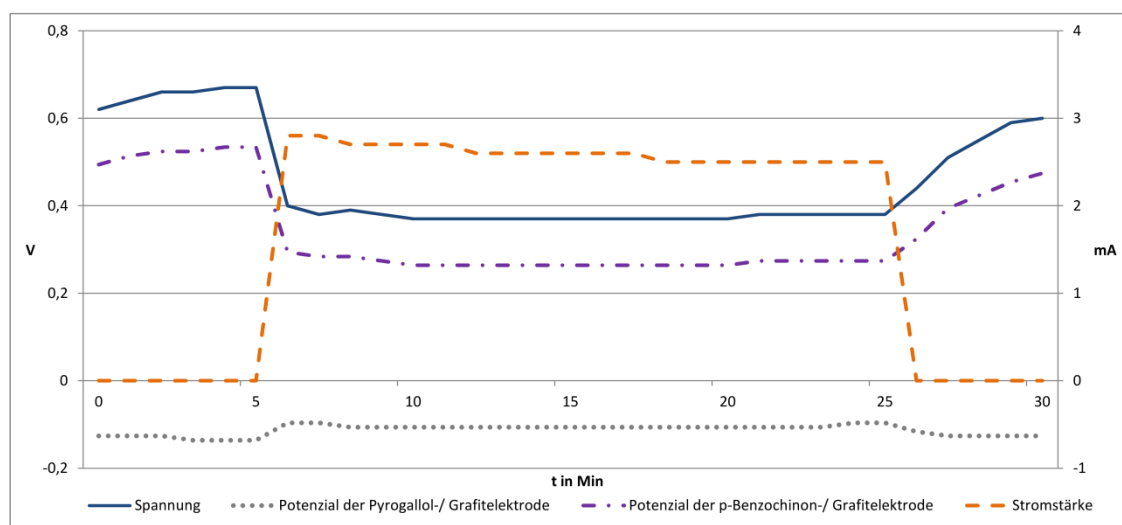


Abbildung 75: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Pyrogallol/p-Benzochinon-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.2.6.3. Pyrogallol/Eisen(III)-sulfat-Zelle

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abbildung 25. Im Becherglas befinden sich wieder eine alkalische Pyrogallol-Lösung und im Tontopf eine Eisen(III)-sulfatlösung. Als Elektroden dienen auf beiden Seiten Grafitfolien. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Da der vorige Versuch ausgezeichnete Ergebnisse lieferte, ist davon auszugehen, dass auch die Gallussäure-/ Eisen(III)-sulfat-Zelle mit einem leistungsstarken Motor betrieben werden kann. Der Betrieb der Zelle dauert 20 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt am Anfang bei 1,01 V, das Ruhepotenzial der Pyrogallol-/ Grafitelektrode bei -0,24 V und das Ruhepotenzial der Eisen(III)-sulfat-/ Grafitelektrode bei +0,76 V. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors, welcher sich bei einer Stromaufnahme von 16-17 mA schnell dreht, fällt die Spannung auf 0,60 V ab, erholt sich aber im Laufe des Betriebs der Batterie auf 0,66 V, da auch das Potenzial der Eisen(III)-sulfat-/ Grafitelektrode von +0,46 V auf +0,57 V steigt. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung innerhalb von 5 Minuten auf 1 V und liegt somit bei ihrem Ausgangswert. Auch das Potenzial der Pyrogallol-/ Grafitelektrode steigt von -0,20 auf -0,21 V während der Ruhephase und das Potenzial der Eisen(III)-sulfat-/ Grafitelektrode liegt am Ende dieser Phase bei +0,79 V (Abb. 76).

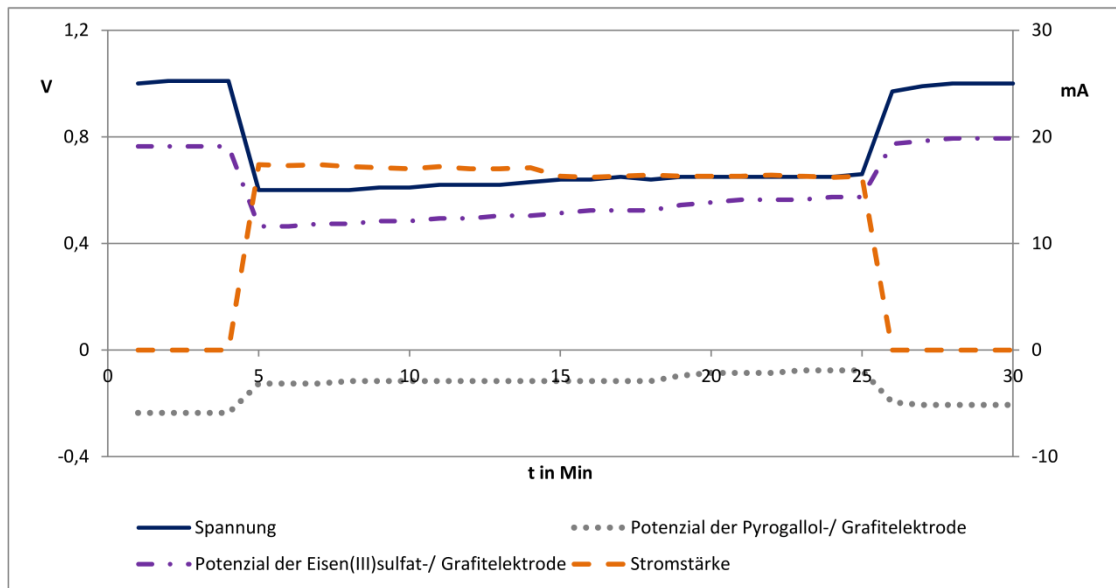


Abbildung 76: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Pyrogallol/Eisen(III)-sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

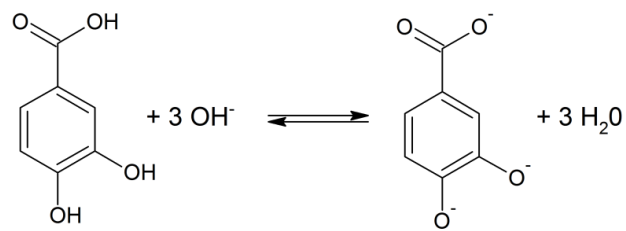
6.2.6.4. Fazit

Die drei dargestellten Zellen mit einer alkalischen Pyrogallol-Lösung auf der Anodenseite eignen sich alle sehr gut für den Einsatz des Modellversuchs von Redox-Flow-Batteries. Sie zeichnen sich durch eine gute Betriebsdauer aus, da die Zellspannungen der jeweiligen Batterien und vor allem das Potenzial der Pyrogallol-/ Grafitelektrode gut reproduzieren lassen. Ebenso zeigt sich deutlich, dass sich die Systeme nach Abklemmen des Motors nahe zur ihre Ausgangswerte hinsichtlich Ruheklemmenspannung und -potenziale annehmen. Bei den Zellen Pyrogallol/SVK und Pyrogallol/p-Benzochinon ist sogar der Spannungsabfall nach Anschluss des Motors sehr gering. Lediglich bei der Pyrogallol/Eisen(III)sulfat-Zelle ist der Abfall etwas größer.

6.2.7. Protocatechusäure

Die Protocatechusäure gehört zu der Gruppe der 3,4-Dihydroxybenzolsäuren. Es bildet flache, gelblichweiße Kristalle, die wenig in Wasser, jedoch besser in Ethanol löslich sind [70, S. 3660]. Die beiden phenolischen Gruppen und die Carboxygruppe lassen sich durch Hydroxid-Ionen deprotonieren, wobei am Ring 2 deprotonierte OH-Gruppen unter Elektronenabgabe zu Carbonylgruppen oxidiert werden (Abb. 77).

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

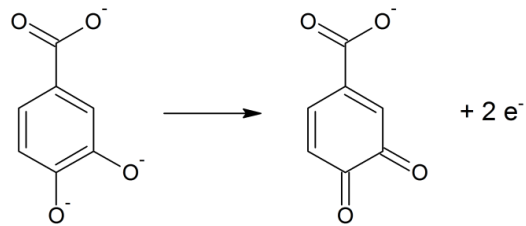


Abbildung 77: Deprotonierung und anschließende Oxidation von Protocatechusäure im alkalischen Milieu

Das CV der Protocatechusäure zeigt zwei Oxidationspeaks in den Bereichen -0,08 V bis -0,04 V und +0,26 V und +0,30 V gegen Ag/AgCl. Allerdings ist der erste Peak deutlich ausgeprägter als der zweite. Anders als bei der Gallussäure zeichnet sich in diesem CV keine Andeutung eines Reduktionspeaks bei beiden Oxidationspeaks ab, sodass geschlussfolgert werden kann, dass das System Protocatechusäure im alkalischen nicht reversibel und somit nicht wieder aufladbar ist. Durch die Peakausprägung findet die Oxidation der Protocatechusäure eher im niedrigen Potenzialbereich statt, was in den nachfolgenden experimentellen Untersuchungen auch bestätigt wird (Abb. 78).

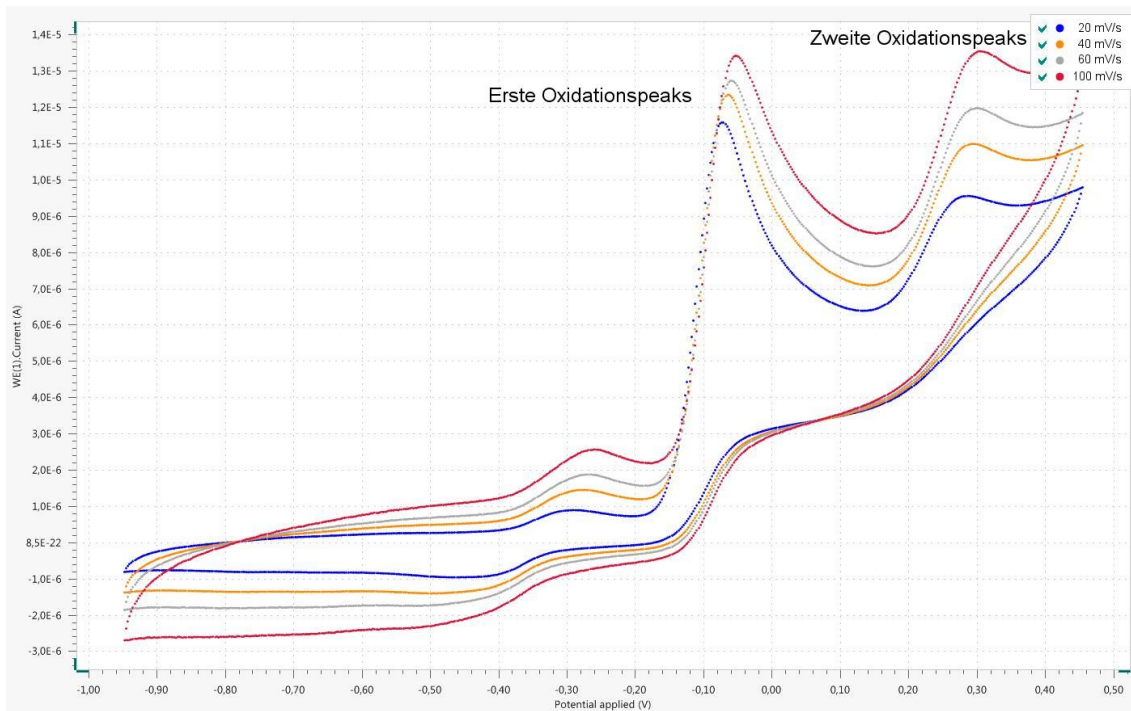


Abbildung 78: Cyclovoltammogramm von Protocatechusäure in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Protocatechusäure, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Lösung werden 5 g Protocatechusäure in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.2.7.1. Protocatechusäure/Sauerstoff-Zelle

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 24 dargestellt aufgebaut. Auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Protocatechusäurelösung mit einer Grafitfolie und auf der Kathodenseite die SVK in saurem Milieu mit einem Zusatz von Natriumperoxodisulfat. Zu Beginn werden für 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Protocatechusäure-/ Grafit Elektrode gemessen. Anschließend wird ein leistungsstarker Elektromotor von Heliocentris in den Stromkreis geschaltet. Nach Abklemmen des Motors werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale erneut 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: In diesem Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten 1,12 V. Das Ruhepotenzial der Protocatechusäure-/ Grafitelektrode liegt bei -0,04 V. Nach Anklemmen des Motors fällt die Spannung leicht auf 0,86 V und fällt während der Betriebsdauer geringfügig weiter, bis sie sich auf 0,66 V eingependelt hat. Unter Belastung steigt das Potenzial der Anode anfänglich auf +0,05 V und pendelt sich dann ebenso bei +0,07/+0,08 V ein. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten auf 1,14 V, und das Ruhepotenzial der Protocatechusäure-/ Grafitelektrode liegt bei -0,07 V (Abb. 79).

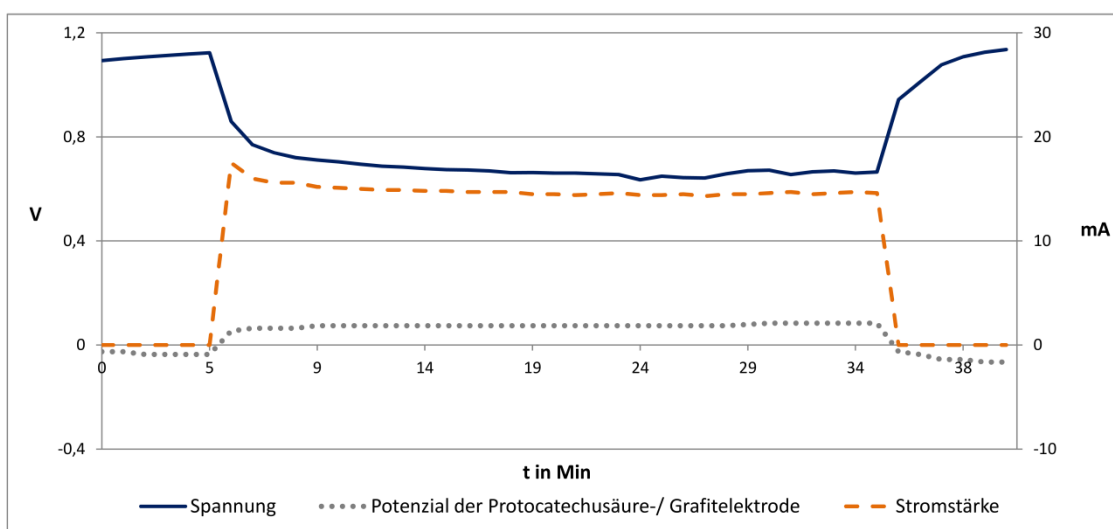


Abbildung 79: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Protocatechusäure/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.7.2. Protocatechusäure/p-Benzochinon-Zelle

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 26 dargestellt aufgebaut. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Protocatechusäurelösung mit einer Grafitfolie. Im Tontopf auf der Kathodenseite eine p-Benzochinonlösung mit einer weiteren Grafitfolie. Zu Beginn werden für 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale der Elektroden gemessen. Anschließend wird ein leistungsstarker Elektromotor von Heliocentris in den Stromkreis geschaltet. Nach Abklemmen des Motors werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn des Versuches liegt die Ruheklemmenspannung nach 2 Minuten bei 0,74 V. Das Ruhepotenzial der Protocatechusäure-/ Grafitelektrode beträgt

+0,00 V und das Ruhepotenzial der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode liegt bei +0,74 V. Nach Anschluss des Motors sinkt die Spannung auf 0,43 V. Das Potenzial der Protocatechusäure-/ Grafitelektrode steigt auf +0,16 V und das der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode fällt auf +0,58 V. Das Potenzial der Kathode ist während des Betriebes bei Werten von +0,57 bis +0,50 V. Bei einer Stromaufnahme von 13,4 mA kann die Batterie problemlos 20 Minuten lang betrieben werden. Nach Abklemmen des Motors steigt die Spannung nach 5 Minuten auf 0,70 V an, und das Potenzial der Protocatechusäure-/ Grafitelektrode fällt auf +0,01 V ab. Das Potenzial der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode erreicht einen Wert von +0,70 V (Abb. 80).

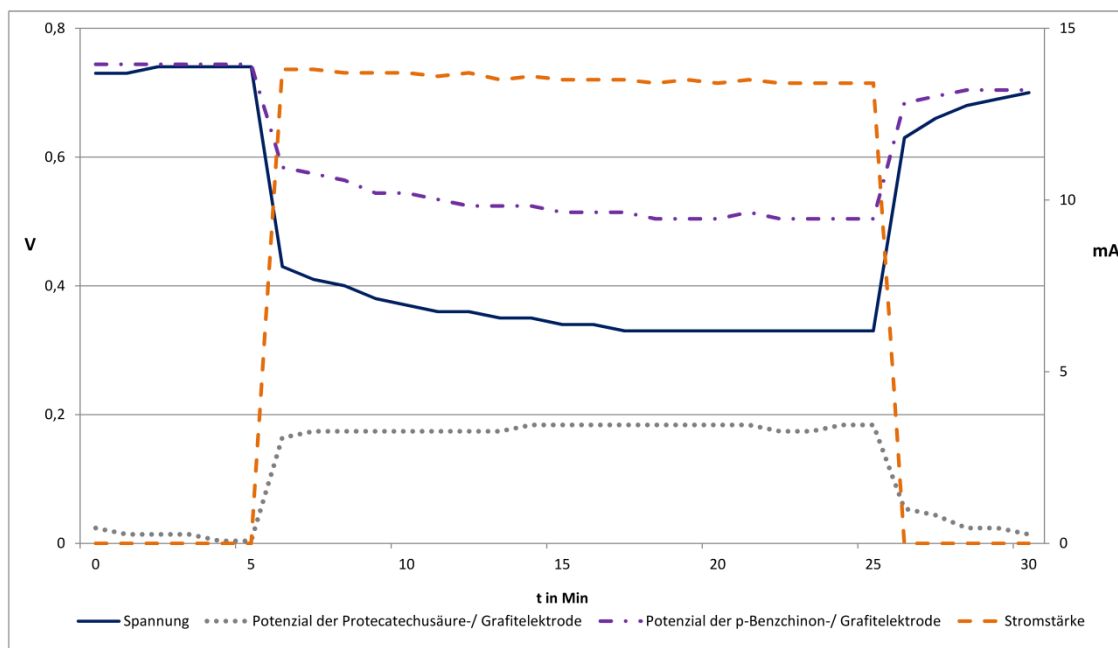


Abbildung 80: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Protocatechusäure/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.7.3. Protocatechusäure/Eisen(III)-sulfat-Zelle

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abb. 25 dargestellt. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Protocatechusäurelösung mit einer Grafitfolie und auf Seite der Kathode eine Eisen(III)sulfat-Lösung mit einer weiteren Grafitfolie. Zu Beginn werden für 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Protocatechusäure-/ Grafitelektrode gemessen. Anschließend wird ein leistungsstarker Elektromotor von Heliocentris in den Stromkreis geschaltet. Nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale noch einmal lang 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: In diesem Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten 0,79 V, und das Ruhepotenzial der Protocatechusäuresäure-/ Graphitelektrode liegt bei +0,03 V und das Ruhepotenzial der Kathode beträgt +0,82 V. Nach Anklemmen des Motors fällt die Spannung leicht auf 0,57 V ab und bleibt während der gesamten Betriebsdauer relativ konstant (0,56 V). Unter Belastung steigt das Potenzial der Anode anfänglich auf +0,15 V und pendelt sich dann bei +0,18 V ein. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten auf 0,83 V, und das Ruhepotenzial der Protocatechusäuresäure-/ Graphitelektrode liegt bei +0,01 V (Abb. 81).

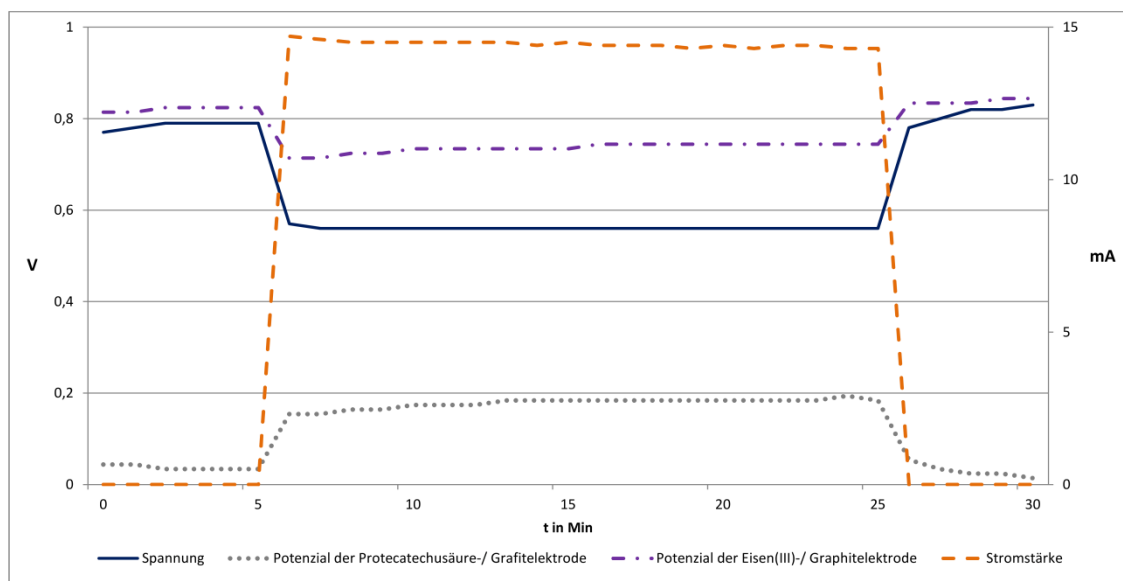


Abbildung 81: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenziale der Protocatechusäure/Eisen(III)sulfat-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.7.4. Fazit

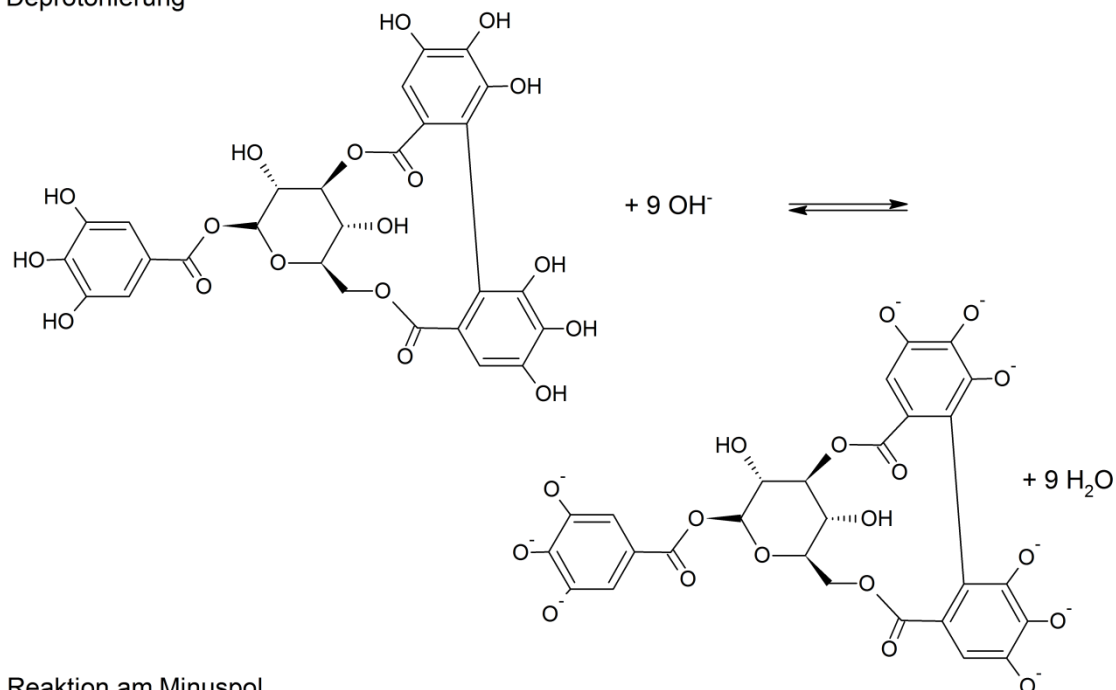
Protocatechusäure als Anodensubstanz in semi- und organischen Redox-Flow-Batteries ist ein gutes System. Sie besitzt ein beständiges Potenzial um +0,08 V besitzt und mit dem sich alle drei Kathodensubstanzen mit einem leistungsstarken Motor betreiben lassen. Die Spannung und Potenziale fallen nur geringfügig ab, bleiben jedoch während der Betriebsdauer konstant. Auch nach der Betriebsdauer erholen sich Ruheklemmenspannung und -potenziale wieder sehr gut.

6.2.8. Tannine

Die Gruppe der Tannine ist sehr vielfältig, und ihre chemische Zusammensetzung ist je nach Herkunft (z. B. Eichen- oder Kastanienholz) sehr unterschiedlich. Tannine sind ein weißliches oder schwach gelbliches, sehr locker geflocktes Pulver, und der Name wird vom französischen Wort *tanin* abgeleitet und mit Gerbstoff übersetzt. Es wird noch heute zur Gerbung von Häuten eingesetzt, aber unter anderem auch zur „Tanninschönung“ in der Fruchtsaft-, Bier- und Weinklärung [71, S. 4452]. Tannine sind ebenso ein natürliches Konservierungsmittel. Durch die Zugabe von Tanninen in Weinen können diese länger altern und reifen, was sich vor allem im Geschmack der Weine wiederfindet. Mit Hilfe dieses Einsatzes bei der Weinherstellung lassen sich Tannine auch leicht im Onlineshop von Zulieferern für Weinhersteller beziehen. In dieser Arbeit wurden zwei Tanninsorten untersucht, die jeweils über den Weinherstellierzulieferer Meister Eder online bei <http://www.faesser-shop.de> bezogen wurden. Bei Tannin handelt es sich um ein helles, gelbliches Pulver, und vom Lieferanten wird angegeben, dass es von der Kastanie stammt. Das zweite Tannin ist ein sehr dunkles, bräunliches Pulver, das laut Verkäufer aus Eichenholz gewonnen wird (dies ist aus einem persönlichen Telefonat bekannt).

Da Tannine wie beschrieben je nach Herkunft sehr unterschiedliche Strukturen aufweisen, wird die chemische Reaktion an dieser Stelle zur besseren Übersichtlichkeit am Ellagtannin dargestellt. Tannine sind, wie beim Ellagtannin dargestellt, aus mehreren Aromaten aufgebaut und besitzen unter anderem eine Vielzahl an phenolischen Gruppen, die im alkalischen Milieu deprotoniert werden. Vermutlich werden nicht alle phenolischen Gruppen deprotoniert. Für die Verdeutlichung der Reaktion in Redox-Flow-Batteries ist nicht bedeutsam, wie viele phenolischen Gruppen deprotoniert werden. An einigen Stellen der Ringe werden die deprotonierten, phenolischen Gruppen unter Abgabe von Elektronen zu Carbonylgruppen oxidiert, so dass sich Chinone im Molekül ausbilden (Abb. 82).

Deprotonierung



Reaktion am Minuspol

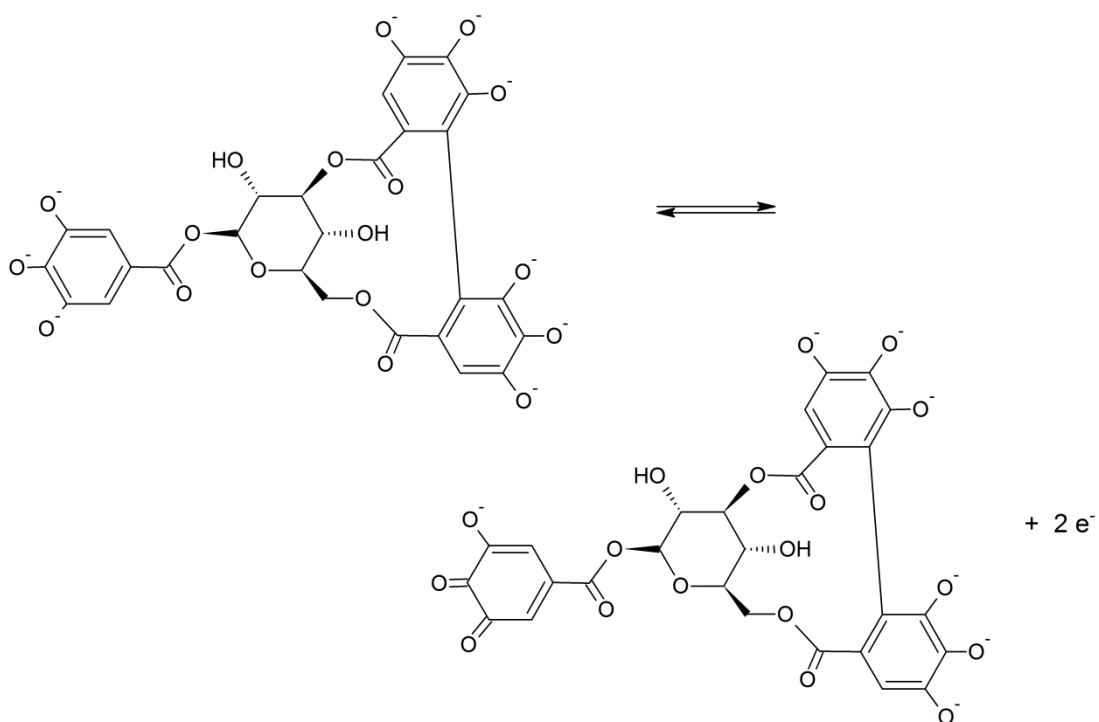


Abbildung 82: Deprotonierung und anschließende Oxidation von Ellagittannin im alkalischen Milieu

Das erste CV, das von dem hellen Tannin, das aus Kastanien gewonnen wird, im alkalischen Milieu angefertigt wird, zeigt deutlich zwei aufeinanderfolgende Oxidationspeaks. Der erste liegt bei ungefähr $-0,22 \text{ V}$ gegen Ag/AgCl und der zweite bei $+0,36 \text{ V}$ gegen Ag/AgAgCl . Interessant ist, dass sich im Bereich des ersten Oxidationspeaks ein schwacher Reduktionspeak

abzeichnet (vor allem gut erkennbar bei der Scangeschwindigkeit von 100 mV/s). Ähnlich wie bei der Gallussäure liegt die Vermutung nahe, dass aufgrund der geringen Diffusionskräfte kaum noch das Oxidationsprodukt der ersten Oxidation vor der Elektrode vorliegt, sondern fast ausschließlich das Oxidationsprodukt der zweiten Oxidation, das wiederum nicht reduzierbar ist (Abb. 83). Aus experimentellen Untersuchungen mit Tannin ist bekannt, dass die Oxidation eher im Potenzialbereich unter 0 stattfindet. Das lässt die Vermutung zu, dass die zweite Oxidation bei den gleich folgenden Versuchsbeschreibungen nicht stattfindet. Daraus resultierend wird ein zweites CV angefertigt, dessen Potenzialgrenzen geringer sind, sodass nur noch die erste Oxidation stattfinden kann.

In diesem CV zeigen sich nun eindeutige Oxidations- und Reduktionspeaks im Potenzialbereich zwischen -0,36 V und -0,20 V. ΔE_p liegt bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten zwischen 150-200 mV, und i_{p_k} ist deutlich geringer als i_{p_a} . Auch hier liegt es daran, dass das Potenzial nach der ersten Oxidation aufgrund der zweiten folgenden Oxidation zu hoch bleibt, so dass die Basislinien zu steil sind. Trotz der Tatsache, dass i_{p_a} nicht i_{p_k} entspricht, aber ein eindeutiger Reduktionspeak zu erkennen ist, wird das System als quasi-reversibel eingeschätzt. Dafür spricht auch der ermittelte Wert von ΔE_p bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten. Das helle Tannin im alkalischen Milieu ist somit ein gehemmt wiederaufladbares System (Abb. 84).

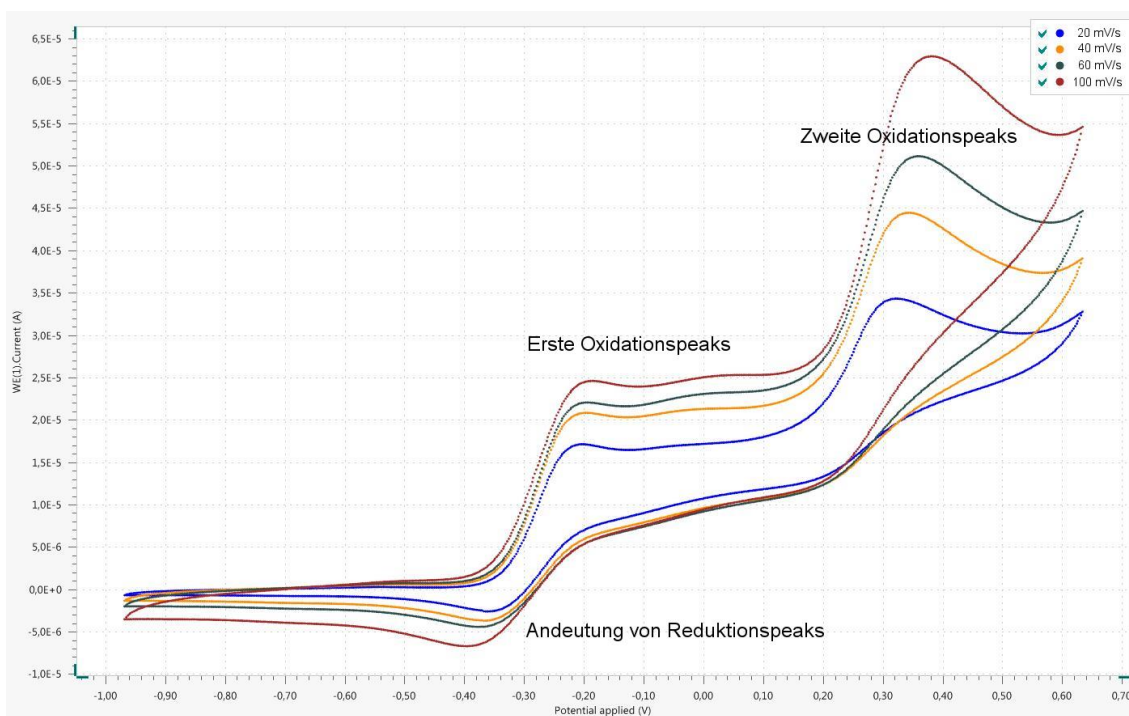


Abbildung 83: Cyclovoltammogramm vom hellen Tannin in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

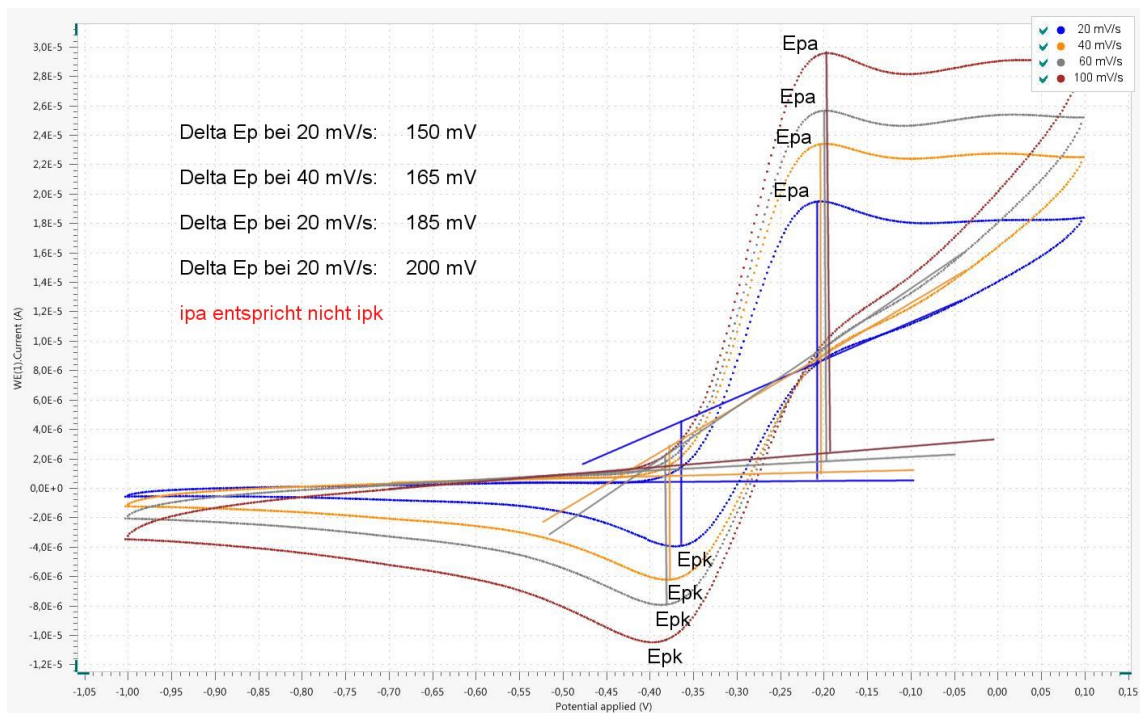


Abbildung 84: Cyclovoltammogramm vom hellen Tannin in 1-molarer Natronlauge (2mmol) und geringeren Potenzialgrenzen gegen Ag/AgCl

Das CV vom dunklen Tannin zeigt ebenso wie sein heller Vertreter zwei Oxidationspeaks in den Bereichen -0,25 V und +0,02 V gegen Ag/AgCl. Im Gegensatz zu dem vorrigen CV vom hellen Tannin deutet sich jedoch weder bei den ersten noch bei den zweiten Oxidationpeaks eine Reduktion an. Also lassen sich ΔE_p sowie I_{p_k} und i_{p_a} nicht ermitteln. Das dunkle Tannin ist somit nicht wiederaufladbar. Außerdem sind die vorhandenen Oxidationspeaks geringer ausgeprägt als beim hellen Tannin (Abb. 85). Das lässt die Vermutung zu, dass das dunkle Tannin schlechter oxidierbar ist als das helle Tannin. Diese Annahme wird auch in den nachfolgenden experimentellen Untersuchungen bestätigt. Da aber beide Tannine zwei Oxidationspeaks aufweisen, findet die Oxidation von Tanninen womöglich in mehreren Schritten statt.

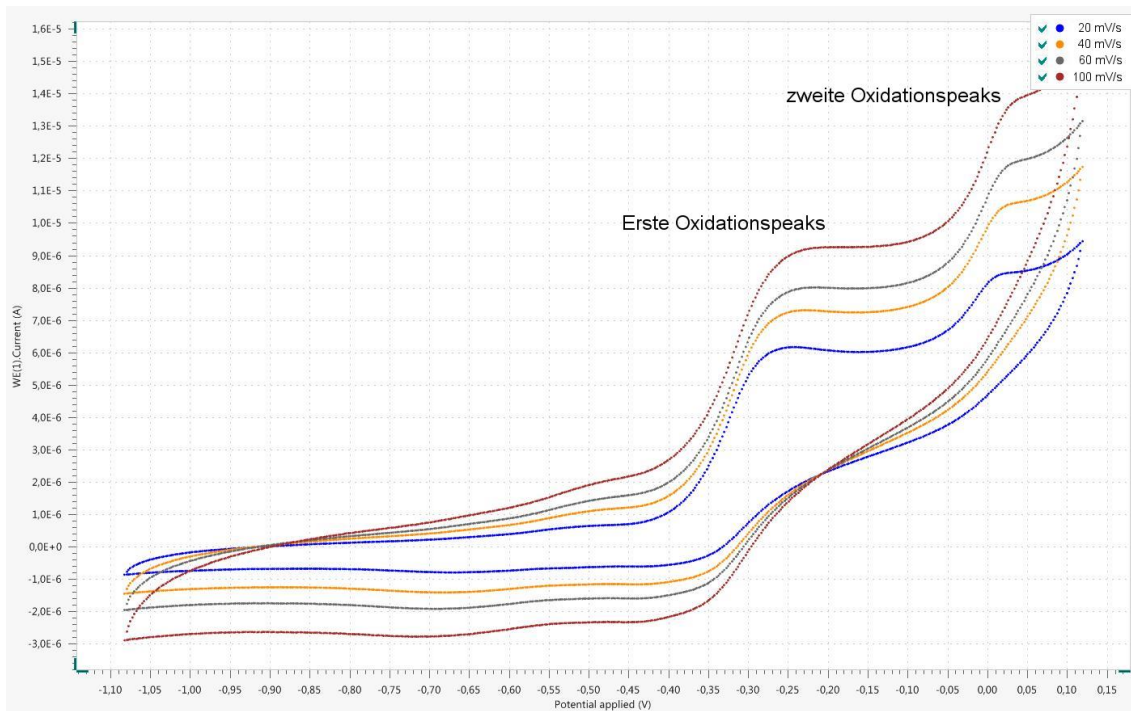


Abbildung 85: Cyclovoltammogramm von dunklem Tannin in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Helles Tannin, dunkles Tannin, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Lösung werden jeweils 5 g der Tanninsorte in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.2.8.1. Versuchsreihe Ellagtannin (helles Kastanientannin)

6.2.8.1.1. Ellagtannin/Sauerstoff-Zelle

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abb. 24 dargestellt. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Tanninlösung mit einer Grafitfolie und auf der Kathodenseite eine Kohlelektrode nach Oetken in Schwefelsäure mit einem Zusatz an Natriumperoxodisulfat. Zu Beginn werden 9 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale der Elektroden gemessen. Als Motor wird ein leistungsstarker Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 40 Minuten. Im Anschluss werden nochmals die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale der Elektroden für 10 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung beträgt 1,46 V und das Ruhepotenzial der Ellagtannin-/ Grafitelektrode -0,28 V. Das Ruhepotenzial der Kathode liegt bei +1,17 V. Nach Anschluss des Motors fällt die Spannung auf 1,01 V ab, und das Potenzial der Anode steigt auf +0,04 V an und das Potenzial der Kathode fällt auf +1,03 V ab. Trotz einer Stromaufnahme von durchschnittlich 21 mA steigt die Spannung während des Betriebes kurzzeitig auf 1,06 V an und pendelt sich dann bei 1,03 V ein. Das Potenzial der Grafitelektrode in der Tanninlösung fällt zu Beginn leicht, steigt dann aber wieder an und liegt am Ende bei -0,02 V. Das Potenzial der SVK liegt die gesamte Betriebszeit über bei +1,00 V. Der leichte Spannungsanstieg ist also mit den Potenzielschwankungen der Anode zu erklären. Nach Abklemmen des Motors erholen sich die Ruheklemmenspannung auf 1,42 V und das Ruhepotenzial der Anode auf -0,23 V (nach 5 Minuten). Die Werte sind aus Abb. 86 ersichtlich.

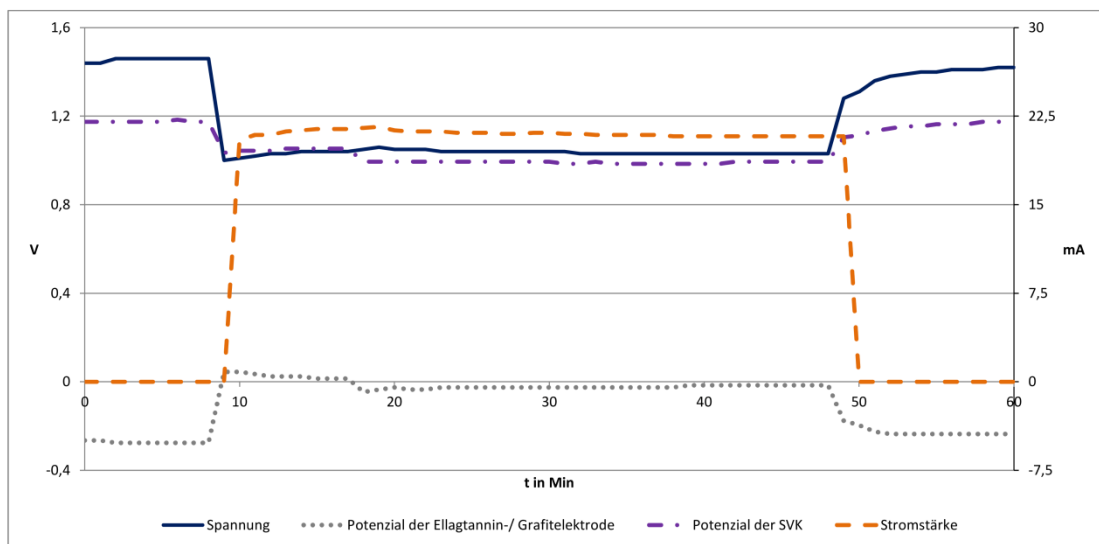


Abbildung 86: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Ellagtannin/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.8.1.2. Ellagtannin/p-Benzochinon-Zelle mit leistungsschwachen Motor

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 26 dargestellt aufgebaut und auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Tanninlösung mit einer Grafitfolie. Am Pluspol ist eine weitere Grafitfolie in einer p-Benzochinonlösung. Zu Beginn werden die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Elektroden gemessen. Als Motor wird zunächst ein leistungsschwacher Motor verwendet. Die Betriebsdauer der Zelle beträgt 30 Minuten. Im Anschluss werden noch

nochmals für 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Anode gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt zu Beginn bei 0,83 V und das Ruhepotenzial der Anode bei -0,15 V. Die Kathode besitzt ein Ruhepotenzial von +0,68 V. Nachdem der Motor angeschlossen wird, fällt die Spannung auf 0,69 V ab, und das Potenzial der Anode steigt auf -0,13 V an. Das Potenzial der Ellagtannin-/ Grafitelektrode bleibt während der gesamten Messung konstant und ändert sich nicht. Das Potenzial der Kathode fällt zunächst auf +0,57 V und steigt während des Betriebs der Batterie auf +0,61 V an. Dies zeigt sich auch in der Spannung: Diese steigt innerhalb der Messung auf 0,74 V an. Der Motor besitzt eine Stromaufnahme von 2 mA, und die Spannung fällt innerhalb von 5 Minuten auf 0,22 V ab. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nach 3 Minuten auf 0,83 V, und das Potenzial der Ellagtannin-/ Grafitelektrode liegt bei -0,15 V (Abb. 87).

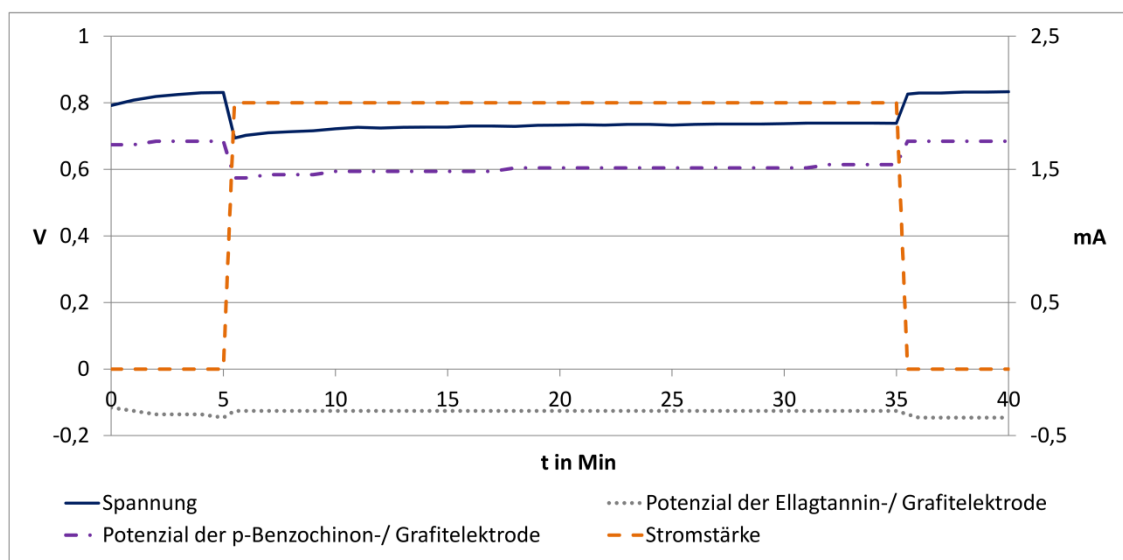


Abbildung 87: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Ellagtannin/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

6.2.8.1.3. Ellagtannin-p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

Durchführung: Da der Spannungsabfall bei Inbetriebnahme der Batterie in dem Vorversuch sehr gering ist und die Ruheklemmenspannung nach Abklemmen des Motors sehr schnell ihren Ausgangswert wieder angenommen hat, soll der Versuch mit einem leistungsstarken Motor wiederholt werden.

Beobachtung und Auswertung: Auch bei diesem Versuch liegt die Ruheklemmenspannung bei 0,83 V, und das Ruhepotenzial der Ellagtannin-/ Grafitelektrode beträgt -0,15 V. Nach Anklemmen des Motors fällt die Spannung stark auf 0,39 ab und das Potenzial der Ellagtannin-/ Grafitelektrode steigt auf -0,09 V an. Trotz des starken Spannungsabfalls kann der Motor 30 Minuten betrieben werden, und die Spannung erholt sich wieder leicht (zum Ende der Messung auf 0,41 V). Das Potenzial der Ellagtannin-/ Grafitelektrode bleibt nahezu konstant, während das Potenzial der Kathode wieder geringfügig steigt. Nach Abklemmen des Motors liegt die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten bei 0,82 V, und das Potenzial der Anode beträgt -0,13 V (Abb. 88).

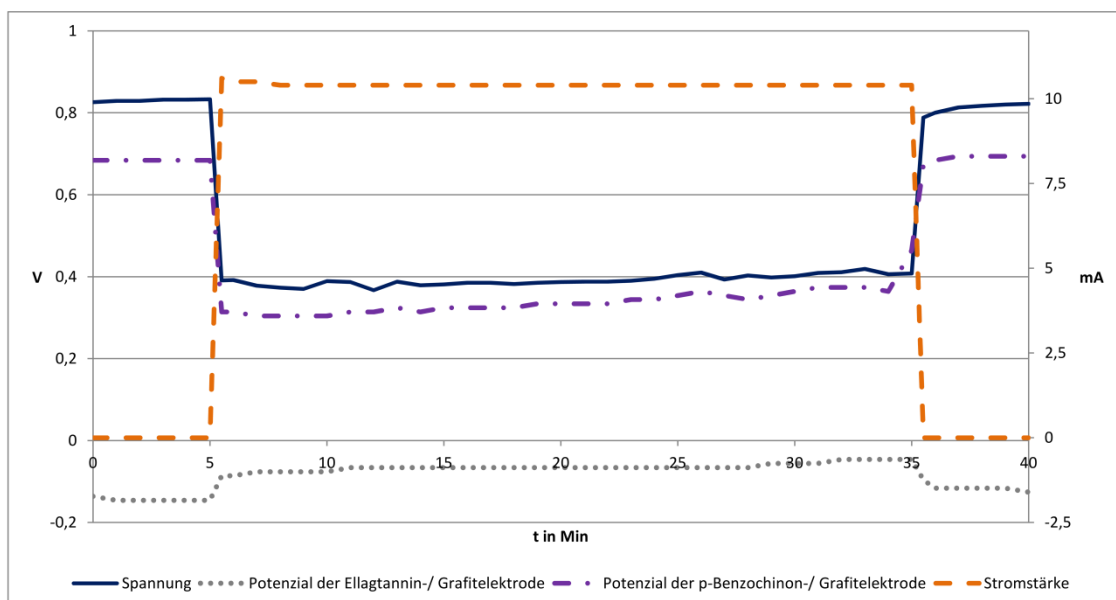


Abbildung 88: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Ellagtannin/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.8.1.4. Ellagtannin/Eisen(III)-sulfat-Zelle

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 25 dargestellt aufgebaut. Auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Tanninlösung mit einer Grafitfolie. Am Pluspol ist eine weitere Grafitfolie in einer Eisen(III)sulfatlösung eingetaucht. Zu Beginn werden die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale der Elektroden gemessen. Als Motor wird ein leistungsstarker Motor verwendet, da die Vorversuche gute Resultate mit dem leistungsstarken Motor ergaben. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 20 Minuten. Im Abklemmen

des Motors werden für 5 Minuten noch einmal die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale der Elektroden gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn des Versuches liegen die Ruheklemmenspannung bei 0,88 V und das Ruhepotenzial der Anode bei -0,12 V. Nach Anschluss des Motors fällt die Spannung auf 0,48 V ab und pendelt sich auf diesen Wert ein. Das Potenzial der Grafitelektrode auf der Anodenseite steigt auf +0,15 V an und liegt am Ende der Betriebsdauer bei +0,19 V. Bei einer Stromaufnahme von 26 mA ist ein 20-minütiger Betrieb der Zelle problemlos möglich. Nach Abklemmen des Motors steigt die Ruheklemmenspannung nach 3 Minuten auf 0,86 V an und das Ruhepotenzial der Anode zeigt einen Wert von -0,08 V (nach 5 Minuten). Die Werte sind in Abb. 89 ersichtlich.

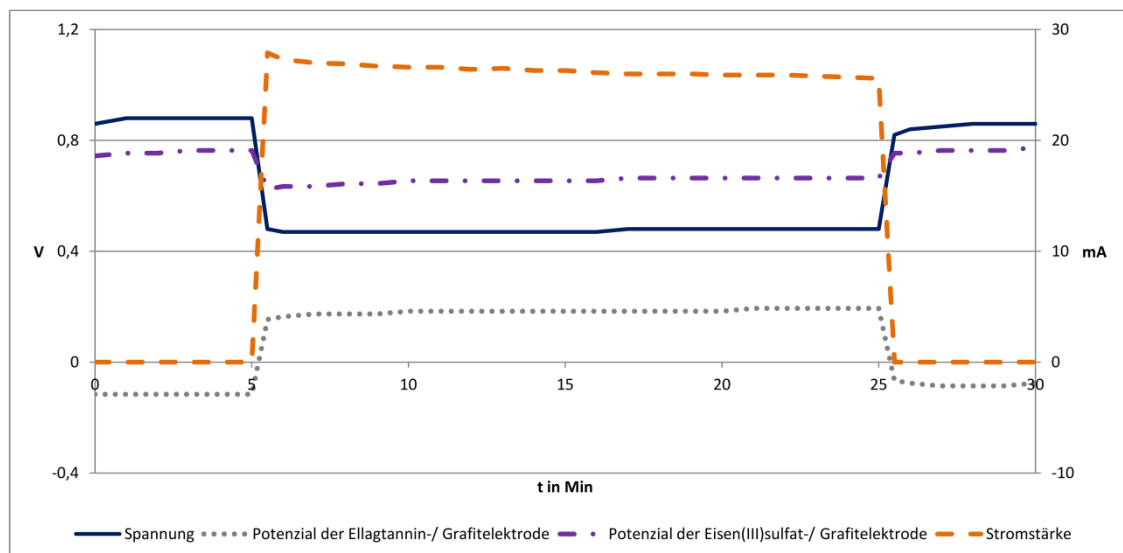


Abbildung 89: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Ellagtannin/Eisen(III)sulfat-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.8.2. Versuchsreihe dunkles Tannin

6.2.8.2.1. Tannin(dunkel)/Sauerstoff-Zelle

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abb. 24 dargestellt. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Tanninlösung und auf der Kathodenseite die Kohleelektrode nach Oetken. Zu Beginn werden 9 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale der Elektroden gemessen. Als Motor wird ein leistungsstarker Motor

verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 40 Minuten. Im Anschluss werden noch einmal die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale der Elektroden für 10 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung beträgt 1,25 V und das Ruhepotenzial der Tannin-/ Grafit Elektrode liegt bei -0,14 V. Das Ruhepotenzial der Kathode liegt bei +1,11 V. Nach Anschluss des Motors fällt die Spannung auf 0,38 V ab, und das Potenzial der Anode steigt auf +0,57 V an und das der Kathode fällt auf +0,97 V ab. Innerhalb von 3 Minuten liegt die Spannung nach einem hohen Spannungsabfall bei 0,60 V und steigt im Laufe der Betriebszeit wieder auf 0,91 V an. Ebenso verhält sich das Potenzial der Anode: Nach einem starken Anstieg fällt dieses nach 3 Minuten und pendelt sich auf +0,18 V ein. So kann die Zelle bei einer Stromaufnahme von 18 mA die gesamte Zeit mit einem leistungsstarken Motor betrieben werden. Das Potenzial der SVK liegt die gesamte Betriebszeit bei +1,08 V. Nach Abklemmen des Motors erholen sich die Ruheklemmenspannung auf 1,29 V und das Ruhepotenzial der Anode auf -0,13 V (nach 5 Minuten). Die Werte sind auf Abb. 90 ersichtlich.

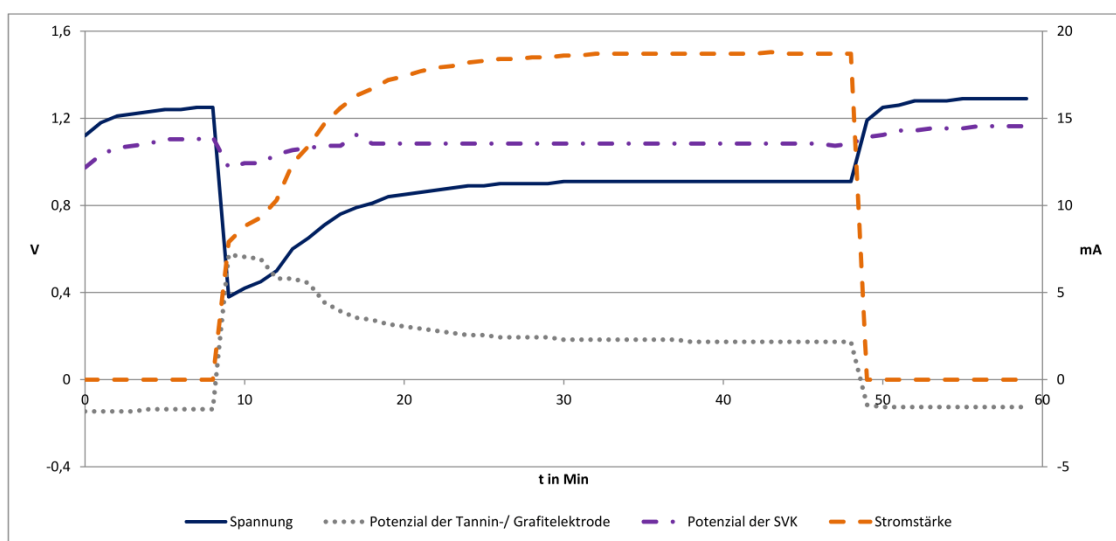


Abbildung 90: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Tannin (dunkel)/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.8.2.2. Tannin(dunkel)/p-Benzochinon-Zelle mit leistungsschwachen Motor

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 26 aufgebaut, und auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Tanninlösung mit einer Grafitfolie. Am Pluspol ist eine weitere Grafitfolie in einer p-Benzochinonlösung. Zu Beginn werden die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Elektroden gemessen. Als Motor wird zunächst ein leistungsschwacher

Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 20 Minuten. Im Anschluss werden noch einmal die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Anode gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt zu Beginn bei 0,94 V und das Ruhepotenzial der Anode bei -0,25 V. Die Kathode besitzt ein Ruhepotenzial von +0,68 V. Nachdem der Motor angeschlossen wird, fällt die Spannung auf 0,71 V ab, und das Potenzial der Anode steigt auf -0,11 V an. Während der Messung steigt das Potenzial der Anode kontinuierlich leicht weiter, bis sie zum Ende des Betriebes bei -0,04 V liegt. Das Potenzial der Kathode hingegen fällt zu Beginn auf +0,59 V und steigt während der Messung auf +0,66 V an. Die Spannung liegt innerhalb der Messung immer bei 0,71 V. Der Motor besitzt eine Stromaufnahme von 2,3 mA. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung auf 0,89 V, das Ruhepotenzial der Ellagtannin-/ Grafitelektrode liegt bei -0,19 V (Abb. 91).

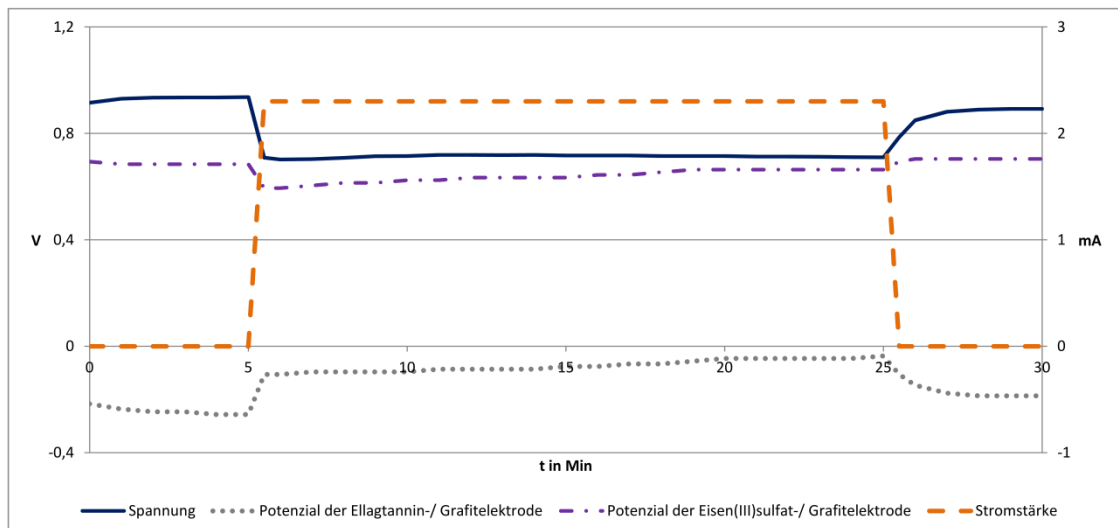


Abbildung 91: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Tannin (dunkel)/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

6.2.8.2.3. Tannin(dunkel)/p-Benzochinon-Zelle mit leistungsstarkem Motor

Durchführung: Aufgrund der guten Resultate hinsichtlich Spannung und Stromstärke bei den Ellagtannin-Versuchen sowie beim Vorversuch Tannin (dunkel)-/sauerstoffzelle liegt die Vermutung sehr nahe, dass auch die Tannin (dunkel)- /p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsstarken Motor betrieben werden kann. Ein Vorversuch zeigt aber, dass dieses nicht

möglich ist, weswegen die Zelle mit einem leistungsschwachen Motor betrieben wird. Nach der Messung wird noch einmal zur Überprüfung ein leistungsstarker Motor angeschlossen.

Beobachtung und Auswertung: Der Motor läuft nun hervorragend. So liegen die Spannung bei 0,45 V und das Potenzial der Anode bei +0,10 V. Bei einer Stromaufnahme von 11 mA konnte die Batterie problemlos 10 Minuten betrieben werden. Auch nach Abklemmen des Motors erholen sich die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Anode wieder schnell, wie die Abb. 92 zeigt.

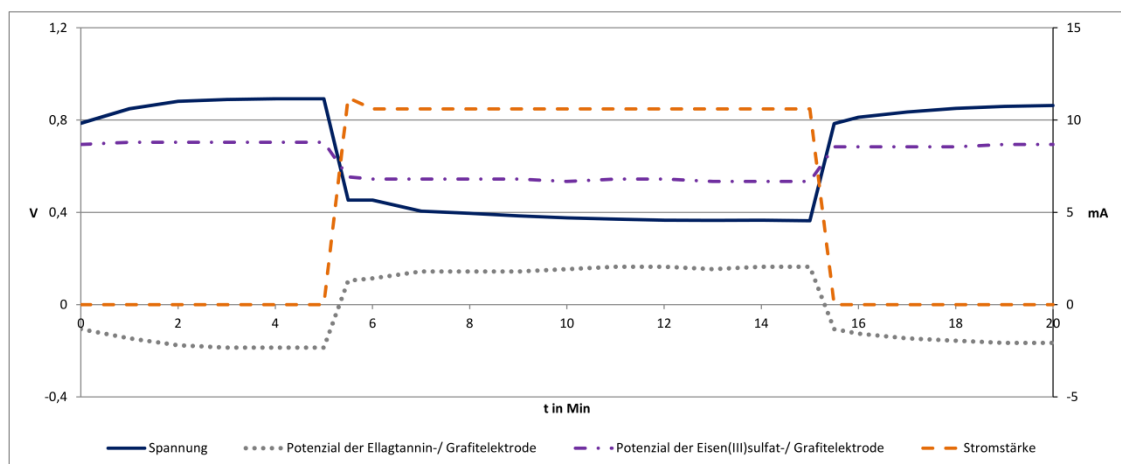


Abbildung 92: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Tannin (dunkel)/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.8.2.4. Tannin(dunkel)/Eisen(III)-sulfat-Zelle mit leistungsschwachen Motor

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 25 aufgebaut, und auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Tanninlösung mit einer Grafitfolie. Am Pluspol befindet sich mit einer weiteren Grafitfolie die Eisen(III)sulfatlösung. Zu Beginn werden die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale der Elektroden gemessen. Als Motor wird zunächst ein leistungsschwacher Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 20 Minuten. Nachdem Abklemmen werden für weitere 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale der Elektroden gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn des Versuches liegen die Ruheklemmenspannung bei 0,99 V und das Ruhepotenzial der Anode bei -0,21 V. Nach Anschluss des Motors fällt die Spannung auf 0,93 V ab und pendelt sich auf 0,88 V ein. Das Potenzial der Grafitelektrode auf

der Anodenseite steigt auf $-0,15\text{ V}$ an und liegt am Ende der Betriebsdauer bei $-0,09\text{ V}$. Bei einer Stromaufnahme von $2,4$ bis $2,8\text{ mA}$ ist ein 20-minütiger Betrieb der Zelle problemlos möglich. Nach Abklemmen des Motors steigt die Ruheklemmenspannung nach 3 Minuten auf 1 V an, und das Ruhepotenzial der Anode zeigt einen Wert von $-0,21\text{ V}$ (nach 5 Minuten). Die Werte sind aus Abb. 93 ersichtlich.

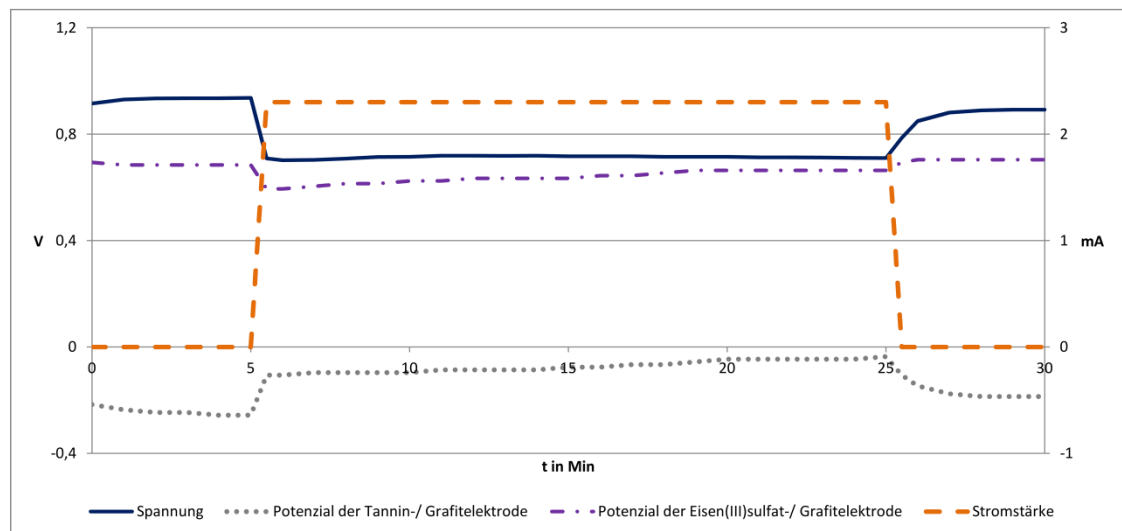


Abbildung 93: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Tannin (dunkel)/Eisen(III)sulfat-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

6.2.8.2.5. Tannin(dunkel)/Eisen(III)sulfat-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

Durchführung: Aufgrund der guten Resultate hinsichtlich Spannung und Stromstärke bei den Ellagtannin-Versuchen sowie beim Vorversuch Tannin (dunkel)-/Sauerstoffzelle lässt sich ebenfalls an dieser Stelle vermuten, dass auch die Tannin (dunkel)- /Eisen(III)sulfat-Zelle mit einem leistungsstarken Motor betrieben werden kann. Dies ist zunächst auch hier nicht möglich. Daher wird die Zelle anfangs mit einem leistungsschwachen Motor betrieben. Nach der Messung wird noch einmal zur Überprüfung ein leistungsstarker Motor angeschlossen.

Beobachtung und Auswertung: Der Verbraucher lief nun hervorragend. So liegen die Spannung bei $0,5\text{ V}$ und das Potenzial der Anode bei $+0,18\text{ V}$. Bei einer Stromaufnahme von 11 mA kann die Batterie problemlos 10 Minuten betrieben werden. Auch nach Abklemmen des Motors erholen sich die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Anode wieder schnell, wie die Abb. 94 zeigt.

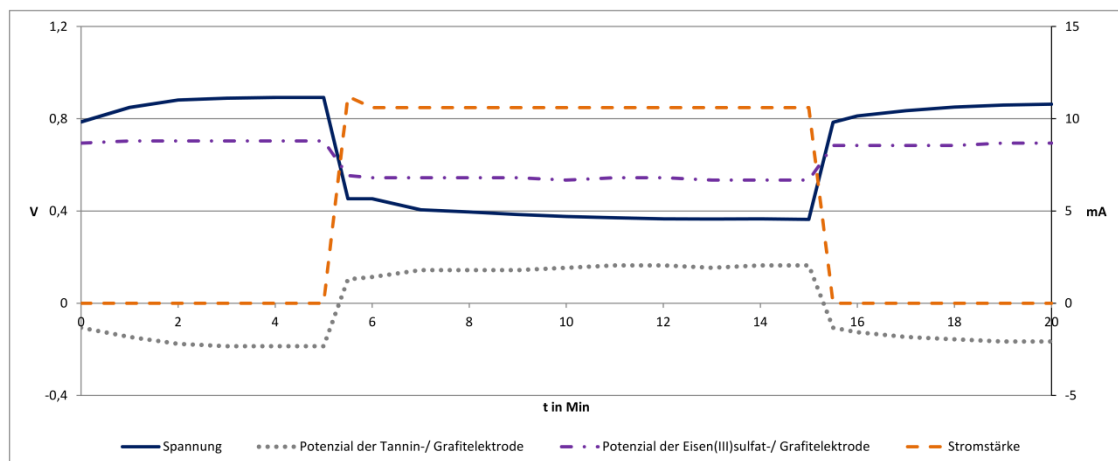


Abbildung 94: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Tannin (dunkel)/Eisen(III)sulfat-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.8.3. Fazit

Die Redox-Flow-Zellen mit Tannin als Anodensubstanz sind hervorragende Systeme, da sie kaum Spannungsabfälle verzeichnen und sich die Ruheklemmenspannungen und -potenziale schnell wieder einstellen. Dabei ist das Ellagtannin noch etwas besser geeignet als das dunkle Tannin. Ein merkwürdiges Phänomen ist das Verhalten mit einem leistungsstarken Verbraucher des dunklen Tannins gegen Eisen(III)sulfat und p-Benzochinon. Dieses müsste noch genauer untersucht werden.

Der Einsatz von Tannin in kommerziellen Redox-Flow-Zellen ist realistisch, da vor allem das CV vom Ellagtannin eine Wiederaufladbarkeit zeigt. Aber auch für einen Einsatz zur Demonstration von Redox-Flow-Batteries in der Schule sind diese unbedenklichen Stoffe sehr gut geeignet.

6.2.9. Kakao

Im Kakao sind unten anderen Tannine enthalten. Wie die Versuchsergebnisse zu den Taninnen aus dem vorrigen Kapitel 6.2.8. gezeigt haben, eignen sich Tannine durchaus als Anodensubstanz in organischen und semi-organischen Redox-Flow-Batteries. Somit lässt sich annehmen, dass auch Kakao als sehr bekanntes Alltagsprodukt als Anodensubstanz in Redox-Flow-Batteries eingesetzt werden kann. Kakao ist das feingemahlene Pulver der aufbereiteten Samen des Kakaobaumes und wird zur Herstellung von Schokolade, deren Produkte und Kakaotränken genutzt. Infolge der spanischen Eroberungen in Zentralamerika wurde der

Kakaobaum zuhause gepflanzt und die Kakaosamen in die Alte Welt verschifft. Aber die Azteken bauten schon lange vor der Kolonisierung den Kakaobaum an, und vom aztekischen Wort *kakau* (= Kakaokern) leitet sich der heutige Name ab. Die derzeitige Weltproduktion liegt bei etwa 2 Millionen Tonnen, und der Kakao gehört mit zu den beliebtesten und bekannten Getränken. Im Kakao selbst sind unter anderem bis zu 6 Prozent Tannine enthalten [67, S. 2115f]. Da Tannine sich gut für den Einsatz in organischen Batterien eignen, soll in den folgenden Experimenten untersucht werden, ob sich Kakao als Alltagsprodukt auch als Anodensubstanz in einer Redox-Flow-Battery eignet. Die Reaktionsgleichungen sowie CVs zu Tanninen sind in Kapitel 5.2.7 dargestellt.

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Kakao, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Kakao-Lösung werden jeweils 30 g Kakao in 200 ml dest. Wasser mit 10 g Natriumhydroxidplättchen gelöst.

6.2.9.1. Kakao/Sauerstoff-Zelle mit leistungsschwachen Motor

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 24 aufgebaut. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Kakaolösung mit einer Grafitfolie und auf der Kathodenseite eine Kohlelektrode nach Oetken in Schwefelsäure mit einem Zusatz von Natriumperoxodisulfat. Zu Beginn werden die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale gemessen, und dann ein leistungsschwacher Elektromotor in den Stromkreis geschaltet. Nach Abklemmen des Motors wird für weitere 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale gemessen gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt zu Beginn bei 1,13 V. Nach Einschalten des Motors in den Stromkreis sinkt die Spannung auf 0,99 V. Das Ruhepotenzial der Anode liegt bei 0,00 V und das Kathode bei +1,12 V. Bei einer Stromaufnahme von 2,4 mA fällt die Spannung während der ersten 5 Minuten des Betriebes von 0,99 V auf 0,96 V und steigt danach aber wieder an, sodass sie gegen Ende des Betriebes bei 0,98 V liegt. Das Potenzial der Kakao-/ Grafitlektrode steigt während der gesamten Betriebsdauer und besitzt nach 20 Minuten ein Potenzial von +0,17 V, während das Potenzial der SVK anfänglich

minimal fällt und sich dann während des Betriebes der Zelle auf +1,15 V erholt. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung innerhalb von 5 Minuten auf 1,17 V und das Potenzial der Anode liegt bei +0,01 V (Abb. 95).

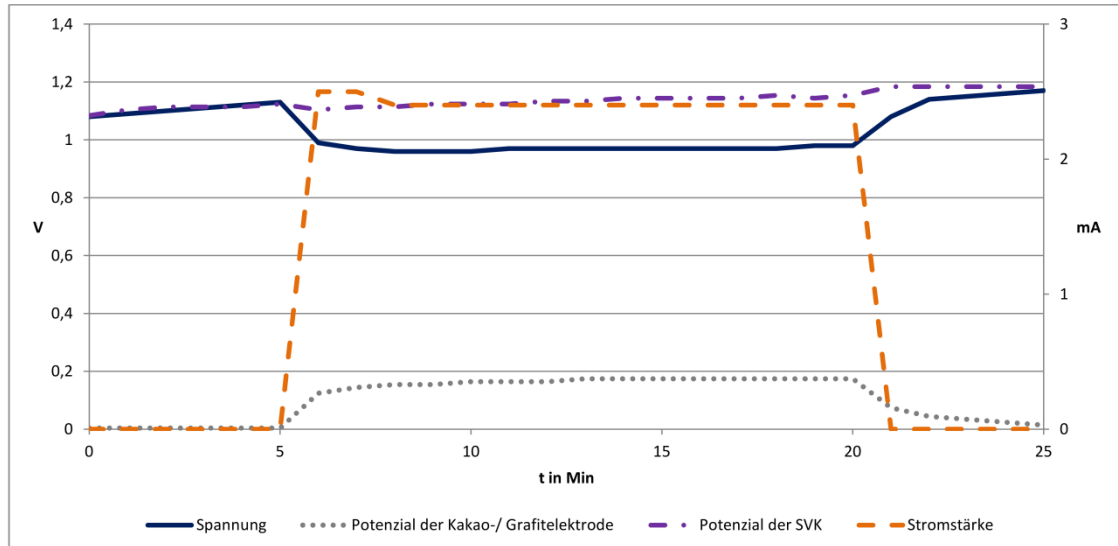


Abbildung 95: Zeitlicher Verlauf von Spannung und Stromstärke der Kakao/Sauerstoff-Batterie mit einem leistungsschwachen Motor

Die Kakao-Sauerstoff-Zelle lässt sich mit einem kleinen Motor auch problemlos eine Stunde betreiben. Die zeigte ein Versuch, wo die Zelle 60 Minuten mit einem leistungsschwachen Motor betrieben wurde.

6.2.9.2. Kakao/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

Durchführung: Der Versuch wird wie der vorrige aufgebaut und durchgeführt, nur das der Betrieb der Zelle mit einem leistungsstarken Motor erfolgt.

Beobachtung und Auswertung: In diesem Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung 1,33 V und das Ruhepotenzial der Kakao-/ Grafitelektrode beträgt -0,10 V. Das Ruhepotenzial sowie das Potenzial unter Betrieb des SVK sind denen aus dem Vorversuch gleich und werden daher an dieser Stelle nicht noch einmal erwähnt. Sie können in der Abb. 95 eingesehen werden. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors dreht sich dieser bei einer Stromaufnahme von durchschnittlich 12,5 mA sehr lebhaft. Die Spannung fällt auf 0,82 V und das Potenzial der Anode steigt auf +0,28 V an. Nach Abklemmen des Motors liegt die Ruheklemmenspannung

nach 5 Minuten bei 1,21 V und das Ruhepotenzial der Kakao-/ Grafitelektrode bei +0,02 V. Die Ergebnisse sind in Abbilung 96 ersichtlich.

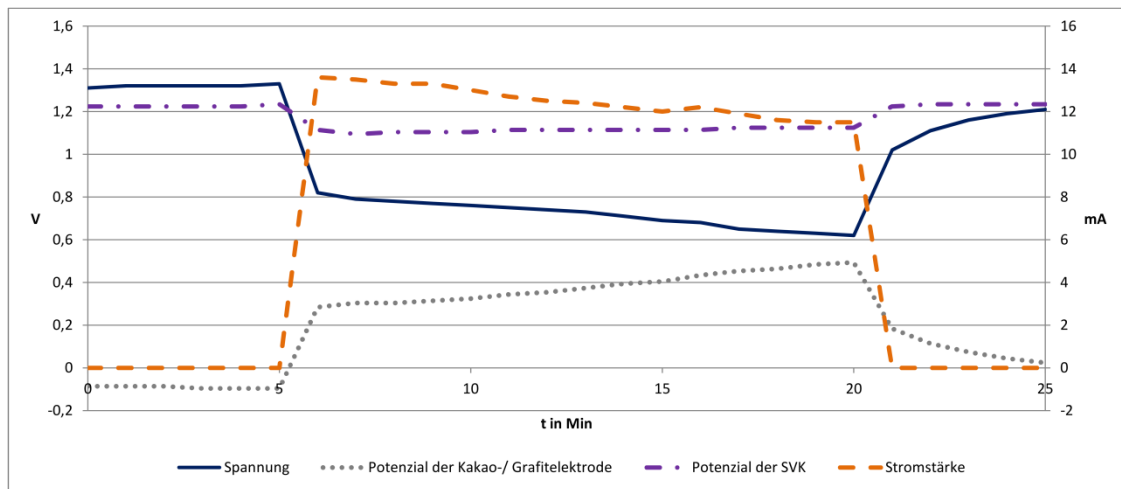


Abbildung 96: Zeitlicher Verlauf von Spannung und Stromstärke der Kakao/Sauerstoff-Batterie mit einem leistungsschwachen Motor

6.2.9.3. Fazit

Die Kakao-Sauerstoff-Batterie weist eine sehr gute Ruheklemmenspannung auf und auch ein 1-stündiger Betrieb mit einem leistungsschwachen Motor ist problemlos möglich. Ebenso lässt sich die Kakao-Sauerstoff-Zelle problemlos mit einem leistungsstarken Motor betreiben. Sie wird allerdings nicht für wirtschaftliche Zwecke in Redox-Flow-Batteries eingesetzt werden, jedoch ist es ein eindrucksvolles System für den Chemieunterricht, da es einen hohen Alltagsbezug aufweist.

6.2.10. Epigallocatechingallat

Epigallocatechingallat wird zurzeit intensiv auf seine klinische Wirksamkeit hin untersucht. Es soll bestimmte Tumorformen wirksam bekämpfen und bei einigen Herzerkrankungen positive Effekte entwickeln. Ziemlich gesichert ist inzwischen seine Wirksamkeit bei Alzheimer-Demenz. Diese wird durch toxische, faserförmige Amyloid-Fibrillen auf den Nervenzellen des Gehirns verursacht. EGCG verhindert die Ausbildung der nicht abbaubaren, faserförmigen Amyloid-Fibrillen und ermöglicht den Abbau bereits gebildeter Plaques. Bereits zerstörte Nervenzellen können aber nicht mehr regeneriert werden [72]. EGCG ist aus 4 aromatischen Ringen mit 8

endständigen phenolischen Gruppen aufgebaut. Abgeleitet werden kann EGCG in seiner Molekülstruktur vom Catechinmolekül, das in der Natur weit verbreitet ist. Eine Substitution mit einer Pyrogallol-Einheit führt zu Epigallocatechin, die Veresterung schließlich zu Epigallocatechingallat (Abb. 97).

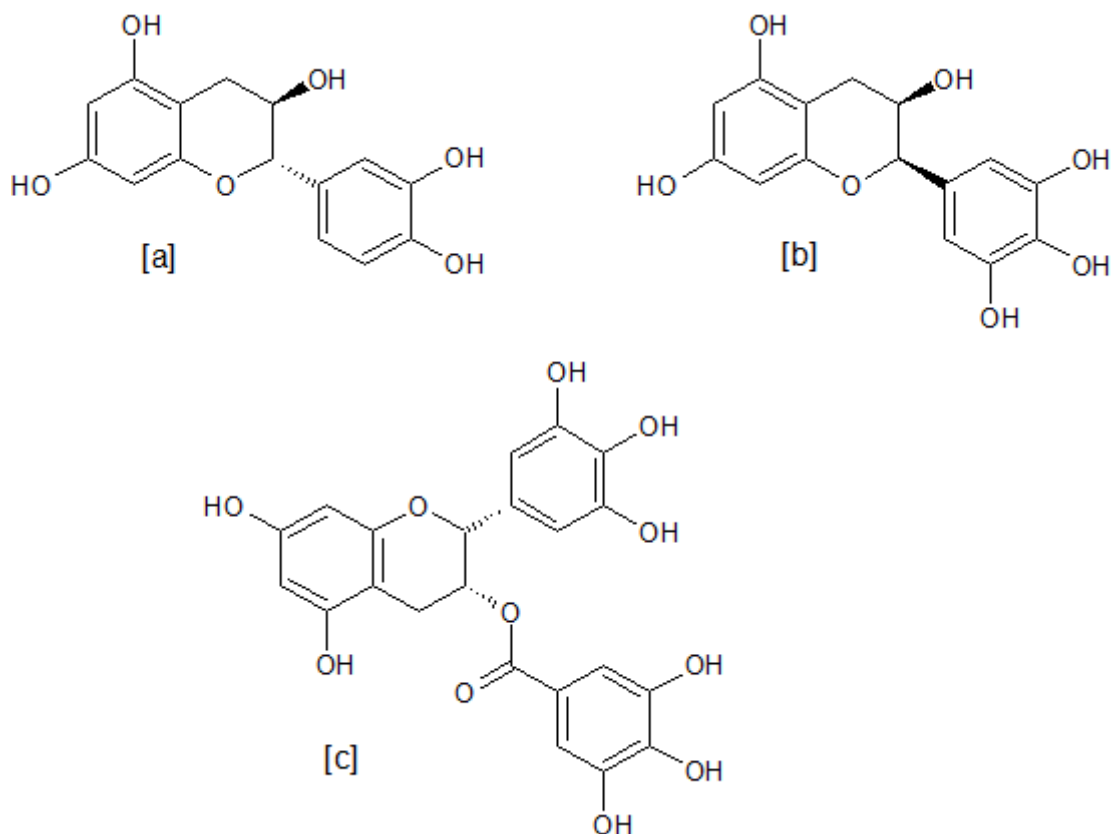
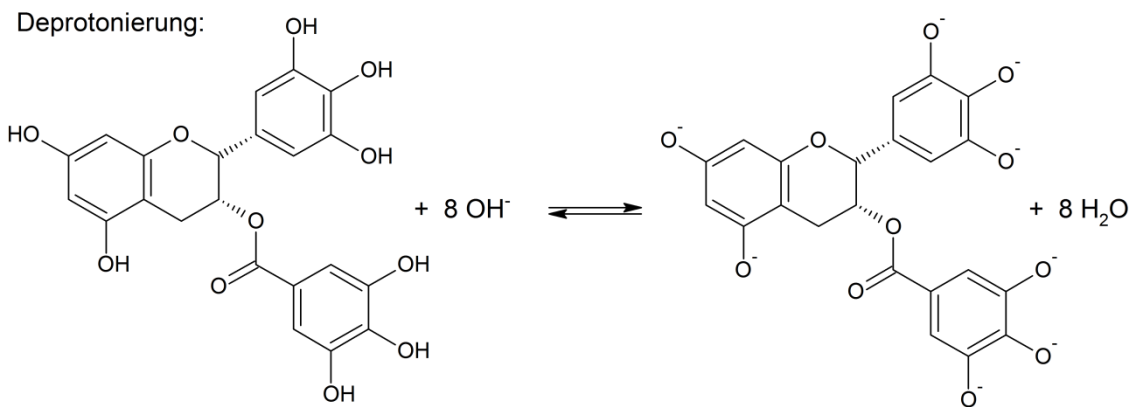


Abbildung 97: [a] Catechin, [b] Epigallocatechin und [c] Epigallocatechingallat

Die phenolischen Gruppen von EGCG werden im alkalischen Milieu deprotoniert. Obwohl in stark alkalischem Milieu gearbeitet wird, ist davon auszugehen, dass nicht alle phenolischen OH-Gruppen deprotoniert werden. An vier deprotonierten Gruppen werden unter Abgabe von Elektronen Carbonylgruppen gebildet, so dass Chinone im Molekül entstehen (Abb. 98).



Reaktion am Minuspol:

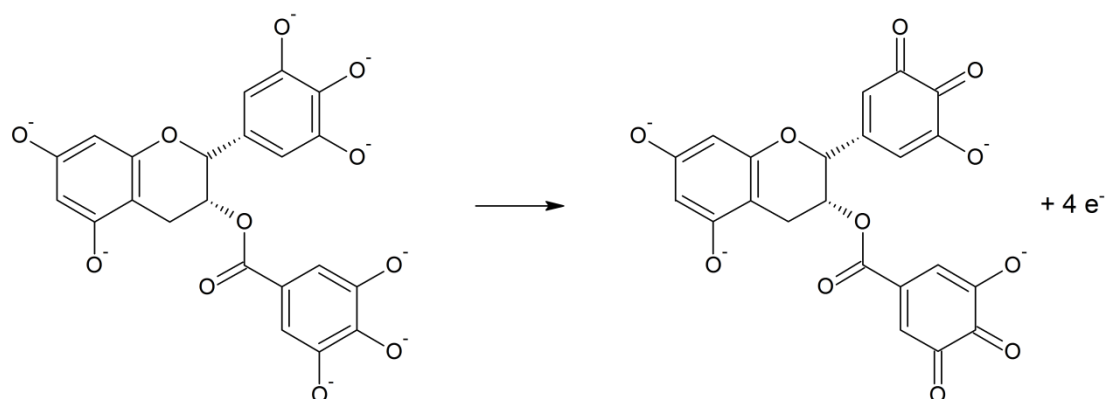


Abbildung 98: Deprotonierung und anschließende Oxidation von EGCG im alkalischen Milieu

Polyphenole wie EGCG sind auch sehr wirksame Antioxidantien. Allerdings ist hier ihre Wirkungsweise etwas anders, wie Arbeiten von GESCHEIDT ET AL. zeigen [73].

Ein CV von EGCG ist während dieser Arbeit angefertigt worden, brachte aber wenig Aufschluss, da keine Oxidations- und Reduktionspeaks sichtbar waren. Die nachfolgenden Versuche zeigen aber deutlich, dass sich EGCG oxidieren lässt. Da das CV nicht mit einer reinen Chemikalie von EGCG, sondern mit Grüner-Tee-Extrakt-Kapseln angefertigt wurde, ist das Produkt vermutlich für ein CV zu verunreinigt.

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Grüner-Tee-Extrakt-Kapseln, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine EGCG-Lösung werden 7 Kapseln des Extrakts (entspricht ca. 2,1 g) in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.2.10.1. EGCG/Sauerstoff-Zelle¹¹

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abbildung 24 dargestellt aufgebaut. Im Becherglas befindet sich eine alkalische EGCG-Lösung mit einer Graphitfolie und im Tontopf eine 1-molare Schwefelsäure mit 5 g Natriumperoxodisulfat und der neuartigen Kohleelektrode nach OETKEN. Zu Beginn werden 10 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 40 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 10 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 10 Minuten bei 1,28 V und die Ruhepotenziale der EGCG-/ Graphitelektrode bei -0,09 V und der SVK bei +1,09 V. Nach Anschluss des Motors dreht sich der Propeller bei einer Stromaufnahme von 19,9 mA sehr lebhaft, und die Klemmenspannung fällt auf 1,02 V. Die Stromaufnahme bleibt während des 40-minütigen Betriebes durchschnittlich bei 18,5 mA, und die Spannung fällt auf 0,88 V. Das Potenzial der EGCG-/ Graphitelektrode ist zu Beginn des Betriebes bei +0,09 V und steigt im Laufe des Betriebes auf +0,16 V an. Die SVK besitzt anfangs ein Potenzial von +1,05 V, welches sich im Verlauf nur wenig ändert. Nach Abklemmen des Motors zeigt die Ruheklemmenspannung einen Wert von 1,09 V, erholt sich innerhalb von 10 Minuten auf 1,31 V und ist somit etwas besser als der Anfangswert. Das Ruhepotenzial der EGCG-/ Graphitelektrode liegt nach 10 Minute bei -0,08 V und das Ruhepotenzial der SVK beträgt +1,23 V, das sich damit deutlich verbessert hat (Abb. 99).

¹¹ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Herrn A. Rehling.

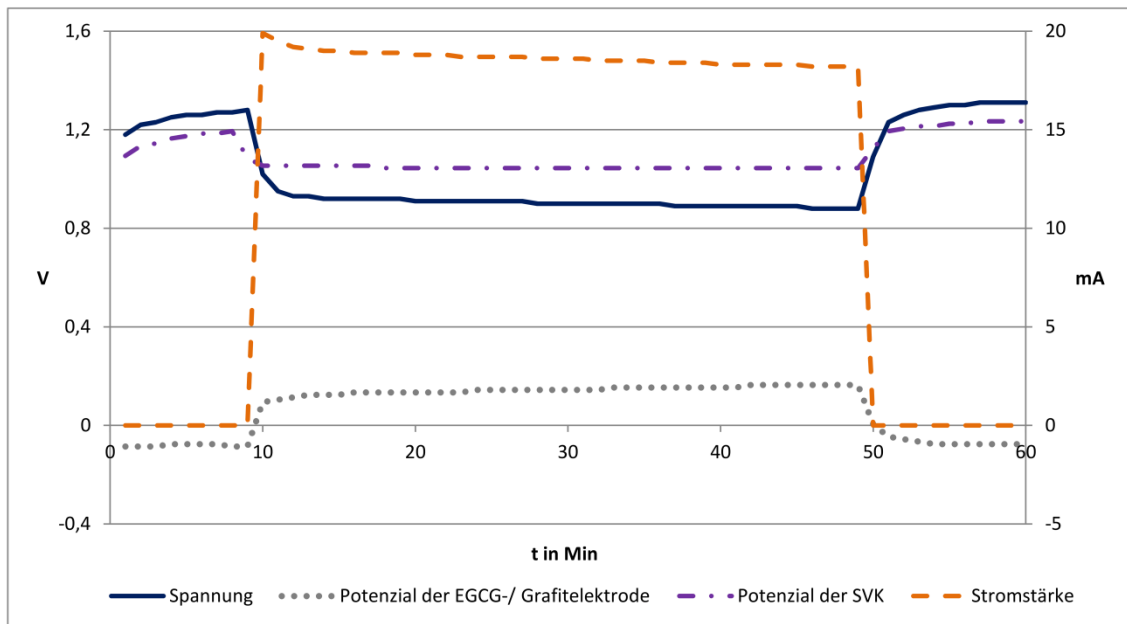


Abbildung 99: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und den Potenzialen der EGCG/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.10.2. EGCG/p-Benzochinon-Zelle¹²

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt nach Abbildung 26. Auf der Anodenseite befindet sich eine EGCG-Lösung mit einer Grafitfolie und im Terrakottatopf die p-Benzochinonlösung mit einer weiteren Grafitfolie. Zu Beginn werden 8 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsschwacher Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 40 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 11 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Bei diesem Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung nach 8 Minuten 0,89 V und das Ruhepotenzial der EGCG-/ Grafittelektrode liegt bei -0,18 V und das Ruhepotenzial der p-Benzochinon-/ Grafittelektrode bei +0,71 V. Nach Anschluss des Motors dreht sich der Propeller bei einer Stromaufnahme von 11 mA sehr lebhaft, und die Klemmenspannung fällt auf 0,66 V. Die Stromaufnahme bleibt während des 40-minütigen Betriebs stetig bei 10,5 mA, und die Spannung fällt mit einem Wert von 0,62 V nur sehr leicht. Die Potenziale beider Elektroden bleiben sehr konstant: EGCG-/ Grafittelektrode mit -0,08 V und p-Benzochinon-/ Grafittelektrode mit +0,54 V. Nach Abklemmen des Motors erholt sich

¹² Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Herrn A. Rehling.

innerhalb von 10 Minuten die Ruheklemmenspannung auf 0,88 V und erreicht nahezu ihren Ausgangswert. Das Ruhepotential der EGCG-/ Grafitelektrode erreicht mit -0,18 V seinen Ausgangswert, und das Ruhepotential der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode beträgt mit +0,70 V nahezu den Ausgangswert (Abb. 100).

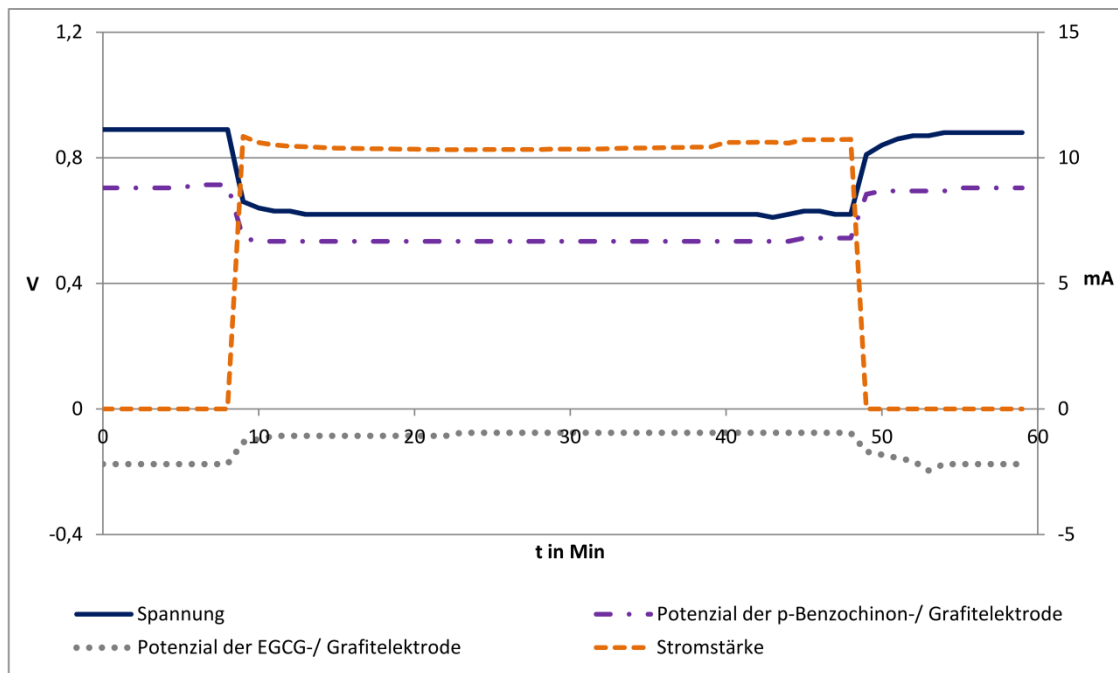


Abbildung 100: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und den Potentialen der EGCG/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.10.3. Fazit

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, eignet sich EGCG sehr gut als Anodensubstanz in organischen und semiorganischen Redox-Flow-Batteries. Die Ruheklemmenspannung liegt bei 0,9 V, und die Batterien lassen sich mit einem leistungsstarken Motor betreiben, wobei kaum Spannungsabfälle und Potenzialveränderungen zu verzeichnen sind. Außerdem stellen sich Ruheklemmenspannung und Ruhepotential der Anode nach Betrieb der jeweiligen Batterien wieder hervorragend ein.

6.2.11. Grüner Tee

Der Teestrauch (*camillia sinensis*) wird vermutlich schon seit einigen tausend Jahren in China angebaut. Im 8. Jahrhundert soll er durch buddhistische Mönche nach Japan gekommen sein. Er wurde, wie damals auch in China üblich, zu Pulver gerieben (Matcha-Tee) und mit kochendem Wasser übergossen. Auch heute noch wird in Japan die Teezeremonie gepflegt, bei der Matcha-Tee verwendet wird. Grüner Tee wird aus den gerade entfalteten Blättern der Teepflanze gewonnen. Er wird nur getrocknet und nicht wie der schwarze Tee fermentiert. Daher sind die Inhaltsstoffe im grünen Tee nicht oxidiert. Er enthält also noch eine Vielzahl sogenannter Flavonole, darunter auch Epigallocatechingallat (EGCG). Inhaltsstoffe des getrockneten grünen Tees sind neben Polysacchariden (ca. 13 %), Proteinen (ca. 15 %) und Coffein (ca. 4 %) bis zu 35 % Polyphenole, darunter mit bis zu 30 % die schon erwähnten Flavonole. Etwa die Hälfte davon, d.h. bis zu 15 % der Gesamtmasse, ist Epigallocatechingallat (Abb. 11). Der Matcha-Tee enthält besonders viel EGCG [74]. Es lässt sich daher annehmen, dass sich Grüner Tee aufgrund des EGCG-Gehalts ähnlich wie der Tanningehalt im Kakao (Kapitel 6.2.9.) als Anodensubstanz in Redox-Flow-Batteries eignet.

Die Reaktionsgleichungen sowie Erläuterungen zum CV zu EGCG sind in Kapitel 5.2.7 dargestellt.

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Matchatee, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Matchatee-Lösung wird ein Teelöffel des Pulvers in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.2.11.1. Matchatee/Sauerstoff-Zelle

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abbildung 24 dargestellt aufgebaut. Im Becherglas befindet sich eine alkalische Matchtee-Lösung und im Tontopf 1-molare Schwefelsäure mit 5 g Natriumperoxodisulfat und der neuartigen Kohleelektrode nach OETKEN. Zu Beginn werden 7 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 40 Minuten und

nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 10 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 7 Minuten bei 1,47 V und das Ruhepotenziale der Matchatee-/ Grafitelektrode bei -0,26 V und das Ruhepotenzial der SVK beträgt +1,20 V. Nach Anschluss des Motors dreht sich der Propeller bei einer Stromaufnahme von 14 mA sehr lebhaft, und die Klemmenspannung fällt auf 0,76 V. Die Stromaufnahme bleibt während des 40-minütigen Betriebs durchschnittlich bei 12,6 mA, und die Spannung fällt auf 0,56 V. Das Potenzial der Matchatee-/ Grafitelektrode ist zu Beginn des Betriebes bei -0,10 V und steigt im Laufe des Betriebes auf +0,25 V an. Die SVK besitzt anfangs ein Potenzial von +0,60 V, das sich während des Betriebes noch erholt (0,80 V). Nach Abklemmen des Motors zeigt die Ruheklemmenspannung einen Wert von 1,03 V, erholt sich innerhalb von 10 Minuten auf 1,37 V. Das Ruhepotenzial der Matchatee-/ Grafitelektrode liegt nach 10 Minuten bei -0,11 V und das Potenzial der SVK bei +1,25 V, das sich damit deutlich verbessert hat (Abb. 101).

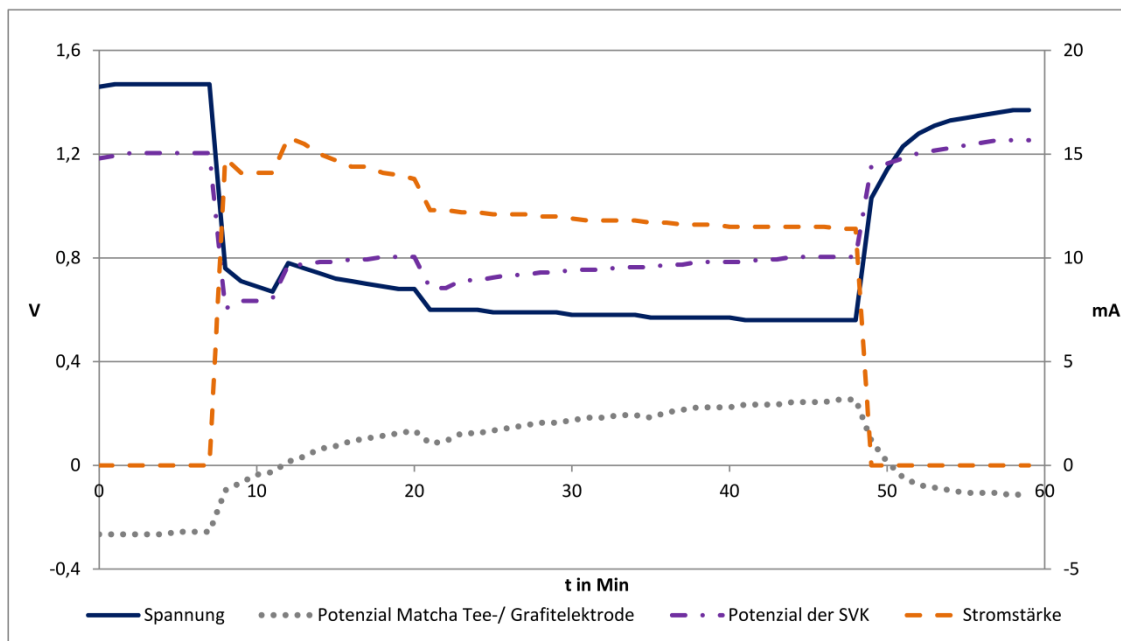


Abbildung 101: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und den Potenzialen der Matchatee/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.2.11.2. Fazit

Wie aus den Versuchsergebnissen zu sehen ist, eignet sich Matchatee ebenso wie EGCG aus dem vorrigen Kapitel sehr gut als Anodensubstanz in semiorganischen Redox-Flow-Batteries. Die Ruheklemmenspannung liegt mit 1,47 V deutlich höher als beim EGCG (0,9 V). Im Grünen Tee sind bis zu 30 Prozent Phenole enthalten, wovon die Hälfte EGCG entsprechen. Somit ist noch weiterer Teil an Phenolen enthalten, die ebenfalls elektrochemisch aktiv sein können. Das könnte die erhöhte Spannung beim Grünen Tee gegenüber dem FGCG erklären.

Die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotential der Anode stellen sich wieder hervorragend ein. Die Matchatee-Batterie wird keinen Erfolg hinsichtlich einer wirtschaftlichen Umsetzung zeigen, jedoch wird sie einen interessanten Effekt auf Schülerinnen und Schüler haben, da sich Batterien auch mit Grünem Tee betreiben lassen.

6.2.12. Phloroglucin

Phloroglucin ist ein isomere von Pyrogallol und als Naturstoff in einer Reihe von Pflanzen enthalten, reichlich z. B. in Eukalyptus-Bäumen und in einer Reihe von Akazienarten. Daneben finden sich Derivate in Hopfen und im Johanniskraut. Der Name Phloroglucin deutet auf den süßen Geschmack dieser Substanz hin (*griech. glukos = süß*), und es wird daher als Ausgangsverbindung für natürliche Süßstoffe verwendet [75, S. 3371]. Beim Phloroglucin wird eine Keto-Enol-Tautomerie zwischen dem Triphenol und einem Keton beobachtet, wobei das Gleichgewicht weit auf der Seite der phenolischen Form liegt (Abb. 102).

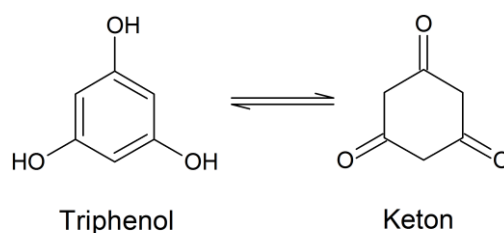
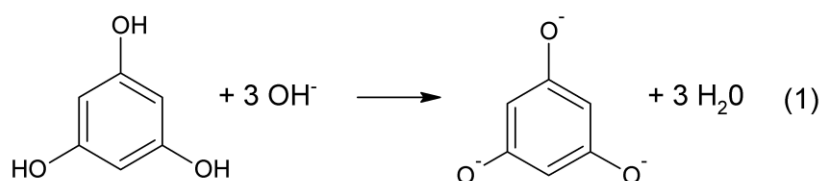


Abbildung 102: Keto-Enol-Tautomerie von Phloroglucin

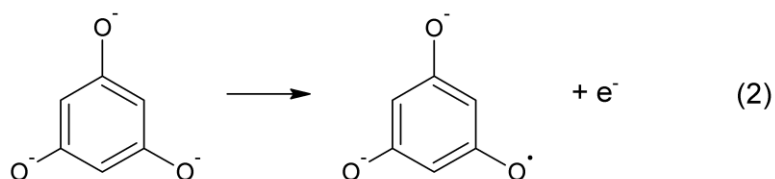
Da sich Phloroglucin durch die Stellung seiner phenolischen Gruppen nicht zu einem Chinon oxidieren lässt, da die phenolischen Gruppen in keiner o- oder p-Stellung angeordnet sind, war eine Eignung dieser Substanz für organische Batterien eigentlich auszuschließen. Jedoch zeigen

die experimentellen Versuche ein gegenteiliges Ergebnis. Das Überraschende ist, dass Phloroglucin offensichtlich gut oxidiert werden kann. Nun haben STEIN UND TENDELOO bereits in den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts aufgezeigt, dass Phloroglucin durch Eisen(III)-Verbindungen ohne Weiteres oxidiert werden kann [76]. Dabei werden Radikale gebildet, die im weiteren Verlauf der Reaktion dimerisieren. Diese Verbindungen lassen sich wieder zu Radikalen oxidieren, sodass eine weitere Polymerisierung erfolgt. Die Abb. 103 zeigt ein mögliches Reaktionsschema in Anlehnung an STEIN UND TENDELOO [76].

Deprotonierung:



Reaktionen am Minuspol:



oder

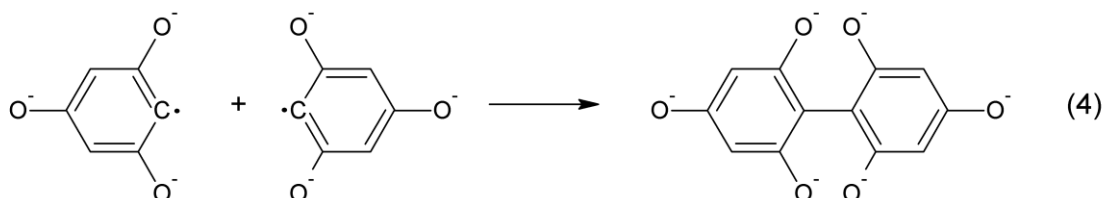
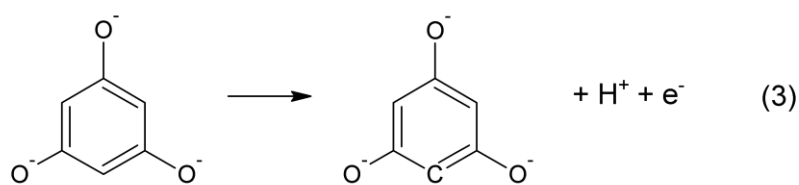


Abbildung 103: Deprotonierung (1) sowie Oxidation von Phloroglucin durch Radikalbildung (2 und 3) und die anschließende Polymerisierung der dimerisierten Radikale (4)

Versuche, eine Phloroglucin-Batterie nach vollständiger Entladung wieder aufzuladen, bleiben erfolglos. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass die Dimerisierung und Polymerisierung der Radikale elektrochemisch nicht mehr rückgängig gemacht werden. Dies wird auch durch das CV bestätigt (Abb. 104).

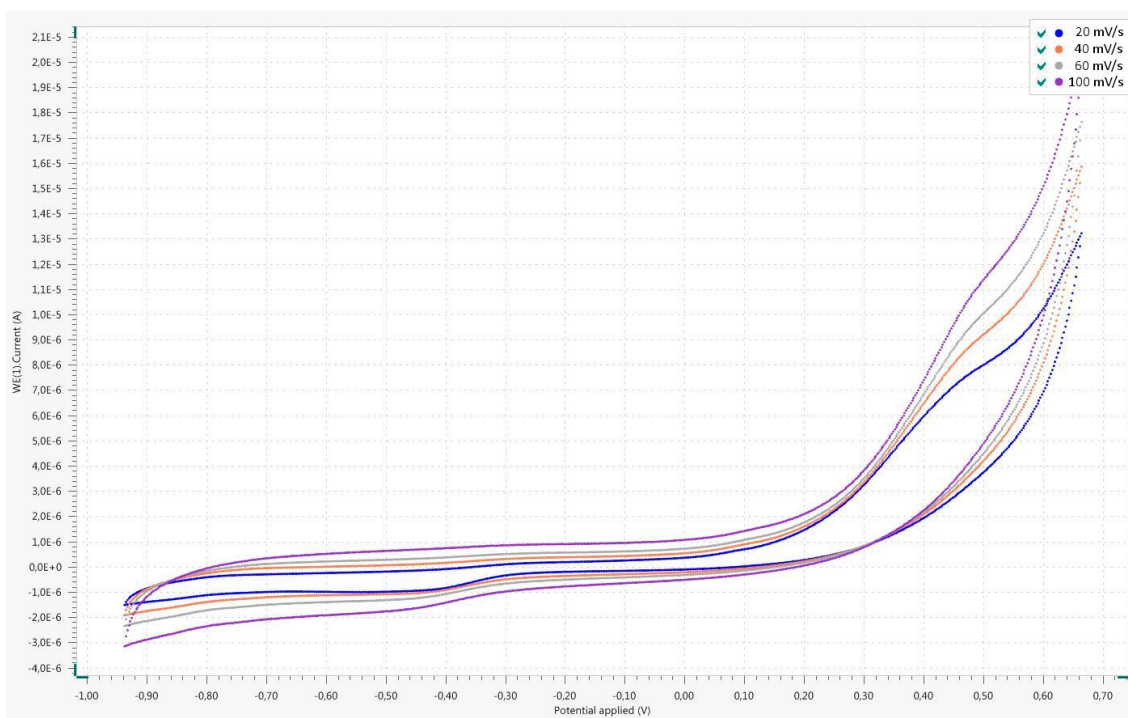


Abbildung 104: Cyclovoltammogramm von Phloroglucin in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Phloroglucin, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Phloroglucin-Lösung werden 5 g in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.2.12.1. Phloroglucin/Sauerstoff-Zelle¹³

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abbildung 24 dargestellt aufgebaut. Auf der Anodenseite befinden sich eine alkalische Phloroglucin-Lösung und auf der Kathodenseite eine 1-molare Schwefelsäure mit 5 g Natriumperoxodisulfat und der neuartigen Kohleelektrode

¹³ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn A. Rehling.

nach OETKEN. Zu Beginn werden 10 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Die Zelle wird 40 Minuten betrieben, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale für 10 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn der Messung liegt die Ruheklemmenspannung bei 1,16 V und das Ruhepotenzial der Phloroglucin-/ Grafitelektrode bei -0,02 V. Das Ruhepotenzial der SVK beträgt +1,15 V. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors, welcher sich lebhaft bei einer Stromaufnahme von 21,4 mA dreht, fällt die Spannung auf 0,78 V und das Potenzial der SVK auf +1,10 V. Das Potenzial der Phloroglucin-/ Grafitelektrode steigt auf +0,33 V an und steigt im Laufe der Messung weiter auf +0,45 V an. Das Potenzial der SVK hält sich konstant und erreicht nach Abklemmen des Motors ein besseres Ruhepotenzial (+1,20 V) als zu Beginn der Messung. Die Ruheklemmenspannung liegt nach Ende der Betriebszeit nach 10 Minuten wieder bei 1,16 V und das Ruhepotenzial der Phloroglucin-/ Grafitelektrode bei +0,04 V (Abb. 105).

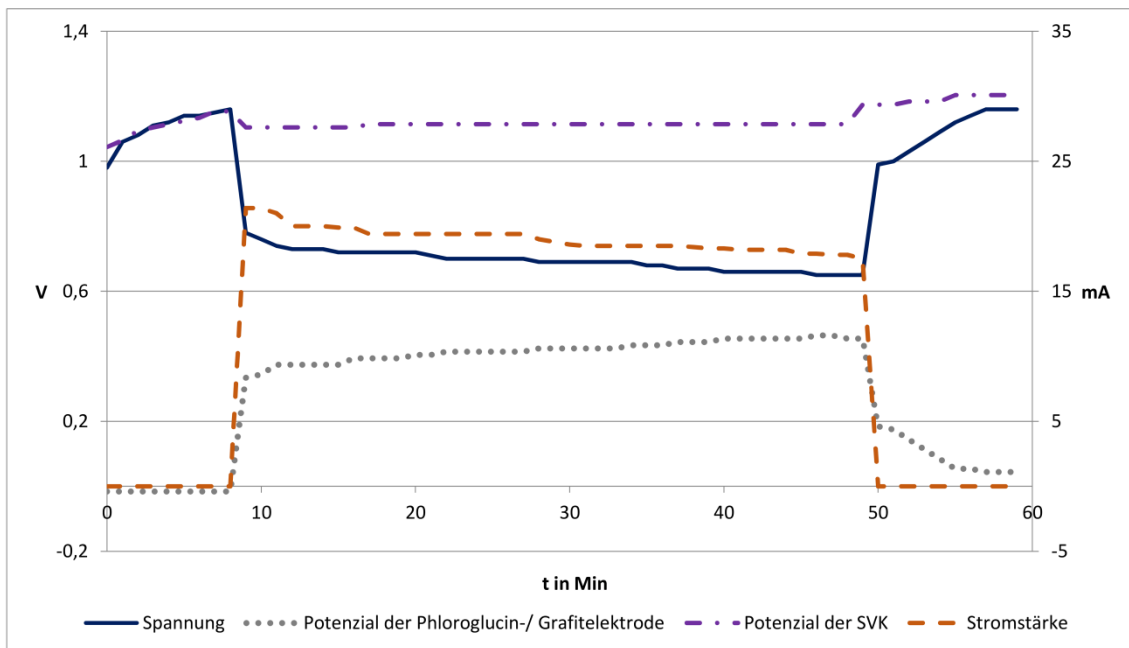


Abbildung 105: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenziale der Phloroglucin/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.2.12.2. Phloroglucin/p-Benzochinon-Zelle¹⁴

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt entsprechend Abbildung 26. Auf der Anodenseite befinden sich die Phloroglucin-Lösung mit einer Grafitfolie und auf der Kathodenseite im Terrakottatopf die p-Benzochinonlösung mit einer weiteren Grafitfolie. Zu Beginn werden 10 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsschwacher Motor in den Aufbau installiert. Nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 10 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 10 Minuten bei 0,97 V und das Ruhepotenzial der Phloroglucin-/ Grafitелеktrode bei -0,19 V und das der p-Benzochinon-/ Grafitелеktrode bei +0,77 V. Nach Anschluss des Motors fällt die Spannung auf 0,63 V. Der Motor dreht sich anfangs bei einer Stromaufnahme von 16,6 mA lebhaft, bleibt aber nach 9 Minuten stehen. Das Potenzial der Phloroglucin-/ Grafitелеktrode liegt anfangs bei +0,03 V und steigt auf +0,45 V an, während das Potenzial der p-Benzochinon-/ Grafitелеktrode nur gering auf +0,67 V sinkt und im Laufe des kurzen Betriebes diesem Wert hält. Nach Stillstand des Motors wird dieser abgeklemmt. Die Ruheklemmenspannung steigt innerhalb von 5 Minuten auf 0,78 V und liegt nach 10 Minuten bei 0,85 V. Das Potenzial der p-Benzochinon-/ Grafitелеktrode liegt nach Abklemmen des Motors bei +0,74 V und nach 10 Minuten bei +0,78 V. Das Potenzial der Phloroglucin-/ Grafitелеktrode erholt sich deutlich schlechter: Nach Abklemmen des Motors beträgt diese +0,14 V, nach 5 Minuten 0,00 V und nach 10 Minuten -0,04 V (Abb. 106). Aufgrund des großen Spannungsabfalls und des Potenzialsanstiegs der Anode wurde der Versuch wiederholt. Dabei zeigt sich, dass anfangs nicht einmal ein leistungsschwacher Motor mit der Phloroglucin/p-Benzochinon-Zelle betrieben werden kann. Erst nach 3 Anläufen ließ sich ein leistungsschwacher Motor für 5 Minuten mit dieser Zelle betreiben. Das zeigt deutlich, dass sich die Phloroglucin/p-Benzochinon-Zelle zum einen schlecht reproduzieren lässt und zum anderen kein sehr beständiges System ist.

¹⁴ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn A. Rehling. Die Versuchswiederholung wurde selbst durchgeführt.

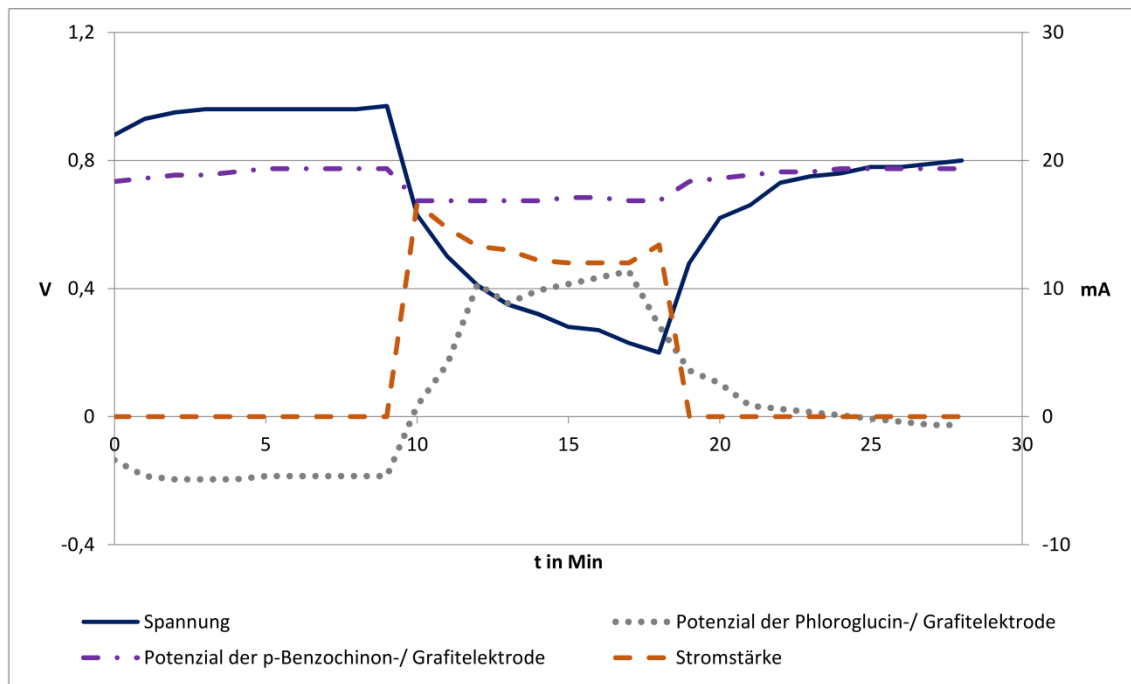


Abbildung 106: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenziale der Phloroglucin/p-Benzochinon-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.2.12.3. Phloroglucin/Eisen(III)-sulfat-Zelle

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abbildung 25. Im Becherglas befinden sich wieder eine alkalische Phloroglucin-Lösung und im Tontopf eine Eisen(III)-sulfatlösung. Als Elektroden dienen auf beiden Seiten Grafitfolien. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Da der vorige Versuch 6.2.12.2. ausgezeichnete Ergebnisse lieferte, ist davon auszugehen, dass auch die Phloroglucin/ Eisen(III)-sulfat-Zelle mit einem leistungsstarken Motor betrieben werden kann. Der Betrieb der Zelle dauert 15 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Messbeginn liegt die Ruheklemmenspannung bei 0,88 V und das Ruhepotential der Phloroglucin-/ Grafitelektrode bei +0,00 V. Das Ruhepotential der Eisen(III)sulfat-/ Grafitelektrode liegt wie üblich bei +0,89 V. Nach Anschluss des leistungsschwachen Motors dreht sich dieser zügig bei einer Stromaufnahme von durchschnittlich 2,3 mA. Die Spannung fällt auf 0,66 V ab und in den ersten 5 Minuten weiter auf 0,58 V. Erstaunlicherweise steigt die Spannung ab der 6. Minute Betriebszeit wieder leicht

auf 0,62 V an. Das Potenzial der Phloroglucin-/ Grafitelektrode steigt zunächst im Laufe der Messung auf +0,20 V an und das Potenzial der Eisen(III)sulfat-/ Grafitelektrode fällt nur leicht zu Beginn ab und steigt ab der 6. Minute wieder leicht an, bis sie zum Ende des Betriebes bei +0,82 V liegt. Somit ist der Anstieg der Spannung mit dem Potenzial der Eisen(III)sulfat-/ Grafitelektrode zu erklären. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung auf 0,82 V und erreicht somit fast ihren Ausgangswert. Das Ruhepotenzial der Phloroglucin-/ Grafitelektrode liegt am Ende bei +0,06 V und das der Eisen(III)sulfat-/ Grafitelektrode bei +0,88 V (Abb. 107).

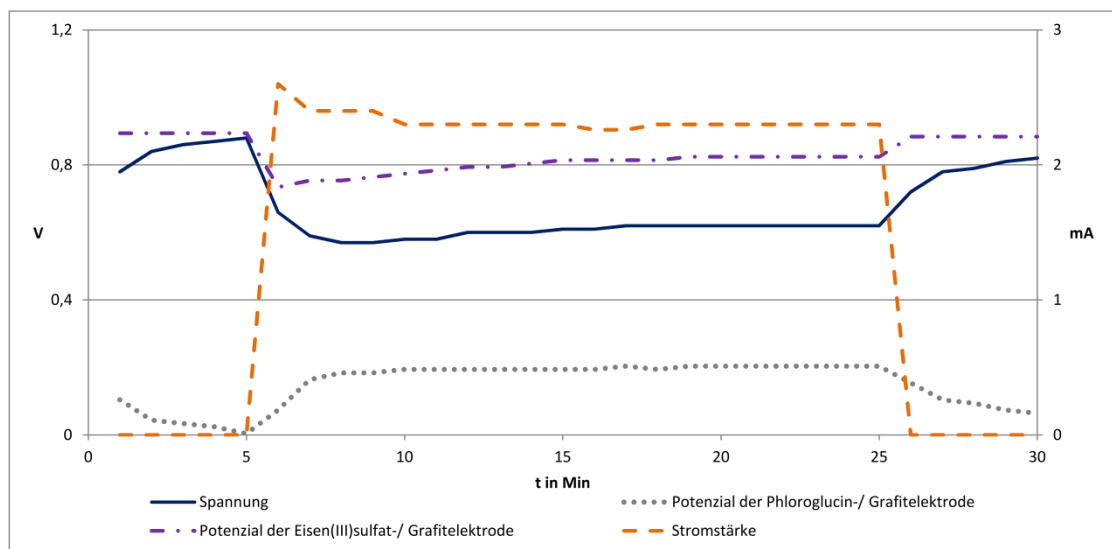


Abbildung 107: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Phloroglucin/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.2.12.4. Fazit

Die Ruheklemmenspannungen der Systeme mit Phloroglucin liegen zwischen 0,88 und 1,0 V. Sie weisen damit gute Werte in dieser Hinsicht auf. Die Phloroglucon-Elektrode weist in allen drei Versuchen ein sehr positives Potenzial aus, wodurch es als Anodensubstanz eher schlechter geeignet ist. Am schlechtesten war dabei das Potenzial gegen p-Benzochinon, da es Potenzialwerte von über +0,40 V erreichte. Die Systeme gegen Eisen(III)sulfat und Sauerstoff liefern weit aus stabileren Ergebnissen, während die Phloroglucin/Sauerstoff-Zelle darüber hinaus noch bessere Werte hinsichtlich Spannung und Potenziale.

6.3. Vom Anthrachinonmolekül abgeleitete Farbstoffe

Ausgehend vom Anthrachinonmolekül lassen sich viele weitere Moleküle ableiten. Zwei davon sind das Alizarin und Purpurin, die im Zuge dieser Arbeit für ihren Einsatz in Redox-Flow-Batteries untersucht werden.

6.3.1. Alizarin

Alizarin ist schon lange als der rote Farbstoff der Krappwurzel bekannt und dient als Beizenfarbstoff für eine kräftige Rotfärbung von Stoffen. Der Name Alizarin soll aus dem Spanischen *alizari* und dieses Wort wiederum vom arabischen *al usara* für Krappwurzel stammen [66, S. 98]. Nach anderen Quellen soll der Name aus dem Türkischen stammen, was ebenfalls für einen arabischen Ursprung spricht. Bekannt ist dort die „Türkisch Rot Färberei“ mit Alizarin. Die chemische Struktur des Alizarins wurde 1869 von CARL GRAEBE UND CARL LIEBERMANN ermittelt, die auch ein technisches Verfahren zur Herstellung des Alizarins aus Anthracen und Anthrachinon entwickelten [77, S. 332ff]. Nach einer Verbesserung des Verfahrens durch HEINRICH CARO wurde den dreien ein Patent für die technische Synthese des Alizarins erteilt. Danach wurde die Gewinnung des Farbstoffs aus der Krappwurzel bedeutungslos [66].

Betrachtet man die Konstitutionsformel des Alizarins, so fallen die orthoständigen phenolischen Gruppen und die paraständigen Chinon-Funktionen ins Auge (Abb. 108). Demnach könnte Alizarin in einer elektrochemischen Zelle durch die Elektrolyse zu einem Anthrahydrochinon reduziert werden. Andererseits könnten die orthoständigen phenolischen Gruppen eine Oxidation zu einem 1,2-Chinon erlauben. Keinen Erfolg bringen Versuche, bei denen das Alizarin wie das Anthrachinon elektrochemisch reduziert werden sollte, da sich am Minuspol Wasserstoff abscheidet. Des Weiteren könnte Alizarin in saurer Lösung zu einem Chinon oxidiert werden. Aber auch Versuche, Alizarin in saurer Lösung in einer elektrochemischen Zelle an einer Kohlefolie gegen die Sauerstoffelektrode nach OETKEN umzusetzen, schlugen fehl. Dagegen zeigen Versuche, wie im weiteren Verlauf berichtet wird, im alkalischen Milieu Erfolg. Alizarin ist auch ein Säure/Base-Indikator, der im pH-Bereich von 0 - 6 eine gelbliche Färbung, im pH-Bereich von 6 - 12 eine rote und darüber hinaus intensiv purpurblaue Färbung aufweist. Man kann annehmen, dass bei pH-Werten zwischen 6 und 12 zunächst ein Proton einer Phenol-Gruppe und bei noch höheren pH-Werten beide Protonen abgespalten werden (Abb. 108).

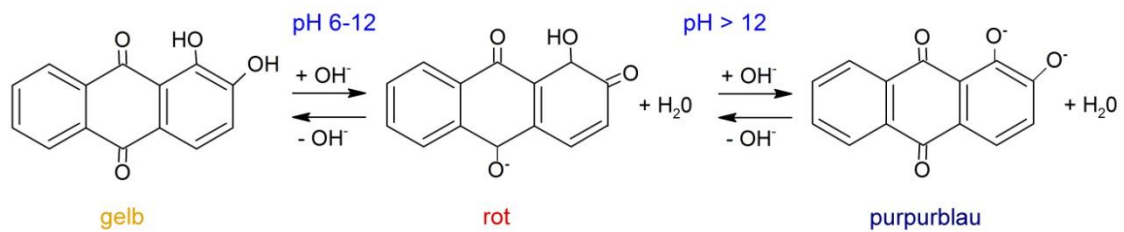


Abbildung 108: Verhalten von Alizarin in Abhängigkeit vom pH-Wert

In dieser Arbeit wird Alizarin in 1-molarer Natronlauge gelöst, sodass die Lösungen einen pH-Wert von über 12 besitzen. Sind die beiden Phenolgruppen deprotoniert, wird das Alizarin über Elektronenabgabe zum Chinon oxidiert (Abb. 109).

Reaktion am Minuspol:

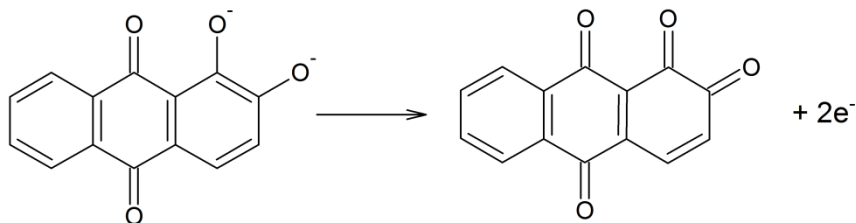


Abbildung 109: Reaktion von Alizarin als Anodensubstanz

Das CV von Alizarin ist zum Auswerten der Größen ΔE_p sowie I_{p_k} und I_{p_a} nicht geeignet. Es zeigt einen flachen, wenig ausgeprägten Oxidationspeak bei -0,30 V gegen Ag/AgCl, einen weiteren, ausgeprägten bei +0,07 V gegen Ag/AgCl und dann noch einen weiteren bei +0,35 V gegen Ag/AgCl. Ab -0,45 V gegen Ag/AgCl deutet sich ein etwas ausgeprägter Reduktionspeak an, dieser ist aber sehr breit und auch weit vom Oxidationspeak entfernt. Experimentelle Ergebnisse, die nachfolgend beschrieben werden, zeigen auch deutlich, dass Alizarin nicht wieder aufladbar ist (Abb. 110).

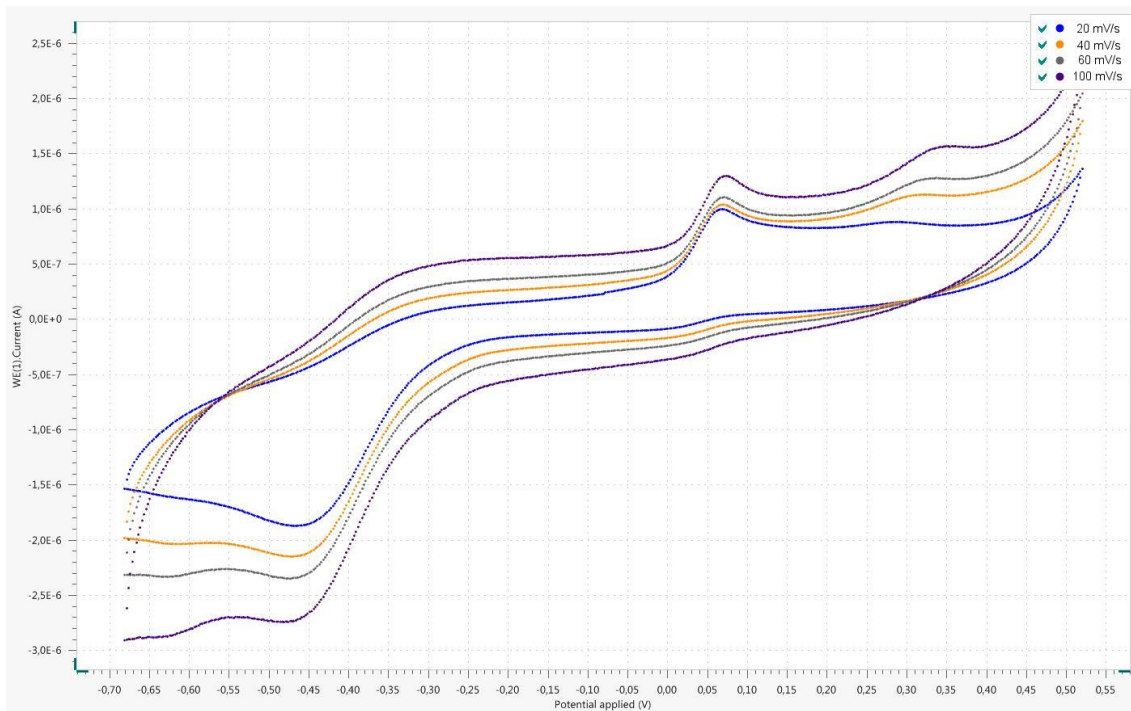


Abbildung 110: Cyclovoltammogramm von Alizarin in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Alizarin, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Alizarin-Lösung werden 2 g in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.3.1.1. Alizarin/Sauerstoff-Zelle ohne Zusatz von Natriumperoxodisulfat¹⁵

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abbildung 24 dargestellt aufgebaut. Auf der Anodenseite befinden sich die alkalische Alizarin-Lösung und auf der Kathodenseite 1-molare Schwefelsäure und die neuartige Kohlelektrode nach OETKEN (Tontopf). Es befindet sich dieses Mal kein Zusatz von Natriumperoxodisulfat im Tontopf. In der folgenden Versuchsdurchführung b soll der Zusatz erfolgen, um zum einen den Unterschied hinsichtlich des konstanten Sauerstoffpotenzials zu zeigen und zum anderen um zu verdeutlichen, dass das Potenzial der SVK gleich bleibt und sich nicht ändert. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsschwacher

¹⁵ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn M. Wachholz.

Motor in den Aufbau installiert. Die Zelle wird 35 Minuten betrieben und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale 10 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Bei der Messung beträgt die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten 0,90 V, das Ruhepotential der Alizarin-/ Grafitelektrode liegt bei +0,09 V und das Potenzial der SVK bei +0,98 V. Nach dem Einschalten des Motors in den Stromkreis beträgt die Spannung 0,78 V, die Potenziale der Elektroden sind +0,18 V und +0,97 V, und der Motor nahm einen Strom von 1,5 mA auf. Der Propeller drehte sich lebhaft, und daran änderte sich auch im Laufe von 35 Minuten wenig. Nach Entfernung des Motors beträgt die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten 0,87 V und die Potenziale +0,15 V bzw. +1,01 V (Abb. 111).

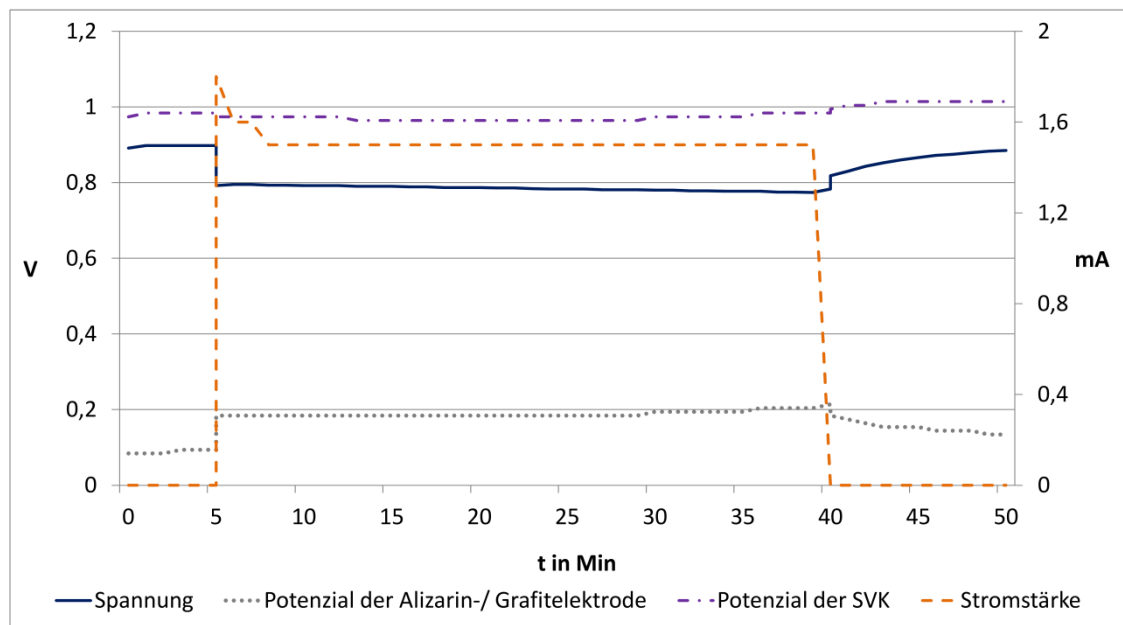


Abbildung 111: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenziale der Alizarin/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.3.1.2. Alizarin/Sauerstoff-Zelle mit Zusatz von Natriumperoxodisulfat¹⁶

Durchführung: Aufbau sowie Durchführung erfolgen wie bei vorigen Versuch 6.3.1.1. In den Tontopf werden zusätzlich zur Schwefelsäure noch 10 g Natriumperoxodisulfat gegeben und umgerührt. Anschließend wird ein leistungsstarker Elektromotor von Heliocentris in den Stromkreis geschaltet.

¹⁶ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn M. Wachholz.

Beobachtung und Auswertung: Während der Messung beträgt die Ruheklemmenspannung nach 10 Minuten 1,09 V, das Potenzial der SVK +1,18 V und das Potenzial der Alizarin-/ Grafitelektrode +0,09 V. Nach dem Einschalten des Elektromotors in den Stromkreis sinkt die Spannung auf 0,88 V, das Potenzial der Alizarin-/ Grafitelektrode beträgt nun +0,24 V und die Stromaufnahme des Motors 24,0 mA. Im Verlauf der Messung änderte sich an diesen Werten wenig, da die Zellspannung 0,84 V, das Potenzial der Alizarin-/ Grafitelektrode +0,25 V und die Stromaufnahme des Motors 23,7 mA beträgt. 10 Minuten nach Abschalten des Motors liegt die Ruheklemmenspannung wieder 1,10 V und das Potenzial der Alizarin-/ Grafitelektrode bei +0,12 V (Abb. 112). Das Potenzial der SVK beträgt nach 10 Minuten ein Ruhepotenzial von +1,18 V, nach insgesamt 70 Minuten +1,15 V und nach 80 Minuten +1,23 V. Durch einen Zusatz von Natriumperoxodisulfat ändert sich das Potenzial der SVK kaum, bleibt aber in Laufe der Versuchsmessung konstanter und stabiler.

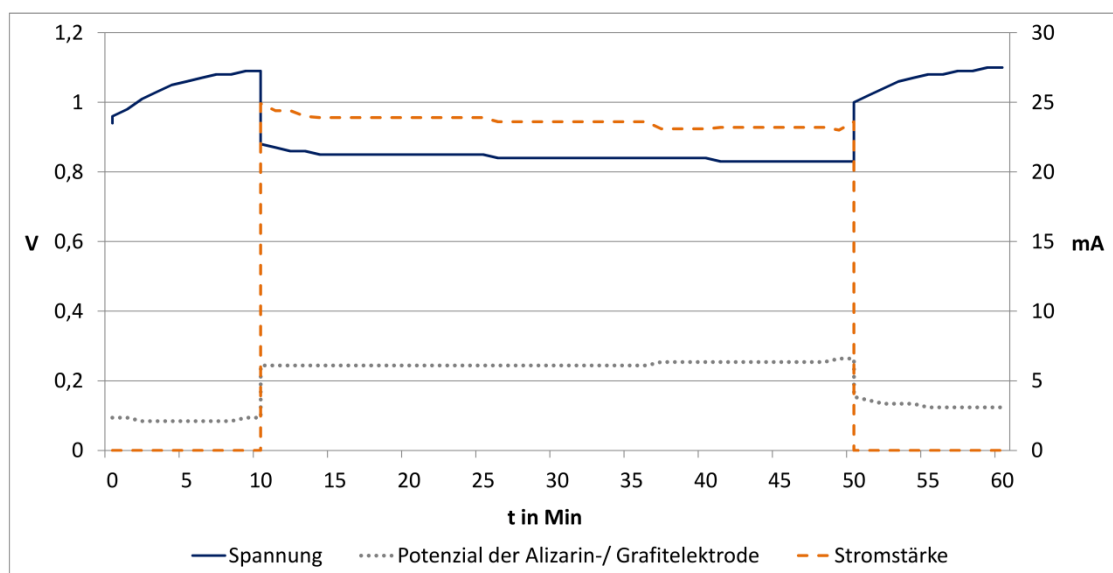


Abbildung 112: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Alizarin/ Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor unter Zusatz von Natriumperoxodisulfat

6.3.1.3. Alizarin/Sauerstoff-Zelle mit Zusatz von Natriumperoxodisulfat¹⁷

Durchführung: Aufbau sowie Durchführung erfolgen wie bei Versuch 6.3.1.1. Allerdings werden für eine Lösung 1,5 mg Alizarin in 1000 ml 1-molarer Natronlauge gelöst, sodass man eine durchscheinende purpurblaue Lösung erhält. Um einen schnelleren Verbrauch des Alizarins zu erreichen, wird ein leistungsstarker Motor verwendet.

¹⁷ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn M. Wachholz.

Beobachtung und Auswertung: In unserem Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten 1,03 V und das Potenzial der Alizarin-/ Grafitelektrode +0,05 V. Nach Einschalten des Motors in den Stromkreis fiel die Spannung sofort stark ab, und das Potenzial der Alizarin-/ Grafitelektrode stieg stark an. Nach 10-minütigem Betrieb blieb der Propeller des Motors stehen. Die Spannung beträgt 0,21 V und das Potenzial der Alizarin-/ Grafitelektrode +0,82 V. Nach insgesamt 60 Minuten ist Farbe der Lösung von purpurblau auf gelborange umgeschlagen. (Abb. 113).



Abbildung 113: Die Darstellung der Verfärbung des Alizarin/Sauerstoff-Zelle mit einer stark verdünnten Alizarin-Lösung

Versuche, durch Laden die purpurblau gefärbte Ausgangsverbindung wieder zu erzeugen, schlugen fehl. Eine Wiederaufladbarkeit der Alizarin-Batterie ist daher nicht möglich. Das wird ebenfalls durch das CV bestätigt.

6.3.1.4. Alizarin/p-Benzochinon-Zelle¹⁸

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt nach Abbildung 26. Auf der Anodenseite befinden sich die Alizarin-Lösung mit einer Graphitfolie und im Terrakottatopf die p-Benzochinonlösung. Zu Beginn werden 10 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen. Als Verbraucher dient ein Widerstand mit 47 Ohm (entspricht einem leistungsschwachen Motor). Der Betrieb der Zelle dauert 40 Minuten, und nach Abklemmen des Widerstands werden die

¹⁸ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn M. Wachholz.

Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 10 Minuten gemessen. Die Spannung und Stromstärke wird mit dem Cassy-System und einem dazugehörigen Messwerterfassungssystem gemessen; die Potenziale werden händisch notiert.

Beobachtung und Auswertung: In dem Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung zu Beginn 0,70 V, das Potenzial der Alizarin-/ Grafitelektrode +0,06 V und das der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode +0,77 V. Nach Einschalten des Widerstands in den Stromkreis wurden Spannung und Stromstärke 40 Minuten lang aufgezeichnet (Abb. 114). Das Potenzial der der Alizarin-/ Grafitelektrode steigt lediglich von +0,19 V auf +0,21 V an, das Potenzial der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode änderte sich ebenfalls kaum und lag zwischen +0,64 und +0,67 V (Abb. 115). Damit zeigt die Batterie ein sehr stabiles Verhalten bei Belastung.

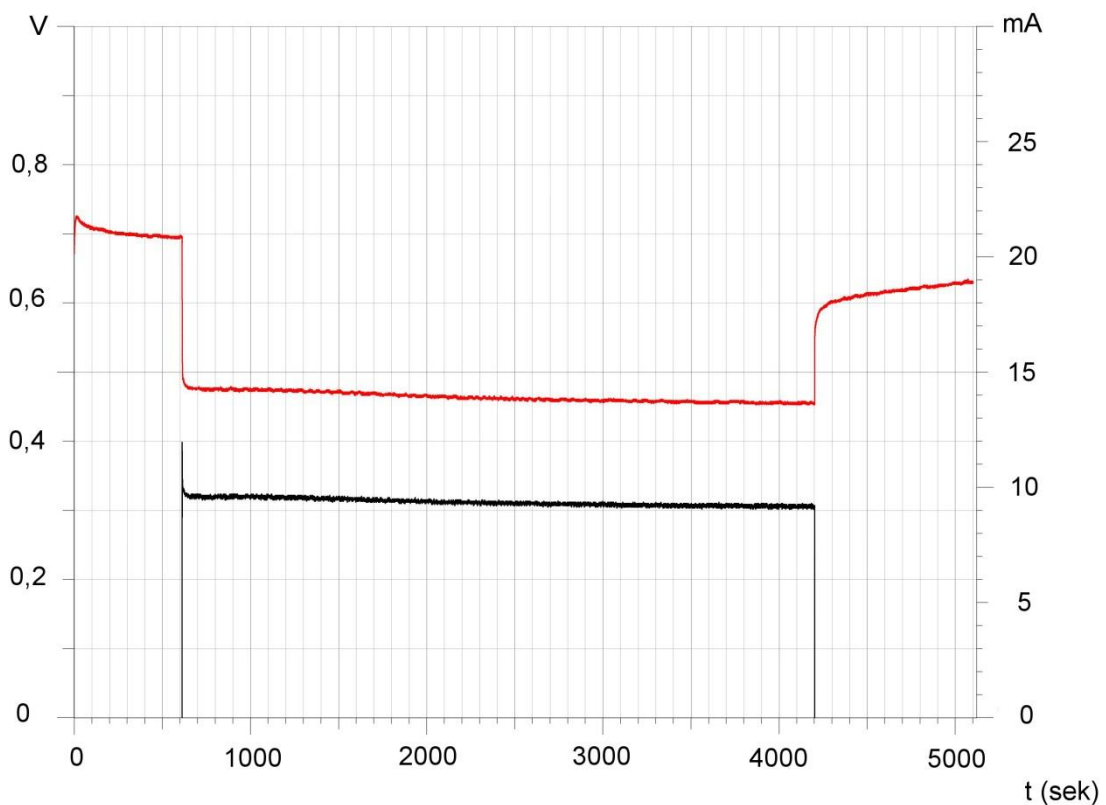


Abbildung 114: Zeitlicher Verlauf von Spannung und Stromstärke der Alizarin/p-Benzochinon-Zelle im alkalischen Milieu mit einem 47 Ohm Widerstand

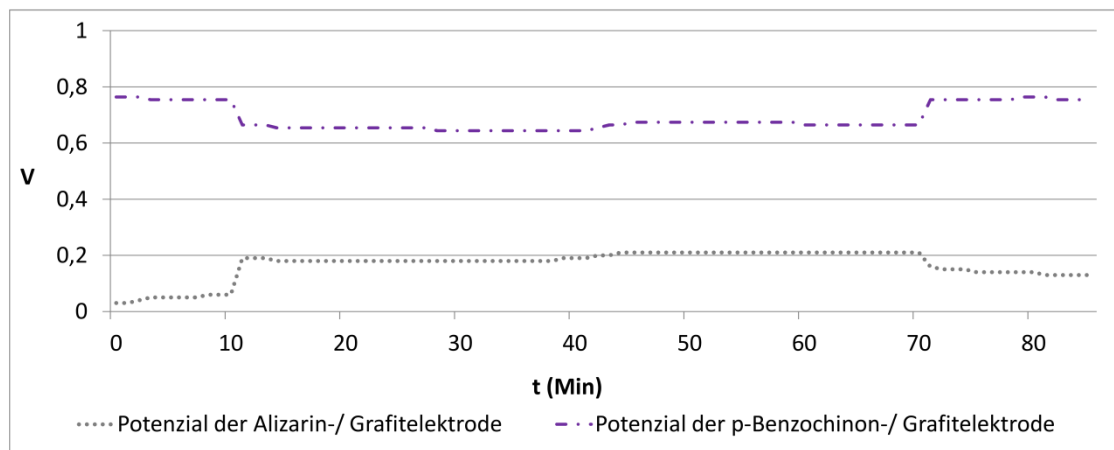


Abbildung 115: Zeitlicher Verlauf von den Potenzialen der Alizarin/p-Benzochinon-Zelle im alkalischen Milieu mit einem 47 Ohm Widerstand

6.3.1.5. Alizarin/Eisen(III)-sulfat-Zelle¹⁹

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abbildung 25 dargestellt. Im Becherglas befinden sich die alkalische Alizarin-Lösung und im Tontopf eine Eisen(III)-sulfatlösung. Als Elektroden dienen auf beiden Seiten Graphitfolien. Zu Beginn werden 10 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsschwacher Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 50 Minuten und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: In diesem Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung nach 8 Minuten 0,83 V und das Potenzial der Eisen(III)sulfat-/ Graphitelektrode +0,81 V. Nach Einschalten des Motors fällt die Klemmenspannung auf zunächst 0,54 V, das Potenzial der Eisen(III)sulfat-/ Graphitelektrode auf +0,72 V, und die Stromaufnahme des Motors beträgt ca. 2,1 mA. Der Propeller des Motors dreht sich lebhaft während der gesamten Versuchsdauer von 50 Minuten. Die Spannung fiel im Laufe dieser Zeit leicht auf 0,47 V ab, während das Potenzial der Eisen(III)sulfat-/ Graphitelektrode bei +0,71 V blieb. Die Stromaufnahme durch den Motor stieg stark an und erreichte schließlich 4,2 mA, was auch in einer schnelleren Drehbewegung des Propellers sichtbar wurde (Abb. 116).

¹⁹ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn M. Wachholz.

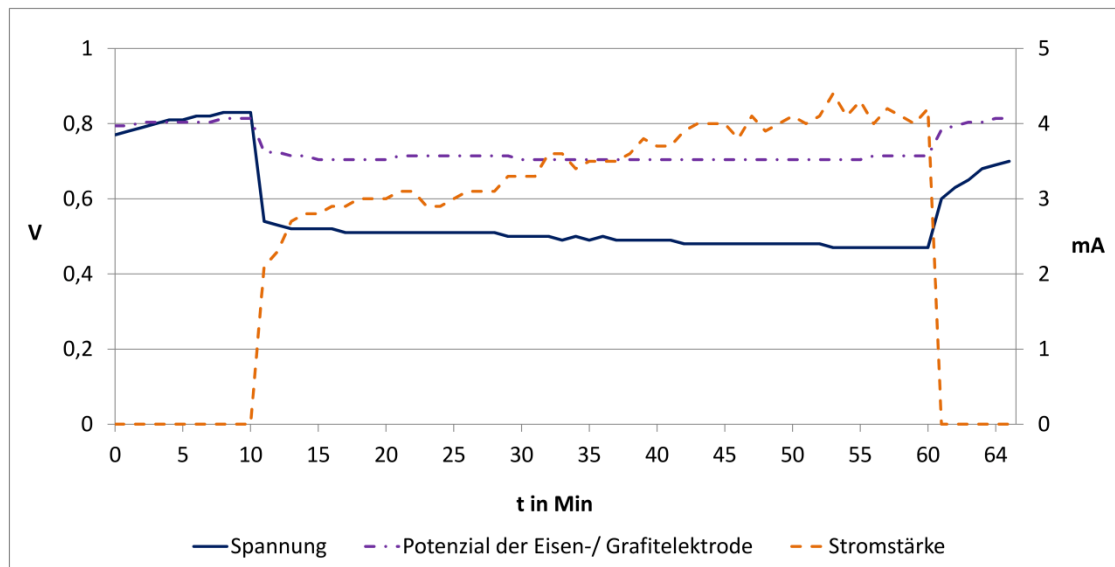


Abbildung 116: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Alizarin/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

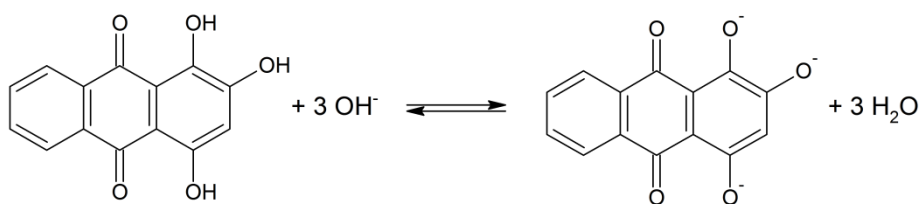
6.3.1.6. Fazit

Die Untersuchungen zeigen, dass elektrochemische Zellen mit Alizarin an Graphitefolien in alkalischer Lösung ein geeignetes Anodensystem für organische Batterien darstellen, obwohl der Oxidationspeak im CV nur wenig ausgeprägt ist. Das CV und die Wiederaufladungsversuche haben gezeigt, dass es um kein wiederaufladbares System handelt. Als Kathodensysteme kommen neben Sauerstoff auch Eisen(III)-sulfat und p-Benzochinon in Frage. Ebenso lässt sich mit verdünnten Lösungen gut die Verfärbung und somit aus didaktischer Sichtweise die Veränderung von Stoffen zeigen.

6.3.2. Purpurin

Purpurin kommt wie das Alizarin ebenfalls in der Krappwurzel vor. Es kann sogar durch die Oxidation mit Braunstein und Schwefelsäure aus dem Alizarin gewonnen werden. Im festen Zustand bildet es orange-gelbe bis orange-rote Nadeln aus, die in alkalischen Lösungen leicht unter karminroter Farbe leicht löslich sind. Das Purpurin ähnelt im Aufbau sehr dem Alizarin und besitzt lediglich zusätzlich eine Phenolgruppe in p-Stellung am dritten Ring [70]. Im alkalischen Milieu deprotonieren die beiden Phenolgruppen, sodass sich bei einer Oxidation das entsprechende Chinon ausbildet (Abb. 117).

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

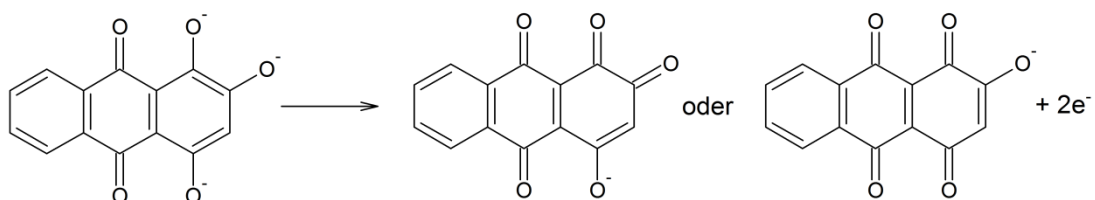


Abbildung 117: Deprotonierung und anschließende Oxidation von Purpurin im alkalischen Milieu

Das CV von Purpurin ist wie bereits beim Alizarin zum Auswerten der Größen ΔE_p sowie I_{p_k} und I_{p_a} nicht geeignet. Es lässt einen schwach ausgeprägten Oxidationspeak bei -0,70 V gegen Ag/AgCl erkennen. Bei -0,40 V und -0,7 V gegen Ag/AgCl deuten sich Reduktionspeaks an, die aber sehr klein und breit ausfallen. Ein weiterer schwach ausgeprägter Oxidationspeak lässt sich bei +0,10 V gegen Ag/AgCl erkennen (Abb. 118). Das CV zeigt daher, dass das System irreversibel ist.

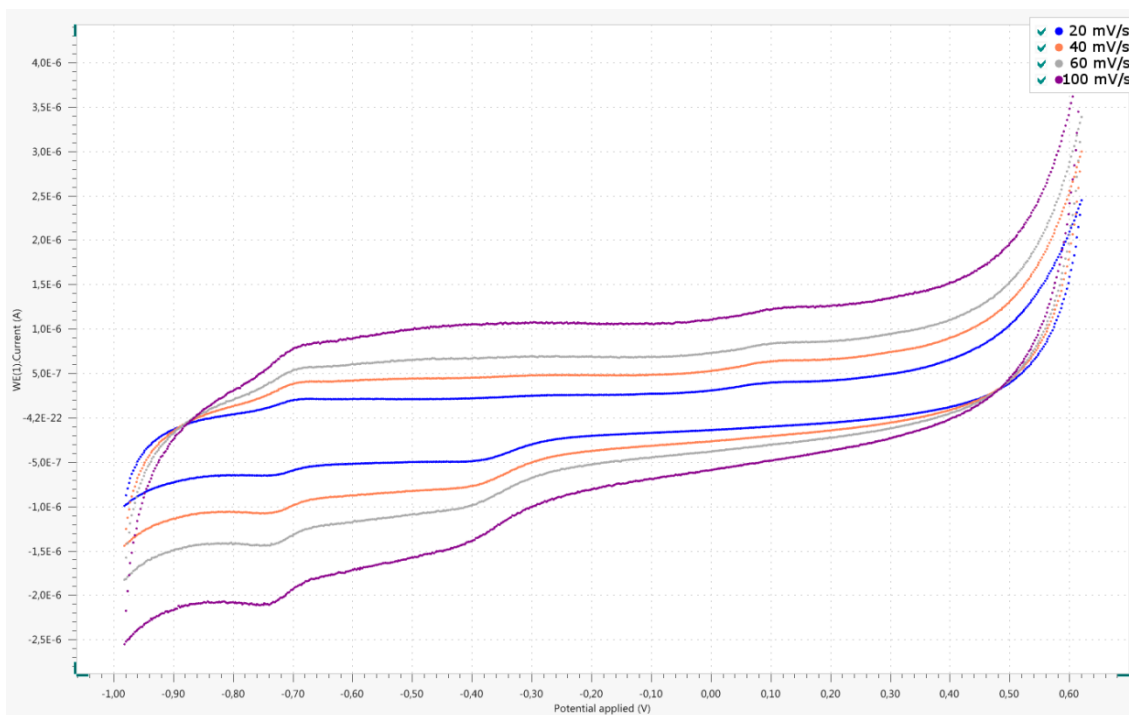


Abbildung 118: Cyclovoltammogramm von Purpurin in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Purpurin, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Purpurin-Lösung werden 0,5 g in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.3.2.1. Purpurin/Sauerstoff-Zelle²⁰

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abbildung 24 dargestellt aufgebaut. Auf der Anodenseite befinden sich die alkalische Purpurin-Lösung und auf der Kathodenseite 1-molare Schwefelsäure und mit der neuartigen Kohleelektrode nach OETKEN (Tontopf). Es befindet sich kein Zusatz von Natriumperoxodisulfat im Tontopf. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsschwacher Motor in den Aufbau installiert. Die Zelle wird 55 Minuten betrieben, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn des Versuchs beträgt die Ruheklemmenspannung nach 2 Minuten 0,87 V und das Ruhepotenzial der Purpurin-/ Grafitelektrode +0,03 V. Nach Anschluss eines leistungsschwachen Motors dreht sich dieser unter einer Stromaufnahme von 2,1 mA zügig, und die Spannung fällt auf 0,83 V. Das Potenzial der Purpurin-/ Grafitelektrode steigt auf +0,06 V, und während der Betriebszeit mit dem Motor steigt es auf +0,17 V an. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nach 3 Minuten auf den Wert 0,83 V, und das Ruhepotenzial der Purpurin-/ Grafitelektrode liegt bei +0,11 V (Abb. 119).

²⁰ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Frau J. Bressler.

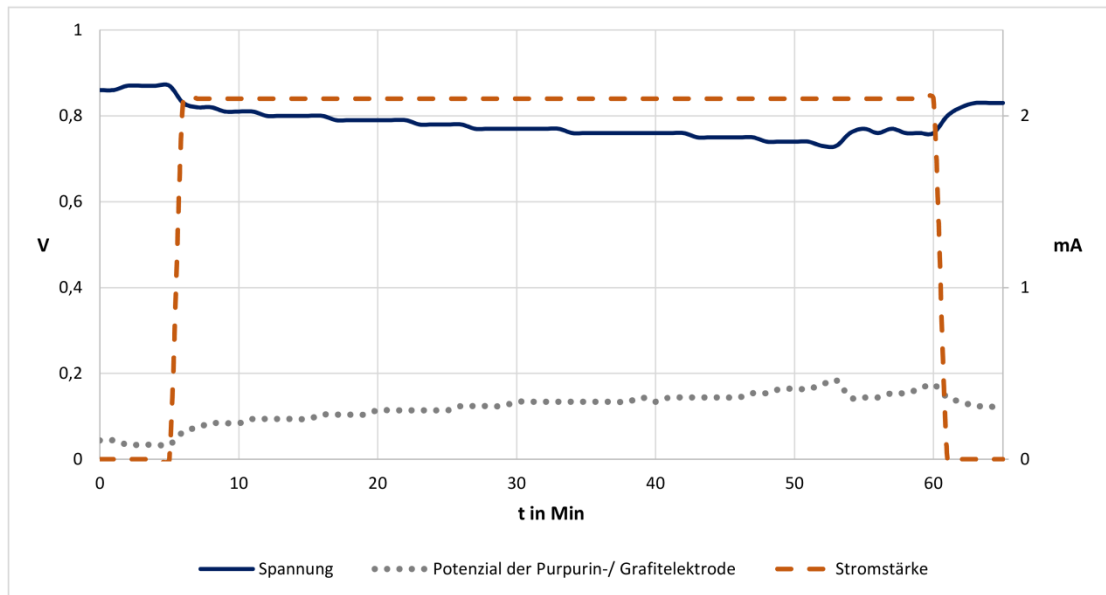


Abbildung 119: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Purpurin/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor und ohne Zusatz von Natriumperoxodisulfat

6.3.2.2. Purpurin/p-Benzochinon-Zelle²¹

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt nach Abbildung 26. Im Becherglas befinden sich die Purpurin-Lösung mit einer Graphitfolie und im Terrakottatopf die p-Benzochinonlösung. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen. Als Verbraucher wird ein leistungsschwacher Motor in den Stromkreis geschaltet. Der Betrieb der Zelle dauert 55 Minuten, und nach Abklemmen des Widerstands werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung beträgt nach 5 Minuten 0,72 V und das Ruhepotenzial der Purpurin-/ Graphitelektrode +0,02 V. Nach Anschluss des leistungsschwachen Motors dreht sich dieser lebhaft und besitzt eine Stromstärke von 2,0-2,1 mA. Die Spannung fällt zu Beginn der Belastung auf 0,63 V und liegt nach 55 Minuten Betriebsdauer bei 0,57 V. Das Potenzial der Purpurin-/ Graphitelektrode steigt auf +0,10 V und liegt nach 55 Minuten bei +0,15 V. Nach Abklemmen des Motors sinkt es wieder auf +0,05 V, und die Spannung steigt auf 0,69 V an (Abb. 120).

²¹ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Frau J. Bressler.

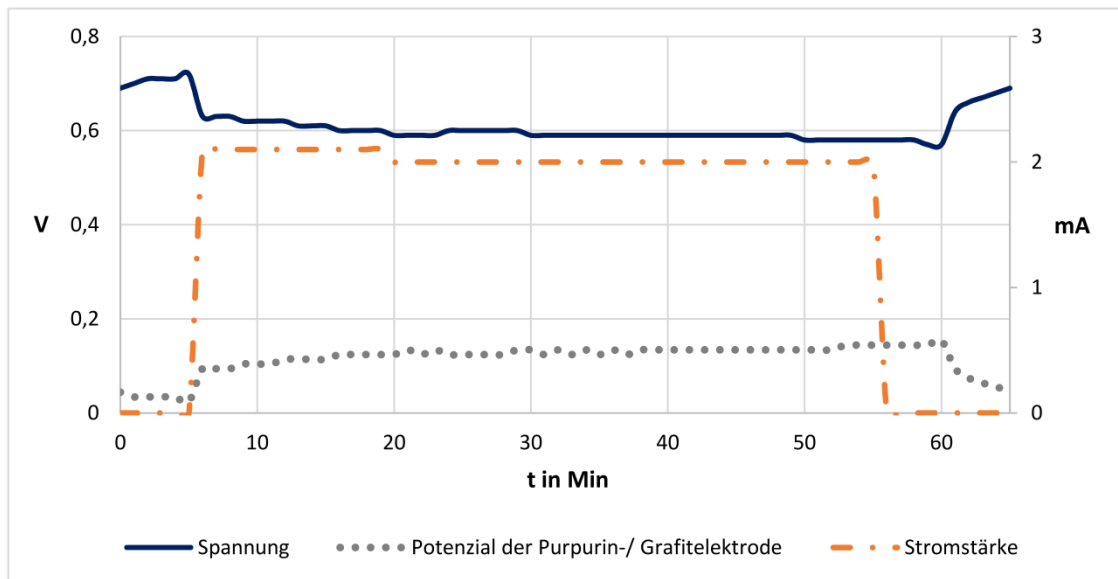


Abbildung 120: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Purpurin/p-Benzochinon-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.3.2.3. Purpurin/Eisen(III)-sulfat-Zelle²²

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abbildung 25 dargestellt. Im Becherglas befinden sich die alkalische Purpurin-Lösung und im Tontopf eine Eisen(III)-sulfatlösung. Als Elektroden dienen auf beiden Seiten Graphitfolien. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsschwacher Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 55 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Nach 5 Minuten beträgt die Ruheklemmenspannung 0,72 V und das Ruhepotenzial der Purpurin-/Grafitelektrode +0,02 V. Nach Anschluss des leistungsschwachen Motors dreht sich dieser lebhaft und besitzt eine Stromstärke von 2,0-2,1 mA. Die Spannung fällt zu Beginn der Belastung auf 0,63 V, fällt innerhalb von 37 Minuten auf 0,49 V ab und steigt jedoch ab der 38. Minute wieder an, sodass die Spannung in der 55. Minute bei 0,6 V liegt. Das Potenzial der Purpurin-/Grafitelektrode verhält sich sehr ähnlich: Nach Anschluss des Motors steigt sie auf +0,07 V, steigt bis zur 43. Minute weiter auf +0,16 V und fällt dann wieder auf +0,15 V, sodass am Ende des Betriebes das Potenzial bei +0,13 V

²² Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Frau J. Bressler.

liegt. Für den Anstieg der Spannung während des Versuches ist das Potenzial der Purpurin-/Grafitelektrode verantwortlich (Abb. 121).

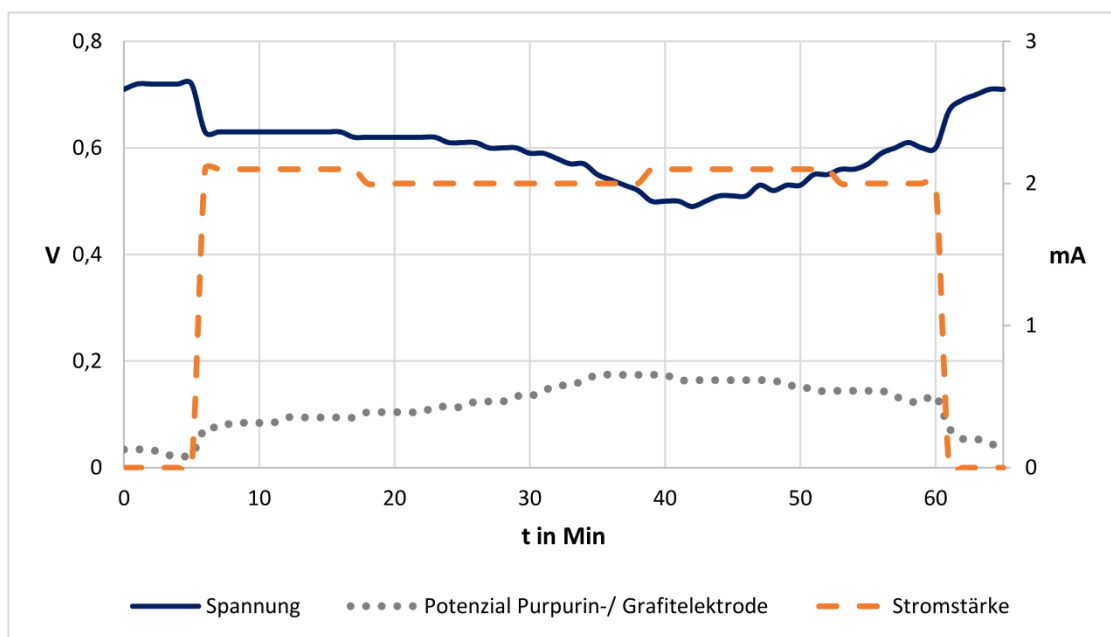


Abbildung 121: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Purpurin/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.3.2.4. Fazit

Ähnlich wie das Alizarin eignet sich auch das Purpurin für den Einsatz in organischen Batterien. Am besten eignen sich dabei die Purpurin-Sauerstoff-Zelle, da die Zellspannung am höchsten ist und der Spannungsabfall gering. In den anderen drei Versuchen bleibt das Potenzial unter +0,2 V. Auch die Systeme Eisen(III)-sulfat und p-Benzochinon eignen sich sehr gut. Durch das CV könnte man annehmen, dass Purpurin nicht wiederaufladbar ist. Jedoch zeigen die experimentellen Untersuchungen, dass Purpurin in den Batterien ein Ruhepotenzial gegen 0 V gegen NHE und unter Belastung ein Potenzial von +0,2 V gegen NHE besitzt. Somit liegen die Peaks nicht in dem Bereich, in dem Purpurin bei den Versuchen oxidiert wurden. Purpurin wird daher als nicht wieder aufladbar eingeschätzt.

6.4. Aromastoffe

In der organischen Chemie existiert eine Vielzahl an Aromastoffen, die durch ihre geschmackgebenden Eigenschaften in vielen Lebensmitteln und Parfümen eingesetzt werden.

In diesem Kapitel soll ein sehr bekannter Aromastoff, das Vanillin, sowie deren Vertreter und ein eher unbekanntes Aroma auf ihren Einsatz in organischen Redox-Flow-Batteries untersucht werden.

6.4.1. Vanillin

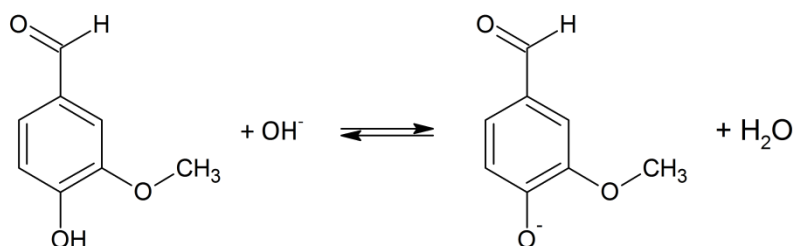
Vanillin ist einer der bedeutendsten Aromastoffe. Es kann aus den Früchten der Orchideenart *vanilla planifolia* gewonnen werden, die ursprünglich in Mittelamerika beheimatet ist. Die Azteken verfeinerten den Geschmack des Kakaos mit Vanillearoma. Mit der Eroberung Mittelamerikas durch die Spanier im 16. Jahrhundert kam neben Kakao und Kaffee auch das Vanillearoma nach Europa. Allerdings gelang es auch in klimatisch geeigneten Gebieten zunächst nicht, die Vanille-Pflanze zu vermehren, da eine für die Bestäubung der Blüten in Mexiko heimische Bienenart fehlte. Auf der französischen Insel La Reunion hatte ein Sklavenjunge mit der Fruchtbildung Erfolg. Er drückte die Staubgefäße auf die Narbe der Blüte. Die noch grünen Vanilleschoten werden einem Trocknungs- und Fermentierungsprozess unterworfen. Man erhält auf diese Weise jährlich etwa 2000 t schwarz-brauner Vanilleschoten. Der Gehalt an Vanillin beträgt zwischen 1 % und 3 %. Das bedeutet, dass man auf diese Weise nur ca. 40 t im Jahr erhalten kann. Der heutige Bedarf von 12000 t im Jahr für die Lebensmittel- und Parfüm-Industrie lässt sich damit nicht im Entferntesten decken [78, 79].

Jedoch konnten die deutschen Chemiker WILHELM HAARMANN UND FERDINAND THIEMANN bereits 1872 die Struktur des Vanillin-Moleküls aufklären, nachdem bereits Carles die Summenformel der Verbindung ermittelt hatte. HAARMANN UND THIEMANN konnten das Vanillin zur bereits bekannten Protocatechusäure und zum Brenzcatechin abbauen. Später gelang es ihnen, Vanillin aus dem Coniferin von Fichtenrinden und dann aus Iso-Eugenol zu synthetisieren. Heute wird Vanillin aus den Lignin-Rückständen bei der Papierherstellung aus Holz und aus bestimmten Restsubstanzen der Petrochemie gewonnen [80, 79]. SOMMER ET AL. haben eine interessante Unterrichtseinheit rund um das Vanillin entwickelt, in der beispielsweise Vanillin als Unterrichtsversuch synthetisiert oder per Dünnschichtchromatografie nachgewiesen werden kann [78].

Vanillin ist aus einem Aromatenring aufgebaut, an dem sich je eine Aldehyd-, Methoxy- und Phenolgruppe befindet. Im alkalischen Milieu wird die Phenolgruppe deprotoniert. Eine

Oxidation zu einem Chinon kann nicht erfolgen. Vielmehr findet eine Oxidation der Aldehydgruppe zu einer Carboxylgruppe statt (Abb. 122).

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

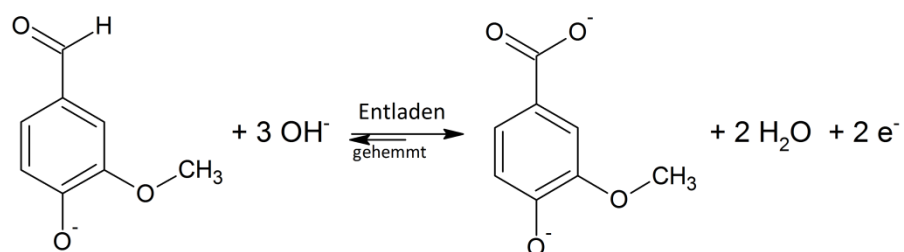


Abbildung 122: Deprotonierung und anschließende Oxidation von Vanillin im alkalischen Milieu

Das CV von Vanillin ist zum Auswerten der Größen ΔE_p sowie I_{p_k} und I_{p_a} nicht geeignet. Aufgrund der relativen Komplexität der Oxidations- und Reduktionsreaktionen ist eine Wiederaufladbarkeit nicht zu erwarten (Abb. 123).

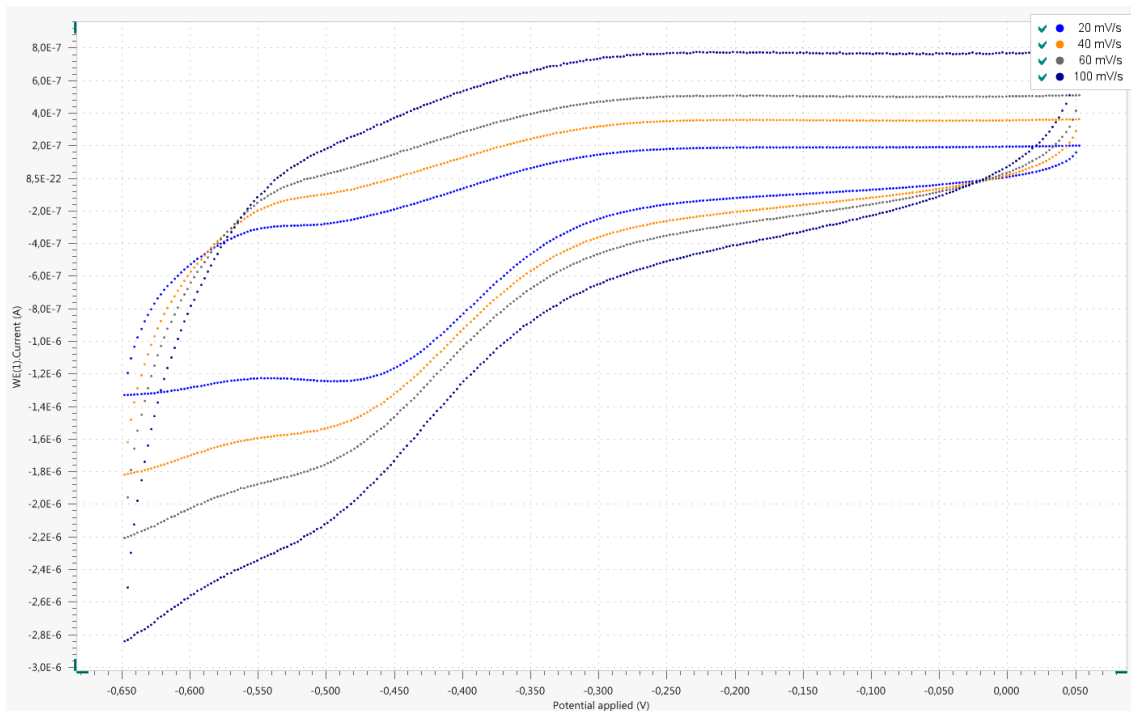


Abbildung 123: Cyclovoltammogramm von Vanillin in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Vanillin, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Vanillin-Lösung werden 5 g in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.4.1.1. Vanillin/Sauerstoff-Zelle

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 24 aufgebaut. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Vanillinlösung mit einer Grafitfolie. Zu Beginn werden für 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Vanillin-/ Grafitелеktrode gemessen. Anschließend wird ein leistungsschwacher Elektromotor mit Amperemeter in den Stromkreis geschaltet. Nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: In diesem Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten 1,10 V, und das Potenzial der Vanillin-/ Grafitелеktrode liegt bei +0,01 V. Nach

Abklemmen des Motors fällt die Spannung leicht auf 0,95 V, sinkt jedoch in den nächsten 10 Minuten weiter, bis sie sich auf 0,74 V eingependelt hat. Unter Belastung steigt das Potenzial der Anode anfänglich auf +0,13 V und pendelt sich dann ebenso bei +0,35/+0,40 V ein. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten auf 0,99 V, und das Ruhepotenzial der Vanillin-/ Grafitelektrode liegt bei +0,22 V (Abb. 124).

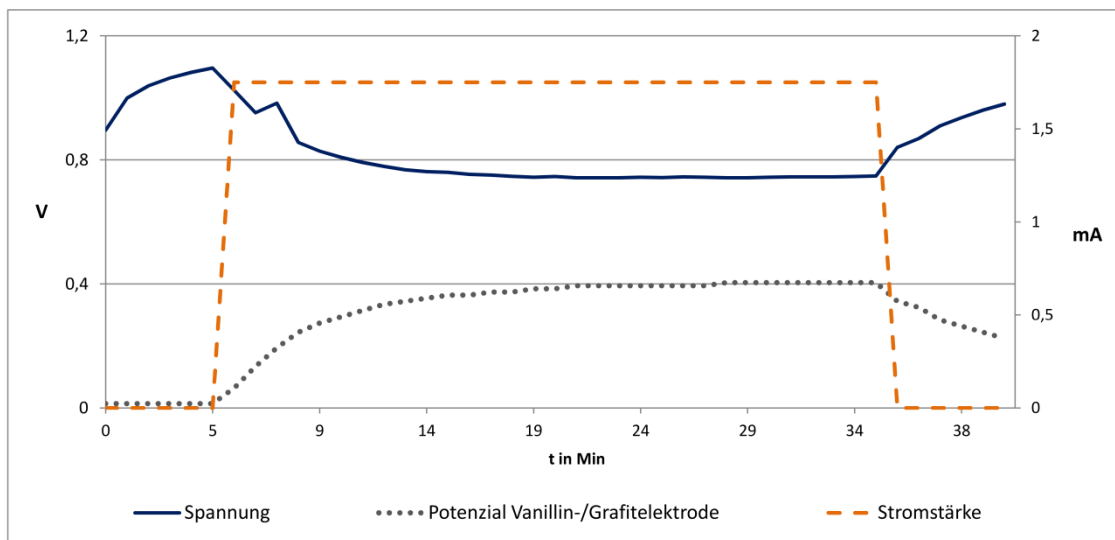


Abbildung 124: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Vanillin/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

6.4.1.2. Vanillin/p-Benzochinon-Zelle

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt wie in Abb. 26. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Vanillinlösung mit einer Grafitfolie. Zu Beginn werden für 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Vanillin-/ Grafitelektrode gemessen. Anschließend wird ein leistungsschwacher Elektromotor in den Stromkreis geschaltet. Nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn des Versuches liegt die Ruheklemmenspannung nach 2 Minuten bei 0,74 V und die Ruhepotenziale der Vanillin-/ Grafitelektrode bei +0,07 V und der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode bei +0,81 V. Nach Anschluss des Motors sinkt die Spannung auf 0,54 V. Das Potenzial der Vanillin-/ Grafitelektrode steigt auf +0,26 V und das der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode fällt auf +0,76 V. Bei einer Stromaufnahme von 2,7 mA kann die Batterie problemlos 20 Minuten lang betrieben werden. Nach Abklemmen des Motors

steigt die Spannung nach 5 Minuten auf 0,57 V an, und das Potenzial der Vanillin-/ Grafitielektrode fällt auf +0,24 V ab. Das Potenzial der p-Benzochinon-/ Grafitielektrode erlangt wieder seinen Ausgangswert von +0,81 V (Abb. 125).

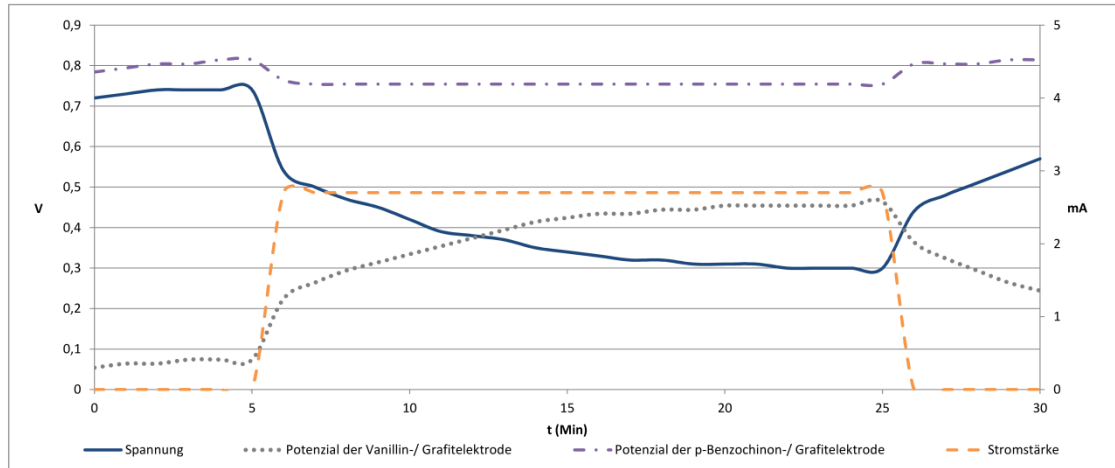


Abbildung 125: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Vanillin/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

6.4.1.3. Vanillin/Eisen(III)-sulfat-Zelle

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abb. 25. Auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Vanillinlösung mit einer Grafitfolie und auf der Kathodenseite eine Eisen(III)sulfat-lösung mit einer weiteren Grafitfolie. Zu Beginn werden für 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Vanillin-/ Grafitielektrode gemessen. Anschließend wird ein leistungsschwacher Elektromotor in den Stromkreis geschaltet. Nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: In diesem Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten 0,7 V, und die Ruhepotenziale der Vanillin-/ Grafitielektrode liegen bei +0,07 V und das der Kathode bei +0,77 V. Nach Ankleben des Motors fällt die Spannung leicht auf 0,57 V, fällt jedoch in den nächsten 10 Minuten weiter, bis sie sich auf 0,36 V eingependelt hat. Unter Belastung steigt das Potenzial der Anode anfänglich auf +0,19 V und pendelt sich dann ebenso bei +0,39/+0,40 V ein. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten auf 0,50 V, und das Ruhepotenzial der Vanillin-/ Grafitielektrode liegt bei +0,30

V (Abb. 126). Ein Betrieb mit einem leistungsstarken Motor war nicht möglich, da Spannung und Potenziale sofort einbrachen.

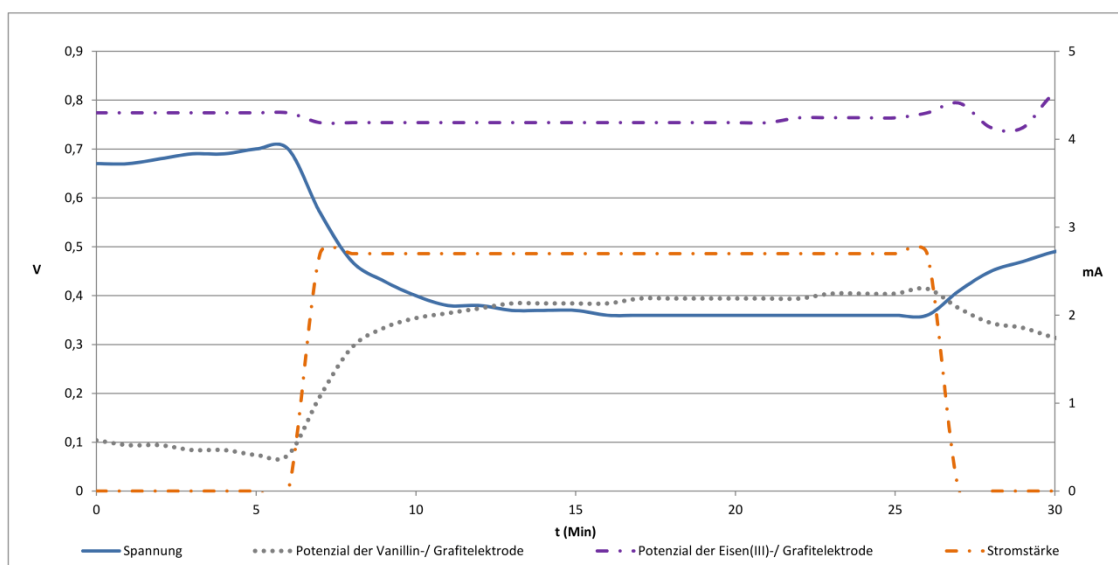


Abbildung 126: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Vanillin/Eisen(III)sulfat-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

6.4.1.4. Vanillin/Zink-Zelle

Durchführung: Die Versuchsergebnisse zeigen ebenso, dass Vanillin in einer elektrochemischen Zelle erfolgreich zu Vanillinsäure oxidiert werden kann. In einem weiteren Versuch wird untersucht, ob die Vanillinsäure wieder zu Vanillin reduziert werden kann. Dazu werden 3 g Vanillinsäure in 150 ml Natronlauge gelöst. In diese Lösung wird eine Kohlefolie gehängt. In den Tontopf wird eine Zinksulfat-Lösung gefüllt und eine Zinkelektrode hineingestellt. Zink soll zu Zinkionen oxidiert werden, während die Vanillinsäure zu Vanillin reduziert werden soll.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung beträgt 0,8 V. Bei Belastung mit einem leistungsschwachen Motor, der einen Strom von etwa 2 mA aufnimmt, fällt die Spannung von 0,65 V innerhalb von einer Stunde auf 0,1 V ab. Diese Ergebnisse zeigen, dass offensichtlich eine kinetisch gehemmte Reaktion die Reduktion der Vanillinsäure zu Vanillin bestimmt.

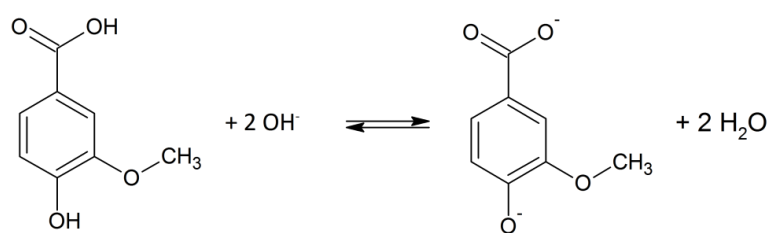
6.4.1.5. Fazit

Alle Batterien mit den 3 SKathodensystemen lassen sich gut mit einem leistungsschwachen Motor betreiben. Auffällig ist dabei, dass die Spannung bzw. Potenziale der Vanillin-/Grafitelektrode unter Betrieb 10 Minuten lang fallen bzw. steigen und sich dann konstant auf einen Wert halten. Nach Abklemmen des Motors erholt sich das Potenzial der Vanillin-/Grafitelektrode eher schlecht. Die Batterien vom Vanillin werden keine wirtschaftlichen Erfolge in Flow-Batteries haben, sind jedoch eindrucksvolle Systeme für den Chemieunterricht, da sie einen hohen Alltagsbezug aufweisen.

6.4.2. Vanillinsäure

Vanillinsäure tritt in natürlicher Form in verschiedenen Obstsorten, wie beispielsweise Erdbeeren, auf und kann durch die Oxidation von Vanillin mit Silberoxid gewonnen werden [71, S. 4870]. Eine weitere Oxidation der Vanillinsäure scheint zunächst nicht möglich zu sein. Dennoch wurde ein Versuch unternommen, in dem die Vanillinsäure als Anodensubstanz dienen sollte. Der Versuch lieferte positive Ergebnisse, sodass noch weitere experimentelle Untersuchungen durchgeführt wurden. Vanillinsäure selbst besteht aus einem Aromaten, an dem je eine Carboxy-, Hydroxy- und Methoxygruppe angegliedert ist. Im alkalischen Milieu deprotonieren die Carboxy- und Phenolgruppen. Es ist dann nicht ersichtlich, wie eine Oxidation der Vanillinsäure erfolgen soll. Plausibel erscheint jedoch, eine Oxidation zu einem Radikal und eine anschließende Dimerisierungsreaktion wie beim Phloroglucin (Kap. 5.2.12.) ins Auge zu fassen (Abb. 127). Es ist ebenfalls nicht ausgeschlossen, dass schon beim Vanillin eine radikalische Oxidation gegeben ist. Möglichweise trifft das zu.

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

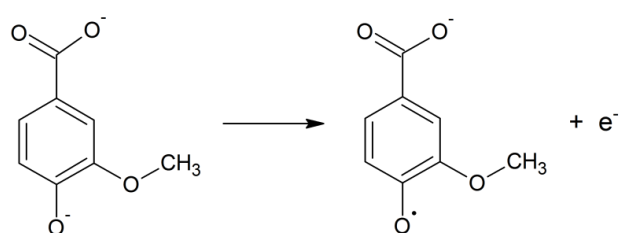


Abbildung 127: Deprotonierung und anschließende Oxidation von Vanillinsäure im alkalischen Milieu

Das CV der Vanillinsäure zeigt einen Oxidationspeak im Bereich +0,46 V bis +0,50 V gegen Ag/AgCl. Es zeichnet sich kein Reduktionspeak ab, und daraus lässt sich ableiten, dass das System Vanillinsäure im alkalischen Milieu nicht reversibel und somit nicht wieder aufladbar ist (Abb. 128).

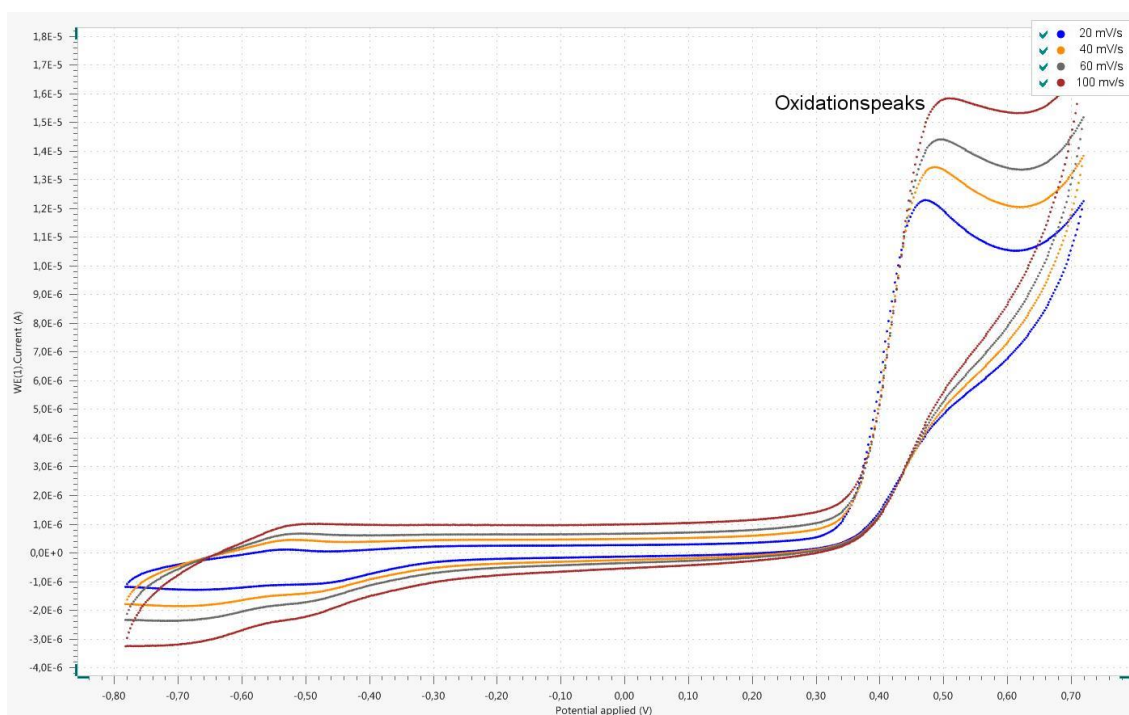


Abbildung 128: Cyclovoltammogramm von Vanillinsäure in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Vanillinsäure, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Vanillinsäure-Lösung werden 3 g in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.4.2.1. Vanillinsäure/Sauerstoff-Zelle

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 24 dargestellt aufgebaut. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Vanillinsäurelösung mit einer Grafitfolie. Auf der Kathodenseite die neuartige Kohleelektrode nach OETKEN in Schwefelsäure mit einem Zusatz von Natriumperoxodisulfat. Zu Beginn werden für 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Vanillinsäure-/ Grafit Elektrode gemessen. Anschließend wird ein leistungsschwacher Elektromotor in den Stromkreis geschaltet. Nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn des Versuches beträgt die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten 1,21 V, und das Potenzial der Vanillinsäure-/ Grafit Elektrode liegt bei +0,03 V. Nach Anklemmen des Motors fällt die Spannung leicht auf 1,02 V, sinkt während der Betriebsdauer weiter, bis sie sich auf 0,88 V eingependelt hat. Unter Belastung steigt das Potenzial der Anode anfänglich auf +0,14 V und im Verlauf weiter auf +0,30 V an. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten auf 1,18 V, und das Ruhepotenzial der Vanillinsäure-/ Grafit Elektrode liegt bei +0,08 V (Abb. 129).

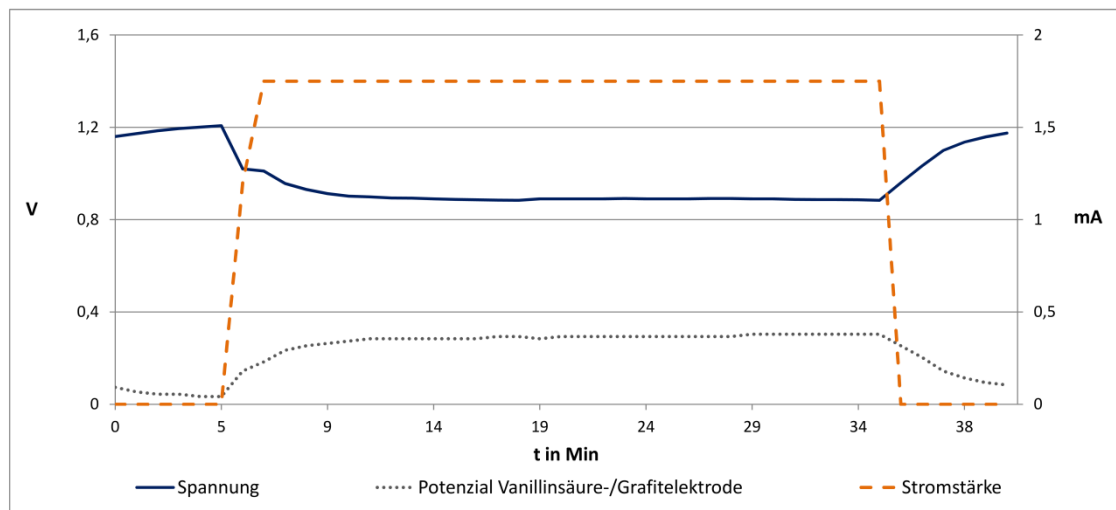


Abbildung 129: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Vanillinsäure/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

6.4.2.2. Vanillinsäure/p-Benzochinon-Zelle

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 26 dargestellt aufgebaut. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Vanillinsäurelösung mit einer Grafitfolie und auf der Kathodenseite eine p-Benzochinonlösung mit einer weiteren Grafitfolie. Zu Beginn werden für 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale der Elektroden gemessen. Anschließend wird ein leistungsschwacher Elektromotor in den Stromkreis geschaltet. Nach Abklemmen des Motors werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn des Versuches liegt die Ruheklemmenspannung nach 3 Minuten bei 0,58 V und die Ruhepotenziale der Vanillinsäure-/ Grafittelektrode bei +0,08 V und der p-Benzochinon-/ Grafittelektrode bei +0,67 V. Nach Anschluss des Motors sinkt die Spannung auf 0,48 V. Das Potenzial der Vanillinsäure-/ Grafittelektrode steigt auf +0,17 V und das der p-Benzochinon-/ Grafittelektrode fällt auf +0,64 V. Das Potenzial der Kathode bleibt während des Betriebes konstant und erholt sich sogar am Ende leicht auf +0,65 V. Bei einer Stromaufnahme von 2,5 mA kann die Batterie problemlos 20 Minuten lang betrieben werden. Nach Abklemmen des Motors steigt die Spannung nach 5 Minuten auf 0,56 V an, und das Potenzial der Vanillinsäure-/ Grafittelektrode fällt auf +0,15 V ab. Das Potenzial der p-Benzochinon-/ Grafittelektrode erreicht wieder seinen Ausgangswert von +0,70 V (Abb. 130).

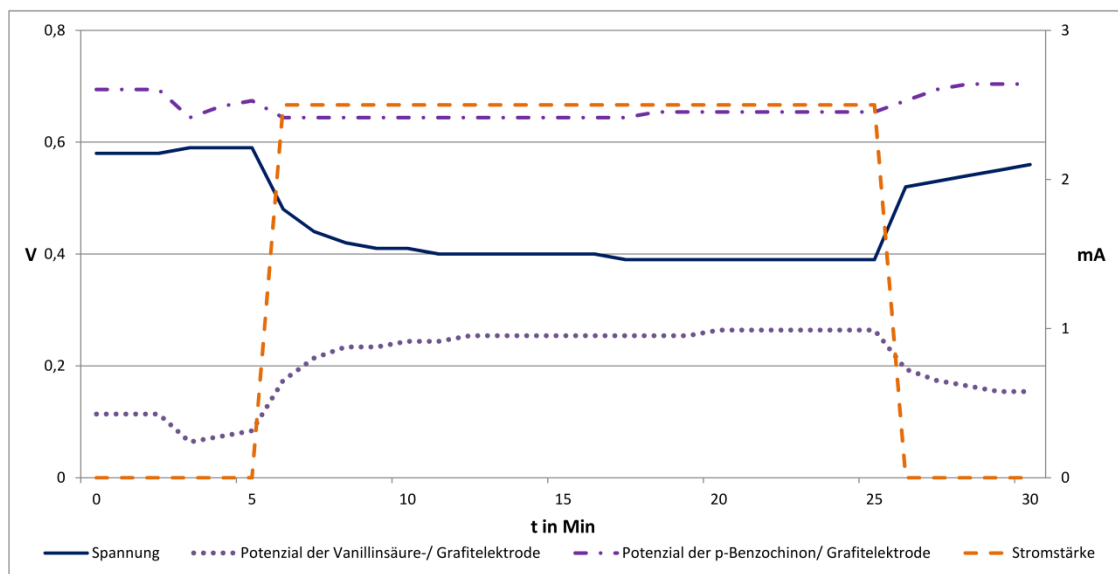


Abbildung 130: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Vanillinsäure/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

6.4.2.3. Vanillinsäure/Eisen(III)-sulfat-Zelle

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abb. 25 dargestellt. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Vanillinsäurelösung mit einer Graphitfolie und auf der Kathodenseite eine Eisen(III)-sulfatlösung mit einer weiteren Graphitfolie. Zu Beginn werden für 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Vanillinsäure-/ Graphitelektrode gemessen. Anschließend wird ein leistungsschwacher Elektromotor in den Stromkreis geschaltet. Nach Abklemmen des Motors werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale erneuert für 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: In diesem Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten 0,71 V, und die Ruhepotenziale der Vanillinsäure-/ Graphitelektrode liegen bei +0,05 V und das der Kathode bei +0,75 V. Nach Anklemmen des Motors fällt die Spannung leicht auf 0,58 V und bleibt während der gesamten Betriebsdauer relativ konstant (0,56 V). Unter Belastung steigt das Potenzial der Anode anfänglich auf +0,14 V und pendelt sich dann ebenso bei +0,22 V ein. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten auf 0,69 V, und das Ruhepotenzial der Vanillinsäure-/ Graphitelektrode liegt bei +0,12 V (Abb. 131).

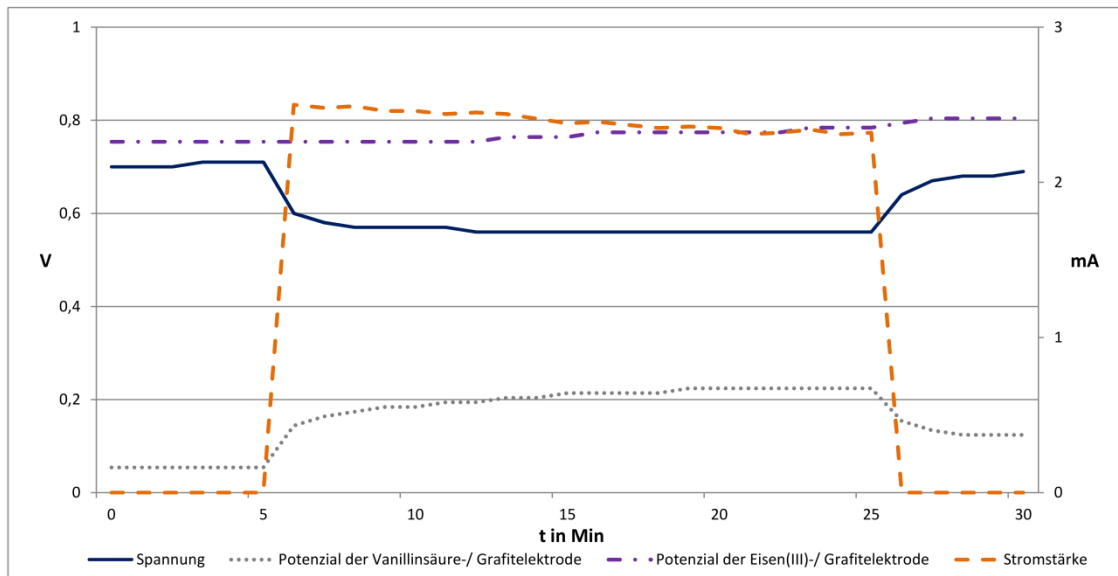


Abbildung 131: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Vanillinsäure/Eisen(III)sulfat-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

6.4.2.4. Fazit

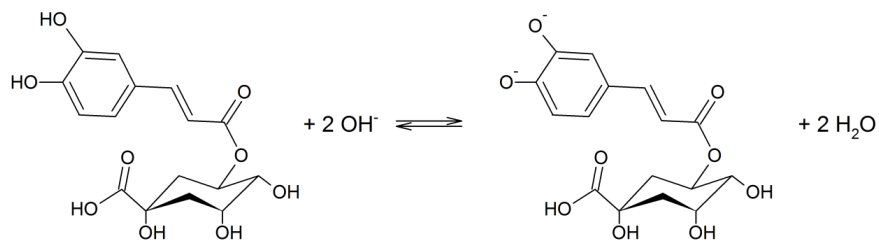
Vanillinsäure als Anodensubstanz in semi- und organischen Redox-Flow-Batteries ist ein gutes System, das ein beständiges Potenzial um +0,08 V besitzt und mit dem sich alle drei Kathodensubstanzen mit einem leistungsschwachen Motor betreiben lassen. Spannung und Potenziale fallen nach Anklemmen des Verbrauches gering ab, bleiben jedoch während der gesamten Betriebsdauer konstant. Auch nach Abklemmen des Motors erholen sich Ruheklemmenspannung und -potenziale wieder sehr gut.

6.4.3. Grüner Kaffee

Grüner Kaffee, ein Extrakt aus grünen Kaffeebohnen und in Kapseln erhältlich, ist in jüngster Vergangenheit ein beliebtes Abnehmmittel geworden. In dem Extrakt des grünen Kaffees ist bis zu 70 % Chlorogensäure enthalten. Diese kommt außer im Kaffee auch noch in jungem Wein, Blättern von Steinobstbäumen und vielen anderen Pflanzen vor [66, S. 708; 81, S. 129].

Die Struktur von Chlorogensäure stellt einem sehr komplexen Molekül, mit einem Teil Aromat, ein Teil Zucker. Im alkalischen Milieu deprotonieren vorzugsweise die beiden Phenolgruppen am oberen Aromatenring. Unter Abgabe von zwei Elektronen kann Chlorogensäure dann oxidiert werden (Abb. 132).

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

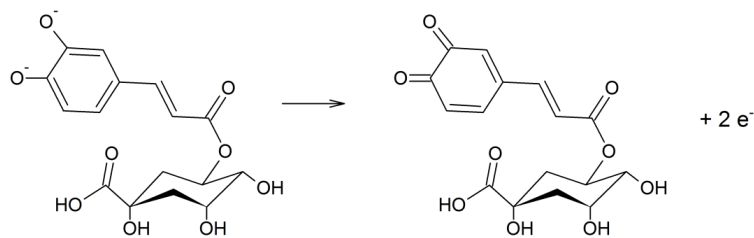
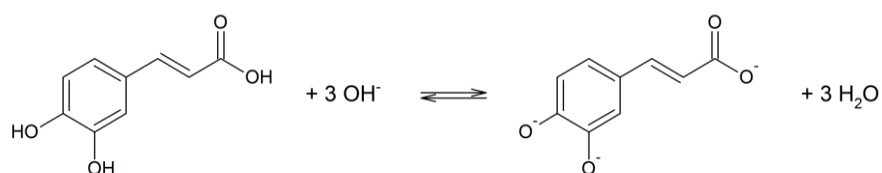


Abbildung 132: Deprotonierung und anschließende Oxidation von Chlorogensäure im alkalischen Milieu

Durch die Röstung von grünen Kaffeebohnen entstehen geröstete Kaffeebohnen, die gemahlenen mit heißem Wasser aufgegossen ein jeher beliebtes Getränk der Menschheit sind. In gerösteten Kaffeebohnen ist eine relativ hohe Menge an Kaffeesäure vorhanden, die das Spaltprodukt der Chlorogensäure ist. Dementsprechend besitzt die Kaffeesäure ebenfalls phenolische Gruppen, die im alkalischen Milieu deprotoniert werden, sodass Kaffeesäure zu einem Chinon oxidiert werden kann (Abb. 133).

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

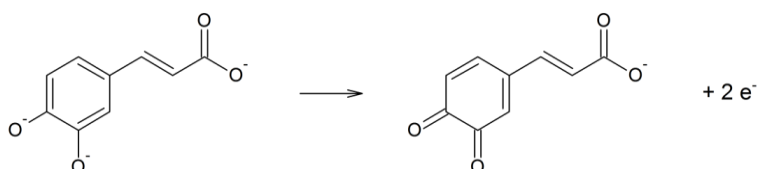


Abbildung 133: Deprotonierung und anschließende Oxidation von Kaffeesäure im alkalischen Milieu

Ein CV von Chlorogensäure wird während dieser Arbeit angefertigt, bringt aber wenig Aufschluss, da keine Oxidations- und Reduktionspeaks sichtbar waren. Die nachfolgenden Versuche zeigen jedoch deutlich, dass sich Chlorogensäure oxidieren lässt. Da das CV nicht mit einer reinen Chemikalie von Chlorogensäure, sondern mit Grüner-Kaffee-Extrakt in Kapseln angefertigt wurde, ist das Produkt vermutlich für ein CV zu sehr verunreinigt.

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Grüner-Kaffee-Extrakt in Kapseln, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Lösung werden 2 g Grüner-Kaffee-Extrakt in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst. Dies entspricht einem Chlorogensäuregehalt von 1,4 g.

6.4.3.1. Chlorogensäure/Sauerstoff-Zelle²³

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abbildung 24 aufgebaut. Auf der Anodenseite befindet sich die alkalische Chlorogensäure-Lösung mit einer Grafitfolie und auf der Kathodenseite 1-molare Schwefelsäure mit der neuartigen Kohleelektrode nach OETKEN. Zu Beginn werden 10 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Die Zelle wird 40 Minuten betrieben, und nach Abklemmen des Motors werden Ruheklemmenspannung und -potenziale 10 Minuten lang gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn des Versuchs beträgt die Ruheklemmenspannung nach 10 Minuten 1,09 V und das Ruhepotenzial der Chlorogensäure-/ Grafitielektrode +0,07 V. Nach Anschluss eines leistungsstarken Motors dreht sich dieser unter einer Stromaufnahme von durchschnittlich 19 mA zügig, und die Spannung fällt auf 0,91 V. Das Potenzial der Chlorogensäure-/ Grafitielektrode liegt bei +0,17 V, und während der Betriebszeit mit dem Motor steigt es auf +0,22 V an. Die SVK besitzt zum Beginn der Inbetriebnahme ein Potenzial von +1,08 V, das im Verlaufe leicht auf +1,12 V ansteigt. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nach 10 Minuten auf den Wert 1,26 V, das Ruhepotenzial der

²³ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Herrn A. Rehling.

Chlorogensäure / Grafitelektrode liegt bei -0,16 V, und das Potenzial der SVK beträgt +1,24 V. Erstaunlicherweise haben sich beide Potenziale sehr verbessert (Abb. 134).

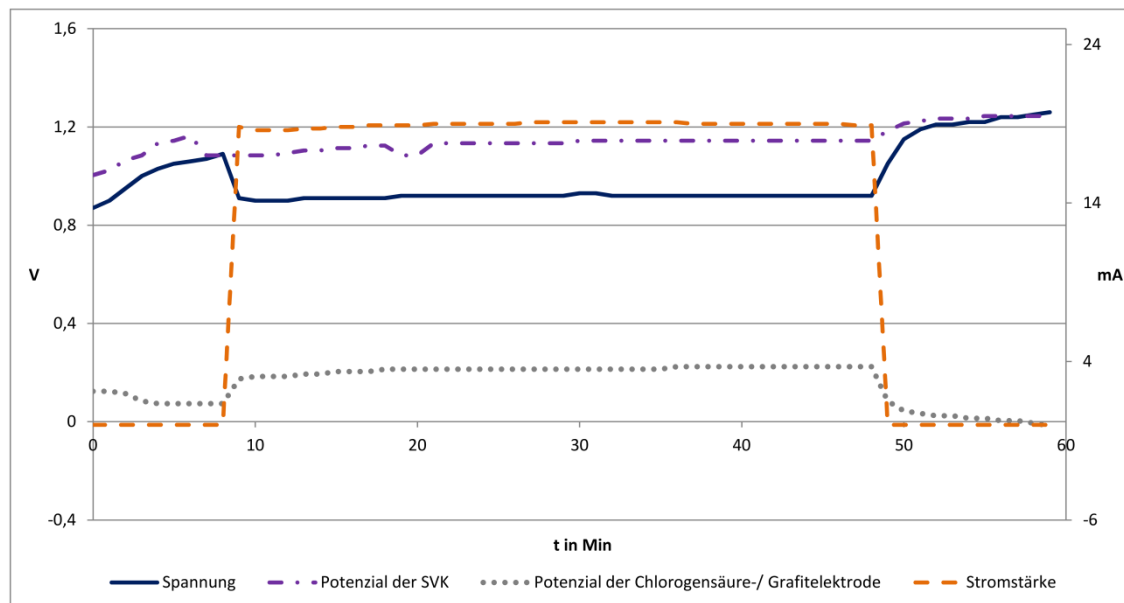


Abbildung 134: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Chlorogensäure/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.4.3.2. Chlorogensäure/p-Benzochinon-Zelle²⁴

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt nach Abbildung 29. Auf der Anodenseite befindet sich die Chlorogensäure-Lösung mit einer Grafitfolie und im Terrakottatopf die p-Benzochinonlösung mit einer weiteren Grafitfolie. Zu Beginn werden 10 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsschwacher Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 40 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 10 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Bei diesen Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung nach 10 Minuten 0,80 V und das Ruhepotenzial der Chlorogensäure-/ Grafitelektrode beträgt -0,09 V und das der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode +0,71 V. Nach Anschluss des Motors dreht sich der Propeller bei einer Stromaufnahme von 7 mA sehr lebhaft, und die Klemmenspannung fällt auf 0,41 V. Die Stromaufnahme bleibt während des 40-minütigen Betriebs stetig bei

²⁴ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Herrn A. Rehling.

durchschnittlich 7 mA, und die Spannung bleibt bei einem Wert von 0,41 V nur sehr leicht. Das Potenzial der Chlorogensäure-/ Grafitelektrode ist zum Anfang des Betriebes bei +0,06 V und steigt dann weiter auf +0,14 V. Das Potenzial der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode steigt von anfangs +0,46 V auf +0,55 V an, was sehr untypisch für p-Benzochinon ist. 10 Minuten nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung auf 0,84 V und erreicht so fast ihren Ausgangswert. Das Potenzial der Chlorogensäure-/ Grafitelektrode erreicht mit -0,11 V einen etwas besseren Ausgangswert und das Potenzial der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode beträgt mit +0,73 V nahezu den Ausgangswert (Abb. 135).

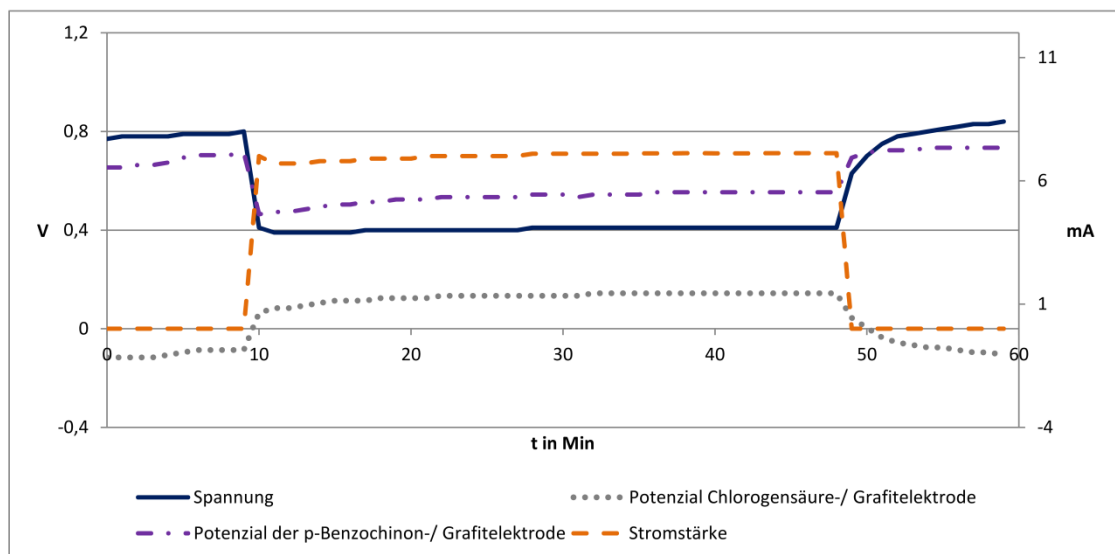


Abbildung 135: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Chlorogensäure/p-Benzochinon-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.4.3.3. Chlorogensäure/Eisen(III)-sulfat-Zelle

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abbildung 25 dargestellt. Im Becherglas befindet sich wieder die alkalische Chlorogensäure-Lösung und im Tontopf eine Eisen(III)-sulfatlösung. Als Elektroden dienen auf beiden Seiten Graphitfolien. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 15 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt am Anfang bei 0,90 V und das Ruhepotenzial der Chlorogensäure-/ Grafitelektrode bei -0,12 V sowie das Ruhepotenzial

der Eisen(III)-sulfat-/ Grafitelektrode bei +0,78 V. Nach Anschluss des Motors, welcher sich bei einer Stromaufnahme von 12 mA schnell dreht, fällt die Spannung auf 0,64 V ab. Das Potenzial der Chlorogensäure-/ Grafitelektrode steigt auf +0,07 V und im Laufe des Betriebes weiter auf +0,10 V an. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung innerhalb von 5 Minuten auf 0,91 V und liegt somit bei ihrem Ausgangswert. Auch das Potenzial der Chlorogensäure-/ Grafitelektrode steigt von -0,06 V auf -0,10 V während der Ruhephase, und das Potenzial der Eisen(III)-sulfat-/ Grafitelektrode liegt am Ende dieser Phase bei +0,81 V (Abb. 136).

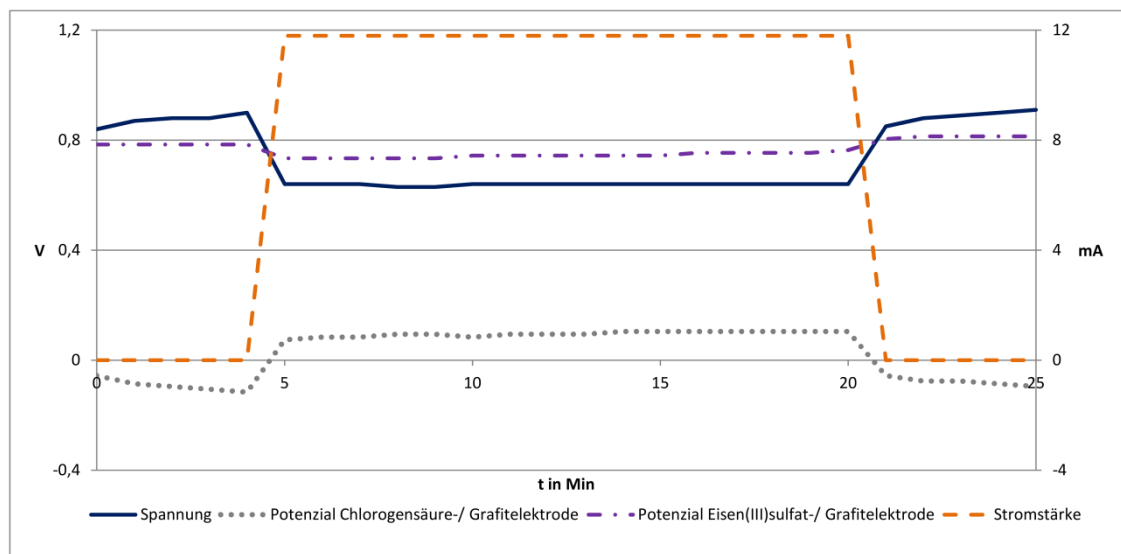


Abbildung 136: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Chlorogensäure/Eisen(III)sulfat-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.4.3.4. Kaffee/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abb. 24 dargestellt. Auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Kaffeelösung, bei der 30 g milder Kaffee in 200 ml Wasser aufgebrüht und mit 10 g Natriumhydroxidplättchen versetzt wird. Auf der Kathodenseite befindet sich die Kohlelektrode nach OETKEN in Schwefelsäure mit einem Zusatz an Natriumperoxodisulfat. Zu Beginn werden 5 Minuten lang Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale der Elektroden gemessen. Als Motor wird ein leistungsschwacher Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 20 Minuten. Im Anschluss werden noch einmal Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale der Elektroden erneuert für 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung beträgt 1,56 V, und das Ruhepotenzial der Kaffee-/ Grafitelektrode liegt bei -0,33 V. Das Ruhepotenzial der Kathode liegt bei +1,22 V. Nach Anschluss des Motors fällt die Spannung auf 1,52 V ab, und das Potenzial der Anode steigt auf -0,31 V an und das der Kathode bleibt bei +1,22 V. Bei einer Stromaufnahme von 2,6 mA hält sich die Spannung während des Betriebes konstant auf 1,50 V. Das Potenzial der Grafitelektrode in der Kaffeelösung steigt während der gesamten Betriebsdauer immer leicht und liegt nach 20 Minuten bei -0,25 V. Das Potenzial der SVK liegt nach 20 Minuten bei +1,24 V. Der leichte Spannungsanstieg ist mit dem Potenzialanstieg der Kathode zu erklären. Nach Abklemmen des Motors erholen sich die Ruheklemmenspannung auf 1,60 V, und das Ruhepotenzial der Anode auf -0,34 V (nach 5 Minuten). Die Werte sind aus Abb. 137 ersichtlich.

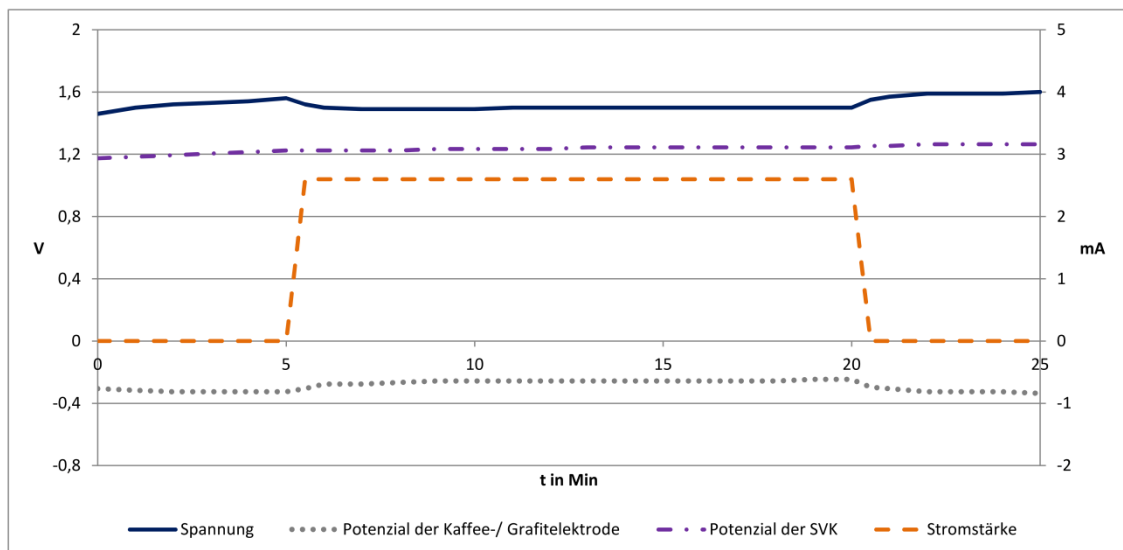


Abbildung 137: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und den Potenzialen der Kaffee/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

6.4.3.5. Kaffee/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

Durchführung: Der Versuch wird wie der vorige aufgebaut und durchgeführt, nur dass der Betrieb der Zelle mit einem leistungsstarken Motor erfolgt.

Beobachtung und Auswertung: In diesem Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung 1,60 V, und das Ruhepotenzial der Kaffee-/ Grafitelektrode beträgt -0,34 V. Das Ruhepotenzial sowie das Potenzial unter Betrieb der SVK sind denen aus dem Vorversuch sehr ähnlich und werden

daher an dieser Stelle nicht noch einmal erwähnt. Sie können in Abb. 137 eingesehen werden. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors dreht sich dieser bei einer Stromaufnahme von durchschnittlich 17 mA sehr lebhaft. Die Spannung fällt auf 1,26 V und das Potenzial der Anode steigt auf -0,08 V an. Nach Abklemmen des Motors liegt die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten bei 1,58 V und das Ruhepotenzial der Kaffee-/ Grafitelektrode bei -0,32 V. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 138 ersichtlich.

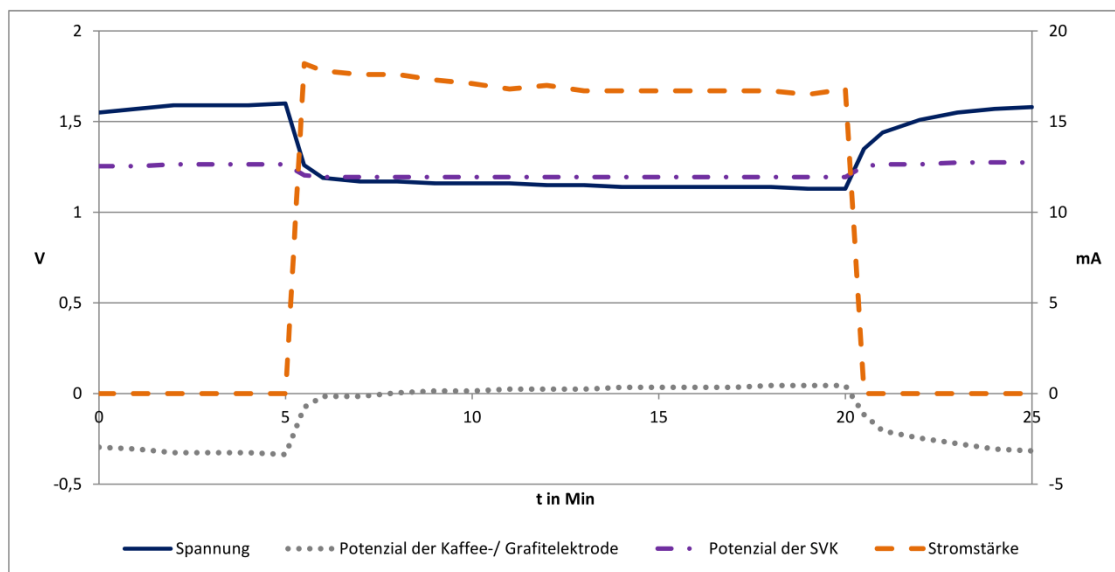


Abbildung 138: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und den Potenzialen der Kaffee/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

6.4.3.6. Fazit

Die Flow-Batteries mit Chlorogensäure in Natronlauge als Anodensubstanz sind keine beständigen Systeme. Während die Chlorogensäure/Sauerstoff-Zelle noch sehr gut mit einem leistungsstarken Motor läuft, sind bei den anderen beiden Zellen Spannungs- und Potenzialeinbrüche zu verzeichnen. Außerdem liegt das Potenzial der Chlorogensäure-/ Grafitelektrode während der Betriebsdauer zu häufig im positiven Bereich. Allerdings lassen sich alle Systeme über 40 Minuten mit den jeweils passenden Motoren sehr gut betreiben. Für den Chemieunterricht ist allerdings eine derartige Anforderung, dass die Spannung möglichst konstant ist, für die Durchführung im Unterricht nebensächlich. Für diese Zwecke sind die beschriebenen Ergebnisse ausreichend. Eine Batterie aus Entschlackungs- und Abnehm-Kaspeln zu betreiben, ist für Schülerinnen und Schüler sicher sehr interessant.

Weit aus bessere Ergebnisse lassen sich mit Kaffee erzielen, welcher mild geröstet ist. Die Kaffee/Sauerstoff-Zelle zeigt hohe Ruheklemmenspannung, kaum Spannungs- und Potenzialeinbrüche und lässt sich sogar problemlos mit einem leistungsstarken Motor betreiben.

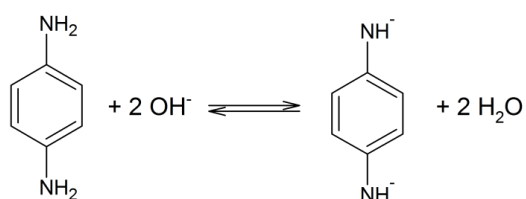
6.5. Verbindungen mit Amino-Gruppen

Mit Haarfärbemitteln wie Phenylendiamin und Medikamenten wie Paracetamol lassen sich wirksame organische Batterien konstruieren. Als besonders geeignet hat sich das Abbauprodukt des Paracetamols p-Aminophenol erwiesen, was auch durch die Cyclovoltammetrie bestätigt wird. Untersuchungen zu Verbindungen mit Aminogruppen wie 1,4-Phenylendiamin, Paracetamol und 1,4-Aminophenol sollen in diesem Kapitel der Arbeit vorgestellt werden.

6.5.1. p-Phenylendiamin

p-Phenylendiamin ist ein vom Benzol abgeleitetes Diamin. In Wasser ist es mit einer Dichte von 47 g/l bei 25 °C nur mäßig löslich. In Natronlauge ist die Löslichkeit wesentlich besser, sodass die Substanz als Anodensubstanz einer organischen Batterie gut geeignet ist. p-Phenylendiamin wird in großem Umfang in der Kunststoffindustrie bei der Herstellung aromatischer Polyamide hergestellt. Auch für Haarfärbemittel und in Kosmetika findet es Verwendung. Es kann bei Friseuren zu allergischen Reaktionen führen. Aufgrund seiner guten reduzierenden Eigenschaften in alkalischer Lösung wird p-Phenylendiamin auch in fotografischen Entwicklern verwendet [75, S. 3360f]. Am aromatischen Ring befinden sich in p-Stellung je zwei Aminogruppen, die in alkalischen Lösungen deprotoniert werden. Bei einer Oxidation bilden sich Imin-Verbindungen aus, und dabei werden zwei Elektronen abgegeben (Abb. 139).

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

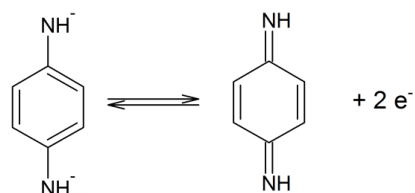


Abbildung 139: Deprotonierung und anschließende Oxidation von p-Phenylendiamin im alkalischen Milieu

Das CV von p-Phenylendiamin in alkalischer Lösung zeigt eindeutige Oxidationspeaks bei -0,14 V gegen Ag/AgCl und Reduktionspeaks bei -0,43 V gegen Ag/AgCl bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten. Der Abstand der Peaks zueinander nimmt mit Erhöhung der Scangeschwindigkeiten zu, ΔE_p liegt zwischen 240 und 340 mV, und i_{p_a} entspricht fast i_{p_k} . Da die Abweichung von ΔE_p bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten hoch ausfällt und i_{p_a} nicht ganz i_{p_k} entspricht, wird das System p-Phenylendiamin als quasi-reversibel eingeschätzt. Dabei ist aufgrund der Peakbreiten die Reduktion etwas gehemmter als die Oxidation (Abb. 140).

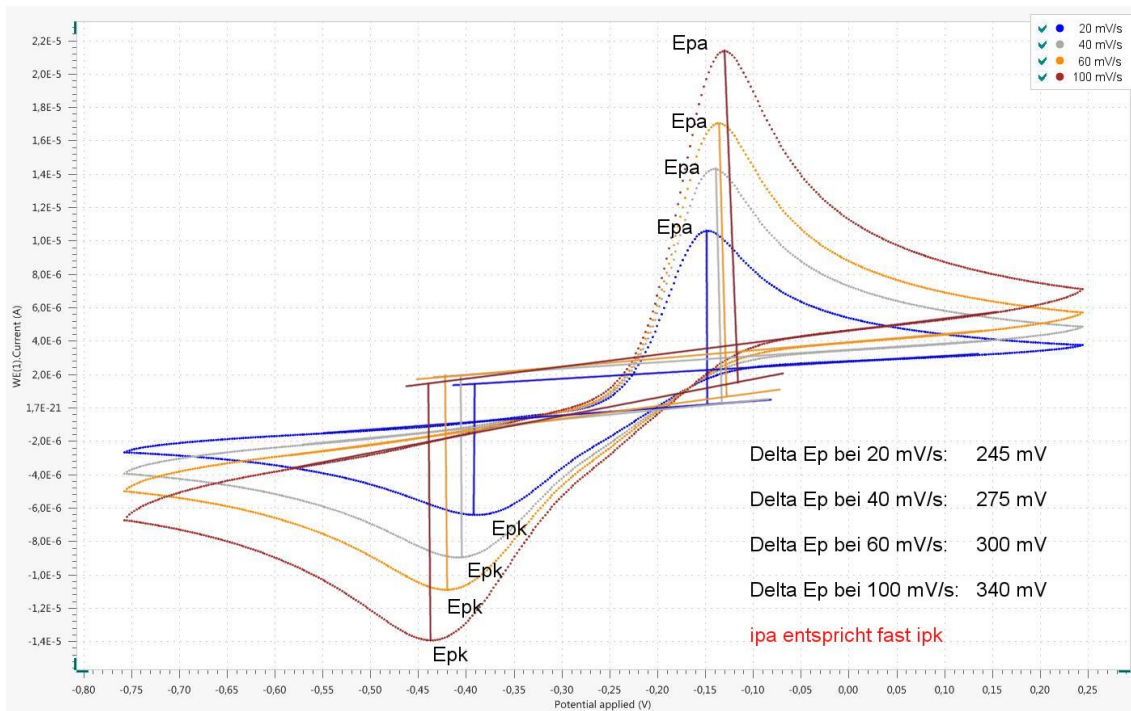


Abbildung 140: Cyclovoltammogramm von p-Phenyldiamin in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: p-Phenyldiamin, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Lösung werden 5 g p-Phenyldiamin in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.5.1.1. p-Phenyldiamin/Sauerstoff-Zelle ohne Laden²⁵

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abbildung 24 aufgebaut. Im Becherglas befindet sich eine alkalische p-Phenyldiamin-Lösung mit Grafitfolie und im Tontopf 1-molare Schwefelsäure mit 5 g Natriumperoxodisulfat und der neuartigen Kohleelektrode nach OETKEN. Zu Beginn werden 5 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen, und anschließend wird ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 30 Minuten, und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

²⁵ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Frau S. Pansegrau.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung der Zelle liegt zu Beginn bei 0,88 V, während das Ruhepotenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode bei -0,05 V liegt. Das Ruhepotenzial der SVK beträgt hingegen +0,82 V. Nach Anschluss eines leistungsstarken Motors fällt die Spannung nur sehr gering auf 0,75 V ab, was sich auch bei den Potenzialen der Elektroden zeigt: So steigt das Potenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode auf +0,01 V und das der SVK fällt auf +0,75 V. Während der 30-minütigen Messung steigt das Potenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode nur gering auf +0,03 V an, und die SVK erreicht einen Wert von +0,63 V. Die Spannung fällt trotz eines leistungsstarken Motors auf 0,61 V ab. Nach Abklemmendes Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung auf 0,73 V, und das Potenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode fällt auf -0,03 V. Das Potenzial der Kathode erreicht einen Wert von +0,70 V (Abb. 141).

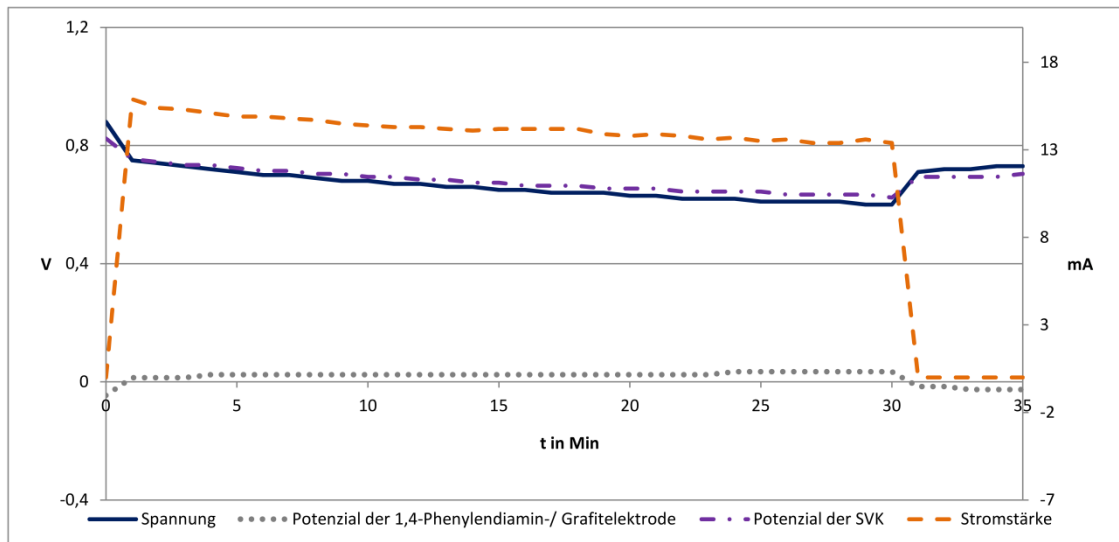


Abbildung 141: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der p-Phenylendiamin/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor ohne Laden

6.5.1.2. p-Phenylendiamin/Sauerstoff-Zelle mit Laden²⁶

Durchführung: Da das CV von p-Phenylendiamin eine Wiederaufladbarkeit zeigt, wurde die Versuchsanordnung vom Vorversuch für 15 Minuten bei 3,2 V geladen und Spannung, Stromstärke und Potenziale für 40 Minuten gemessen.

²⁶ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Frau S. Pansegrau.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 2 und 3 Minuten bei 1,75 V und das Ruhepotenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode bei -0,63 V. Das Potenzial der SVK-Elektrode beträgt +1,12 V. Nach Anschluss eines leistungsstarken Motors fiel die Spannung stark auf 1,1 V ab, blieb aber während der Messung trotz einer Stromaufnahme von durchschnittlich 17 mA ziemlich konstant. Das Potenzial der SVK-Elektrode fiel nur leicht auf +1,00 V, während das der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode auf +0,01 V steigt. Somit ist der starke Spannungsabfall mit dem Potenzial der Anode zu erklären. Nach Abklemmen des Motors erreicht die Ruheklemmenspannung zügig einen Wert von 0,86 V und das Potenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode fällt leicht auf -0,01 V. Das Potenzial der Kathode steigt hingegen auf +0,85 V an. Das Potenzial der Anode erholt sich damit etwas schlechter als das Potenzial der Kathode (Abb. 142)

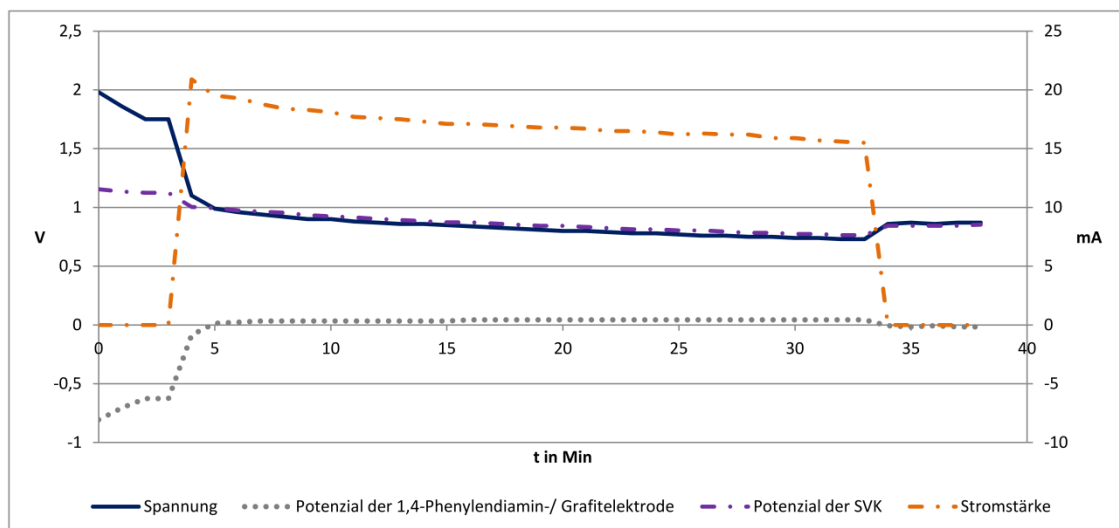


Abbildung 142: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der p-Phenylendiamin/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor mit Laden

6.5.1.3. p-Phenylendiamin/Sauerstoff-Zelle mit Laden und mehreren Motoren²⁷

Durchführung: Da in der vorrigen Versuchsdurchführung mit Ladevorgang eine höhere Ruheklemmenspannung erreicht wird und die Spannung relativ konstant blieb, lässt sich vermuten, dass sich die p-Phenylendiamin/Sauerstoff-Zelle auch mit einer höheren Stromaufnahme betreiben lässt. Daher soll der Versuch erneut mit einem Ladevorgang durchgeführt werden. Für eine höhere Stromaufnahme werden drei leistungsstarke Motoren angeschlossen.

²⁷ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Frau S. Pansegrau.

Beobachtung und Auswertung: Nach dem Laden beträgt die Ruheklemmenspannung 1,41 V, und das Ruhepotenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode liegt bei -0,19 V. Nach Anschluss dreier leistungsstarker Motoren fällt die Spannung lediglich auf 0,7 V und bleibt während der 30-minütigen Messung konstant. Die Stromaufnahme beträgt zwischen 59-65 mA. Die drei Motoren können problemlos 30 Minuten betrieben werden. Nach Abklemmen der Verbraucher erholt sich die Ruheklemmenspannung sofort auf 1,17 V und liegt nach 5 Minuten bei 1,21 V. Das Ruhepotenzial der SVK erreicht ihren Ausgangswert, während das Ruhepotenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode bei -0,02 V liegt (Abb. 143).

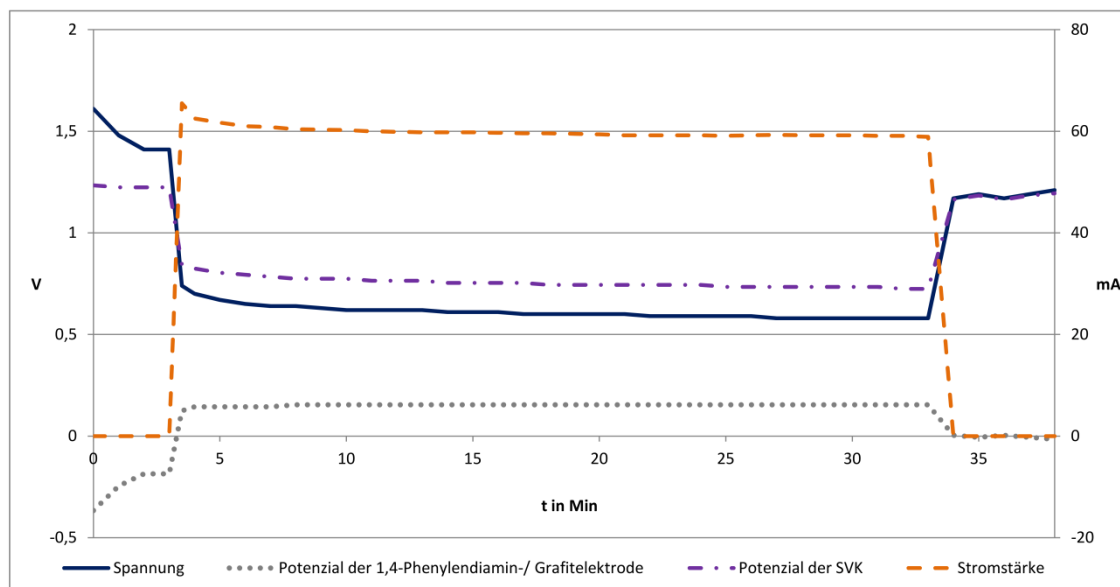


Abbildung 143: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der p-Phenylendiamin/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit 3 leistungsstarken Motoren und mit Laden

6.5.1.4. p-Phenylendiamin/Sauerstoff-Zelle ohne Laden und mit mehreren Motoren²⁸

Durchführung: Um eine bessere Vergleichbarkeit der Versuche zu ermöglichen, soll der Versuch 6.5.1.4., welcher nicht geladen wurde, auch noch einmal mit mehreren leistungsstarken Motoren durchgeführt werden. Da die Ruheklemmenspannung etwas schlecht als beim Laden ist, soll dieser Versuch vorerst mit 2 leistungsstarken Motoren durchgeführt werden.

Die Ruheklemmenspannung liegt zu Beginn bei 1,2 V, während das Potenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode bei -0,07 V liegt. Nach Anklemmen zwei leistungsstarker

²⁸ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Frau S. Pansegrau.

Motoren sinkt die Spannung auf 0,86 V und hält sich während der Messung sehr konstant. Das Potenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode steigt auf +0,09 V und verändert seinen Wert während der 30-minütigen Messung nicht. Die Stromaufnahme liegt zwischen 41-44 mA (Abb. 144). Da sich auch nach 30 Minuten an den Werten nichts verändert, wird noch ein weiterer leistungsstarker Motor in den Stromkreis geschaltet. Die Spannung fällt noch einmal um 0,2 V ab (0,64 V). Die Stromaufnahme steigt auf ca. 60 mA. Das Potenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode steigt auf +0,15 V an und bleibt während der weiteren 30 Minuten ebenso wie die Spannung sehr konstant. Die p-Phenylendiamin/Sauerstoff-Zelle kann also problemlos mit 3 leistungsstarken Motoren bei Stromaufnahme von 60 mA betrieben werden (Abb. 145).

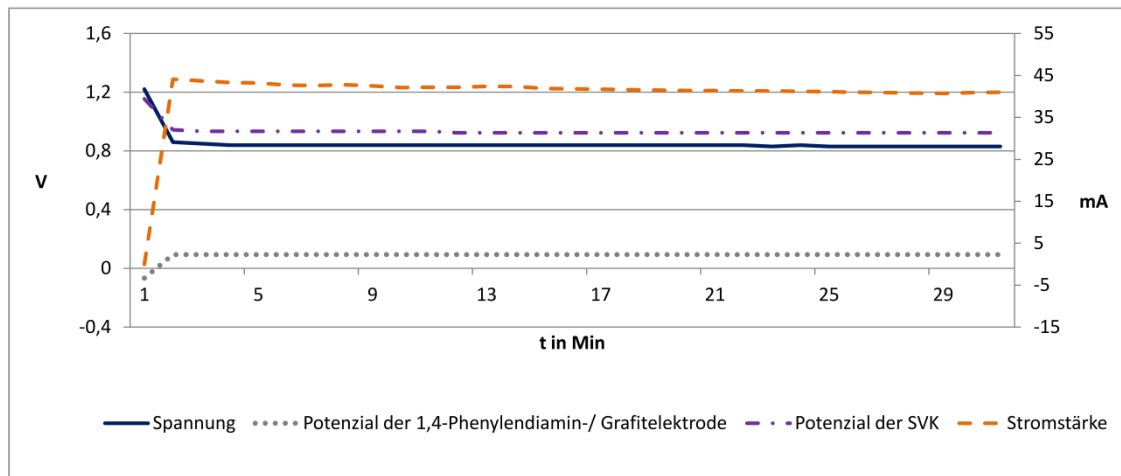


Abbildung 144: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der p-Phenylendiamin/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit 2 leistungsstarken Motoren und ohne Laden

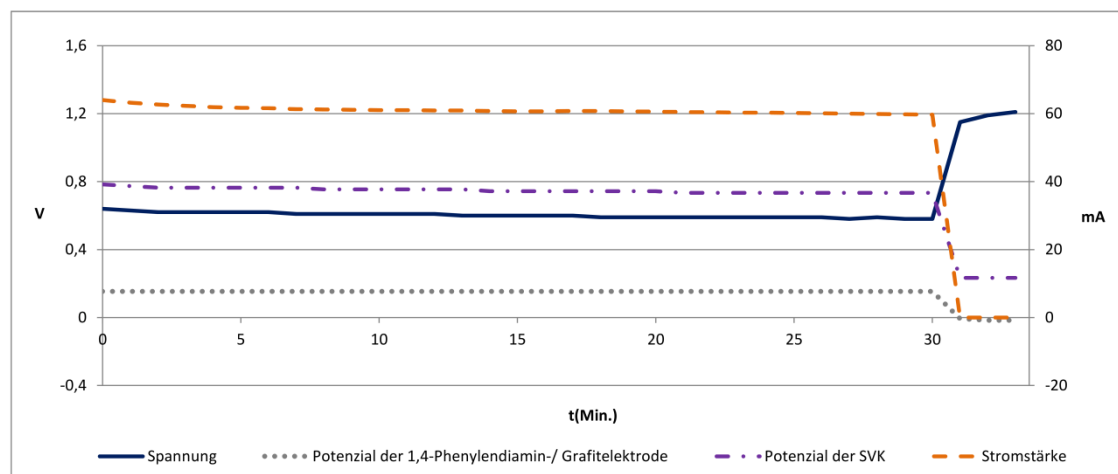


Abbildung 145: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der p-Phenylendiamin/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit 3 leistungsstarken Motoren und ohne Laden

6.5.1.5. *p*-Phenylendiamin/Eisen(III)-sulfat-Zelle ohne Laden²⁹

Da die *p*-Phenylendiamin-Sauerstoff-Zelle sehr gute Ergebnisse zeigt, soll die Anodensubstanz noch einmal gegen Eisen(III)-sulfat gemessen werden.

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt wie in Abb. 25. In das Becherglas kommen eine *p*-Phenylendiamin-Lösung und eine Grafitfolie. In dem Tontopf als Kathodenzone eine Eisen(III)-sulfat-Lösung mit einer weiteren Grafitfolie. Zu Beginn werden 2 Minuten lang die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen, und anschließend ein leistungsstarker Motor in den Aufbau installiert. Der Betrieb der Zelle dauert 30 Minuten und nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und -potenziale noch einmal 5 Minuten gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt zu Beginn bei 0,78 V. Das Ruhepotenzial der *p*-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode liegt bei -0,05 V und das der Eisen(III)sulfat-/ Grafitelektrode bei +0,73 V. Nach Anschluss eines leistungsstarken Motors nimmt dieser einen Strom von 14 mA auf und die Spannung fällt auf 0,57 V ab. Das Potenzial der *p*-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode liegt während der 30-minütigen Messung bei Null und das Potenzial der Kathode liegt bei +0,57 V. Nach Abklemmen des leistungsstarken Motors erreicht die Ruheklemmenspannung mit 0,76 V nahezu ihren Ausgangswert und ebenso das Ruhepotenzial der *p*-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode mit -0,04 V (Abb. 146).

²⁹ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Frau S. Pansegrau.

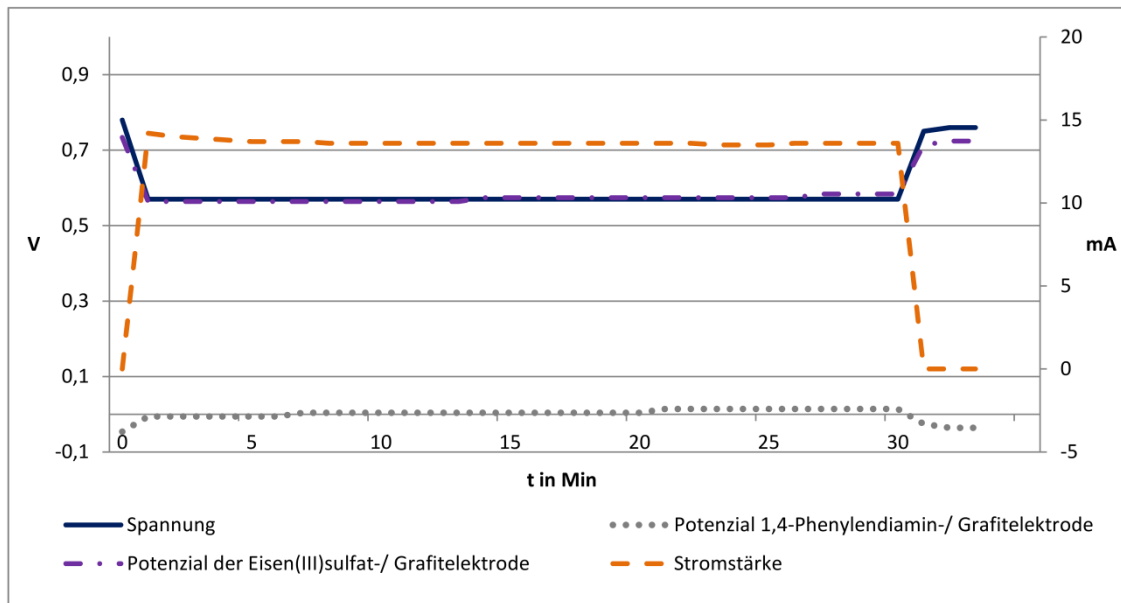


Abbildung 146: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der p-Phenylendiamin/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit leistungsstarken Motor und ohne Laden

6.5.1.6. p-Phenylendiamin/Eisen(III)sulfat-Zelle mit Laden³⁰

Durchführung: Da mit der der p-Phenylendiamin-Sauerstoff-Zelle mit einem Ladevorgang etwas bessere Resultate erzielt werden können, soll die p-Phenylendiamin-Eisen(III)sulfat-Zelle ebenfalls geladen werden. Der Versuchsaufbau erfolgt wie im vorigen Teilversuch 6.5.1.5. Die Anordnung wird 15 Minuten bei 3,18 V geladen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung beträgt nach dem Laden 2,33 V und nach 3 Minuten 1,78 V. Das Ruhepotenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode liegt bei -0,70 V und das der Eisen(III)sulfat-Elektrode bei +1,06 V. Nach Anschluss eines leistungsstarken Motors nimmt dieser eine Stromaufnahmen von durchschnittlich 14 mA und die Spannung fällt auf 0,83 V ab. Nach einer weiteren Minute fällt sie weiter stark ab (0,67 V), hält sich dann aber konstant bei 0,6 V. Das Potenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode steigt stark an und pendelt sich bei +0,00 V ein. Das Potenzial der Kathode fällt ebenfalls stark (+0,62 V), liegt aber während der Messung bei +0,60 V. Nach Ausschalten des Motors erreicht die Ruheklemmenspannung sofort einen Wert von 0,75 V. Dieser Wert steigt innerhalb von 5 Minuten nicht weiter an. Das Ruheotenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode liegt bei -0,04 V (Abb. 147).

³⁰ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Frau S. Pansegrau.

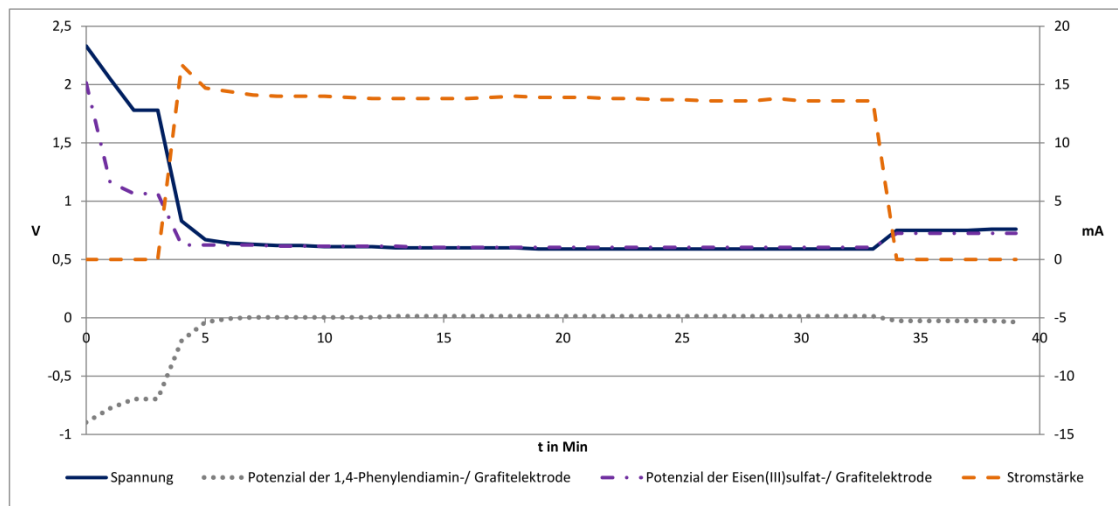


Abbildung 147: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der p-Phenylendiamin-/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor und mit Laden

6.5.1.7. Fazit

p-Phenylendiamin ist eine gut geeignete organische Anodensubstanz für organische Redox-Flow-Batteries, da durch die CVs und experimentellen Untersuchungen gezeigt wurde, dass diese Substanz zum einen wieder aufladbar ist und zum anderen großen Belastungen standhält. Die Strom- und Potenzialabfälle sind stark, jedoch halten sich Spannung und Potenzial der p-Phenylendiamin-/ Grafitelektrode während eines Betriebes sehr konstant. Besonders gut geeignet ist dabei die Anodensubstanz gegen die SVK.

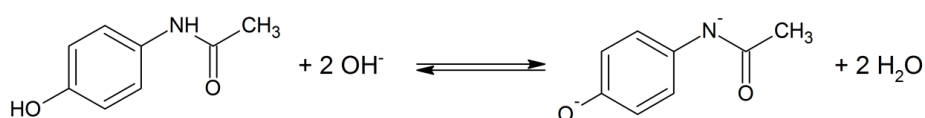
6.5.2. Paracetamol

Paracetamol ist eine durch Acetylierung von Paraaminophenol abgeleitete Verbindung, die in großem Umfang als Mittel gegen Schmerzen und zur Fiebersenkung eingesetzt wird [82]. 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 Sulfat-Ionen oder Glucuronsäure deaktiviert und in diesen Formen über die Nieren ausgeschieden. Bei zu geringer Verfügbarkeit

kann durch Oxidation auch N-acetyl-p-benzochinon-imin entstehen, das für den Organismus wenig verträglich ist. Letzteres wird zwar auch durch bestimmte Enzyme abgebaut [83].

Paracetamol ist aus einem Aromaten aufgebaut, an dem sich in p-Stellung eine phenolische Gruppe und Imingruppe, welche acetyliert ist, befindet. Im alkalischen Milieu deprotonieren die phenolische Gruppe und Imingruppe, bei denen per Oxidation Doppelbindungen unter Elektronenabgabe ausgebildet werden (Abb. 148)

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

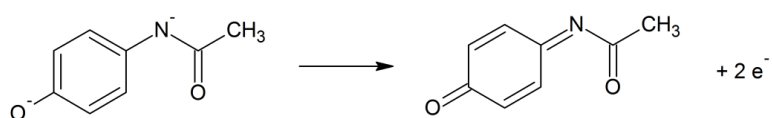


Abbildung 148: Deprotonierung und anschließende Oxidation von Paracetamol im alkalischen Milieu

Das CV von Paracetamol in alkalischer Lösung zeigt zwischen +0,08 V und +0,10 V gegen Ag/AgCl deutliche Oxidationspeak, jedoch keine Reduktionspeaks. Somit ist das System Paracetamol nicht wieder aufladbar. In den niedrigen Potenzialbereichen zeigt sich dafür etwas Besonderes: Um -0,20 V und -0,45 V gegen Ag/AgCl deuten sich jeweils Oxidations- und Reduktionspeaks an (Abb. 149).

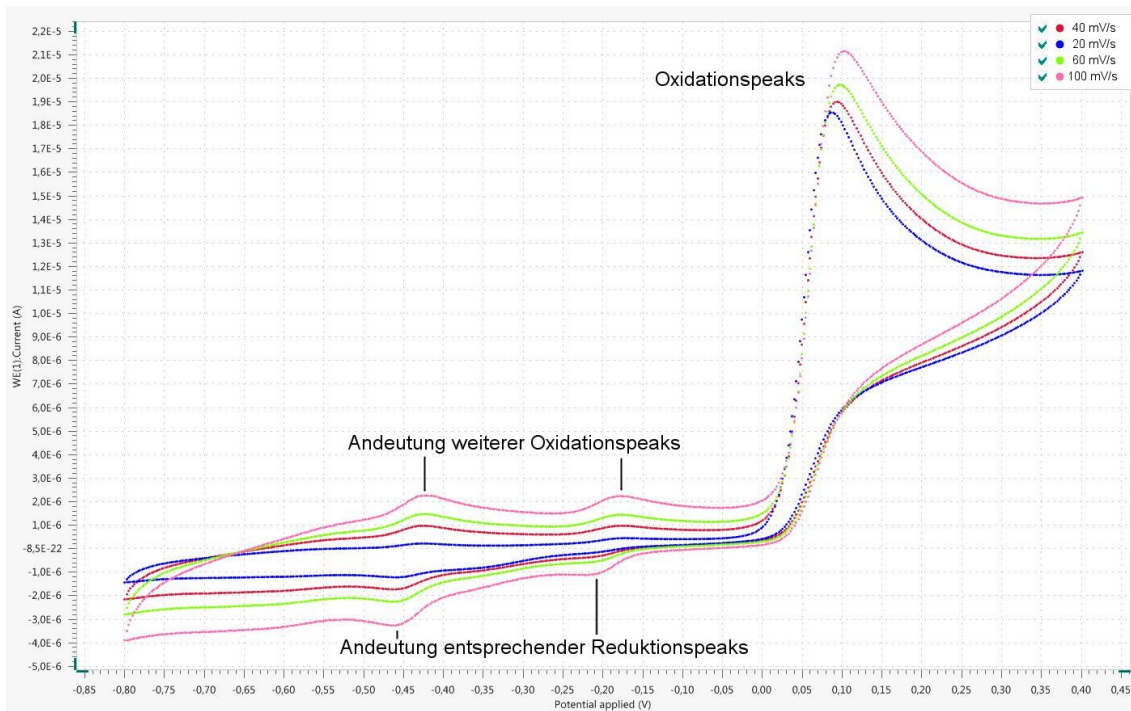


Abbildung 149: Cyclovoltammogramm von Paracetamol in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

In den Versuchen, die im Folgenden beschrieben werden, konnte beobachtet werden, dass die anfänglich farblose Paracetamol-Lösung sich schnell ins Rötliche verfärbt. Nach längerem Stehen lassen ohne elektrochemischen Umsatz über mehrere Tage nimmt diese Rotfärbung deutlich zu. Daher wurde ein weiteres CV von der Paracetamol-Lösung nach 3 Tagen angefertigt. Bei diesem CV zeigte sich deutlich, dass die anfänglichen Oxidationspeaks im positiven Potenzialbereich gegen Ag/AgCl deutlich abgenommen haben, sich dafür aber die Oxidations- und Reduktionspeaks im Bereich zwischen -0,20 V gegen Ag/AgCl deutlich ausgebildet haben (Abb. 150). Auch ein CV nach 6 Tagen bestätigte diese Ergebnisse und zeigte noch deutlicher, dass die Oxidationspeaks bei +0,10 V gegen Ag/AgCl deutlich weiter abnehmen, die neu entstanden Oxidations- und Reduktionspeak im negativen Bereich gegen Ag/AgCl bestehen bleiben (Abb. 151).

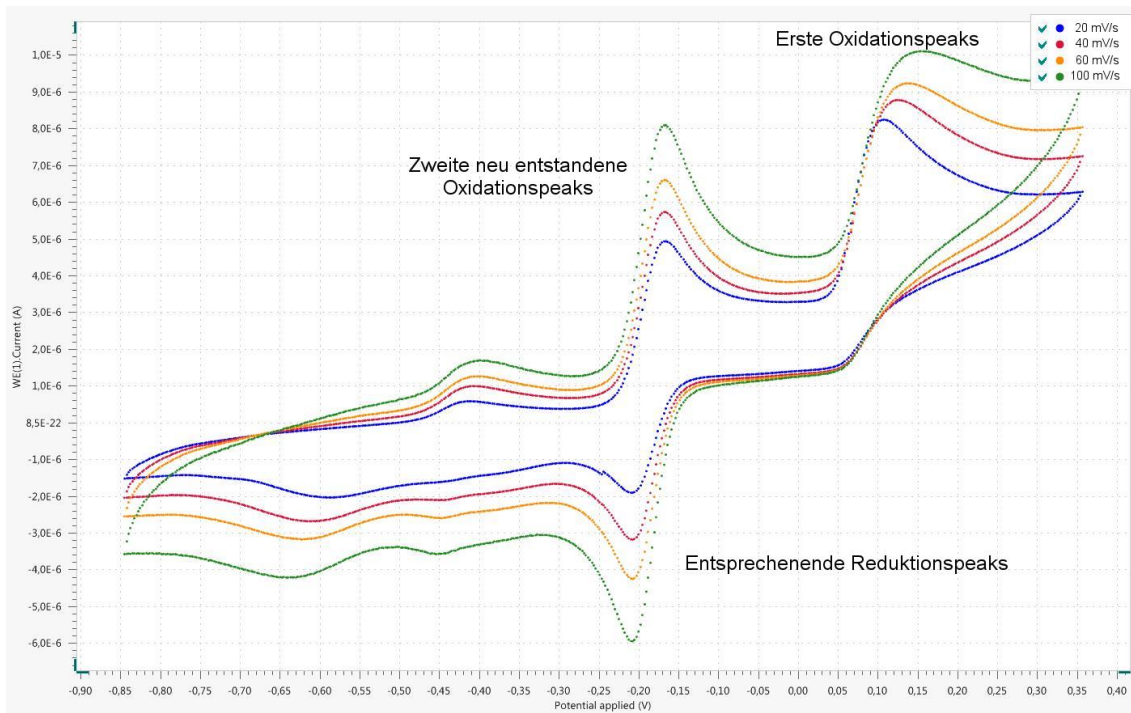


Abbildung 150: Cyclovoltammogramm von Paracetamol in 1-molarer Natronlauge (2 mmol) nach 3 Tagen gegen Ag/AgCl

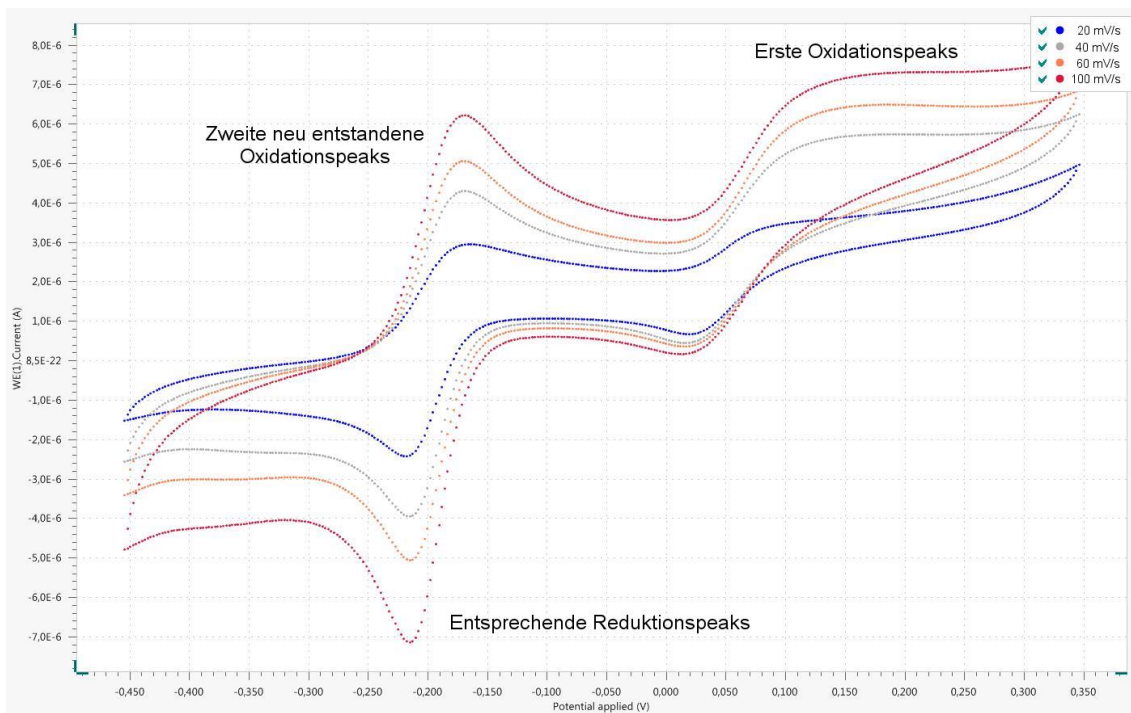


Abbildung 151: Cyclovoltammogramm von Paracetamol in 1-molarer Natronlauge (2 mmol) nach 6 Tagen gegen Ag/AgCl

Da Paracetamol das Acetylierungsprodukt von p-Aminophenol ist, liegt es nahe, dass sich beim längeren Stehen einer alkalischen Paracetamol-Lösung unter Abspaltung der Acetat-Gruppe p-Aminophenol bildet (Abb. 152).

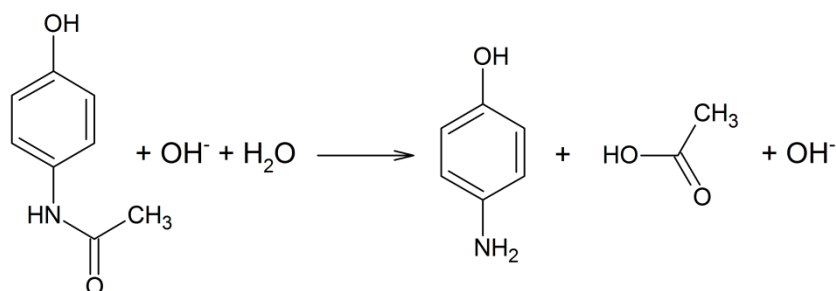


Abbildung 152: Aufspaltung Paracetamol in p-Aminophenol und Essigsäure im alkalischen Milieu

p-Aminophenol scheint nach dem vorigen CV ein wiederaufladbares System zu sein und soll daher im nachfolgenden Teilkapitel näher untersucht werden. Die Oxidations- und Reduktionspeaks bei -0,45 V gegen Ag/AgCl könnten auf die im Medikament enthaltenen Zusatzstoffe zurückzuführen sein.

Für die Versuchsreihen in diesem Teilkapitel zu Paracetamol werden folgende Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Paracetamol, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Lösung werden 8 zermörserte Tabletten Paracetamol in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.5.2.1. Paracetamol/Sauerstoff-Zelle³¹

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt wie in Abb. 24. In das Becherglas wird eine Paracetamol-Lösung mit Grafitfolie geben, und in dem Tontopf befindet sich die 1-molare Schwefelsäure mit der neuartigen Kohleelektrode nach Oetken unter Zusatz von Natriumperoxodisulfat. Dann werden 10 Minuten Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial gemessen, und während der 60-minütigen Messung Spannung, Stromstärke und Potenzial

³¹ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Herrn M. Wachholz.

ermittelt. Nach Abklemmen des Verbrauchers werden wieder für 10 Minuten Ruheklemmenspannung und Ruhepotential abgelesen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung beträgt nach 10 Minuten 1,06 V und das Ruhepotential der Paracetamol-/ Grafitelektrode +0,03 V. Nach Anschluss eines leistungsstarken Motors fällt die Spannung auf 0,71 V ab, und das Potenzial der Paracetamol-/ Grafitelektrode steigt auf +0,27 V an. Bei Stromaufnahme von 19 mA hält sich die Spannung während der 30 Minuten konstant auf 0,67 V. Das Potenzial der Paracetamol-/ Grafitelektrode steigt während der Messung leicht an. Für eine gleichbleibende Spannung wird das gute Potenzial der SVK für Ausgleich sorgen. Nach Abklemmen des Motors steigt die Ruheklemmenspannung sofort auf 1,06 V und liegt nach 10 Minuten bei 1,17 V. Das Ruhepotential der Paracetamol-/ Grafitelektrode liegt bei +0,10 V und sinkt weiter auf +0,04 V (Abb. 153).

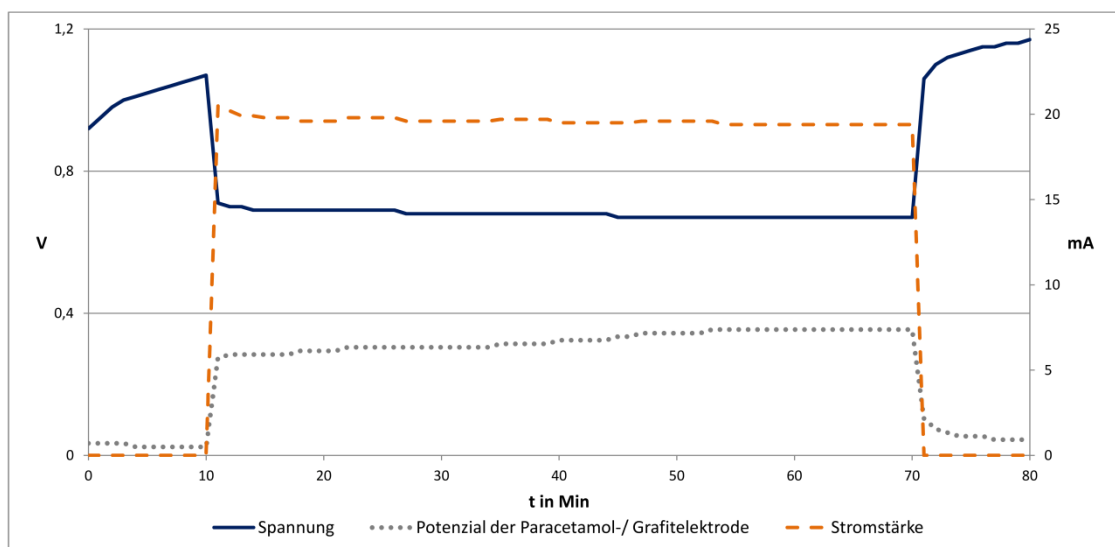


Abbildung 153: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Paracetamol/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.5.2.2. Paracetamol/Eisen(III)-sulfat -Zelle³²

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 25 aufgebaut. Auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Paracetamollösung und auf der Kathodenseite eine Eisen(III)sulfatlösung. Als Elektrodennmaterialien werden Grafitfolien in beiden Halbzellen verwendet. Dann werden 10

³² Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Herrn M. Wachholz.

Minuten die Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial gemessen und während der 60-minütigen Messung Spannung, Stromstärke und Potenzial ermittelt. Nach Abklemmen des Verbrauchers werden wieder für 10 Minuten Ruheklemmenspannung und Ruhepotential abgelesen. Die Spannung und Stromstärke wird mit dem Cassy-System und einem dazugehörigen Messwerterfassungssystem gemessen; die Potenziale werden händisch notiert.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 10 Minuten ähnlich wie beim Vorversuch bei 0,75 V. Das Potenzial der Paracetamol-/ Grafitelektrode beträgt +0,07 V und das der Eisen(III)sulfat-/ Grafitelektrode +0,82 V. Nach Anschluss eines leistungsschwachen Motors fällt die Spannung auf 0,35 V, steigt im Laufe der 60-minütigen Messung wieder auf 0,39 V trotz zunehmender Stromstärke leicht an. Das Potenzial der Paracetamol-/ Grafitelektrode steigt auf +0,37 V an und bleibt während der Messung konstant bei diesem Wert. Das Potenzial der Kathode fällt anfangs auf +0,71 V ab, erholt sich aber im Laufe der Messung leicht (+0,74 V). Die leichte Zunahme der Spannung während der Messung ist also mit der Zunahme des Kathodenpotenzials und dem Gleichbleiben des Anodenpotenzials zu erklären. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Spannung nach 10 Minuten auf den Ausgangswert (0,74 V). Die Ruhepotenziale beider Elektroden erreichen ebenfalls fast wieder ihre Ausgangswerte wieder (Abb. 145).

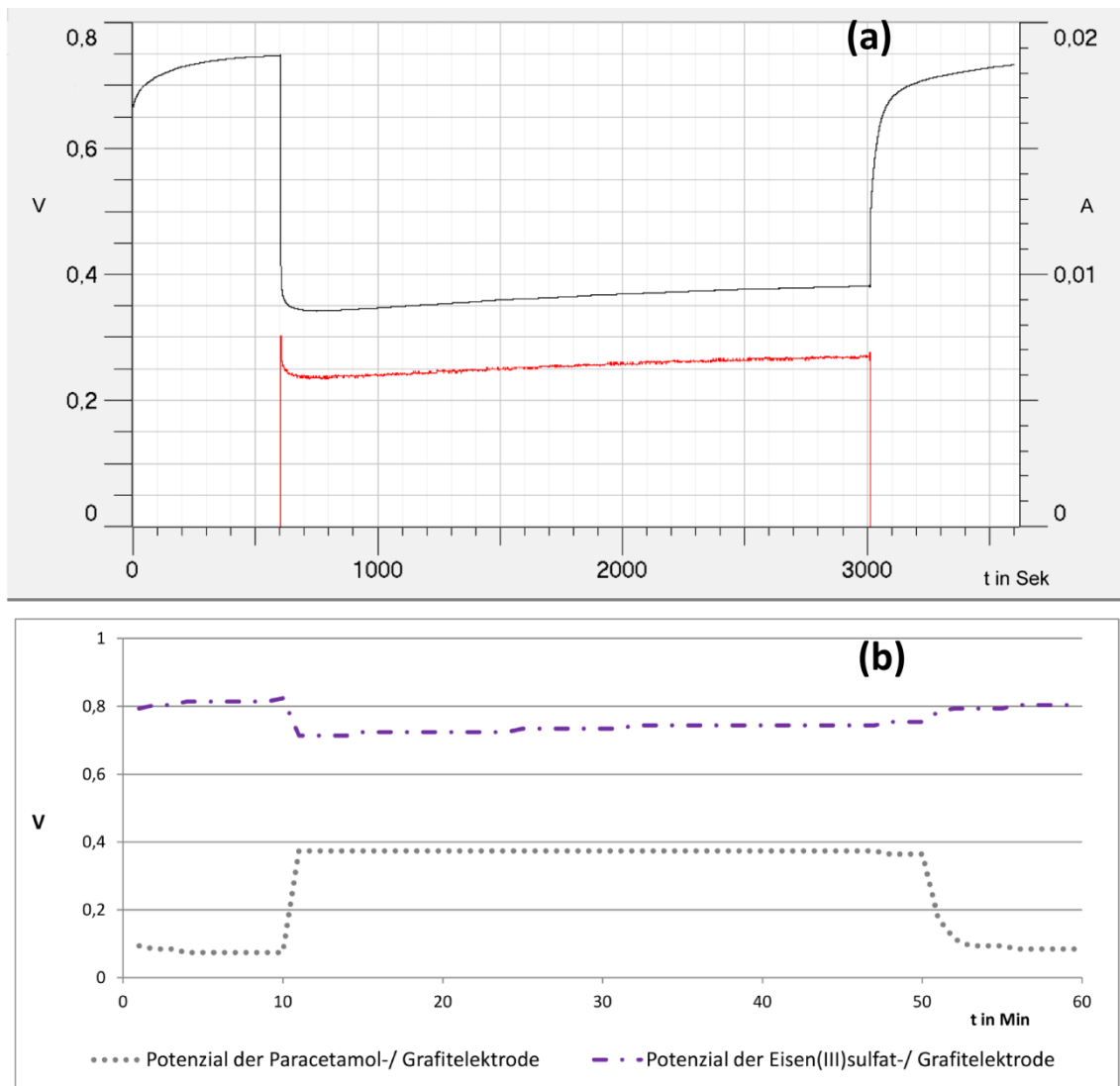


Abbildung 154: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke (a) und Potenzialen (b) der Paracetamol/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit leistungsschwachem Motor

6.5.2.3. Paracetamol/*p*-Benzochinon-Zelle³³

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 26 aufgebaut. Auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische ParacetamolLösung und auf der Kathodenseite eine *p*-BenzochinonLösung. Als Elektrodenmaterialien werden Grafitfolien in beiden Halbzellen verwendet. Dann werden 10 Minuten die Ruheklemmenspannung und Ruhepotential gemessen und während der 60-minütigen Messung Spannung, Stromstärke und Potenzial ermittelt. Nach Abklemmen des Verbrauchers werden wieder für 10 Minuten Ruheklemmenspannung und Ruhepotential

³³ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Herrn M. Wachholz.

abgelesen. Die Spannung und Stromstärke wird mit dem Cassy-System und einem dazugehörigen Messwerterfassungssystem gemessen; die Potenziale werden händisch notiert.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 10 Minuten ähnlich wie beim Vorversuch bei 0,72 V. Das Potenzial der Paracetamol-/ Grafitelektrode beträgt +0,23 V und das der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode +0,94 V. Nach Anschluss eines leistungsschwachen Motors fällt die Spannung auf 0,45 V und im Laufe der 60-minütigen Messung weiter auf 0,37 V ab. Das Potenzial der Paracetamol-/ Grafitelektrode steigt stark auf +0,43 V an und bleibt während der Messung konstant bei diesem Wert (+0,47 V). Das Potenzial der Kathode fällt anfangs auf +0,86 V ab und bleibt im Laufe der Messung bei diesem Wert. Die Spannung ist also vom Potenzial der Anode abhängig. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Spannung nach 10 Minuten fast auf den Ausgangswert (0,70 V). Die Ruhepotenziale beider Elektroden erreichen ebenfalls fast wieder ihre Ausgangswerte (Abb. 155).

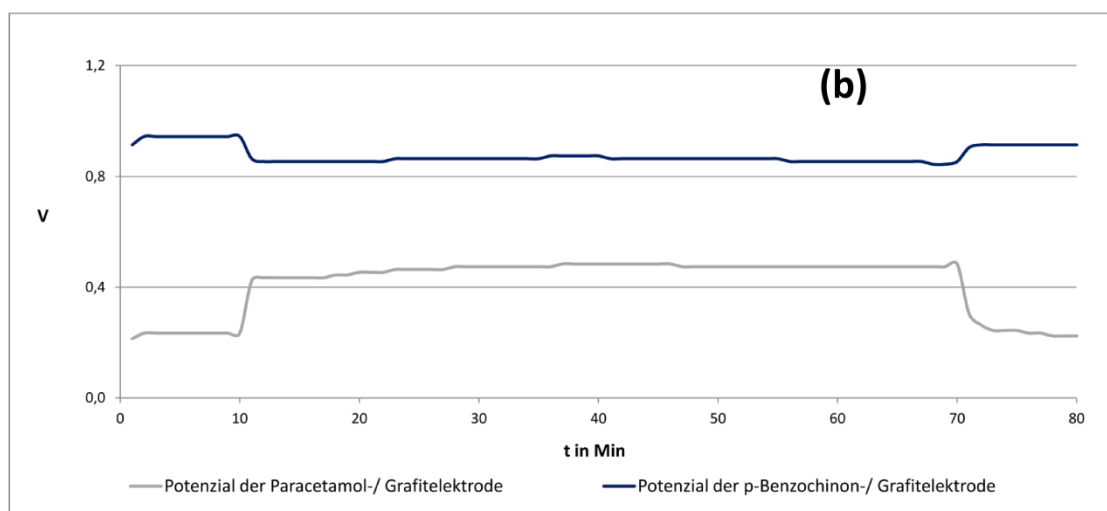
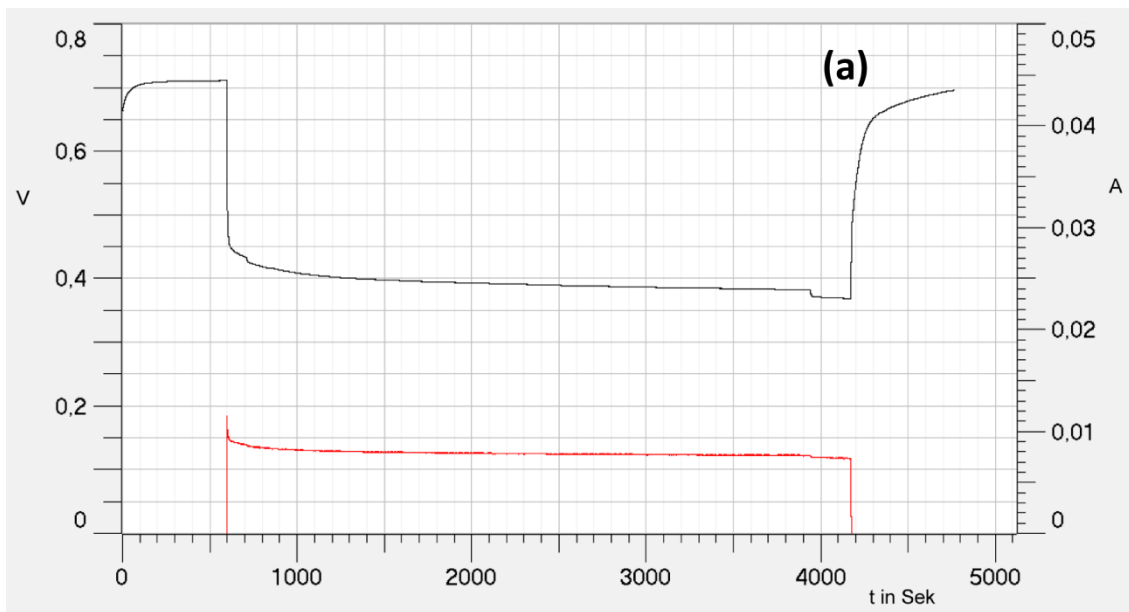


Abbildung 155: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke (a) und Potenzialen (b) der Paracetamol/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

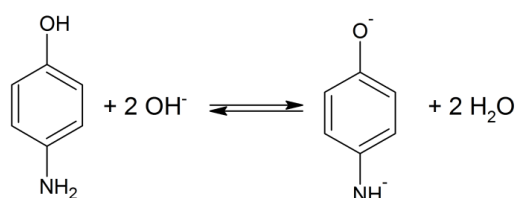
6.5.2.4. Fazit

Paracetamol im alkalischen Milieu erreicht in organischen Batterien keine überzeugenden Werte für eine wirtschaftliche Nutzung, jedoch ist der Effekt (eine Batterie aus dem bekanntesten Alltagsmedikament Paracetamol) für den Chemieunterricht in der Schule sehr groß. So können mit der Paracetamol-Batterie problemlos alle drei Kathodensysteme betrieben werden und somit kann das Prinzip der organischen und semi-organischen Redox-Flow-Batteries eindrucksvoll demonstriert werden. Ebenso lieferte die CV Auswertung von Paracetamol hinreichende Hinweise zum Abbau von Paracetamol hin zu p-Aminophenol, dass in Fotoentwicklern verwendet wird. Versuche dazu sollen in dem nächsten Teilkapitel vorgestellt werden.

6.5.3. p-Aminophenol

p-Aminophenol gehört zu den Aminophenolen. Es wird noch heute in Fotoentwicklern verwendet, die sich bei entsprechenden Fotogeschäften käuflich erwerben lassen. Des Weiteren wird es beispielsweise zur Herstellung von Arzneimitteln, Farbstoffen und bei Färbung von Haaren und Pelzen verwendet [66, S. 158]. p-Aminophenol besteht aus einem Aromaten, an dem sich eine phenolische Gruppe und Aminogruppe in p-Stellung befinden. Im alkalischen Milieu deprotonieren die beiden funktionellen Gruppen und werden beim elektrochemischen Umsatz zu Doppelbindungen oxidiert, sodass ein Chinon-imin entsteht (Abb. 156).

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

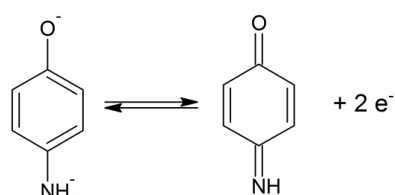


Abbildung 156: Deprotonierung und anschließende Oxidation von p-Aminophenol im alkalischen Milieu

Das CV von p-Aminophenol in alkalischer Lösung zeigt eindeutige Oxidationspeaks bei -0,16 V gegen Ag/AgCl und Reduktionspeaks bei -0,21 V gegen Ag/AgCl bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten. Der Abstand der Peaks zueinander nimmt mit Erhöhung der Scangeschwindigkeiten kaum zu, ΔE_p liegt zwischen 42 und 45 mV, und i_{p_a} entspricht fast i_{p_k} . Für einen 2-Elektronenübergang ist bei vollkommener Reversibilität ein ΔE_p von 30 mV zu erwarten. Da die Abweichung von ΔE_p sehr gering ausfällt, wird das System p-Aminophenol als reversibel eingeschätzt (Abb. 157).

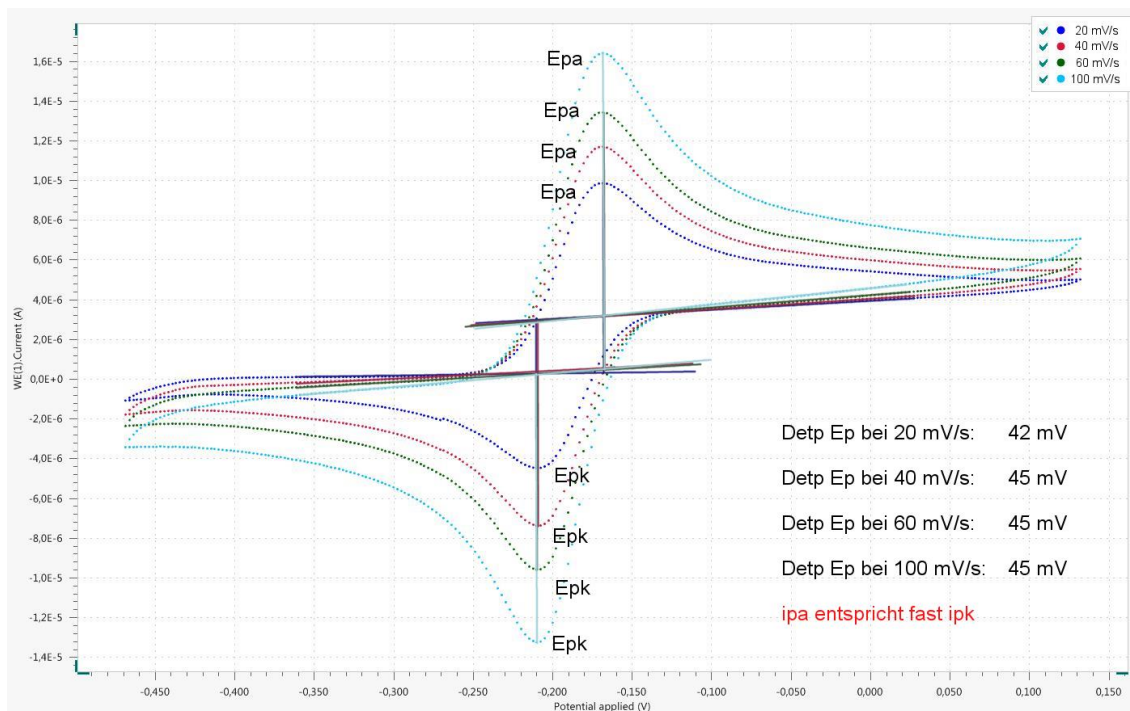


Abbildung 157: Cyclovoltammogramm von p-Aminophenol in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Wie oben schon erwähnt, wird p-Aminophenol auch heute noch in Fotoentwickler eingesetzt, und diese Lösungen sind bereits alkalisch. So kann beispielsweise der Fotoentwickler Rollei R09 ONE SHOT im Onlinehandel www.photolang.de erworben werden. Laut Sicherheitsdatenblatt enthält dieser Fotoentwickler jeweils 2-5 % p-Aminophenol und Kaliumhydroxid. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde mit diesem Fotoentwickler gearbeitet.

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Fotoentwickler Rollei R09 ONE SHOT, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

6.5.3.1. Fotoentwickler/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor³⁴

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 24 aufgebaut. In das Becherglas werden 150 ml Fotoentwickler gegeben und eine Grafitfolie hineingehängt. In dem Tontopf befindet sich die 1-molare Schwefelsäure mit der neuartigen Kohlelektrode nach Oetken unter Zusatz von

³⁴ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Frau A. Köppen.

Natriumperoxodisulfat. Anschließend werden 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und -potenziale ermittelt. Dann erfolgt die 30-minütige Betrieb der Zelle mit einem leistungsstarken Motor und die Messung von Spannung, Stromstärke und Potenzialen. Nach Abklemmen des Motors werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale erneut 5 Minuten abgelesen.

Beobachtung und Auswertung: Nach 5 Minuten beträgt die Ruheklemmenspannung 1,42 V und das Ruhepotenzial der Fotoentwickler-/ Grafitelektrode -0,20 V. Die SVK-Elektrode besitzt ein Ruhepotenzial von +1,23 V. Nach Anschluss eines leistungsstarken Motors fällt die Spannung auf 0,94 V ab. Bei einer durchschnittlichen Stromaufnahme von 17 mA fällt die Spannung während der Messung auf 0,78 V ab. Das Potenzial der Fotoentwickler-/ Grafitelektrode steigt von einem anfänglichen Potenzial von +0,02 V auf +0,11V, und die SVK besitzt ein Potenzial von 0,95 V und zum Ende der Messung +0,89 V. Nach Abklemmen des Motors steigt die Ruheklemmenspannung innerhalb von 5 Minuten auf 1,40 V an und erreicht nahezu ihren Ausgangswert. Das Ruhepotenzial der Fotoentwickler-/ Grafitelektrode liegt nach 5 Minuten bei -0,14 V und das der SVK-Elektrode bei +1,27 V. Letztere erholte sich sehr gut zum Ausgangswert (Abb. 158)

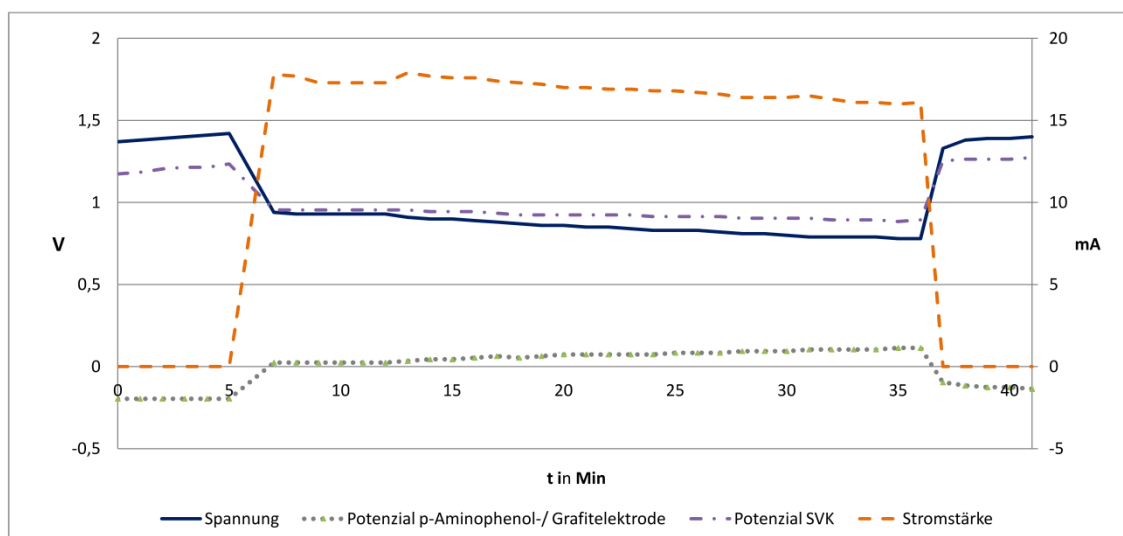


Abbildung 158: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Fotoentwickler/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit leistungsstarkem Motor

6.5.3.2. Fotoentwickler/Sauerstoff-Batterie mit zwei leistungsstarken Motoren³⁵

Durchführung: Da im vorigen Versuch trotz eines leistungsstarken Motors mit einer hohen Stromaufnahme die Spannung nur gering abfällt, soll der gleiche Versuchsaufbau mit einem zusätzlichen leistungsstarken Motor wiederholt werden. Dazu wird der Versuch wie in Vorversuch aufgebaut und durchgeführt; zusätzlich wird ein weiterer leistungsstarker Motor in den Stromkreis geschaltet.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale der Elektroden sind dem vorigen Versuch 6.5.3.1. nahezu identisch. Nach Einschalten der beiden Motoren fällt die Spannung nur auf 0,83 V ab und liegt auch nach einer 30-minütigen Messung noch bei 0,80 V. Die Stromaufnahme liegt dabei bei 31 mA. Nach Ausschalten der Motoren erholen sich Ruheklemmenspannung und -potenziale ähnlich wie im Vorversuch (Abb. 159).

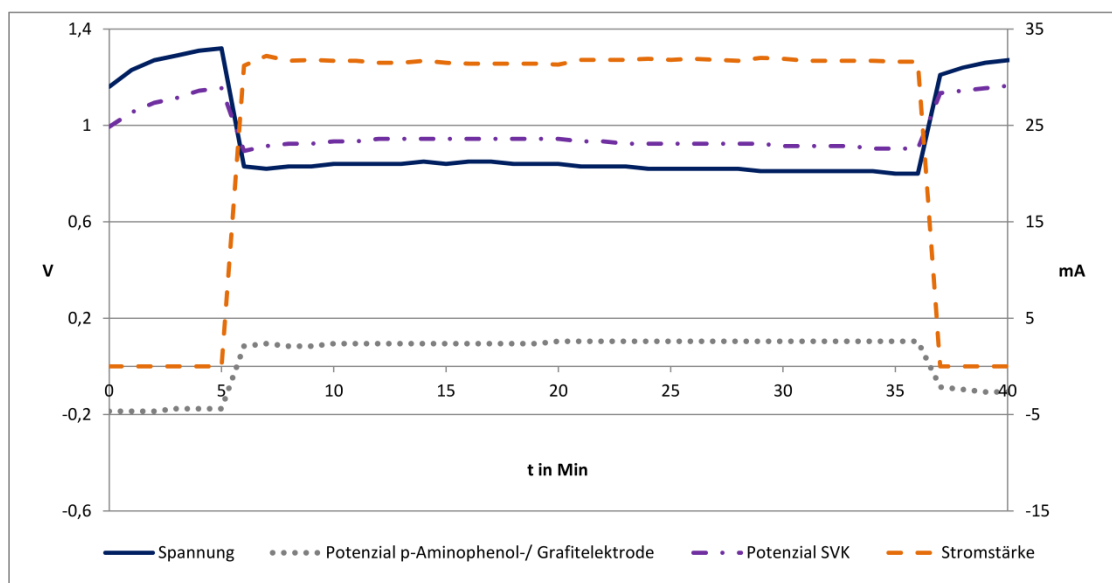


Abbildung 159: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Fotoentwickler/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit 2 leistungsstarken Motoren

³⁵ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Frau A. Köppen.

6.5.3.3. Fotoentwickler/p-Benzochinon-Zelle³⁶

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 26 aufgebaut. In das Becherglas werden 150 ml Fotoentwickler gegeben. Auf der Kathodenseite befindet sich eine p-Benzochinonlösung. Als Elektrodenmaterialien werden Grafitfolien in beiden Halbzellen verwendet. Anschließend werden 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen. Dann erfolgen der 30-minütige Betrieb der Zelle mit einem leistungsstarken Motor und die Messung von Spannung, Stromstärke und Potenzialen. Nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale erneut 5 Minuten ermittelt.

Beobachtung und Auswertung: Nach 5 Minuten beträgt die Ruheklemmenspannung 0,96 V und das Ruhepotenzial der Fotoentwickler-/ Grafitielektrode -0,15 V. Die p-Benzochinon-/ Grafitielektrode besitzt ein Ruhepotenzial von +0,82 V. Nach Anschluss eines leistungsstarken Motors fällt die Spannung auf 0,53 V ab. Bei einer durchschnittlichen Stromaufnahme von 14,7 mA steigt die Spannung während der Messung auf 0,54 V an. Das Potenzial der Fotoentwickler-/ Grafitielektrode fällt von einem anfänglichen Potenzial von -0,02 V auf -0,03 V, und die p-Benzochinon-/ Grafitielektrode besitzt ein Potenzial von 0,50 V und zum Ende der Messung +0,51 V. Bemerkenswert ist, dass sich beide Potenziale während der Messung wieder leicht erholen. Nach Abklemmen des Motors steigt die Ruheklemmenspannung innerhalb von 5 Minuten auf 0,92 V an und erreicht nahezu ihren Ausgangswert. Das Ruhepotenzial der Fotoentwickler-/ Grafitielektrode liegt nach 5 Minuten bei -0,14 V und das der p-Benzochinon-/ Grafitielektrode bei +0,78 V (Abb. 160).

³⁶ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Frau A. Köppen.

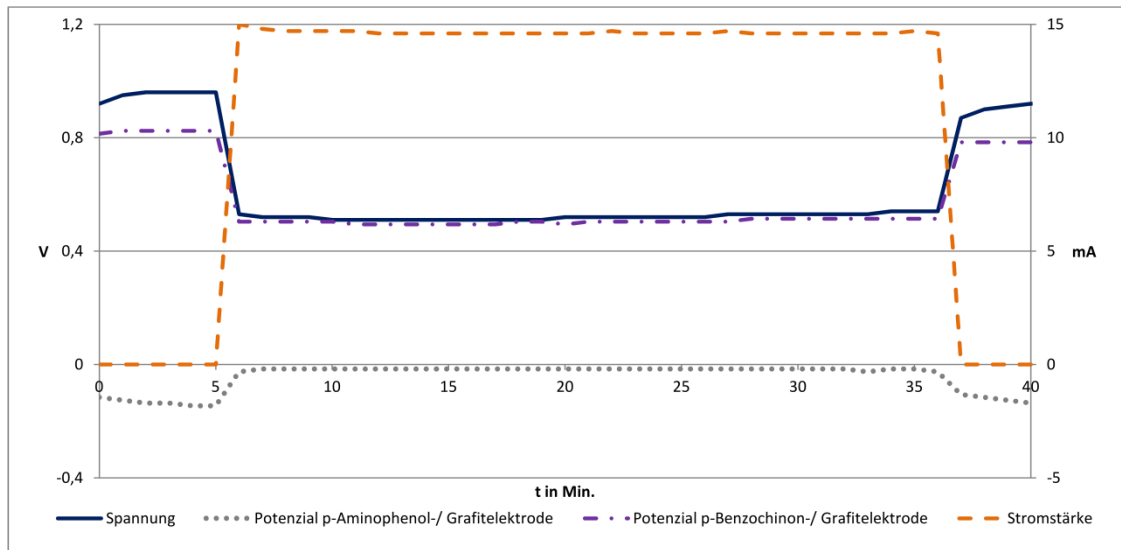


Abbildung 160: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Fotoentwickler/p-Benzochinon-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.5.3.4. Fotoentwickler/Eisen(III)-sulfat-Zelle³⁷

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 25 aufgebaut. In das Becherglas werden 150 ml Fotoentwickler gegeben. Auf der Kathodenseite befindet sich eine p-Eisen(III)sulfatlösung. Als Elektrodenmaterialien werden Grafitfolien in beiden Halbzellen verwendet. Anschließend werden 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und -potenziale gemessen. Dann erfolgen der 30-minütige Betrieb der Zelle mit einem leistungsstarken Motor und die Messung von Spannung, Stromstärke und Potenzialen. Nach Abklemmen des Motors werden die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale erneut 5 Minuten ermittelt.

Beobachtung und Auswertung: Nach 5 Minuten beträgt die Ruheklemmenspannung 1,00 V und das Ruhepotenzial der Fotoentwickler-/ Grafitelektrode -0,14 V. Die Eisen(III)sulfat-/ Grafitelektrode besitzt ein Ruhepotenzial von +0,87 V. Nach Anschluss eines leistungsstarken Motors fällt die Spannung auf 0,74 V ab. Bei einer durchschnittlichen Stromaufnahme von 13,5 mA fällt die Spannung während der Messung auf 0,68 V ab. Das Potenzial der Fotoentwickler-/ Grafitelektrode steigt von einem anfänglichen Potenzial von -0,05 V auf +0,00 V, und die Eisen(III)sulfat -/ Grafitelektrode hat ein Potenzial von 0,67 V und zum Ende der Messung +0,68 V. Nach Abklemmen des Motors steigt die Ruheklemmenspannung innerhalb von 5

³⁷ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Frau A. Köppen.

Minuten auf 0,94 V an und erreicht nicht ihren Ausgangswert. Das Ruhepotenzial der Fotoentwickler-/ Grafitelektrode liegt nach 5 Minuten bei -0,10 V und das der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode bei +0,84 V (Abb. 161).

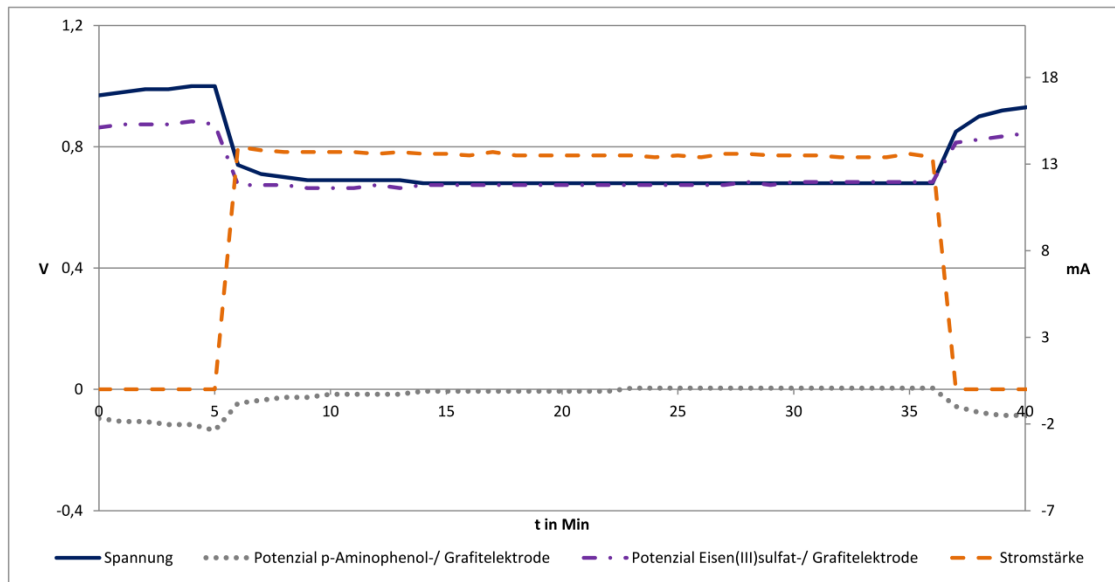


Abbildung 161: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Fotoentwickler-/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.5.3.5. p-Aminophenol/Eisen(III)sulfat-Zelle

Durchführung: Für eine Vergleichbarkeit zwischen einer p-Aminophenol-Batterie mit der Reinsubstanz p-Aminophenol und dem Fotoentwickler, wird der vorige Versuch 6.5.3.5. noch einmal durchgeführt. Dieses Mal werden auf der Anodenseite 10 g p-Aminophenol in 200 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 5 Minuten bei 0,88 V und das Ruhepotenzial der Anode bei -0,14 V. Nach Anschluss eines leistungsstarken Motors fällt die Spannung auf 0,66 V und das Potenzial der p-Aminophenol-/ Grafitelektrode steigt auf -0,04 V an. Bei einer Stromaufnahme von durchschnittlich 15 mA halten sich die Spannung und das Potenzial der Anode sehr konstant. Nach Abklemmen des Motors erholen sich innerhalb von 5 Minuten die Ruheklemmenspannung und -potenziale auf ihre Ausgangswerte (Abb. 162).

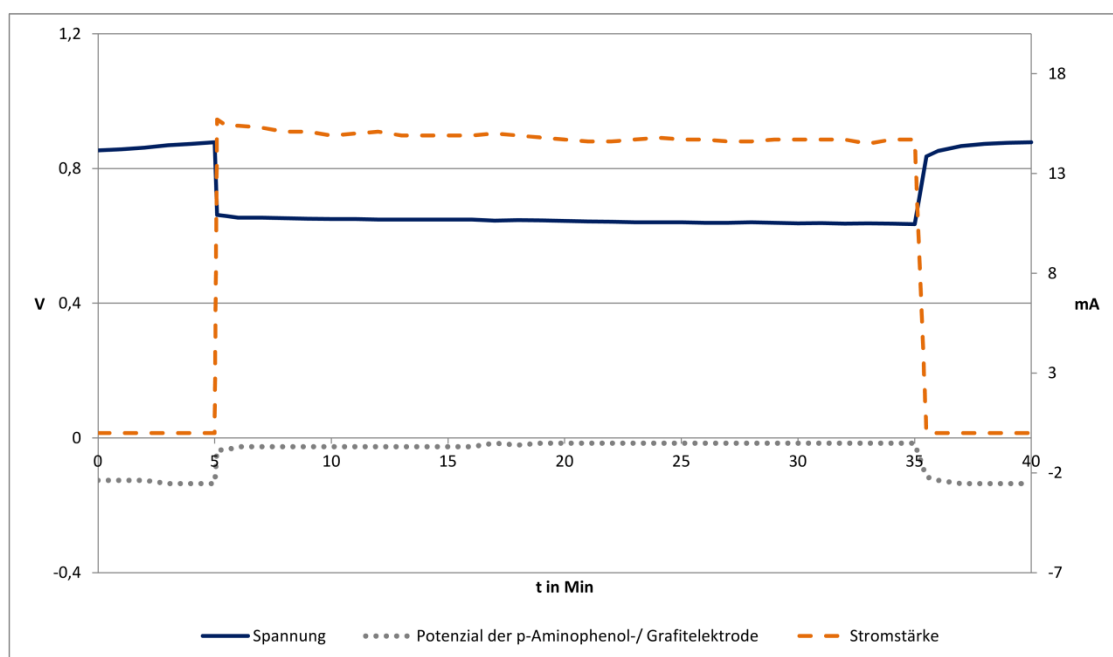


Abbildung 162: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der p-Aminophenol/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.5.3.6. Fazit

Der Einsatz von Fotoentwickler in organischen und semi-organischen Redox-Flow-Batteries weist nicht nur einen Alltagsbezug auf, sondern die CV sowie die experimentelle Untersuchung zeigen deutlich, dass sich diese Substanz auch für einen Einsatz in Redox-Flow-Batteries eignet. Als Vorteil erweist sich außerdem, dass der Fotoentwickler direkt in der Zelle eingesetzt werden kann, da dieser das p-Aminophenol in schon alkalischer Lösung enthält. Alle drei Zelltypen sind für die Demonstration von Flow-Batteries sehr gut geeignet. Vor allem die Potenziale der p-Aminophenol-/Grafitelektrode lassen sich immer wieder gut reproduzieren. Insbesondere mit p-Benzochinon in saurer Lösung und p-Aminophenol in alkalischer Lösung werden Systeme beschrieben, die für einen Einsatz in Redox-Flow-Batteries durchaus geeignet sind, weil sie reversibel wieder oxidiert bzw. reduziert werden können. Ein Vergleichsversuch mit einem reinen p-Aminophenol in alkalischer Lösung auf der Anodenseite zeigt keinen besseren elektrochemischen Umsatz als mit der Fotoentwicklerlösung.

6.5.4. Grippostat

Grippostat C ist ein Medikament, das häufig bei Erkältungen und Grippe genommen wird. Es enthält eine Reihe von Wirkstoffen wie Paracetamol, Ascorbinsäure, Coffein und Chlorphenaminhydrogenmaleat. Eine Kapsel Grippostat C enthält 150 mg Ascorbinsäure und 200 mg Paracetamol [84]. Da sich Paracetamol schon als gute Anodensubstanz erwiesen hat und Ascorbinsäure ebenfalls in organischen Redox-Flow-Batteries eingesetzt werden kann (Kapitel 5.5.1.), sollen in diesem Teil die Versuche zu Grippostat C als bekanntes Alltagsmedikament vorgestellt werden. Die Reaktionsgleichungen und entsprechenden CVs sind dem Kapitel Paracetamol und Ascorbinsäure zu entnehmen.

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Grippostat C, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Lösung werden 12 pulverisierte Tabletten Grippostat C in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.5.4.1. Grippostat C/Sauerstoff-Zelle

Da wie in der Einleitung dieses Teilkapitels beschrieben in Grippostat C Paracetamol und Ascorbinsäure enthalten sind und diese beiden Substanzen im vorigen und kommenden Teilkapitel ausführlich untersucht werden, soll an dieser Stelle nur ein Versuch gegen die SVK-Elektrode durchgeführt werden. Er soll veranschaulichen, ob eine Redox-Flow-Battery mit einem weiteren Medikament betrieben werden kann.

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 24 aufgebaut. In das Becherglas wird die Grippostat C-Lösung mit einer Grafitfolie gegeben und im Tontopf befindet sich die 1-molare Schwefelsäure mit der neuartigen Kohlelektrode nach OETKEN. Dann werden 10 Minuten Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial gemessen und während der 60-minütigen Messung Spannung, Stromstärke und Potential ermittelt. Nach Abklemmen des Verbrauchers werden für weitere 10 Minuten Ruheklemmenspannung und Ruhepotential gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn liegt die Ruheklemmenspannung bei 1,1 V und steigt innerhalb von 10 Minuten auf 1,3 V an. Das Ruhepotenzial der Grippostad C-/ Grafitelektrode liegt nach 10 Minuten bei -0,18 V. Nach Anschluss eines leistungsstarken Motors steigt es auf +0,03 V an, und die Spannung fällt auf 0,95 V ab. Während des 60-minütigen Betriebes steigt das Potenzial weiter auf +0,11 V an. Die Spannung fällt ebenfalls auf 0,90 V ab. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung nahezu auf ihren Ausgangswert (1,28 V), und das Ruhepotenzial der Grippostad C-/ Grafitelektrode liegt bei -0,13 V (Abb. 163).

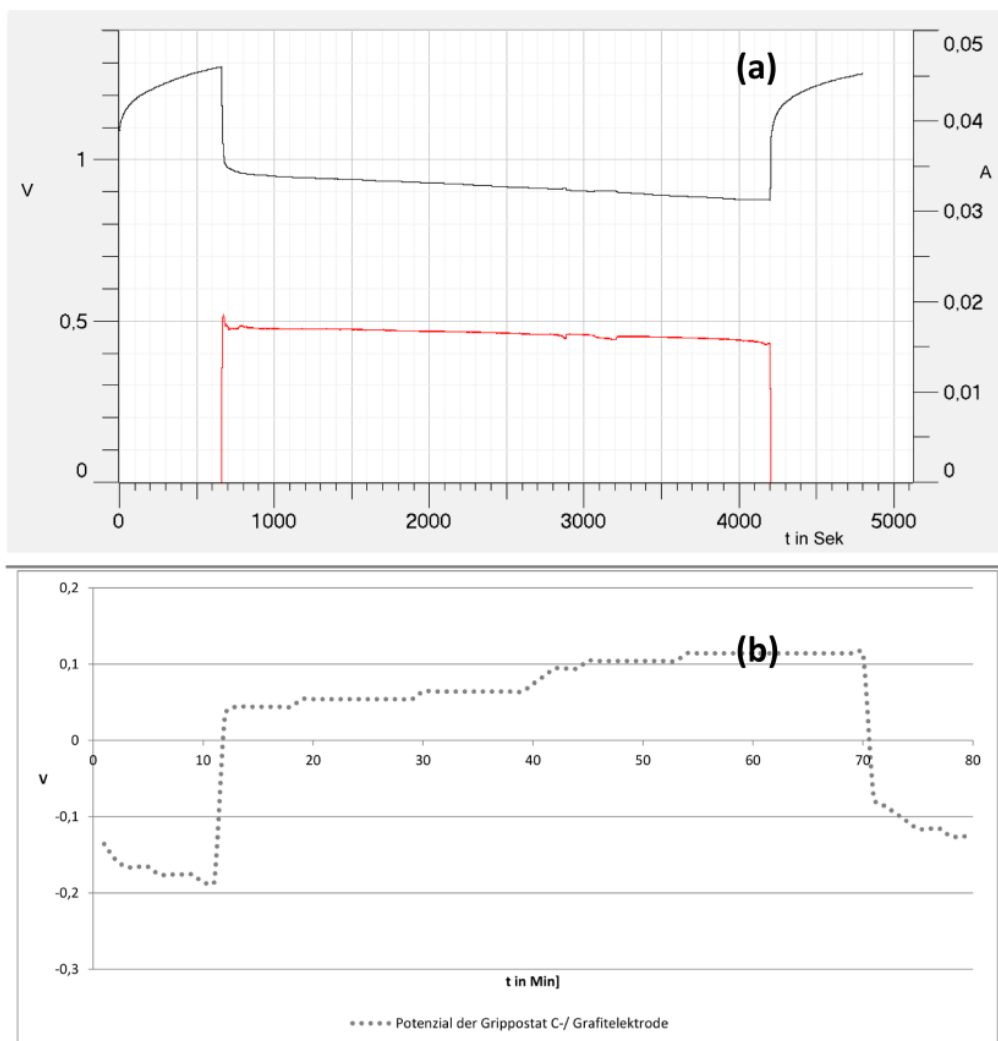


Abbildung 163: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke (a) und Potenzial (b) der Fotoentwickler/Grippostad-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.5.4.2. Fazit

Die Grippostad C-Zelle liefert keine überraschenden Ergebnisse, jedoch lässt sich ein starker Verbraucher problemlos 60 Minuten mit dieser Zelle betreiben, sodass es für Schülerinnen und Schüler interessant wäre, wenn sich Batterien auch mit einem Grippemittel betreiben lassen.

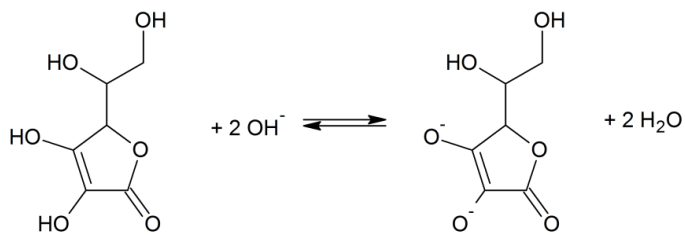
6.6. Vitamine

Vitamine sind organische Verbindungen, die für menschliche Gesundheit und Leistungsfähigkeit sehr wichtig sind. Eines der bekannten Vitamine ist die Ascorbinsäure. Diese soll in diesem Kapitel als möglicher Einsatz als Anodensubstanz in organischen Redox-Flow-Batteries untersucht werden [71, S. 4941f].

6.6.1. Ascorbinsäure

Ascorbinsäure (Vitamin C) gehört für den Menschen zu den unverzichtbaren Bestandteilen der Nahrung, da der menschliche Organismus diese Substanz im Gegensatz zu vielen Tieren nicht selbst herstellen kann. Ascorbinsäure ist im Organismus ein Radikalfänger und darüber hinaus ist es an vielen Prozessen zur Bildung von Enzymen und Aminosäuren beteiligt. Neben SZENT-GYÖRGYI war insbesondere HAWORTH und sein Arbeitskreis an der Isolierung und Strukturaufklärung der dann von ihnen Ascorbinsäure genannten Verbindung beteiligt. HAWORTH erhielt 1937 für seine Arbeiten zur Ascorbinsäure den Nobelpreis für Chemie. Das Antioxidans Ascorbinsäure wird im Organismus leicht zur Dehydroascorbinsäure oxidiert. Der Körper kann aus Dehydroascorbinsäure aber auch wieder Ascorbinsäure herstellen [66, S. 265f; 85]. In alkalischer Lösung wird Ascorbinsäure an zwei seiner 4 Phenolgruppen deprotoniert. PFLEISTICKER ET AL. untersuchten in einer bemerkswerten Arbeit, in welchem Zustand die Ascorbinsäure in wässriger Lösung vorliegt. Danach liegt die Ascorbinsäure in wässriger Lösung in bicyclischer Form vor [86]. Diese Form ermöglicht keine Wiederaufladbarkeit des Systems, was im nachfolgenden CV bestätigt wird. Die Oxidation der Ascorbinsäure ist in Abb. 164 dargestellt.

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

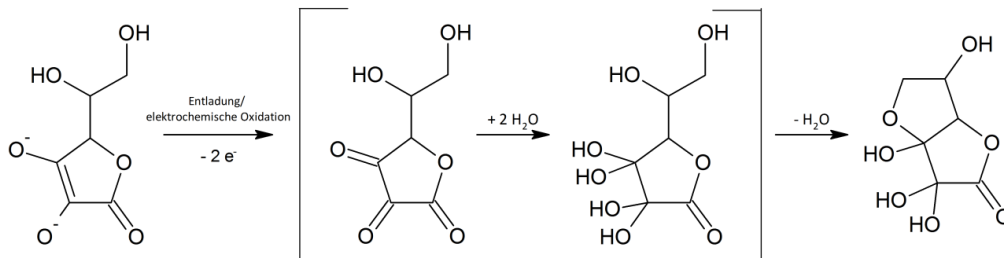


Abbildung 164: Deprotonierung und Oxidation von Ascorbinsäure in alkalischen Milieu

Das CV der Ascorbinsäure zeigt einen Oxidationspeak im Bereich -0,20 V bis -0,15 V gegen Ag/AgCl. Es zeichnet sich kein Reduktionspeak, sodass die Schlussfolgerung ist, dass das System Ascorbinsäure im alkalischen Milieu nicht reversibel und somit nicht wiederaufladbar ist (Abb. 165).

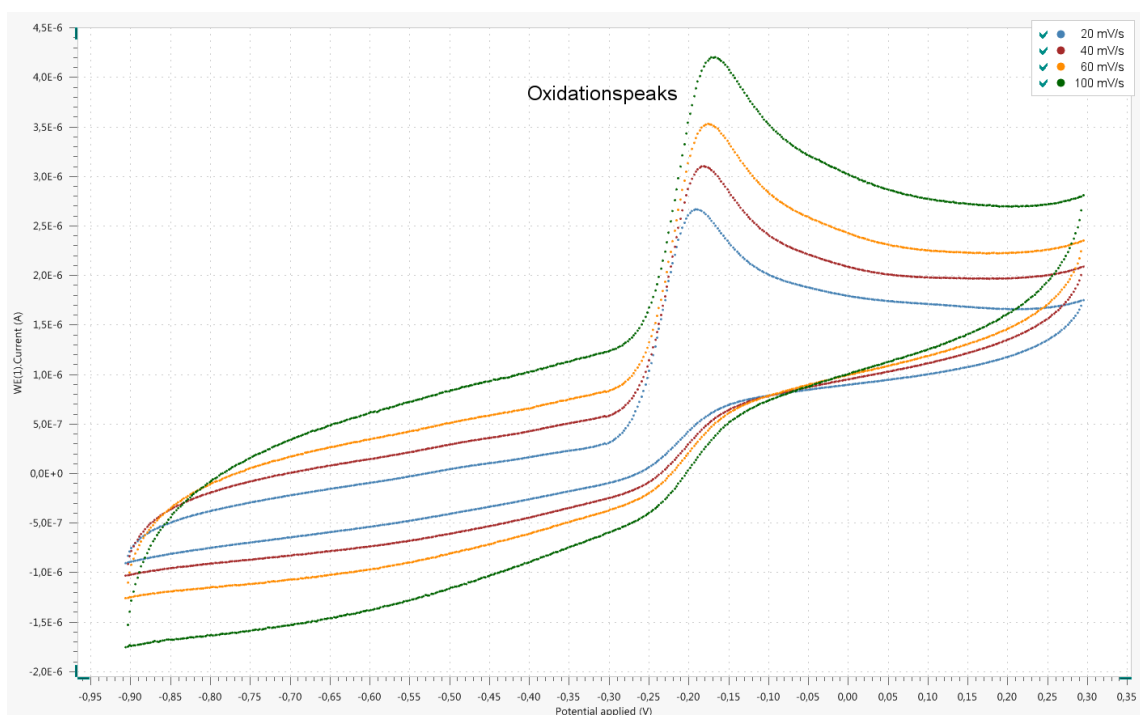


Abbildung 165: Cyclovoltammogramm von Ascorbinsäure in 1-molarer Natronlauge gegen Ag/AgCl (2 mmol)

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Ascorbinsäure, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Lösung werden 5 g Ascorbinsäure in 150 ml 1-molarer Natronlauge gelöst.

6.6.1.1. Ascorbinsäure/Sauerstoff-Zelle³⁸

Durchführung: Der Versuchsaufbau erfolgt wie in Abb. 24. In das Becherglas wird die alkalische Ascorbinsäurelösung gefüllt und eine Grafitfolie hineingehängt. Im Tontp befindet sich die neuartige Kohleelektrode nach OETKEN in Schwefelsäure mit einem Zusatz von Natriumperoxodisulfat. Bevor ein leistungsstarker Verbraucher in den Stromkreis geschlossen wird, werden für 10 Minuten die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale gemessen. Nach Abklemmen des Motors werden erneut 10 Minuten Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale ermittelt.

Beobachtung und Auswertung: Während dieses Versuches beträgt die Ruheklemmenspannung zu Beginn 0,97 V und nach 10 Minuten 1,04 V. Das Ruhepotenzial der Ascorbinsäure-/ Grafit Elektrode zeigt nach 10 Minuten -0,21 V und das der SVK-Elektrode +0,83 V. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors steigt das Potenzial der Ascorbinsäure-/ Grafit Elektrode auf -0,03 V an und das Potenzial der SVK fällt auf +0,68 V. Bei einer durchschnittlichen Stromaufnahme von 13,5 mA fällt die Spannung zu Beginn auf 0,69 V, hält sich jedoch während der gesamten Betriebsdauer bei 0,66 V. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung sofort auf 0,90 V und liegt nach 5 Minuten bei 0,95 V. Das Ruhepotenzial der Ascorbinsäure-/ Grafit Elektrode liegt nach 10 Minuten wieder bei -0,21 V – das der SVK bei +0,75 V. Die Ascorbinsäure-/ Grafit Elektrode erreicht somit wieder ihren Ausgangswert, die SVK allerdings nicht (Abb. 166).

³⁸ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Herrn M. Wachholz.

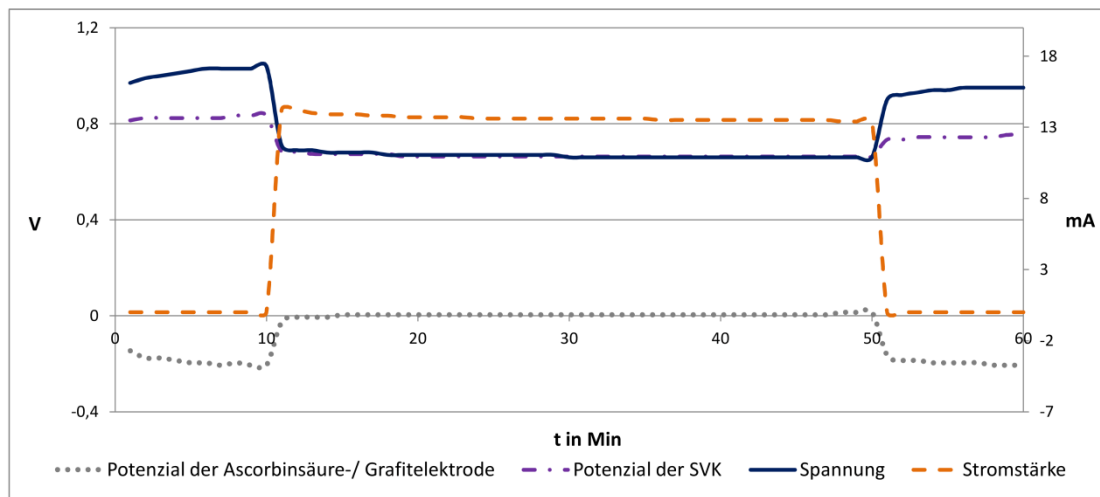


Abbildung 166: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Ascorbinsäure/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.6.1.2. Ascorbinsäure/p-Benzochinon-Zelle³⁹

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 26 aufgebaut. In das Becherglas wird eine alkalische Ascorbinsäurelösung gefüllt und eine Grafitfolie eingehängt. Auf der Kathodenseite befindet sich eine p-Benzochinonlösung mit einer weiteren Grafitelektrode. Bevor ein leistungsstarker Verbraucher in den Stromkreis geschlossen wird, werden für 10 Minuten die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale gemessen. Nach Abklemmen des Motors werden ebenfalls noch einmal 10 Minuten Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale ermittelt.

Beobachtung und Auswertung: Während dieses Versuches beträgt die Ruheklemmenspannung zu Beginn 0,97 V und nach 10 Minuten 1,04 V. Das Ruhepotenzial der Ascorbinsäure-/ Grafitelektrode liegt nach 10 Minuten bei -0,21 V und das der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode bei +0,83 V. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors steigt das Potenzial der Ascorbinsäure-/ Grafitelektrode auf -0,03 V an, und das Potenzial der SVK fällt auf +0,68 V. Bei einer durchschnittlichen Stromaufnahme von 13,5 mA fällt die Spannung zu Beginn auf 0,69 V, hält sich jedoch während der gesamten Betriebsdauer bei 0,66 V. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung sofort auf 0,90 V und liegt nach 5 Minuten bei 0,95 V. Das Ruhepotenzial der Ascorbinsäure-/ Grafitelektrode zeigt nach 10 Minuten wieder -0,21 V und das der p-Benzochinon-/ Grafitelektrode +0,75 V an. Die Ascorbinsäure-/

³⁹ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Herrn M. Wachholz.

Grafitelektrode erreicht somit wieder ihren Ausgangswert, die p-Benzochinon-/Grafitelektrode nicht (Abb. 167).

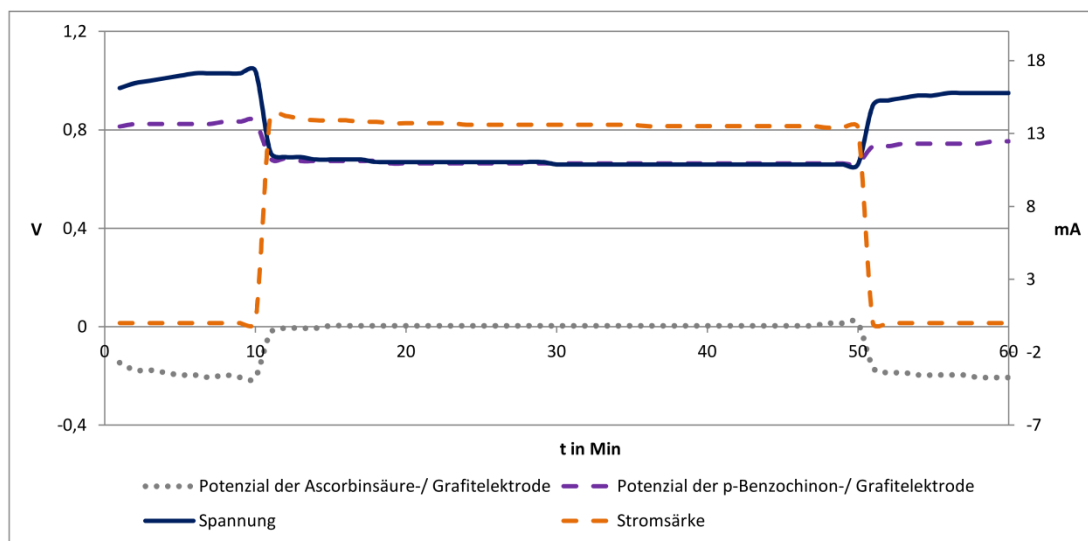


Abbildung 167: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Ascorbinsäure/p-Benzochinon-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.6.1.3. Ascorbinsäure/Eisen(III)-sulfat-Zelle⁴⁰

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 25 aufgebaut. In das Becherglas wird eine alkalische Ascorbinsäurelösung gefüllt und eine Grafitfolie eingehängt. Auf der Kathodenseite befindet sich eine Eisen(III)sulfatlösung mit einer weiteren Grafitelektrode. Bevor ein leistungsstarker Verbraucher in den Stromkreis geschlossen wird, werden für 10 Minuten die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotenziale gemessen. Nach Abklemmen des Motors werden ebenfalls noch einmal 10 Minuten Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale ermittelt.

Beobachtung und Auswertung: Während dieses Versuches beträgt die Ruheklemmenspannung zu Beginn 1,05 V und nach 10 Minuten 1,09 V. Das Ruhepotenzial der Ascorbinsäure-/Grafitelektrode zeigt nach 10 Minuten -0,27 V und das der Eisen(III)sulfat-/Grafitelektrode +0,84 V. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors steigt das Potenzial der Ascorbinsäure-/Grafitelektrode auf -0,06 V an, und das Potenzial der Eisen(III)sulfat-/Grafitelektrode fällt auf +0,80 V. Bei einer durchschnittlichen Stromaufnahme von 15 mA fällt

⁴⁰ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Masterarbeit von Herrn M. Wachholz.

die Spannung zu Beginn auf 0,83 V, hält sich jedoch während der gesamten Betriebsdauer bei 0,76 V. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung sofort auf 0,95 V und liegt nach 10 Minuten bei 1,00 V. Das Ruhepotenzial der Ascorbinsäure-/ Grafitelektrode liegt nach 10 Minuten wieder bei -0,20 V und das der Eisen(III)sulfat-/ Grafitelektrode bei +0,81 V (Abb. 168).

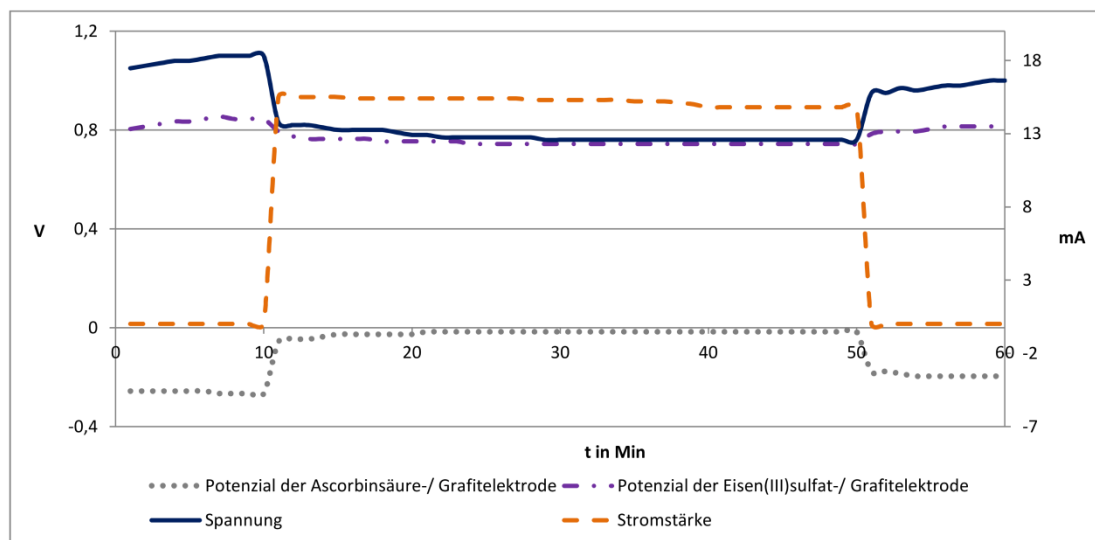


Abbildung 168: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Ascorbinsäure/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.6.1.4. Fazit

Erstaunlicherweise liefern in diesen Versuchsreihen die Ascorbinsäure/p-Benzochinon-Zelle und die Ascorbinsäure/Sauerstoff-Zelle fast identische Ergebnisse, obwohl in den meisten anderen Versuchen, bei denen die SVK eine Halbzelle bildet, bessere Ergebnisse als die Zellen gegen andere Kathodensysteme erzielt. Das Ruhepotenzial der SVK-Elektrode ist mit +0,83 V unüblich niedrig. Da die Elektroden immer selbst gebaut werden, kann durch eine etwas schlechter geschichtete Kohlelektrode in diesem Versuch weniger Sauerstoff umgesetzt worden sein. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass die Ascorbinsäure/Eisen(III)sulfat-Zelle die besten Ergebnisse hinsichtlich Spannung und Potenziale liefert. Allerdings können alle drei Zellen problemlos bei gleichbleibender Spannung mit einem leistungsstarken Motor betrieben werden.

6.6.2. Zitronensaft und Vitamin C

Zitronensaft ist ebenfalls reich an Ascorbinsäure, das gilt auch für Vitamin C in Tablettenform. Daher sollen in diesem Teilkapitel Versuche mit Zitronensaft und Vitamin C als Anodensubstanz vorgestellt werden. Die Reaktionsgleichungen sowie die CVs sind aus dem vorigen Kapitel zur Ascorbinsäure (Kap. 5.6.1.) zu entnehmen.

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Zitronensaft, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

6.6.2.1. Zitronensaft/Sauerstoff-Zelle

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abbildung 24. Auf der Anodenseite befinden sich 150 ml Zitronensaft mit 8 g NaOH-Plätzchen und eine Grafitfolie. Die Kohleelektrode nach Oetken befindet sich auf der Kathodenseite in Schwefelsäure mit Natriumperoxodisulfat. Es werden zu Beginn die Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale gemessen. Nach Anschluss eines leistungsstarken Motors werden die Klemmenspannung und Potenziale notiert. An Abklemmen des Motors werden nochmals Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale ermittelt.

Beobachtung und Auswertung: Bei diesem Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung zu Beginn 0,91 V und nach 10 Minuten 1,02 V. Das Ruhepotenzial der Zitronensaft-/ Grafit Elektrode liegt nach 10 Minuten bei -0,27 V und das der SVK bei +0,75 V. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors fällt die Spannung zunächst auf 0,82 V ab. Das Potenzial der Zitronensaft-/ Grafit Elektrode steigt auf -0,12 V an und das der SVK fällt auf +0,70 V. Beim 30-minütigen Betrieb der Zelle hat der Motor eine durchschnittliche Stromaufnahme von 14,2 mA, und die Spannung fällt weiter auf 0,77 V. Das Potenzial der Zitronensaft-/ Grafit Elektrode geht gegen Null (-0,08 V) und das der SVK fällt weiter auf +0,70 V. Nach Abklemmen des Motors steigt die Ruheklemmenspannung anfänglich auf 1,05 V, fällt dann aber nach 5 Minuten auf 1 V ab. Das Ruhepotenzial der Zitronensaft-/ Grafit Elektrode erholt sich auf den Anfangswert von -0,27 V und die SVK liegt bei +0,73 V (Abb. 169).

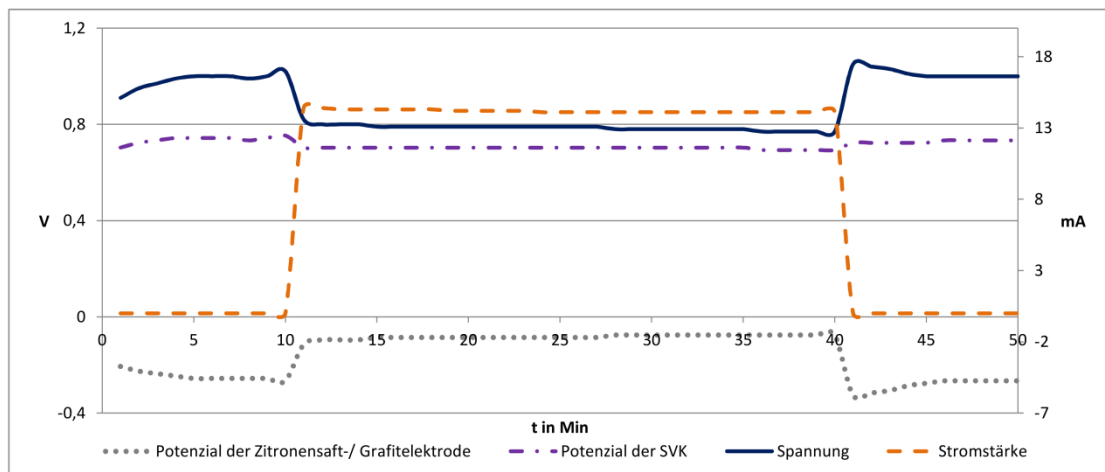


Abbildung 169: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Zitronensaft/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.6.2.2. Vitamin C/Sauerstoffzelle-Zelle mit einem leistungsstarken Motor

Durchführung: Der Versuch wird wie der vorige aufgebaut und durchgeführt. Auf der Anodenseite befindet sich dieses Mal eine alkalische Vitamin-C-Lösung, bei der 1,8 g Vitamin C in 150 ml einer 2-molaren Natronlauge gelöst werden. Da der Vorversuch 6.6.2.1. sehr gut mit einem leistungsstarken Motor durchgeführt werden kann, sind jetzt ähnlich gute Resultate zu erwarten, sodass auch dieser Versuch mit einem leistungsstarken Motor betrieben wird.

Beobachtung und Auswertung: In diesem Versuch beträgt die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten 0,96 V und das Ruhepotenzial der Vitamin C-/ Grafitelektrode liegt bei -0,11 V und das der SVK bei +0,84 V. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors dreht sich dieser anfänglich bei einer Stromstärke von ca. 15 mA heftig, und die Spannung fällt auf 0,65 V ab. Nach nur 5 Minuten kommt der leistungsstarke Motor zum Stehen, da die Spannung bei 0,40 V liegt und das Potenzial der Vitamin C-/ Grafitelektrode bei +0,31 V. Das Potenzial der Kathode ist mit +0,70 V üblich und bleibt konstant. Der Spannungsabfall hängt mit der Anode zusammen. Nach Abklemmen des Motors steigt die Ruheklemmenspannung nach 5 Minuten auf 0,82 V und das Ruhepotenzial der Vitamin C-/ Grafitelektrode liegt bei +0,02 V. In der Abb. 170 sind deutlich der Spannungseinbruch und der Potenzialeinbruch der Vitamin C-/ Grafitelektrode zu erkennen.

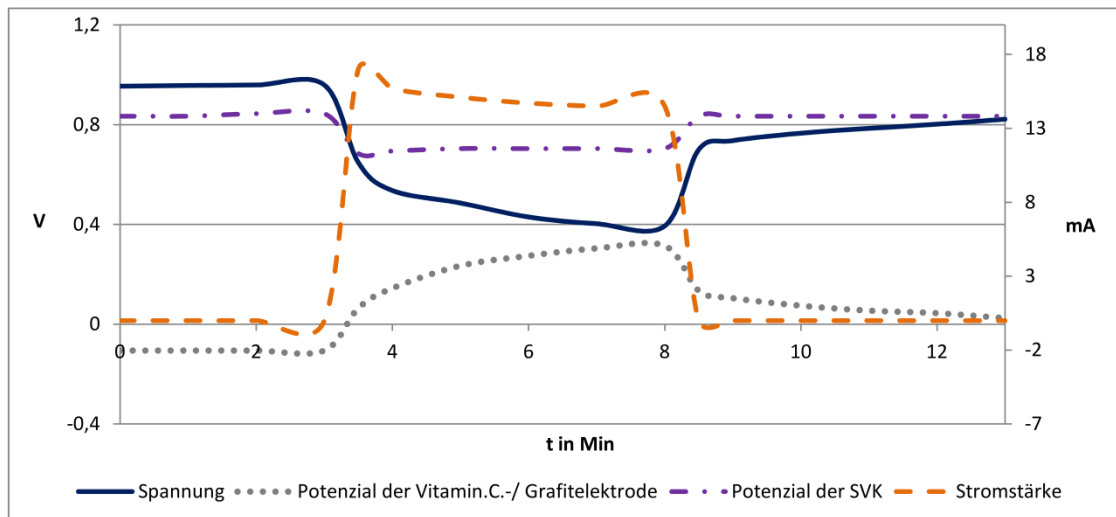


Abbildung 170: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Vitamin C/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.6.2.3. Vitamin C/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

Durchführung: Da der Betrieb der Vitamin C-Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsstarken Motor nicht möglich war, soll der Versuch mit einem leistungsschwachen Motor wiederholt werden. Aufbau und Durchführung erfolgen wie in vorigen Versuch 6.6.2.3.

Beobachtung und Auswertung: Die Werte für Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale sind aus dem vorigen Versuch 6.6.2.3. entnommen. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors sinkt die Spannung auf 0,78 V und das Potenzial der Vitamin C-/ Grafitelektrode steigt auf +0,05 V an. Mit einem leistungsschwachen Motor kann die Zelle problemlos mindestens 15 Minuten betrieben werden. Zum Ende dieses Betriebes liegt die Spannung bei 0,68 V, das Potenzial der Vitamin C-/ Grafitelektrode beträgt +0,13 V und das der SVK +0,82 V. Nach Abklemmen des Motors erholen sich die Ruheklemmenspannung auf 0,78 V und das Ruhepotenzial der Vitamin C-/ Grafitelektrode auf +0,06 V (Abb. 171).

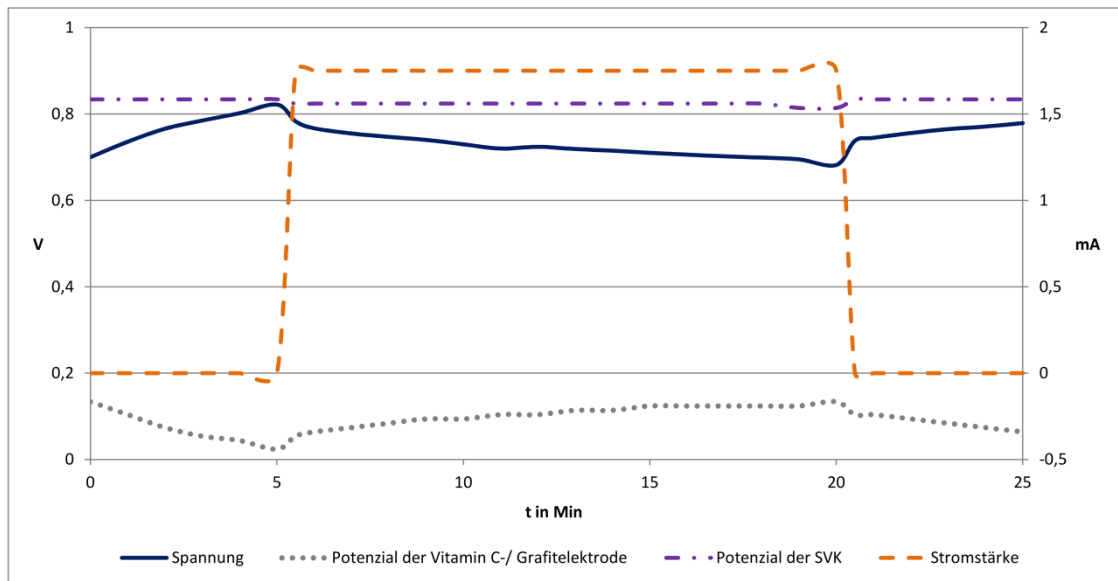


Abbildung 171: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Vitamin C-/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.6.2.4. Fazit

Diese Versuche zeigen, dass sich Zitronensaft und Vitamin-C-Tabletten als elektrochemisch wirksame Substanzen in organischen Redox-Flow-Batteries einsetzen lassen. Dabei liefert vor allem die Zitronensaft-/ Grafitelektrode ein negativeres Potenzial als die Vitamin-C-/ Grafitelektrode. Die Vitamin C/Sauerstoff-Zelle lässt sich zwar nur mit einem leistungsschwachen Motor betreiben, jedoch ist das ein schöner „Lustversuch“ mit einem bekannten Alltagsprodukt. Im Rahmen einer Lehrerfortbildung in Oldenburg 2015 erforschten die Lehrer unter meiner Anleitung neue elektrochemisch wirksame Substanzen, die als sehr Vitamin-C haltig gelten. So wurde im Rahmen der Fortbildung von den Lehrern frisch gepresster Zitronensaft, Hagebuttenpulver (deren Kerne besonders Vitamin-C reich sind) und frische Vogelbeeren (Ebereschenfrucht) experimentell erprobt. Alle Batterien ließen sich sehr gut betreiben. Da die Versuche im Rahmen einer Lehrerfortbildung vorgenommen wurden, existieren keine Aufzeichnungen der Daten. Aufgrund der Verwendung von Naturstoffen entstehen häufig Mischpotenziale, da neben der Ascorbinsäure auch noch weitere Polyphenole (siehe Kap. 5. 2. 11) enthalten sind.

6.7. Anthocyanfarbstoffe

Die Anthocyane umfassen eine Gruppe von verbreiteten blauen, violetten und roten organischen Farbstoffen, die in Blüten, Früchten und vereinzelt auch in Blättern von Pflanzen vorkommen. Der Begriff leitet sich von den griechischen Wörtern anthos = Blüte und kyanos = blau ab. In diesem Kapitel sollen drei dieser Anthocyanfarbstoffe aus Alltagsprodukten für den Einsatz in organischen Redox-Flow-Batteries dargestellt werden [66, S. 201f; 81, S. 42ff].

6.7.1. Cyanidin im Holunderbeersaft und Rotkohl

Cyanidin gehört zu der Gruppe der wasserlöslichen Pflanzenfarbstoffe und kommt zum Beispiel in Kirschen, Pflaumen, Preiselbeeren, Holunderbeeren und Rotkohl vor. Im Holunderbeersaft ist mit 1900-6600 mg pro 100 ml mit den höchsten Gehalten an Cyanidin enthalten. Im Rotkohl sind immerhin auch noch 12-40 mg pro 100 mg enthalten. Daher soll in Experimenten untersucht werden, ob sich die Holunderbeersaft- und Rotkohl-Batterie als organische Redox-Flow-Batteries eignen [66, S. 202f]. Cyanidin besteht aus 3 aromatischen Ringen und 5 Phenolgruppen. Cyanidin ist wegen seiner Indikatorwirkung bekannt, beispielsweise als Rotkohllindikator. Durch die Zugabe von Laugen oder Säuren verändert sich das Molekül und somit die Farbe des Indikators. Im stark alkalischen Milieu ($\text{pH} > 11$) deprotonieren zwei phenolische Gruppen an den äußeren Ringen. Beim elektrochemischen Umsatz wird dann eine weitere OH-Gruppe am äußeren, rechten Ring deprotoniert, und das Molekül unter Abgabe von zwei Elektronen oxidiert (Abb. 172), sodass ein Chinon im Molekül entsteht [81].

Gesamte Reaktion am Minuspol:

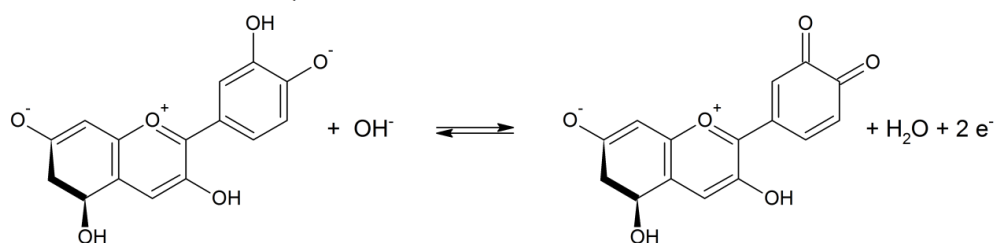


Abbildung 172: Deprotonierung und Oxidation von Cyanidin im alkalischen Milieu

Da für diese Arbeit Cyanidin nicht in Reinform vorliegt, wurde für das CV Holunderbeersaft verwendet. Da in diesem aber noch einige andere Stoffe enthalten sind, ist das angefertigte CV

von Holunderbeersaft zur Auswertung von Cyanidin nicht geeignet. Es zeigte auch keinen Kurvenverlauf.

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Holunderbeersaft (wichtig: 100% Direktsaft), Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natriumhydroxidplättchen, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Lösung werden in 150 ml Holunderbeersaft 10 g Natriumhydroxidplättchen gelöst.

6.7.1.1. Holunderbeersaft/Sauerstoff-Zelle⁴¹

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abb. 25. Auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Holunderbeersaftlösung und auf der Kathodenseite die Kohlelektrode nach OETKEN in Schwefelsäure mit Natriumperoxodisulfat. Zu Beginn werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Holunderbeersaft-/ Grafitelektrode gemessen. Als Motor wird ein leistungsschwacher Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 60 Minuten. Im Anschluss werden nochmals Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Holunderbeersaft-/ Grafitelektrode abgelesen.

Beobachtung und Auswertung: In diesem Versuch liegt die Ruheklemmenspannung bei 1,01 V und das Ruhepotenzial der Holunderbeersaft-/ Grafitelektrode bei -0,22 V. Nach Anschluss des Motors fällt die Spannung auf 0,89 V ab, und das Potenzial der Anode steigt auf -0,08 V an. Bei einer Stromaufnahme von 2,1 mA fällt die Spannung während des Betriebes auf 0,69 V ab. Das Potenzial der Grafitelektrode in der Holunderbeersaftlösung liegt am Ende bei +0,07 V. Nach Abklemmen des Motors erholen sich die Ruheklemmenspannung auf 0,85 V und das Ruhepotenzial der Anode auf -0,08 V (Abb. 173).

⁴¹ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn D. Koring.

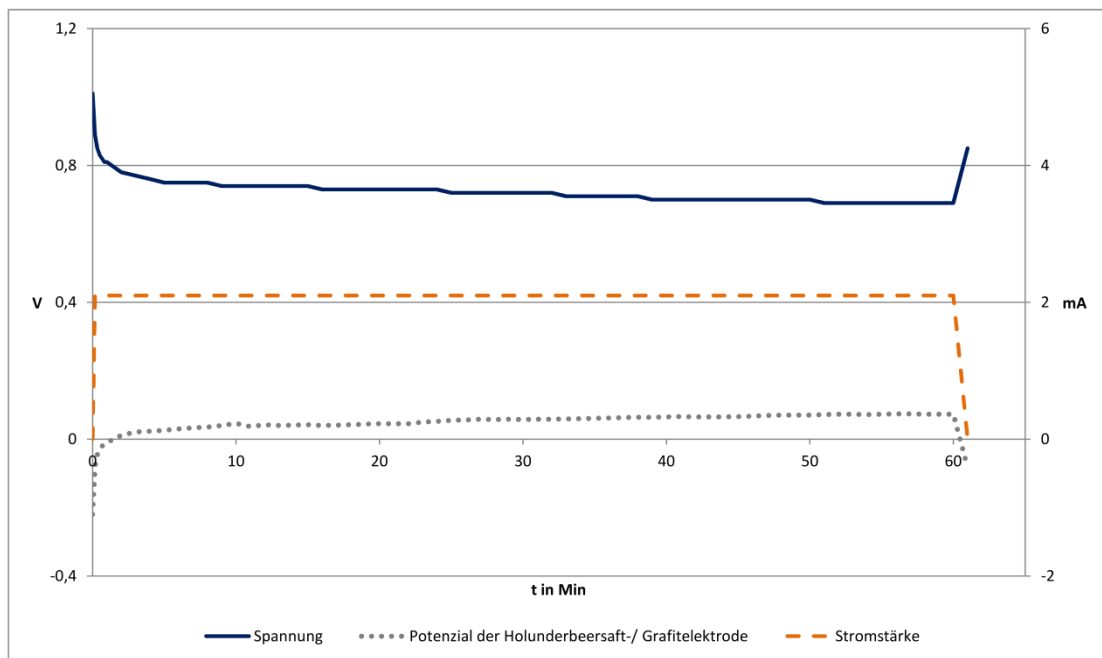


Abbildung 173: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Holunderbeersaft/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.7.1.2. Holunderbeersaft/*p*-Benzochinon-Zelle⁴²

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 26 dargestellt aufgebaut und auf der Anodenseite ist eine alkalische Holunderbeersaftlösung mit einer Grafitfolie. Am Pluspol befindet sich mit einer weiteren Grafitfolie die *p*-Benzochinonlösung. Zu Beginn werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Holunderbeersaft-/ Grafitелеktrode gemessen. Als Motor wird ein leistungsschwacher Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 60 Minuten. Im Anschluss werden noch einmal Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Holunderbeersaft-/ Grafitелеktrode gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt zu Beginn bei 1,13 V und das Ruhepotenzial der Holunderbeersaft-/ Grafitелеktrode bei -0,35 V. Nachdem der Motor angeschlossen wurde, fällt die Spannung auf 1,04 V ab, und das Potenzial der Anode steigt auf -0,22 V an. Der Motor hat während der Betriebszeit eine Stromaufnahme von 2,5 mA, und die Spannung fällt im Laufe der Versuchszeit auf 0,84 V ab. Das Potenzial der Holunderbeersaft-/ Grafitелеktrode steigt im Laufe des Versuches an und hat zum Ende der Betriebszeit einen Wert von -0,02 V. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung sofort

⁴² Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn D. Koring.

auf 1,13 V, und das Potenzial der Holunderbeersaft-/ Grafitelektrode liegt bei -0,27 V (Abb. 174).

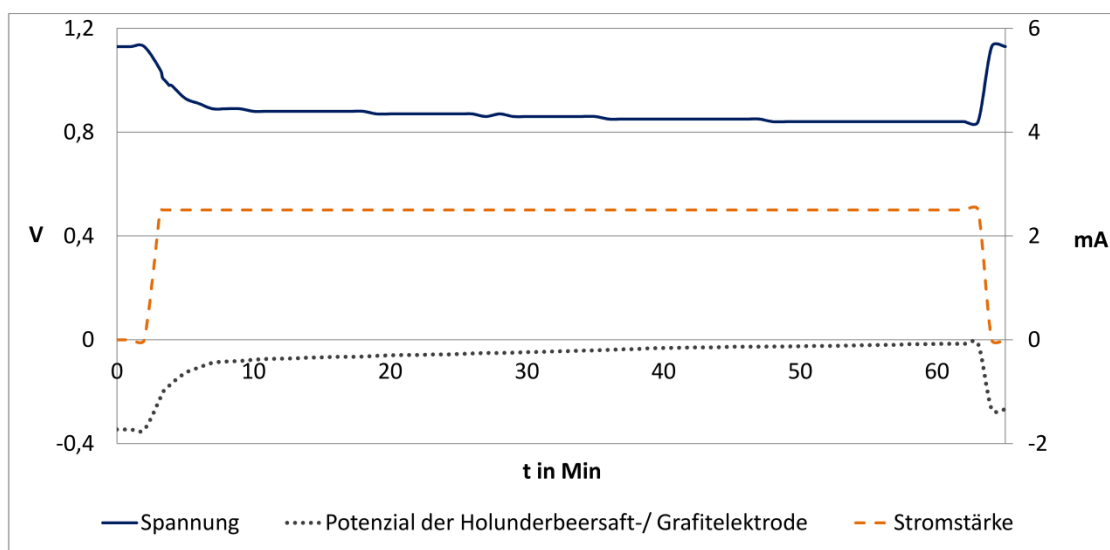


Abbildung 174: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Holunderbeersaft/p-Bnezochinon-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

Für eine Lösung mit Rotkohlsaft muss diese zunächst hergestellt werden. Hierzu wird klein geschnittener Rotkohl in Ethanol eingelegt, sodass die enthaltenen Stoffe in Lösung gehen können. Durch den Alkoholgehalt bleibt die Rotkohlsaftlösung länger haltbar. Für eine alkalische Lösung werden 6 g Natriumhydroxidplättchen in 150 ml Rotkohlsaft gelöst.

6.7.1.3. Rotkohlsaft/Sauerstoff-Zelle⁴³

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abb. 24. Auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Rotkohlsaftlösung. Auf der Kathodenseite die Kohlelektrode nach OETKEN in Schwefelsäure mit etwas Natriumperoxodisulfat. Zu Beginn werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Rotkohlsaft-/ Grafitelektrode gemessen. Als Motor wird ein leistungsschwacher Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 60 Minuten. Im Anschluss werden erneut Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Anode notiert.

Beobachtung und Auswertung: In diesem Versuch liegt die Ruheklemmenspannung bei 1,04 V und das Ruhepotenzial der Rotkohlsaft-/ Grafitelektrode bei -0,16 V. Nach Anschluss des

⁴³ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn D. Koring.

Motors fällt die Spannung auf 0,95 V ab, und das Potenzial der Anode steigt auf -0,06 V an. Bei einer Stromaufnahme von 2 mA fällt die Spannung während des Betriebes auf 0,87 V ab. Das Potenzial der Grafitelektrode in der Rotkohlsaftlösung liegt am Ende bei -0,05 V. Nach Abklemmen des Motors erholen sich die Ruheklemmenspannung auf 1,06 V und das Ruhepotenzial der Anode auf -0,24 V (Abb. 175).

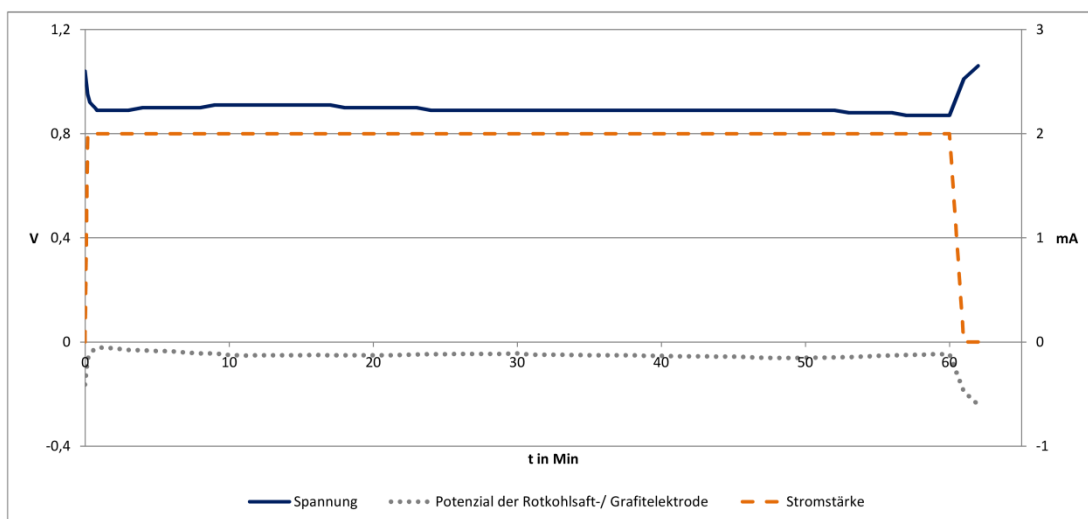


Abbildung 175: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Rotkohlsaft/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.7.1.4. Rotkohlsaft/*p*-Benzochinon-Zelle⁴⁴

Durchführung: Der Versuch erfolgt wie in Abb. 26 dargestellt und auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Rotkohlsaftlösung mit einer Graphitfolie. Am Pluspol befindet sich mit einer weiteren Graphitfolie die *p*-Benzochinonlösung. Zu Beginn werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Rotkohlsaft-/ Grafitelektrode gemessen. Als Motor wird wieder leistungsschwacher Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 60 Minuten. Im Anschluss werden noch einmal Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Anode notiert.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt zu Beginn bei 1,17 V und das Ruhepotenzial der Anode bei -0,36 V. Nachdem der Motor angeschlossen wurde, fällt die Spannung auf 1,07 V ab, und das Potenzial der Anode steigt auf -0,29 V an. Der Motor zeigt

⁴⁴ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn D. Koring.

während der Betriebszeit eine Stromaufnahme von 2 mA an, und die Spannung fällt im Laufe der Versuchszeit auf 0,69 V ab. Das Potenzial der Rotkohlsaft-/ Grafitelektrode steigt im Laufe des Versuches an und hat zum Ende der Betriebszeit einen Wert von -0,08 V. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung sofort auf 1,11 V, und das Potenzial der Rotkohlsaft-/ Grafitelektrode liegt bei -0,29 V (Abb. 176).

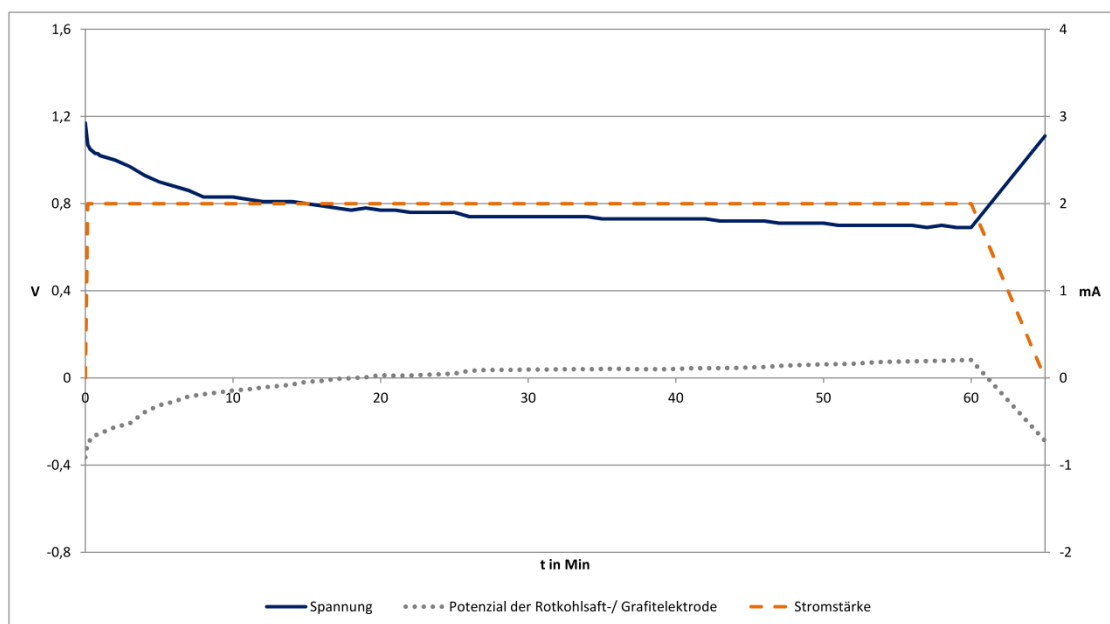


Abbildung 176: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Rotkohlsaft/p-Benzochinon-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.7.1.5. Rotkohlsaft/Eisen(III)-sulfat-Zelle⁴⁵

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 25 aufgebaut und auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Rotkohlsaftlösung mit einer Grafitfolie. Am Pluspol befindet sich mit einer weiteren Grafitfolie die Eisen(III)sulfatlösung. Zu Beginn werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Rotkohlsaft-/ Grafitelektrode gemessen. Als Motor wird wieder ein leistungsschwacher Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt wieder 60 Minuten. Im Anschluss werden noch einmal Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Rotkohlsaft-/ Grafitelektrode notiert.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn des Versuches liegt die Ruheklemmenspannung bei 1,28 V und das Potenzial der Anode bei -0,43 V. Nach Anschluss des leistungsschwachen

⁴⁵ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn D. Koring.

Motors fällt die Spannung auf 1,01 V ab, und das Potenzial der Grafitelektrode auf der Anodenseite steigt auf -0,32 V an. Bei einer Stromaufnahme von 2,7 mA ist ein 60-minütiger Betrieb der Zelle problemlos möglich. Die Spannung fällt im Laufe der Versuchszeit auf 0,55 V ab, und das Potenzial der Rotkohlsaft-/ Grafitelektrode steigt auf 0,21 V an. Nach Abklemmen des Motors steigt die Ruheklemmenspannung auf 1,14 V an, und das Potenzial der Anode zeigt einen Wert von -0,27 V (nach 5 Minuten). Die Werte sind in Abb. 177 ersichtlich.

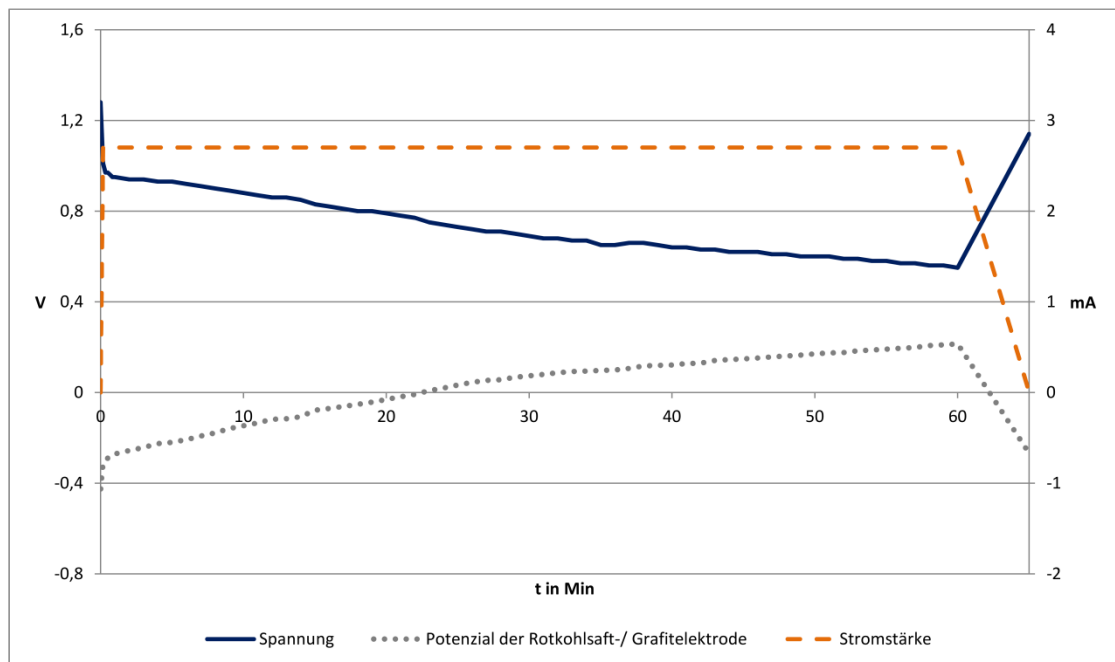


Abbildung 177: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Rotkohlsaft/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.7.1.6. Fazit

Die Batterien mit Holunderbeer- und Rotkohlsaft im alkalischen Milieu als Anodensubstanz liefern sehr gute Ruheklemmenspannungen, die alle im Bereich von 1,0-1,2 V liegen. Alle Zellen verzeichnen geringe Spannungsabfälle und bleiben während des 60-minütigen Betriebes sehr konstant. Eine Ausnahme dabei ist die Rotkohl/Eisen(III)sulfat-Zelle: Während ihres Betriebes sinkt die Spannung kontinuierlich ab, und das Potenzial der Anode steigt. Nach Beendigung des Versuches erholen sich alle Zellen wieder auf ihre Ausgangsruheklemmenspannung und ebenso die Ruhepotenziale der Anode.

Ein Betrieb mit einem leistungsstarken Motor brachte bei allen Zellen keinen Erfolg. Vermutlich ist der elektrochemische Umsatz einfach zu gering, um die Zellen mit einem

entsprechend leistungsstarken Motor zu betreiben. Die Versuche zeigen aber, dass ein Betrieb mit einem leistungsschwachen Motor bis zu 60 Minuten problemlos möglich ist.

6.7.2. Delphinidin im Johannisbeersaft

Delphinidin gehört ebenfalls zu der Gruppe der wasserlöslichen Pflanzenfarbstoffe und kommt zum Beispiel in Rittersporn, violetten Stiefmütterchen, Johannisbeeren und Lavendel vor. Im Johannisbeersaft sind ca. 1300-4000 mg pro 100 ml Delphinidin gelöst. Daher soll in Experimenten untersucht werden, ob sich die Johannisbeersaft-Batterie als organische Redox-Flow-Battery eignet [66, S. 202f]. Delphinidin ist im Aufbau und Verhalten im alkalischen Milieu Cyanidin sehr ähnlich, da es 6 phenolische Gruppen besitzt, wovon zwei an den äußeren Ringen bei $\text{pH} > 11$ deprotoniert vorliegen. Wie beim Cyanidin wird beim elektrochemischen Umsatz eine weitere Phenolgruppe am rechten Ring deprotoniert und es bilden sich bei der Oxidation orthoständige Carbonylgruppen aus. Dabei werden zwei Elektronen abgegeben (Abb. 178) [81].

Gesamte Reaktion am Minuspol:

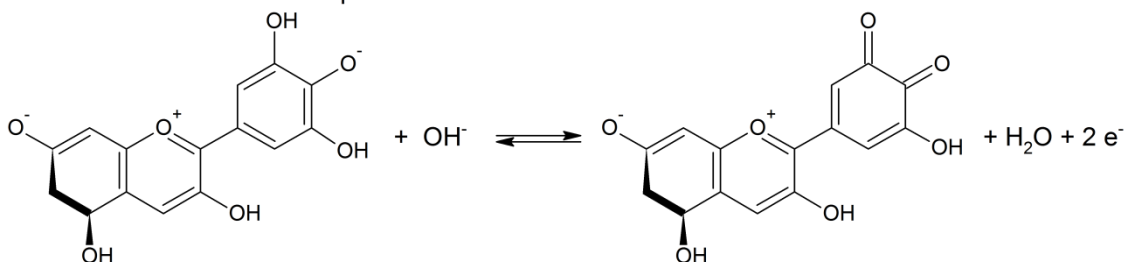


Abbildung 178: Deprotonierung und Oxidation von Delphinidin im alkalischen Milieu

Da für diese Arbeit Delphinidin nicht in Reinform vorliegt, wurde für das CV Johannisbeersaft verwendet. Weil dieser Saft aber noch einige andere Stoffe enthält, ist das angefertigte CV von Johannisbeersaft zur Auswertung von Delphinidin nicht geeignet.

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Johannisbeersaft (wichtig: 100% Direktsaft), Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natriumhydroxidplättchen, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Lösung werden in 150 ml Joahannisbeersaft 10 g Natriumhydroxidplättchen gelöst.

6.7.2.1. Johannisbeersaft/Sauerstoff-Zelle⁴⁶

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abb. 24. Auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Johannisbeersaftlösung. Auf der Kathodenseite die Kohlelektrode nach Oetken in Schwefelsäure mit Natriumperoxodisulfat. Zu Beginn werden die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Johannisbeersaft-/ Grafitелеktrode gemessen. Als Motor wird ein leistungsschwacher Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 60 Minuten. Im Anschluss werden noch einmal die Ruheklemmenspannung und das Ruhepotenzial der Johannisbeersaft -/ Grafitелеktrode notiert.

Beobachtung und Auswertung: In diesem Versuch liegt die Ruheklemmenspannung bei 1,48 V und das Ruhepotenzial der Johannisbeersaft -/ Grafitелеktrode bei -0,55 V. Nach Anschluss des Motors fällt die Spannung auf 1,42 V ab, und das Potenzial der Anode steigt auf -0,49 V an. Bei einer Stromaufnahme von 2,2 mA fällt die Spannung während des Betriebes auf 1,13 V ab. Das Potenzial der Grafitелеktrode in der Johannisbeersaftlösung liegt am Ende bei -0,27 V. Nach Abklemmen des Motors erholen sich die Ruheklemmenspannung auf 1,34 V und das Ruhepotenzial der Anode auf -0,47 V (Abb. 179).

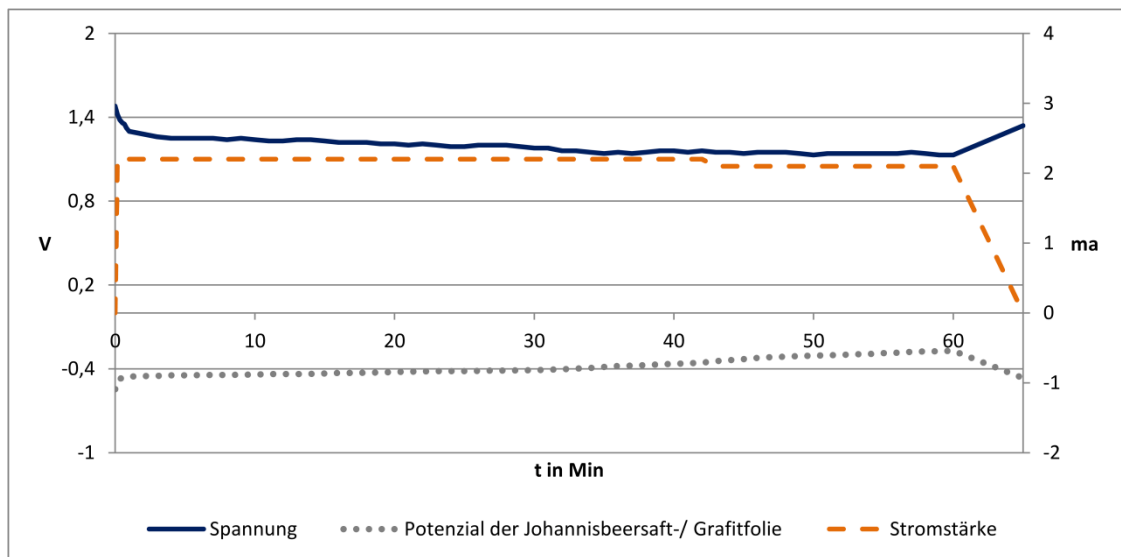


Abbildung 179: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Johannisbeersaft/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

⁴⁶ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn D. Koring.

6.7.2.2. Johannisbeersaft/p-Benzochinon-Zelle⁴⁷

Durchführung: Der Versuch erfolgt wie in Abb. 31 dargestellt und auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Johannisbeersaftlösung mit einer Grafitfolie. Am Pluspol ist mit einer weiteren Grafitfolie eine p-Benzochinonlösung. Zu Beginn werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Johannisbeersaft-/ Grafitелеktrode gemessen. Als Motor wird wieder leistungsschwacher Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 60 Minuten. Im Anschluss werden noch einmal Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Anode gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt zu Beginn bei 1,08 V und das Ruhepotenzial der Anode bei -0,34 V. Nachdem der Motor angeschlossen wurde, fällt die Spannung auf 1,02 V ab, und das Potenzial der Anode steigt auf -0,29 V an. Der Motor nimmt während der Betriebszeit eine Stromaufnahme von 2,1 mA auf, und die Spannung fällt im Laufe der Versuchszeit auf 0,93 V ab. Das Potenzial der Johannisbeersaft-/ Grafitелеktrode steigt während des Versuches an und zeigt zum Ende der Betriebszeit einen Wert von -0,15 V. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung sofort auf 1,17 V, und das Potenzial der Johannisbeersaft-/ Grafitелеktrode liegt bei -0,37 V (Abb. 180).

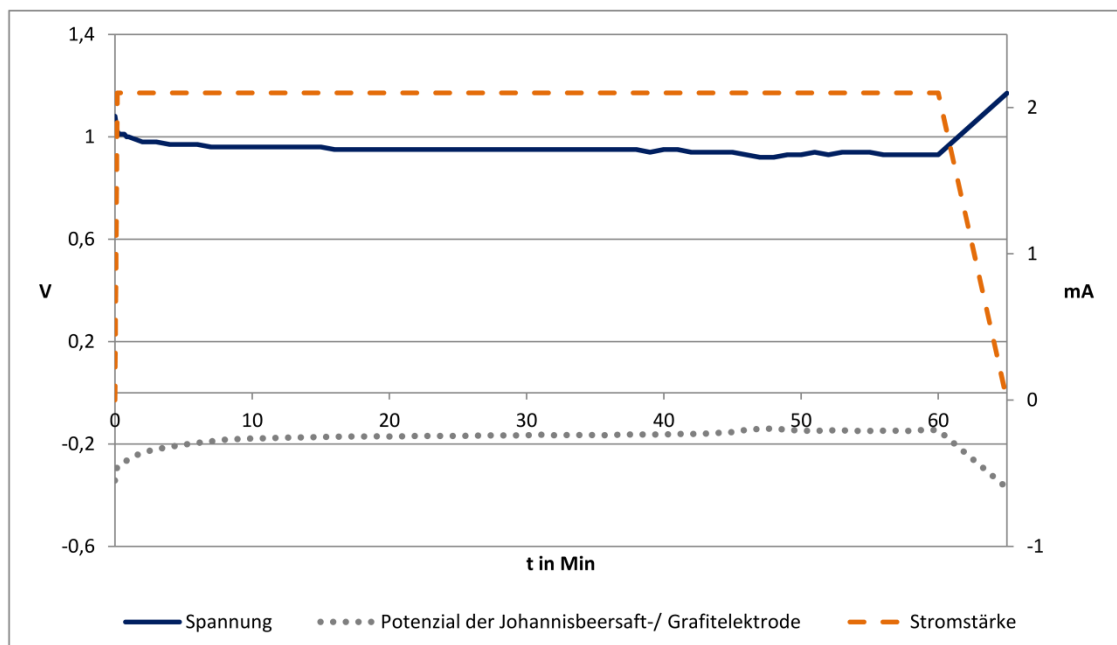


Abbildung 180: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Johannisbeersaft/p-Benzochinon-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

⁴⁷ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn D. Koring.

6.7.2.3. Johannisbeersaft/Eisen(III)-sulfat-Zelle⁴⁸

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 25 aufgebaut und auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Johannisbeersaftlösung mit einer Grafitfolie. Am Pluspol ist mit einer weiteren Grafitfolie die Eisen(III)sulfatlösung. Zu Beginn werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Johannisbeersaft-/ Grafitelektrode gemessen. Als Motor wird wieder leistungsschwacher Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt wieder 60 Minuten. Im Anschluss werden erneut Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Johannisbeersaft-/ Grafitelektrode gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn des Versuches liegen die Ruheklemmenspannung bei 1,30 V und das Potenzial der Anode bei -0,46 V. Nach Anschluss des leistungsschwachen Motors fällt die Spannung auf 1,10 V ab, und das Potenzial der Grafitelektrode auf der Anodenseite steigt auf -0,35 V an. Bei einer Stromaufnahme von 2,7 mA ist ein 60-minütiger Betrieb der Zelle problemlos möglich. Die Spannung fällt im Laufe der Versuchszeit auf 0,88 V ab, und das Potenzial der Johannisbeersaft-/ Grafitelektrode steigt auf -0,17 V an. Nach Abklemmen des Motors steigt die Ruheklemmenspannung auf 1,20 V an, und das Potenzial der Anode zeigt einen Wert von -0,40 V (nach 5 Minuten). Die Werte sind in Abb. 181 ersichtlich.

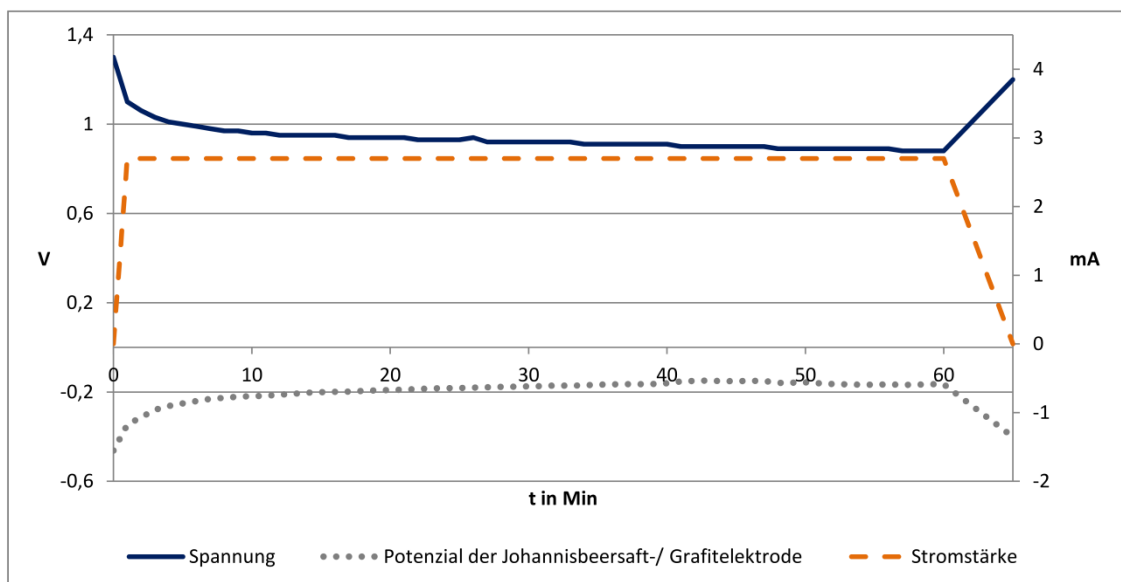


Abbildung 181: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Johannisbeersaft/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

⁴⁸ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der Bachelorarbeit von Herrn D. Koring.

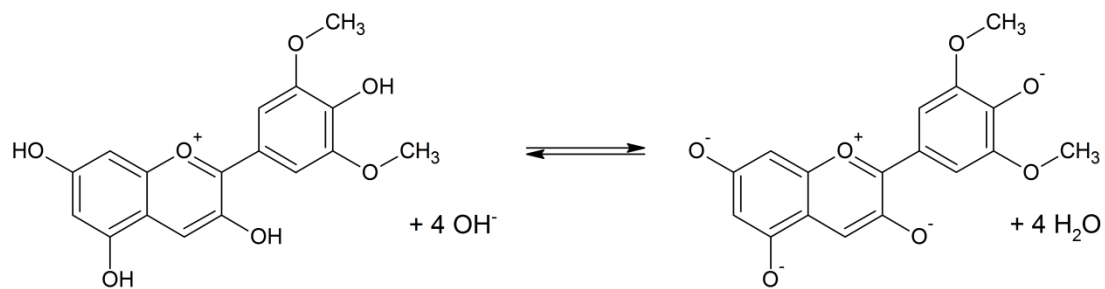
6.7.2.4. Fazit

Im Gegensatz zu den Batterien, die mit Substanzen mit Cyanidgehalt betrieben werden, zeigen die Zellen mit Johannisbeersaft noch etwas höhere Ruheklemmspannungen. Auch sie verzeichnen einen geringen Spannungsabfall und eine konstante Spannung sowie ein konstantes Potenzial während des Betriebes. Ebenso kennzeichnet diese Zellen, dass sich die Ruheklemmspannung wieder auf den Ausgangswert einstellt. Die Zellen können problemlos 60 Minuten lang mit einem leistungsschwachen Motor betrieben werden.

6.7.3. Malvidin im Rotwein

Malvidin gehört ebenfalls zu der Gruppe der wasserlöslichen Pflanzenfarbstoffe und kommt zum Beispiel in wilder Malve, Primula-Arten und blauen Weintrauben vor. Im Rotwein können zwischen 2 bis 1000 mg pro 100 ml Malvidin gelöst sein. Der Malvidin-Gehalt schwankt je nach Rebsorte. Besonders reichhaltig ist allerdings der Dornfelder Rotwein, da der Farbstoff nicht nur in der Schale, sondern auch im Fruchtfleisch enthalten ist. Daher soll in Experimenten untersucht werden, ob sich die Rotwein-Batterie als organische Redox-Flow-Battery eignet [66, S. 202f]. Malvidin ist in seinem Aufbau Cyanidin und Delphinidin sehr ähnlich, besitzt jedoch 4 Phenol- und 2 Methoxygruppen. Die Phenolgruppen deprotonieren im alkalischen Milieu, und das Molekül kann unter Abgabe von 2 Elektronen oxidiert werden (Abb. 182). Weiterhin enthalten Weine viele Tannine, die wiederum auch im alkalischen Milieu oxidiert werden und damit am elektrochemischen Umsatz beteiligt sind (siehe Kap. 5.2.8.)

Deprotonierung:



Reaktion am Minuspol:

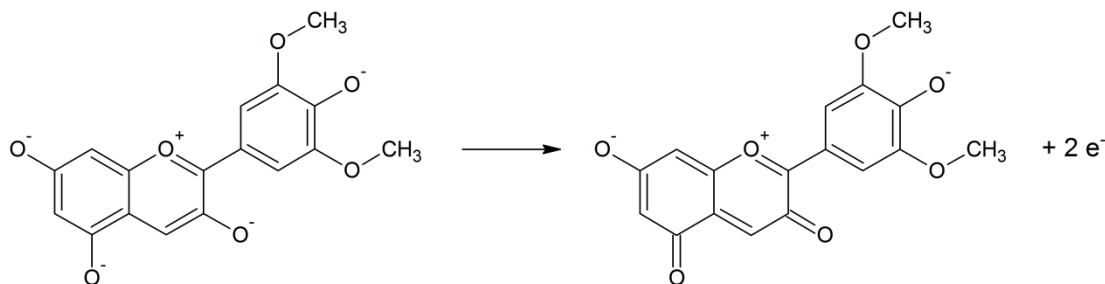


Abbildung 182: Deprotonierung und Oxidation von Malvidin im alkalischen Milieu

Da für diese Arbeit Malvidin nicht in Reinform vorliegt, wurde für das CV Rotwein verwendet. Weil im Rotwein aber noch einige andere Stoffe enthalten sind, ist das angefertigte CV vom Rotwein zur Auswertung von Malvidin nicht geeignet.

Für alle Versuchsreihen werden die folgenden Chemikalien benötigt:

Chemikalien: Rotwein, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$, Natriumhydroxidplättchen, Kaliumchloridlösung $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$, Natriumperoxodisulfat, SVK nach OETKEN, Eisen(III)-sulfat, p-Benzochinon, Eisessig

Für eine Lösung werden in 150 ml Rotwein 10 g Natriumhydroxidplättchen gelöst.

6.7.3.1. Rotwein/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

Durchführung: Der Aufbau des Versuches erfolgt wie in Abb. 24. Auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Rotweinslösung. Auf der Kathodenseite die Kohlelektrode nach Oetken in Schwefelsäure mit Natriumperoxodisulfat. Zu Beginn werden 6 Minuten lang Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Rotwein-/ Grafitelektrode gemessen. Als Motor wird ein leistungsschwacher Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 15

Minuten. Im Anschluss werden noch einmal Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Rotwein-/ Grafitelektrode für 5 Minuten notiert

Beobachtung und Auswertung: In diesem Versuch liegt die Ruheklemmenspannung bei 1,40 V und das Ruhepotenzial der Rotwein-/ Grafitelektrode bei -0,22 V. Nach Anschluss des Motors fällt die Spannung auf 1,37 V ab, und das Potenzial der Anode steigt auf -0,17 V an. Bei einer Stromaufnahme von 1,9 mA fällt die Spannung während des Betriebes auf 1,23 V ab. Das Potenzial der Grafitelektrode in der Rotweinslösung liegt am Ende bei +0,02 V. Nach Abklemmen des Motors erholen sich die Ruheklemmenspannung auf 1,58 V und das Ruhepotenzial der Anode auf -0,28 V (nach 5 Minuten). Die Werte sind auf Abb. 183 ersichtlich.

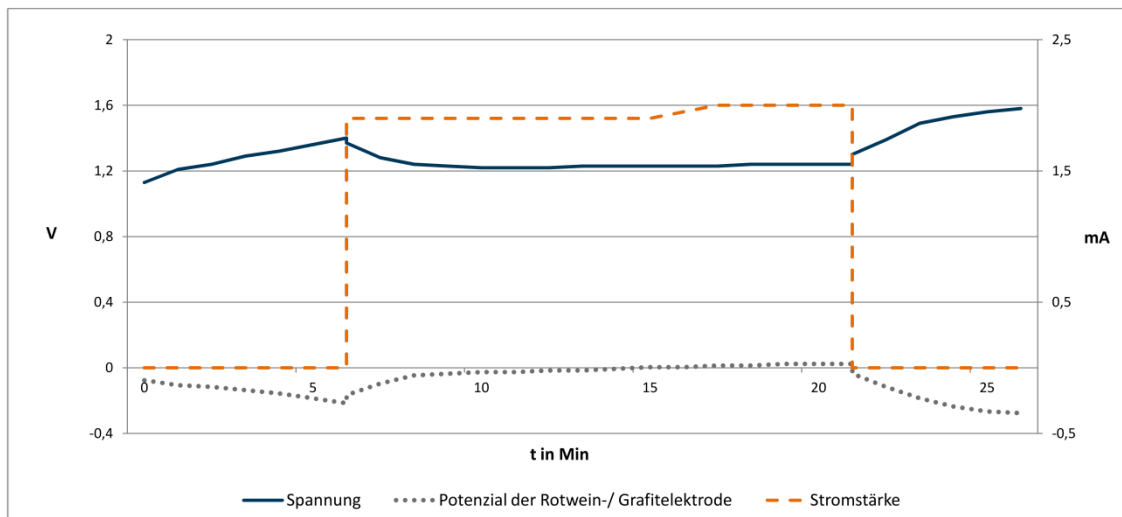


Abbildung 183: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Rotwein/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.7.3.2. Rotwein/Sauerstoff-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

Durchführung: Da die Ruheklemmenspannung aus dem Vorversuch 6.7.3.1. mit 1,40 V hervorragend und auch nach Anschluss des Motors kaum ein Spannungsabfall zu verzeichnen ist, wurde der Versuch mit einem leistungsstarken Motor wiederholt.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt dieses Mal bei 1,13 V und das Ruhepotenzial der Anode bei -0,50 V. Nach Anschluss des leistungsstarken Motors fällt die

Spannung auf 0,58 V und das Potenzial der Grafitelektrode in der Rotweidlösung auf +0,05 V. Der leistungsstarke Motor kann problemlos 30 Minuten lang bei einer Stromaufnahme von durchschnittlich 13,2 mA betrieben werden. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung auf 1,16 V, und das Ruhepotenzial der Anode liegt bei -0,23 V (Abb. 184).

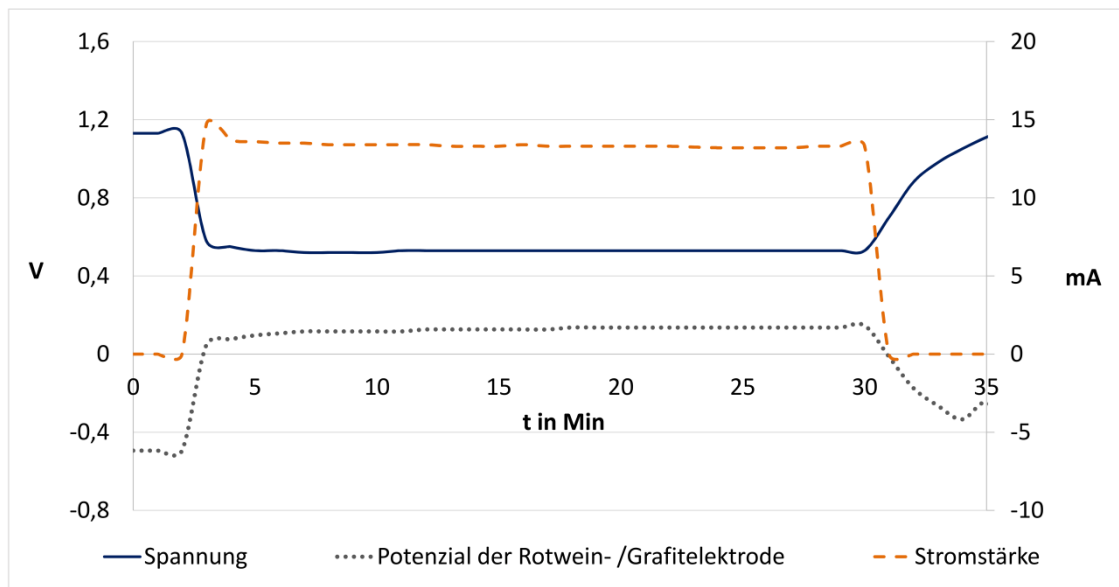


Abbildung 184: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzial der Rotwein/Sauerstoff-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsstarken Motor

6.7.3.3. Rotwein/p-Benzochinon-Zelle⁴⁹

Durchführung: Der Versuch wird wie in Abb. 26 aufgebaut und auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Rotweidlösung mit einer Graphitfolie. Am Pluspol ist mit einer weiteren Graphitfolie die p-Benzochinonlösung. Zu Beginn werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Rotwein-/ Graphitelektrode gemessen. Als Motor wird wieder ein leistungsschwacher Motor verwendet. Die Betriebszeit der Zelle beträgt 15 Minuten. Im Anschluss werden noch einmal Ruheklemmenspannung und Ruhepotenzial der Anode gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt zu Beginn bei 0,77 V und das Ruhepotenzial der Anode bei -0,08 V. Nachdem der Motor angeschlossen wurde, fällt die Spannung auf 0,69 V ab und das Potenzial der Anode steigt auf -0,02 V an. Bei einer

⁴⁹ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der zukünftigen Masterarbeit von Frau S. Pansegrau.

Stromaufnahme von 2,2 mA fällt die Spannung innerhalb von 5 Minuten auf 0,22 V ab. Das Potenzial der Rotwein-/ Grafitelektrode steigt auf 0,24 V an. Nach 6 Minuten bleibt der Motor stehen, da die Spannung der Zelle nur noch 0,22 V beträgt. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung sehr langsam auf 0,52 V, und das Potenzial der Anode liegt bei +0,05 V (Abb. 185).

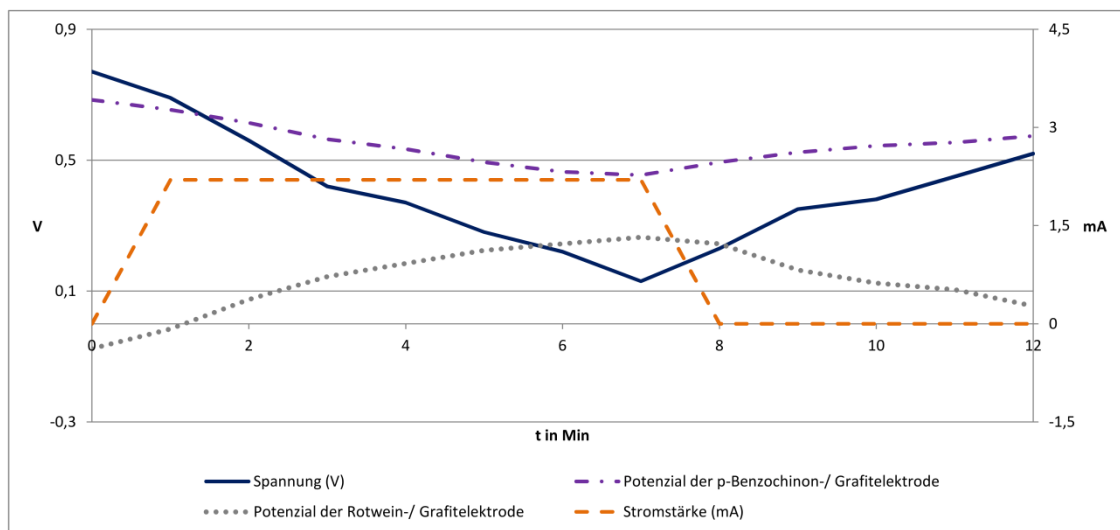


Abbildung 185: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Rotwein/p-Benzochinon-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.7.3.4. Rotwein/Eisen(III)-sulfat-Zelle⁵⁰

Durchführung: Versuchsaufbau wie in Abb. 25. Auf der Anodenseite befindet sich eine alkalische Rotweinslösung mit einer Grafitfolie und am Pluspol mit einer weiteren Grafitfolie eine Eisen(III)sulfatlösung. Zu Beginn werden Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale der Elektroden gemessen. Als Motor wird wieder leistungsschwacher Motor verwendet. Nach dem Abklemmen werden noch einmal Ruheklemmenspannung und Ruhepotenziale der Elektroden gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Zu Beginn des Versuches liegen die Ruheklemmenspannung bei 0,82 V und das Ruhepotenzial der Anode bei -0,06 V. Nach Anschluss des leistungsschwachen Motors fällt die Spannung auf 0,62 V ab, und das Potenzial der Grafitelektrode auf der Anodenseite steigt auf +0,04 V an. Bei einer Stromaufnahme von 2,6 mA ist ein 20-minütiger Betrieb der Zelle problemlos möglich. Die Spannung fällt im Laufe

⁵⁰ Die Daten aus diesem Versuch stammen aus der zukünftigen Masterarbeit von Frau S. Pansegrau.

der Versuchszeit auf 0,63 V ab, und das Potenzial der Rotwein-/ Grafitelektrode steigt auf +0,17 V an. Nach Abklemmen des Motors steigt die Ruheklemmenspannung auf 0,80 V an, und das Ruhepotenzial der Anode hat einen Wert von +0,04 V (nach 5 Minuten). Die Werte sind in Abb. 186 ersichtlich.

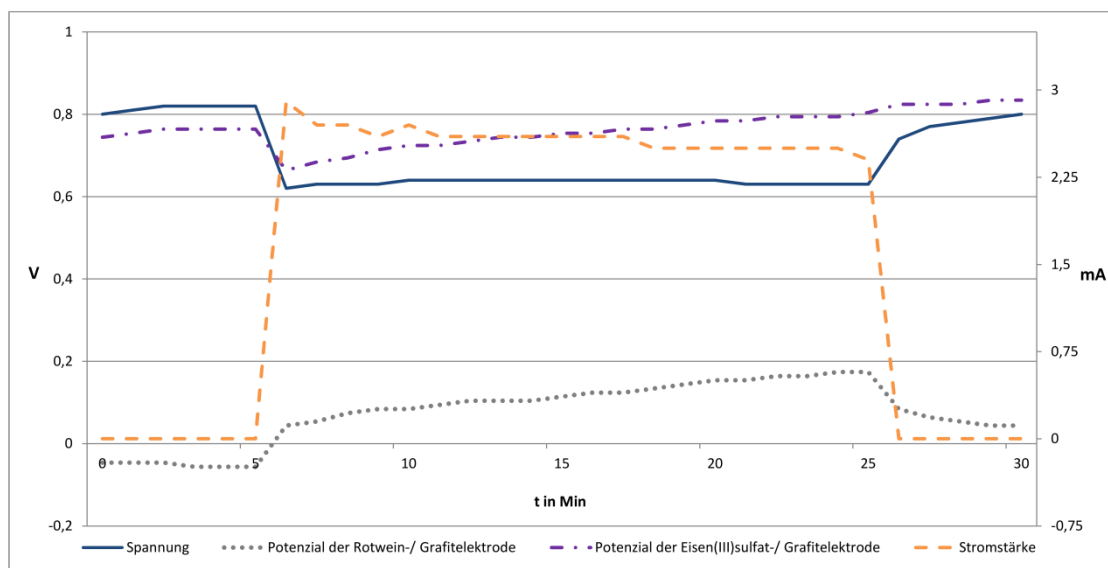


Abbildung 186: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potenzialen der Rotwein/Eisen(III)sulfat-Zelle im alkalischen Milieu mit einem leistungsschwachen Motor

6.7.3.5. Fazit

Bei den Rotweinbatterien ist das beste System eindeutig gegen SVK. Bei der Rotwein/Sauerstoff-Zelle lässt sich eine Ruheklemmenspannung von 1,2-1,4 V verzeichnen und ein Betrieb mit einem leistungsstarken Motor ist problemlos möglich. Der Spannungsabfall ist dabei etwas größer, jedoch halten sich die Spannung und das Potenzial der Anode während des Betriebes konstant. Nach dem Betrieb erholt sich die Ruheklemmenspannung gut, was aber an dem Potenzial der SVK liegt.

Zu beachten ist darüber hinaus, dass bei Rotwein nicht nur das Malvidin elektrochemisch umgesetzt wird, sondern auch die im Rotwein enthaltenen Tannine (siehe Kap. 5.2.8.).

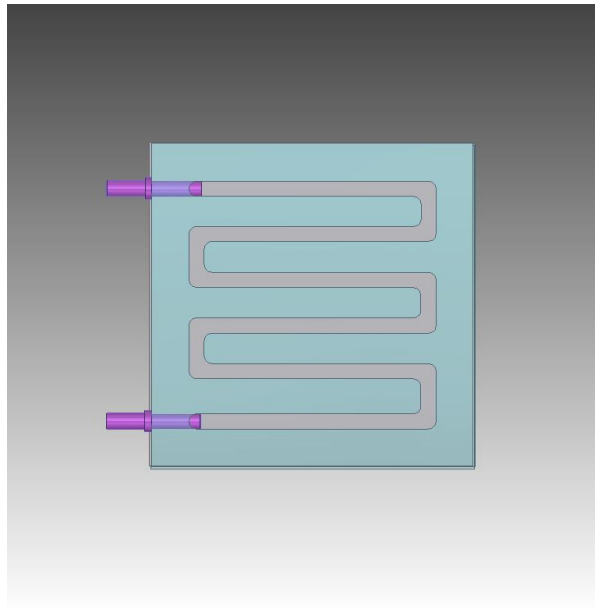
7. Weitere Modellversuche zur Redox-Flow-Battery

Im Kapitel 4.1. wurde ein Modellversuch mit schultauglichen Materialien beschrieben, wie sich einfach und schnell Redox-Flow-Batteries im Chemieunterricht oder im Laborpraktikum

experimentell darstellen lassen. Ebenso wurde im Kapitel 5.2. mit eben diesem einfachen Modellversuch eine Vielzahl von Anodensubsystemen im Hinblick auf Redox-Flow-Batteries experimentell erprobt. Die bisherigen Versuche mit diesem einfachen Versuchsaufbau verwenden ein Becherglas mit einem Tontopf. Dieser Aufbau eignet sich zwar, um die eingesetzten Substanzen zu untersuchen, aber das Prinzip einer Flow-Zelle ist daraus nur schwer ersichtlich. Im Folgenden sollen deshalb -ausgehend von diesem ersten stationären Versuchsaufbau- zwei weitere Möglichkeiten beschrieben werden, die die Funktionsweise von Redox-Flow-Batteries im Unterricht mit einem Modellversuch zu demonstrieren.

7.1. PMMA-Flow-Zelle

Der Modellversuch der PMMA-Flow-Zelle entspricht sehr genau dem realen Aufbau einer Redox-Flow-Zelle, bei dem der Elektrolyt durch Kanäle über die Oberfläche der Elektroden geführt wird. In Kooperation mit einem Techniker der Abteilung Technik und ihre Didaktik der Europa-Universität Flensburg wird erst am Computer nach Angaben in der vorliegenden Literatur von AZIZ ET AL. und NARAYANAN ET AL. ein modellhafter Aufbau einer Redox-Flow-Zelle entwickelt, der anschließend mithilfe eines Lasersystems realisiert wurde [31-33] [31, 32, 33]. Das Modell selbst besteht aus PMMA-Platten, die mithilfe eines Lasersystems der Klasse 3R (CO₂-Gravierlaser) hergestellt wurden und die Größe 10,5 x 10,5 cm besitzen (Abb. 187). Alle vier Platten werden an den Ecken und in der Mitte der vier Seiten durchbohrt (Abb. 188), wie es später für die Schraubenbefestigungen nötig ist. In zwei Platten ist ein Kanal in Form einer Serpentine eingelassen, an deren Ausgang Schlauchtüllen angeordnet sind. An denen wird ein Schlauch mit passender Größe angeschlossen. In der ersten Bauvariante einer solchen Redox-Flow-Batterie bestehen die Schlauchtüllen ebenfalls aus PMMA, die durch Erwärmen an die Enden der Kanäle geklebt werden. Es stellte sich allerdings heraus, dass diese Art der Befestigung nicht säure- und laugenbeständig war und die Schlauchtüllen sich demzufolge schnell lösten. In einer zweiten, überarbeiteten Generation der PMMA-Flow-Zelle werden die Plastikschauchtüllen durch metallische ersetzt und mit einem säure- und laugenbeständigen Kleber befestigt. Die Bauteile dieser PMMA-Flow-Zelle können beliebig oft auseinander- und wieder zusammengebaut werden.



**Abbildung 187: Skizze einer einzelnen Kammer mit dem Serpentinverlauf und den Schlauchtüllen als Ausgang
(Skizze durch H. Bender angefertigt)**

Für den Bau einer solchen Zelle benötigt man folgenden Utensilien: 2 PMMA-Deckplatten, 2 PMMA-Platten mit eingelassener Serpentine, 8 Gewindeschrauben, 16 Unterlegscheiben, 8 Muttern, Schlauchmaterial, 2 Schlauchpumpen (z.B. von GemkeTechnik, 24 V, 2,4 l/h), 2 Bechergläser (600 ml), Membran (z. B. Kationenaustauschermembran fumasep® FKB-PK-130 bei www.fumatech.com), einen leistungsschwachen Motor, 2 Multimeter, 2 Grafitfolien, Kupferbleche (ca. 2 x 1 cm), Krokodilklemmen, Schliff fett, Stativmaterial und Werkzeug (Schraubenzieher, Zange, Schere).

Im Folgenden wird der Aufbau einer solchen modellhaften Flow-Zelle beschrieben. Die beiden Grafitfolien werden nach der Größe der PMMA-Platten zugeschnitten, wobei an einer Stelle eine Lasche gelassen wird, die später für die Stromabnahme benötigt wird. Die beiden Grafitfolien werden an den Stellen, an denen die PMMA-Platten später verschraubt werden sollen, durchbohrt. Dies soll verhindern, dass die Schrauben mit der Grafitfolie in Kontakt kommen und somit ein Kurzschluss zwischen den beiden Halbzellen entsteht. Die Membran wird ebenso wie die Grafitfolien in der Größe der PMMA-Platten zugeschnitten und an den entsprechenden Stellen durchbohrt. Zum Zusammenbau der Flow-Zelle wird eine PMMA-Deckplatte von einer Seite mit Schliff fett bestrichen und eine Grafitfolie auf diese gelegt. Anschließend wird eine PMMA-Platte mit den Kanälen mit Schliff fett versehen und auf die Grafitfolie gebracht. Diese bilden die erste Halbzelle der Flowzelle, und auf die erste Serpentine-Platte folgt nun die Membran. Eine Serpentine-Platte wird wiederum mit

Schliffest bestrichen und aufgelegt, dann die zweite Grafitfolie und abschließend die zweite, ebenfalls mit Schliffest versehene PMMA-Deckplatte (zweite Halbzelle). Nun wird das Modell mit den Schrauben, Unterlegscheiben und Muttern vorsichtig, aber fest verschraubt. Dabei ist es wichtig, dass die Schrauben zwar kräftig angezogen werden, aber wiederum nicht so fest, dass es zu Spannungen in den PMMA Platten kommt. Eine feste Verschraubung ist für die Dichtigkeit der Zelle sehr wichtig. Das zusammengebaute Modell selbst wird in einem Stativ befestigt. Die beiden Elektrolytlösungen werden in ein Becherglas gegeben, welche die Tanks der Redox-Flow-Battery demonstrieren. Nun wird ein Schlauch von dem Becherglas zur Schlauchpumpe geführt, ein weiterer Schlauch von der Schlauchpumpe zum unteren Eingang einer Halbzelle der Redox-Flow-Zelle. Ein dritter Schlauch wird vom oberen Eingang dieser Halbzelle zum Becherglas geführt. Dieses wird für die zweite Halbzelle analog aufgebaut. Bei der Inbetriebnahme der Schlauchpumpen ist darauf zu achten, dass sie den Elektrolyten von unten in die Zelle hineinpumpen. Die Elektrolytlösungen können wiederverwendet werden. Die Enden der Grafitfolien, die zur Stromabnahme dienen, können schnell einreißen. Bei experimentellen Erprobungen der Zellen hat sich gezeigt, dass sie durch das Einklammern von Krokodilklemmen sehr oft beschädigt werden und abbrechen. Um dieser Beschädigung vorzubeugen, wird jeweils ein Kupferblech an ein Grafitfolienende angebracht (Abb. 188).

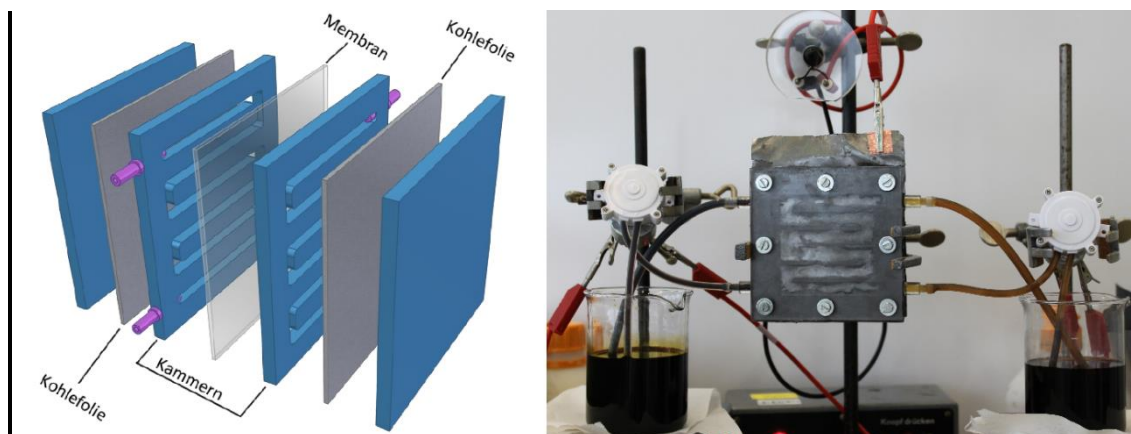


Abbildung 188: Aufbau einer PMMA-Redox-Flow-Zelle als Skizze (links – durch H. Bender angefertigt) und im Original (rechts)

Die Redox-Flow-Battery soll praktisch an einem ausgewählten Beispiel erprobt werden. Als Kathodensubstanz wird p-Benzochinon und als Anodensubstanz Ellagtannin. Die Ellagtannin-p-Benzochinon-Zelle ist zur Demonstration von organischen Redox-Flow-Batteries gut geeignet, da sie eine gute Ruheklemmenspannung besitzt und sich mit einem leistungsstarken Motor

betreiben lässt (Kapitel 5.2.8.). Für eine Ellagtannin-Lösung werden 20 g in 400 ml 1-molarer Natronlauge gelöst. Die Mengenangaben der p-Benzochinon-Lösung sind aus Kapitel 5.2.3. zu entnehmen.

7.1.1. PMMA-Flow-Zelle mit Ellagttanin und p-Benzochinon

Geräte und Chemikalien: Ellagtanninlösung, p-Benzochinonlösung, zusammen gebaute PMMA-Flow-Zelle mit Pumpen, leistungsschwacher Motor, Voltmeter, Kabelmaterial

Durchführung: Die beiden Grafitfolien werden über ein Voltmeter miteinander verbunden. Anschließend werden die Schlauchpumpen in Betrieb genommen. Die Messung erfolgt mit dem Cassy-System und einem automatischen Messwerteerfassungssystem. Nachdem die Zelle sich mit den beiden Elektrolytlösungen gefüllt hat, wird die Ruheklemmenspannung gemessen. Dann erfolgt der Anschluss des Motors, und über eine längere Betriebszeit werden Spannung und Stromstärke gemessen. Anschließend wird der Motor abgeklemmt und die Ruheklemmenspannung erneut notiert.

Beobachtung und Auswertung: In dem Versuch liegt zu Beginn die Ruheklemmenspannung bei 0,85 V ein. Bei einer Stromaufnahme von 22 mA konnte der Motor auch über 75 Minuten problemlos betrieben werden. Mit Anklemmen des Motors in den Stromkreis fällt die Spannung auf 0,53 V und nach 75 Minuten auf 0,45 V ab. Nach Abklemmen des Motors steigt das Potenzial in wenigen Minuten auf 0,63 V. Die Ergebnisse sind in Abb. XX dargestellt. Während der gesamten Messung bleibt die Zelle dicht und verlor keine Elektrolytlösung. Vergleicht man die Ergebnisse mit denen aus Kapitel 5.2.8., so zeigen sich unmittelbar nach Anschluss des Verbrauchers ein geringer Spannungsabfall sowie eine gleichbleibende Spannung während des gesamten Betriebes (Abb. 189).

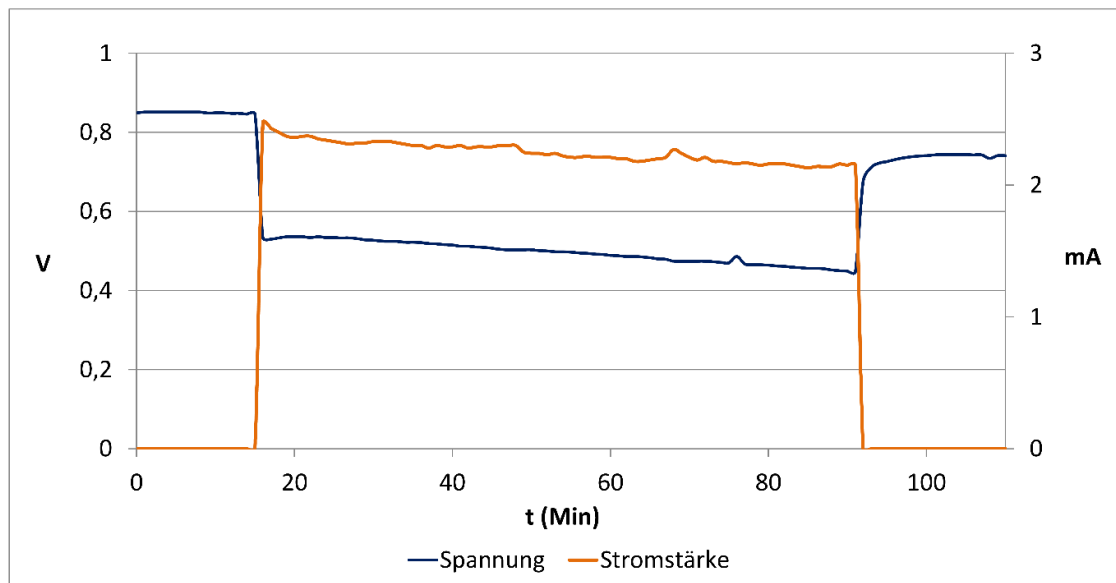


Abbildung 189: Zeitlicher Verlauf von Spannung und Stromstärke der Ellagtannin/p-Benzochinon-Batterie in der PMMA-Redox-Flow-Zelle mit einem leistungsschwachen Motor

Für die Umsetzung einer solchen PMMA-Flow-Zelle benötigt man, wie oben beschrieben, einen fachkundigen Techniker sowie einen Laser, der die Platten herstellen kann. Beide stehen oftmals in der Schule nicht zur Verfügung. Daher wird im nächsten Teilkapitel das Modell einer Lowcost-Flow-Zelle vorgestellt, die zum einem aus günstigen Alltagsmaterialien besteht und zum anderen von Schülerinnen und Schülern selbst gebaut werden kann.

7.2. Lowcost-Flow-Zelle

Bei diesem Modell werden zum größten Teil einfache Alltagsmaterialien für den Bau verwendet, die nicht nur günstig zu beschaffen sind, sondern auch Materialien, die zum üblichen Laborbedarf gehören. Lediglich die notwendige Membran muss erworben werden (z. B. im Onlinehandel). Außerdem kann diese Zelle gemeinsam mit Schülerinnen und Schülern hergestellt werden. Als Dichtung wird bei diesem Modell handelsübliche Knete verwendet. Diese kann jedoch den sauren und basischen Elektrolyten nicht auf Dauer standhalten, sodass ein Langzeitversuch über mehrere Tage mit diesem Aufbau nicht zu empfehlen ist. Die Knete muss nach jedem Versuch entsorgt und ersetzt werden.

Für den Bau einer solchen Zelle benötigt man die folgenden Materialien: 2 große Tictac-Dosen mit Deckel, Knete, Membran (z. B. Kationenaustauschermembran fumasep® FKB-PK-

130 bei www.fumatech.com), kleines Klebeband, Schlaucholiven, Schlauchmaterial, 2 Spritzen (20 mL – ohne Kanülen), Schere, Verbrennungslöffel, Bunsenbrenner.

Im Folgenden werden die Vorbereitungen einer solchen moldellhaften Flow-Zelle beschrieben. Die beiden TicTac-Dosen werden zunächst von den Aufklebern befreit. Für den Aufbau werden die Deckel vorerst entfernt, da sie erst später wieder benötigt werden. Die beiden TicTac-Dosen müssen vor dem ersten Betrieb als Redox-Flow-Zelle bearbeitet werden. Danach können sie zum erneuten Bau der Flow-Zelle immer wiederverwendet werden. Hierzu wird an einer Seite eine Fläche ausgeschnitten, sodass an den Seiten und an der unteren Kante der Dose ein Rand von ca. 1 cm stehen bleibt. Anschließend werden Ausgänge für die Elektrolytlösungen geschaffen. Dazu wird das Ende eines Verbrennungslöffels in der Bunsenbrennerflamme erhitzt und mit dem heißen, spitzen Ende ein Loch ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) in die schmale Seite der TicTac-Dose geschmolzen (Abb. 190). Die Membran wird auf die Größe der TicTac-Dose zugeschnitten. Nun kann mit dem Zusammenbau der Lowcost-Flow-Zelle begonnen werden.

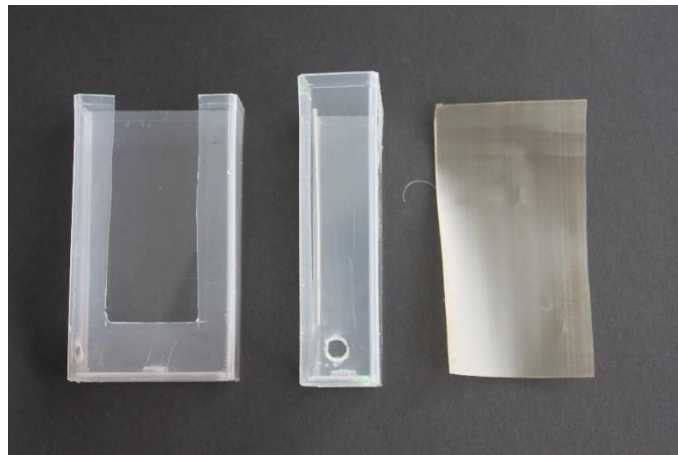


Abbildung 190: TicTac-Dose ausgeschnitten (links), Seitenansicht der TicTac-Dose (mitte) und die Membran (rechts)

Eine der vorbereiteten TicTac-Dose wird wie auf Abb. 191 dargestellt mit Knete versehen, die als Dichtung der Zelle dient und die erste Halbzelle darstellt. Anschließend wird die Membran vorsichtig auf die Dichtung gedrückt. Dann wird die zweite Dose mit einer Dichtung aus Knete ausgestattet (zweite Halbzelle) und dann vorsichtig, jedoch fest auf die Membran und die erste Dose gedrückt. Nun wird alles mit Klebeband fest umwickelt. Hier ist es so wie bei der Verschraubung des PMMA-Aufbaus: Die beiden TicTac-Dosen müssen eng und fest verklebt

werden, jedoch auch nicht zu eng, damit es nicht zu Verzerrungen und somit Undichtigkeit der Dosen kommt. Es empfiehlt sich, zunächst die Deckel der Dosen wieder aufzusetzen, dann den oberen Teil der beiden Dosen fest zusammenzukleben und danach am unteren Ende fortzufahren bis die gesamte Modell-Zelle gut verklebt ist (Abb. 191). In die Löcher der beiden Dosen wird nun eine Schlaucholive gepresst und der Übergang zwischen Schlaucholive und Dose wieder mit Knete abgedichtet (Abb. 192). Es empfiehlt sich nach dem Zusammenbau die Dichtigkeit der Zelle mit Wasser zu überprüfen und ggf. durch weitere Knete zu verbessern.

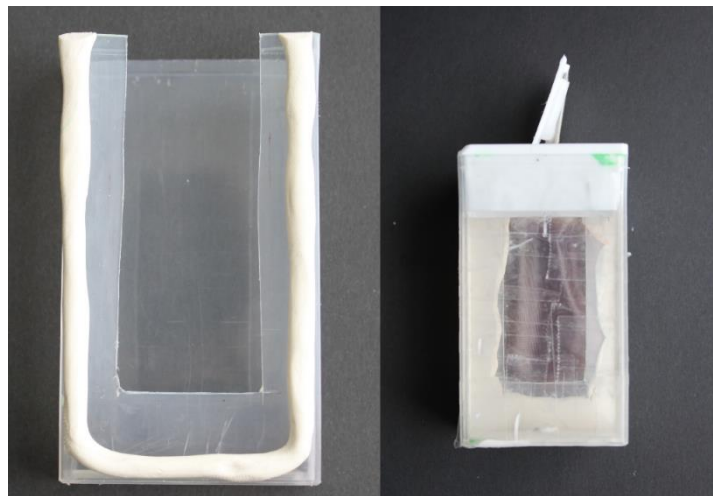


Abbildung 191: Ummantelung mit der Knete (links) und zusammengebaute TicTac-Dose (rechts)



Abbildung 192: Dichtung der Ausgänge der TicTac-Dose

7.2.1. Lowcost-Flow-Zelle mit einer Ellagtannin- und p-Benzochinonlösung

Für die praktische Erprobung dieser Zelle werden wie für die PMMA-Flow-Zelle eine p-Benzochinon-Lösung und Ellagtannin-Lösung zu Demonstration einer reinen organischen Redox-Flow-Batterie eingesetzt.

Geräte und Chemikalien: Ellagtanninlösung, p-Benzochinonlösung, selbstgebaute Lowcost-Redox-Flow-Zelle, 2 Spritzen (20 mL – ohne Kanülen), Grafitfolie, Hebebühne, Stativmaterial, 2 Schlauchklemmen, 2 Pasteurpipetten, 2 Bechergläser (200 ml), Kabelmaterial mit Krokodilklemmen, Multimeter und ein leistungsschwacher Motor.

Durchführung: Die Lowcost-Flow-Zelle wird auf eine Hebebühne gestellt und vorsichtig mit einem Stativ zur Sicherung befestigt. An den Schlaucholiven wird ein Schlauch mit einer Pasteurpipette befestigt und der Schlauch wiederum mit einer Schlauchklemme verschlossen. Die Pasteurpipetten werden jeweils in ein Becherglas gehängt und darin wird jeweils eine der Elektrolyt-Lösungen gegeben (Abb. 193). Die Bechergläser stellen auch hier wieder im Modell die Tanks einer Redox-Flow-Zelle dar. In den Halbzellen der selbstgebauten Redox-Flow-Battery wird jeweils ein passendes Stück Grafitfolie gehängt. Um die Elektrodenoberfläche zu vergrößern, kann ein größeres Stück Grafitfolie mehrmals wie eine Ziehharmonika gefaltet werden. Die beiden Grafitfolien werden über ein Voltmeter miteinander verbunden. Um den Krokodilklemmen mehr Halt zu geben und die empfindlichen Grafitfolien zuschonen, wird an die kleine Lasche der Grafitfolie wie bei der PMMA-Zelle ein Stück Kupferblech geklammert. Dann wird je eine Spritze mit einer Elektrolytlösung gefüllt und damit die jeweiligen Halbzelle befüllt. Die Schlauchklemmen werden leicht geöffnet, sodass die Elektrolytlösung bei beiden Halbzellen langsam heraustropft. Nun werden mit den Spritzen die beiden Elektrolyte konstant nachgefüllt. Das demonstriert in diesem Fall die Pumpen einer Redox-Flow-Battery. Die Pumpfunktion kann somit manuell durch die Schülerinnen und Schüler ausgeführt werden. Zu Beginn des Versuchs wird die Ruheklemmenspannung gemessen. Dann wird der Motor angeschlossen und über 30 Minuten werden Spannung und Stromstärke notiert. Anschließend wird der Motor abgeklemmt und für fünf weitere Minuten die Ruheklemmenspannung gemessen.

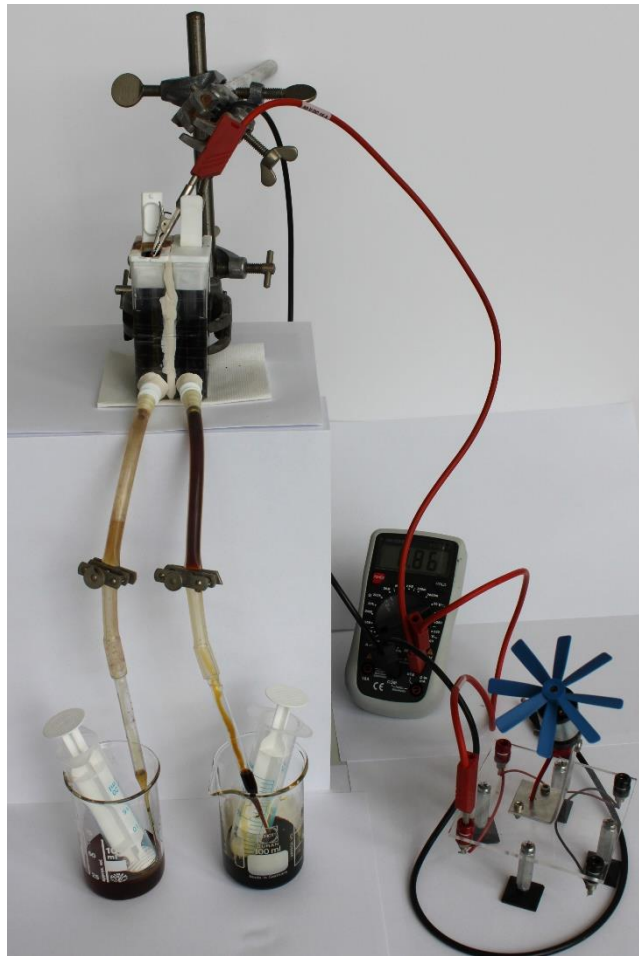


Abbildung 193: Aufbau der Lowcost-Redox-Flow-Zelle

Beobachtung und Auswertung: Die Ruheklemmenspannung liegt nach 5 Minuten bei ca. 0,9 V. Nach Anschluss des Motors dreht sich dieser lebhaft, und die Spannung fällt lediglich auf 0,8 V ab. Bei einer Stromaufnahme von ca. 2,6 mA bleibt die Spannung über 30 Minuten sehr konstant. Nach Abklemmen des Motors steigt die Ruheklemmenspannung auf etwa 0,9 V wieder an (Abb. 194).

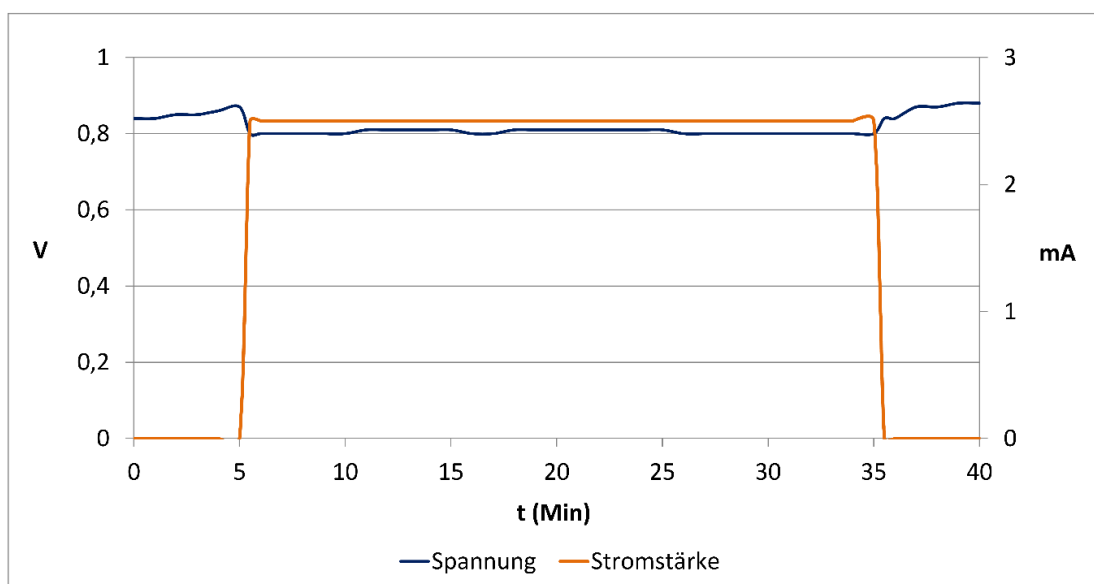


Abbildung 194: Zeitlicher Verlauf von Spannung und Stromstärke der Lowcost-Redox-Flow-Batterie mit Ellgatannin und p-Benzochinon mit einem leistungsschwachen Motor

Mit den beiden dargestellten Modellversuchen kann die Thematik der Redox-Flow-Batteries auf sehr unterschiedliche Weise dargestellt werden. Während im einfachen Schul- und Praktikumsversuch in erster Linie die Umsetzung organischer Stoffe in Batterien demonstriert wird, ist es möglich mit dem PMMA-Modell den Schülerinnen und Schülern einen Einblick in die praktikable technische Umsetzung zu geben. Mit dem Lowcost-Modell wird es möglich, mit Schülerinnen und Schülern ein einfaches Modell der Redox-Flow-Battery selbst herzustellen und zu betreiben.

8. Didaktische Überlegungen

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wird, ist es im Sinne des modernen naturwissenschaftlichen Unterrichts unerlässlich, aktuelle Diskurse aus der Forschung den Schülerinnen und Schülern zugänglich zu machen. In Kapitel 4 wurde ebenfalls schon ausführlich beschrieben, dass es die Fachanforderungen Naturwissenschaften für den ersten allgemeinbildenden Schulabschluss (ESA), den mittleren Schulabschluss (MSA) und für den Übergang in die Oberstufe von Schleswig-Holstein verlangen, dass sich die Schülerinnen und Schüler mit aktuellen Themen auseinandersetzen und auch abwägen können, welchen Einfluss ihre Entscheidungen auf zukünftige Generationen nehmen. Nach den Bildungsstandards setzt das voraus, dass die Lernenden in der Bewertungskompetenz geschult werden. Die Bewertungskompetenz und eine naturwissenschaftliche Grundbildung sind sehr entscheidend

für die Beurteilung und Bewertung von naturwissenschaftlicher, gesellschaftsrelevanter Themen, wie beispielsweise die Energiespeicherung von erneuerbaren Energien. Die Lernenden könnten sozusagen im Sinne einer Nachhaltigkeit zukünftige Entscheidungen treffen, ob der Ausbau von erneuerbaren Energien sinnvoll ist und wenn ja, welche ressourcensparenden Möglichkeiten zur Energiespeicherung eingesetzt werden sollen, die aber auch technisch mit einem hohen Wirkungsgrad umsetzbar sind. Dafür ist eine Vermittlung von Fachwissen wichtig, mit dem die Lernende Entscheidungen fällen können und damit ihre Bewertungskompetenz schulen. Dabei fanden MENTHE und PARCHMANN heraus, dass es sich schwierig gestaltet, die Lernenden durch Fachwissen von ihren alltagsbestimmten Theorien loszulösen. In den Ergebnissen einer Studie stellen sie dar, dass die fachlichen Inhalte bei den Urteilsfindungen für Lernende nur eine untergeordnete Rolle spielen [87]. Eine reine Vermittlung des Fachwissens bringt daher wenig Erfolg für eine kritische Auseinandersetzung mit naturwissenschaftliche Themen und Fragestellungen.

Die reine Wissensvermittlung zur Thematik der Redox-Flow-Batteries als mögliche Form der Energiespeicherung ist damit schwierig. MENTHE und PARCHMANN ziehen aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen die Schlussfolgerung, dass beim Gestalten von Lernenumgebungen zur Förderung der Bewertungskompetenz verschiedene Kriterien beachtet werden müssen, wie beispielsweise die Kontextualisierungen der Inhalte [87].

Redox-Flow-Batteries als mögliche Form der Energiespeicherung bieten verschiedene aktuelle übergeordnete Kontexte. Als Zukunftsperspektive möglicher Energiespeicherung für erneuerbare Energien werden zurzeit Prototypen von Redox-Flow-Batteries als Energiespeicherung im Bürgerwindpark Braderup und in Elektroautos erprobt und erforscht. Diese alltagsbezogenen übergeordneten Kontexte liefern einen attraktiven Ausgangspunkt für mögliche Unterrichtseinheiten zum Thema von Redox-Flow-Batteries, die für Lernende durch den Alltagsbezug Interesse erzeugen können. Untergeordnete Kontexte können durch die verschiedenen Anodensubstanzen hergestellt werden, die in Alltagsprodukten zu finden sind oder aus ihnen bestehen, wie beispielsweise eine Redox-Flow-Batteries, die mit Kakao betrieben werden kann (S. 142f).

Neben dem Interesse ist aber auch die Motivation der Lernenden an dem Unterrichtsgegenstand wichtig. Um Schülerinnen und Schüler für die oben genannten thematischen Inhalte zu begeistern, sollten sie für diese motiviert werden. Intrinsische Motivation wird von den Schülerinnen und Schüler positiv wahrgenommen und weckt bei den Lernenden zum einen die Neugier und zum anderen das Interesse. Um dies zu erreichen, ist es wichtig, dass die kognitiven Auseinandersetzungen mit positiv erlebten Effekten gekoppelt werden. In der Chemie lassen sich solche Effekte durch Versuche schaffen, die von den

Schülerinnen und Schüler eigenständig durchgeführt und bearbeitet werden. Experimente verursachen positive Emotionen, und solche Gefühle führen zu einer langfristig gewünschten Motivation des Lernens [88, p. 36ff]. Der in dieser Arbeit entwickelte Modellversuch einer stationären Anordnung von einem Becherglas mit einem Tontopf als Membran und Rührung mit einem Magnetrührer ermöglicht die einfache Darstellung des Prinzips und Funktionsweise einer Redox-Flow-Battery. Dieser Versuchsaufbau ist einfach und ungefährlich und ermöglicht es den Lernenden, die Versuche im Unterricht selbst durchzuführen, was für eine intrinsische Motivation von großer Bedeutung ist (S. 43ff). Durch diesen einfachen Versuchsaufbau kann darüber hinaus das genaue Beobachten von Lernenden gefördert werden, wie es FRISCHKNECHT-TOBLER und LABUDDE fordern [89, S. 292ff; 55].

In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an organischen Anodensubstanzen ausführlich erforscht, die sich weitestgehend alle für den Einsatz im einfachen Modellversuch für organische Redox-Flow-Batteries eignen. An dieser Stelle sollen jedoch besonders gut geeignete Systeme genannt und aufskizziert werden, wie diese in den Chemieunterricht implementiert werden könnten.

Die Anthrahydrochinon/Brom-Zelle (S. 81f) und der Anthrahydrochinon/Brenzcatechin-Zelle (S. 46f) sind sehr gute Akkumulatoren, mit denen sich die Literaturversuche von AZIZ et al. und NARAYANAN et al. in Chemieunterricht hervorragend reproduzieren lassen. Sollen also aktuelle Forschungsdiskurse im Chemieunterricht behandelt werden, bietet es sich an, die Arbeiten von AZIZ et al. und NARAYANAN et al. als Grundlage für den Unterricht zu nehmen und mit den beiden genannten Versuchen die Ergebnisse zu reproduzieren. Die Anthrahydrochinon/Brom-Zelle wurde in dieser Arbeit eben so entwickelt, dass die Lernenden mit einer schwefelsauren Natriumbromidlösung arbeiten und durch den Einsatz der neuartigen Kohleelektrode nach OETKEN kommt es zu keiner Geruchsbelästigung durch Brom, welches beim Aufladen entsteht. Nach diesen Ausgangsversuchen könnte die Erforschung weiterer organischer Substanzen im Vordergrund stehen, die ebenfalls gute Ergebnisse liefern. Dafür eignen sich Versuche mit Taninnen und Gallussäure (S. 132ff u. S. 112ff). Auch der für Schülerinnen und Schüler als unbedenklich eingestufte Versuch der Hydrochinon/p-Benzochinon-Zelle mit einer Konzentration von 1% der Hydrochinonlösung kann als weitere Möglichkeit diskutiert werden (S. 87). Dabei könnte im Fokus gestellt werden, dass Hydrochinon als Anodensubstanz in Flow-Zellen zwar bessere Ergebnisse als Tannin und Gallussäure liefert, jedoch in konzentrierter Form deutlich gesundheitsschädigender ist als die anderen beiden Substanzen. Im Sinne der Bewertungskompetenz könnten die Lernenden vor die Frage gestellt werden, was in ihrem Sinne besser wäre: ein besseres Akkumulatorensystem mit gesundheitsschädigenden

Eigenschaften der eingesetzten Substanz oder ein nicht gesundheitsbedenkliches System mit schwächeren Zellspannungen und Potenzialen.

Darüber hinaus finden sich viele der in dieser Arbeit vorgestellten Anodensubstanzen in Alltagsprodukten wieder. So bilden vor allem die Batterien der Anthocyanfarbstoffe Cyanidin, Delphinidin und Malvidin interessante Versuchszellen mit Rotkohlsaft, Holunderbeersaft, Johannisbeersaft und Rotwein (S. 233ff). Allerdings verzeichnen einige der Zelle, die gegen das Kathodensystem p-Benzochinon gemessen werden, häufig Potenzialeinbrüche. Für einen Schülerversuch auf phänologischer Ebene ist dies allerdings unbedeutend, da sich alle Zellen mit einem leistungsschwachen Motor betreiben lassen.

Versuche zu 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon und Henna könnten sich gut in eine Unterrichtseinheit nach dem forschend-entwickelnden Unterrichtsverfahren einbinden lassen (S. 102ff). So könnten die Versuche zum Henna in der Einstiegsphase als Problemgewinnung eingesetzt und dann von den Lernenden genauer untersucht werden, welche Substanzen bei einer Hennasuspension elektrochemisch umgesetzt werden. Das sind zum einen Tannine, zu denen in dieser Arbeit ebenfalls Versuche als mögliche Anodensubstanz vorgestellt werden, und 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon. Die organischen Flow-Zellen mit 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon sind äußerst beständig und mit den CVs von Henna und 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon könnte auf sehr einfacher Ebene die Wiederaufladbarkeit von 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon diskutiert werden. Solch ein mögliches Unterrichtsvorgehen eignet sich allerdings nur für die Oberstufe.

Das gleiche Vorgehen ließe sich auch mit grünem Tee und EGCG verwirklichen (S. 144ff u. S. 150ff). So könnte der grüne Tee in der Einstiegsphase als Problemgewinnung eingesetzt werden. Bei der Hypothesenbildung könnten dann die Bestandteile des Tees genauer untersucht und analysiert werden, welche elektrochemisch umgesetzt werden. Zur Hypothesenüberprüfung können dann Versuche zu EGCG durchgeführt werden und Spannung und Potenziale der Versuche mit grünem Tee und EGCG verglichen werden.

Die Matchatee/Sauerstoff-Zelle aus Kapitel 5.2.11. (S. 150f) kann ebenfalls sehr eindrucksvoll auf phänologischer Ebene mit einer japanischen Teezeremonie dargestellt werden, wie sie Abb. 195 zeigt. Dabei steht allein Fokus, dass eine Batterie mit grünem Tee betrieben werden kann.



Abbildung 195: Die Darstellung einer Teezeremonie mit der Matchatee/Sauerstoff-Zelle

In dieser Arbeit wurden weitere Anodensubstanzen vorgestellt, die sich vom Anthrachinonmolekül ableiten, wie beispielsweise Alizarin. Auch Alizarin als Anodensubstanz kann hervorragend im einfachen Modellversuch zu Redox-Flow-Batteries gegen die 3 Kathodensysteme eingesetzt werden. Löst man Alizarin in alkalischer Lösung, färbt sich die Lösung purpurbau (S. 164). Nach einer vollständigen Entladung der Alizarin/Sauerstoff-Zelle ist die Farbe der Lösung in ein schönes gelborgange umgeschlagen (S. 163f). Dieser Versuch kann im Chemieunterricht zur Verdeutlichung von chemischen Reaktionen eingesetzt werden, dass die Edukte und Produkte unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Allerdings dauert der Farbumschlag von Alizarin mit einem leistungsstarken Motor mindestens 60 bis 90 Minuten, sodass dieser Versuch bis zur nächsten Unterrichtsstunde stehen gelassen werden muss. Für die nächste Unterrichtsstunde kann er jedoch wieder als Einstieg dienen.

In dieser Arbeit wurden noch viele weitere Substanzen aufgezeigt, die im Alltag wieder zu finden sind. So lassen sich Flow-Zellen auch mit Vanillin, Medikamenten, Zitronensäure, Grüner Kaffee und Fotoentwicklern betreiben. Ebenso wurden noch Substanzen wie Pyrogallol, Phloroglucin, p-Phenylendiamin und p-Aminophenol in Kapitel 6 vorgestellt. Alle Systeme eignen sich für einen Einsatz in einfachen Modellversuch. Aufgrund des Gefährdungspotenzial von p-Aminophenol sollte bei Versuchen mit diesem lieber auf Fotoentwickler zurückgegriffen werden. Redox-Flow-Zellen mit Phloroglucin liefern ebenfalls hervorragende Ergebnisse. Beim Einsatz von Phloroglucin in Batterien sollte der Lehrkraft bewusst sein, dass keine Oxidation vom Hydrochinon zum Chinon erfolgt, sondern bei der Oxidation Radikale gebildet werden, die

anschließend polymerisieren. Es ist somit nicht der Literaturansatz von AZIZ ET AL. und NARAYANAN ET AL. gegeben, sollte dies eine Rolle im Unterricht spielen.

Im Zuge dieser Arbeit wurden neben der Erforschung der eben erwähnten Anodensubstanzen zwei weitere Modelle zur Demonstration für Redox-Flow-Batteries als Erweiterung zum einfachen Modellversuch entwickelt (S. 250ff). Modelle sind kein Abbild der Wirklichkeit und sondern ein helfendes Lernkonstrukt – so auch die Modellversuche in dieser Arbeit. Oftmals werden diese genauso von den Lernenden nicht verstanden. Daher muss zu einem das Lernen an Modellen immer wieder im Chemieunterricht mit den Lernenden geübt werden, und zum anderen müssen weitere Modelle bestehende Modelle erweitern und ergänzen, damit den Lernenden bewusst wird, dass Modelle ebenfalls Grenzen aufweisen und kein Abbild der Wirklichkeit sind [90]. Daher wurden in dieser Arbeit zwei weitere Modellversuche zur Veranschaulichung der Funktionsweise von Redox-Flow-Batteries für Lernende entwickelt und ausführlich in Kapitel 6 dargestellt. So besitzt beispielsweise der einfache Versuchsaufbau seine Grenzen bei der Demonstration der Pumpen. Durch Rühren werden lediglich die Redoxpaare an den Elektroden zirkuliert. Der Modellversuch der PMMA-Zelle verdeutlicht die Funktionsweise einer Redox-Flow-Zelle schon mehr, allerdings können die Lernenden nicht erkennen, was in den Zellen passiert. Der Modellversuch der Lowcost-Flow-Zelle ermöglicht wiederum einen Einblick in das Innere der Zelle und die Lernenden sehen, wie wichtig es für die Spannung ist, dass die Elektroden immer in einer Elektrolytlösung eintauchen.

Abschließend zu diesem Kapitel lässt sich sagen, dass es von zentraler Bedeutung ist, den Lernenden chemische Kenntnisse und die Bewertung dieser in der heutigen Lebenswelt zu vermitteln, wie es auch die Gesellschaft Deutscher Chemiker betont. Alltagsbezüge im Chemieunterricht herzustellen und zu nutzen, wurde in den letzten Jahren zu einer umfassenden Forderung, auch wenn sie immer wieder sehr kritisch von verschiedenen fachdidaktischen Seiten diskutiert wurde [91]. Viele der in Kapitel 6 vorgestellten Anodensysteme sind im Alltag wiederzufinden, wie beispielsweise Grüner Tee, EGCG, Kaffee und Paracetamol. Es lassen sich somit Medikamentenbatterien betreiben, sowie Batterien, die stabile und gute Ergebnisse liefern und bei denen durch die CV eine Wiederaufladbarkeit bestätigt wird, wie beispielsweise die Fotoentwickler-Batterie. Dazu ist der einfache Modellversuch ein robuster Aufbau, mit dem sich die Versuchsergebnisse leicht reproduzieren lassen, was für geringe Frustrationen im Chemieunterricht sorgt. Aus fachdidaktischer Sicht bieten die organischen Batteriesysteme viel Potenzial für den Chemieunterricht und Ansätze für motivierende und interessante Lerneinheiten für Schülerinnen und Schüler.

9. Ausblick

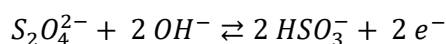
In dieser Dissertation wurden nach einem ausführlichen theoretischen Hintergrund nicht nur experimentelle Methoden zur Darstellung von Redox-Flow-Batteries vorgestellt, die auch zur experimentellen Erprobung weiterer organischer Substanzen eingesetzt wurden, sondern es wurden auch viele mögliche, praxistaugliche organische Anodensubstanzen behandelt, die alle experimentell untersucht und außerdem hinsichtlich der Cyclovoltammetrie beurteilt wurden. Darüber hinaus wurden zwei weitere Modellversuche vorgestellt, mit denen Redox-Flow-Batteries auf unterschiedliche Art und Weise dargestellt werden können. Des Weiteren erfolgte eine prägnante, didaktische Einordnung des Themas für den Chemieunterricht. Damit ist das didaktische Forschungsfeld der Redox-Flow-Batteries jedoch noch lange nicht erschlossen. Selbstverständlich erschliessen sich weitere Forschungsaufgaben zu dieser Dissertation, die beispielsweise in die Richtung der Erforschung weiter anorganischer und organischer Substanzen gehen können oder in die Implementierung geeigneter Materialien für den Chemieunterricht.

Hinsichtlich der Erforschung weiterer organischer Substanzen werden bereits Untersuchungen mit einem sehr einfach aufgebauten Kohlenhydrat begonnen: der Glukose. Experimentelle Untersuchungen mit dem einfachen Laborversuch (Becherglas und Tontopf) zeigen erstaunliche Ergebnisse. Löst man ca. 30 g von alpha-D-Glukose in 150 ml Natronlauge und nutzt als Kathode das Eisen(III)sulfat-System, so lässt sich eine Ruheklemmenspannung von 0,65 V messen und ein Ruhepotenzial der Glukose-/ Grafitelektrode von +0,07 V. Erstaunlicherweise nimmt die Ruheklemmenspannung nach ca. einer Stunde deutlich zu und erreicht nach 1,5 Stunden einen Wert von 1,21 V und ein Ruhepotenzial der Anode von -0,46 V. Nach den ersten Versuchen besteht die Vermutung, dass das Phänomen mit der Mutarotation von Glukose im alkalischen Milieu zusammenhängt, wobei die alpha-Form der Glukose nach geraumer Zeit in die beta-Form der Glukose umgewandelt wird. Daher besteht die Annahme, dass nach einiger Zeit nur noch beta-Glukose im Becherglas vorhanden ist. Um diese Annahme zu überprüfen, werden die gleichen Versuche mit Glukose durchgeführt, die Alpha-Glukose und auch schon Beta-Glukose enthält. Auch hier machte man die gleichen Beobachtungen wie bei dem ersten Versuch mit reiner Alpha-Glukose. Interessanterweise lassen sich die Glukose-Zellen erst dann mit einem Motor für längere Zeit betreiben, wenn die Lösung 30-60 Minuten ohne Anschluss eines Verbrauchers stand. Glukose ist daher vielversprechend hinsichtlich ihrer Umsetzung als Anodensubstanz in organischen Redox-Flow-Batteries. Allerdings müssen dafür noch fachwissenschaftliche Analysen hinsichtlich der

Struktur insbesondere in alkalischer Lösung und den damit verbundenen Reaktionen erstellt werden.

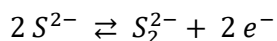
Im Rahmen der Untersuchungen wurden auch anorganische Anodensubstanzen in ersten kleineren Versuch getestet. Dabei handelt es sich um Natriumdithionit, Natriumsulfid und Natriumthiosulfat.

Natriumdithionit ist ein weißes Pulver, das in wässriger Lösung gut löslich ist und in alkalischer Lösung viel Sauerstoff aufnimmt, und wird daher häufig in der Gasanalyse als Absorptionsmittel eingesetzt. Als Reduktionsmittel kommt es auch in der Färberei und zum Bleichen von holzartigen Papierstoffen zum Einsatz [75, S. 2927f]. Nach GMELINS HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE wird Dithionit im alkalischen Milieu zu Disulfit unter Abgabe von zwei Elektronen oxidiert [92].



Erste Versuche mit einer Natriumdithionit/Eisen(III)sulfat-Batterie und einem Eisensulfidstück als Elektrode zeigen vielversprechende Ergebnisse. So liegen die Ruheklemmenspannung einer solchen Batterie bei 1,15 V und das Potenzial der Anode bei -0,39 V. Bei Anschluss eines leistungsstarken Motors kann dieser bei einer Stromaufnahme von ca. 18 mA problemlos eine halbe Stunde betrieben werden. Dabei ist der Spannungsabfall sehr gering (0,88 V). Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung sehr schnell wieder auf 1,15 V und ebenso das Ruhepotenzial der Anode (-0,41 V).

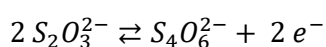
Natriumsulfid hingegen wird auch als Schwefelnatrium bezeichnet und ist in wasserfreier Form selbstentzündlich. Es wird durch Reduktion von Natriumsulfat mit Kohle bei höherer Temperatur gewonnen. Verwendet wird es beispielsweise als Enthaarungsmittel in Gerbereien oder als Holzaufschluss [75, S. 2937]. Bei einer Oxidation dieser Substanz wird Sulfid-Ion unter Abgabe von zwei Elektronen zum Disulfid-Ion oxidiert.



Erste Versuche einer Natriumsulfid/Eisen(III)sulfat-Batterie mit einem Eisensulfidstück als Elektrode zeigen gleichfalls vielversprechende Ergebnisse. Die Ruheklemmenspannung einer solchen Batterie liegt nach einer Minute schon bei 1,20 V und das Potenzial der Anode bei -0,44 V. Nach Anschluss eines auch leistungsstarken Motors sinkt die Spannung allerdings deutlicher ab als bei der Natriumdithionit-Eisen(III)sulfat-Batterie und liegt bei 0,54 V. Das zeigt sich auch beim Potenzial der Natriumsulfid-/ Eisensulfid-Elektrode, das bei +0,16 V liegt. Die

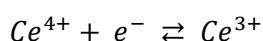
Spannung hält sich trotz einer gleichbleibenden Stromstärke von 14 mA konstant bei 0,52 V, was auch für das Potenzial der Anode gilt (+0,17). Nach Abklemmen des Motors erholt sich ebenfalls die Ruheklemmenspannung sehr zügig fast bis auf ihren Ausgangswert mit 1,15 V, und das Potenzial der Natriumsulfid-/ Eisensulfid-Elektrode liegt bei -0,38 V.

Natriumthiosulfat als weitere mögliche anorganische Anodensubstanz bildet als Pentahydrat farblose, geruchfreie Kristalle aus, die sich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion sehr gut auflösen. Hergestellt wird es aus Natriumsulfit mit Natriumdisulfid oder durch Erhitzen von Natriumsulfit-Lösung mit feinem Schwefel unter hohem Druck [75, S. 2938]. Bei einer Oxidation werden unter Abgabe von zwei Elektronen die Thiosulfat-Ionen zum Tetrathionat.



Erste Versuche einer Natriumthiosulfat/Eisen(III)sulfat-Batterie mit einem Eisensulfidstück als Elektrode zeigen ebenfalls vielversprechende Ergebnisse. So liegen die Ruheklemmenspannung einer solchen Batterie bei 0,92 V und das Potenzial der Anode bei -0,16 V. Bei Anschluss eines leistungsschwachen Motors kann dieser bei einer Stromaufnahme von ca. 2,4 mA problemlos eine halbe Stunde betrieben werden. Dabei ist der Spannungsabfall sehr gering (0,81 V). Nach Abklemmen des Motors erholen sich die Ruheklemmenspannung sehr schnell wieder auf 0,93 V und auch das Ruhepotenzial der Anode (-0,16 V).

In jüngsten und aktuellsten Versuchen wird als anorganische Kathodensubstanz Cer(IV)sulfat untersucht. Dabei wird Cer(IV) unter Aufnahme eines Elektrons zu Cer(III) reduziert.



Ein erster Versuch mit einer p-Aminophenol/Cer(IV)sulfat-Batterie mit Grafitfolien als Elektroden zeigt hervorragende Ergebnisse. Dabei liegen die Ruheklemmenspannung bei 1,63 V und die Ruhepotenziale der p-Aminophenol-/ Grafit Elektrode bei -0,12 V und das der Cer(IV)sulfat-/ Grafit Elektrode bei +1,51 V. Ein leistungsstarker Motor kann bei einer Stromaufnahme von 20 mA problemlos 20 Minuten betrieben werden, während der Spannungsabfall sehr gering ist und die Spannung konstant bei 1,34 V bleibt. Auch die Potenziale beider Elektroden bleiben konstant. Nach Abklemmen des Motors erholt sich die Ruheklemmenspannung wieder sehr zügig auf 1,63 V.

Die hier kurz vorgestellten anorganischen und organischen Substanzen zeigen deutlich das Potenzial der Redox-Flow-Batteries und deren Erforschung. Aber wie anfangs bereits kurz erwähnt, können auch die Konzeption und Evaluation von Lernmaterialien für den

Chemieunterricht noch weiter vorangetrieben werden. Auf zwei erfolgreichen Elektrochemiefortbildungen für Lehrkräfte (2015 in Oldenburg und 2016 in Flensburg) fanden die Versuche sowie auch die Modellbauten zu Redox-Flow-Batteries großen Anklang bei Lehrerinnen und Lehrern, die sich eine Umsetzung so einer aktuellen Thematik wünschen. Es zeigt sich also sehr eindeutig, dass noch viele Forschungsaufgaben zu den Redox-Flow-Batteries zu bearbeiten sind.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: Das Erneuerbare-Energien-Gesetz, [Online]. http://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Dossier/eeg.html?cms_docId=71110. [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [2] D. Ohlhorst und K. Tews (2013): Deutschland als Laboratorium: Das Experiment Energiewende, in *Energiewende*, Schwalbach, Wochenschau Verlag, 26-45.
- [3] M. Wietschel, S. Ullrich, P. Markewitz, F. Schulte und F. Genoese (2015): *Energietechnologien der Zukunft*, Wiesbaden.
- [4] T. Bürke und R. Wengenmeyer (2012): *Erneuerbare Energien - Konzepte für die Energiewende*, Weinheim.
- [5] S. Babrowski (2015): *Bedarf und Verteilung elektrischer Tagesspeicher im zukünftigen Deutschen Energiesystem*, Karlsruhe: Scientific Publishing.
- [6] F. Teufel (2015): *Speicherbedarf und dessen Auswirkungen auf die Energiewirtschaft bei Umsetzung der politischen Ziele zur Energiewende*, Karlsruhe: Scientific Publishing
- [7] M. Sterner und I. Stadler (2014): *Energiespeicherung - Bedarf, Technologien, Integration*, Berlin-Heidelberg.
- [8] V. Crastan (2012): *Elektrische Energieversorgung 2- Energie- und Elektrizitätswirtschaft, Kraftwerktechnik und alternative Stromversorgung*, Berlin-Heidelberg.
- [9] V. Wesselak, T. Schabbach, T. Link und J. Fischer (2013): *Regenerative Energietechnik*, Berlin Heidelberg.
- [10] T. W. V. Schabbach (2012): *Energie - Die Zukunft wird erneuerbar*, Berlin Heidelberg.
- [11] M. Popp (2010): *Speicherbedarf bei einer Stromversorgung mit erneuerbaren Energien*, Baunschweig.
- [12] M. Kaltschmitt, W. Streicher und A. Wiese (2006): *Erneuerbare Energien - Systemtechnik, Wirtschaftlichkeit, Umweltaspekte*, Berlin-Heidelberg.
- [13] Fond der Chemischen Industrie: „Folienserie Nr. 22 zum Thema Luft,“ Folie 5.
- [14] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (2014): *Ein gutes Stück Arbeit - Die Energie der Zukunft - Erster Fortschrittsbericht zur Energiewende*, Paderborn.
- [15] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (2016): *Erneuerbare Energien in Deutschland - Daten zur Entwicklung im Jahr 2015*, München.

- [16] J. Lambertz, H.-W. Schiffer, I. Serdarusic und H. Voß (2012): Flexibilität von Kohle- und Gaskraftwerken zum Ausgleich von Nachfrage- und Einspeiseschwankungen,“ *Energiewirtschaftliche Testfragen*, Nr. 62/7, 16-20.
- [17] H. Kuntz (2015): Elektro-Energiespeicherung, Notwendigkeit, Status und Kosten Teil 1, [Online], <http://www.eike-klima-energie.eu/energie-anzeige/elektro-energiespeicherung-notwendigkeit-status-und-kosten-teil-1/>. [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [18] P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier (2015): Elektrochemische Speicher - Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen, Wiesbaden.
- [19] Welt der Physik: Supraleiter, [Online]. <http://www.weltderphysik.de/gebiet/stoffe/supraleiter/>. [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [20] H. Kuntz (2015): Elektro-Energiespeicherung, Notwendigkeit, Status und Kosten. Teil 2, [Online]. <http://www.eike-klima-energie.eu/2015/06/17/elektro-energiespeicherung-notwendigkeit-status-und-kosten-teil-2/>. [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [21] H. Kuntz (2015): Elektro-Energiespeicherung, Notwendigkeit, Status und Kosten. Teil 3 (Abschluss), [Online]. Available: <http://www.eike-klima-energie.eu/2015/06/18/elektro-energiespeicherung-notwendigkeit-status-und-kosten-teil-3-abschluss/>. [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [22] R. Knauer (2014): Stromspeicher in alten Bergwerken,“ *Der Tagesspiegel*, 28. November 2014. [Online]. Available: <http://www.tagesspiegel.de/wissen/energiewende-stromspeicher-in-alten-bergwerken/11044474.html>. [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [23] M. Schmidt (2013): Auf dem Weg zum Nullemissionsgebäude, Wiesbaden.
- [24] Heindl Energy: Der Lageenergiespeicher, [Online]. <http://www.heindl-energy.com/de/der-lageenergiespeicher/uebersicht.html>. [Zugriff am 2017 Janaur 22].
- [25] I. Rubner, M. Hasselmann und M. Oetken (2013): Das „Power-to-Gas“-Konzept. Strategien zur Speicherung erneuerbarer Energien – Ein (fachdidaktischer) Baustein zur erfolgreichen Energiewende?,“ *PdN-Chemie*, Nr. 62/7, 38-45.
- [26] P. Pioch (2013): Die Brennstoffzelle aus fachwissenschaftlicher Sicht, Was ist eine Brennstoffzelle?, *PdN-Chemie*, Nr. 62/5, 5-8.
- [27] R. Huggins (2010): *Energy Storage*, New York, Heifelberg, Dordrecht, London.
- [28] M. Hasselmann und M. Oetken (2014): Chemie und Energie - Elektrochemische Speichersysteme für die Zukunft: Experimente zum Themenfeld Lithium-Ionen-Akkumulator für die Schule und Hochschule - Teil 3: Das Phänomen des Exfoliation - technisch fatal, didaktisch genial, *PdN-Chemie*, Nr. 63/1, 37-43.

- [29] M. Hasselmann und M. Oetken (2013): Chemie und Energie - Elektrochemische Speichersysteme für die Zukunft: Experimente zum Themenfeld Lithium-Ionen-Akkumulatoren für die Schule und Hochschule - Teil 1: Theoretische Grundlagen, *PdN-Chemie*, Nr. 62/5, 19-24.
- [30] K. Jäger (1994): Geschichte der Elektrotechnik 13, Gespeicherte Energie, Geschichte der elektrochemischen Energiespeicher, Berlin, Offenbach.
- [31] B. Huskinson, M. P. Marshak, S. Changwon, E. Süleyman, M. R. Gerhardt, C. J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon und M. Aziz (2014): A metall-free organic - inorganic aqueous flow-battery,“ *Nature*, Nr. 505, 195-198.
- [32] B. Huskinson, S. Nawar, M. R. Gerhardt und M. Aziz (2013): Novel Quinone-Based Couples for Flow-Batteries,“ *ECS Transactions*, Nr. 57/7, 101-105.
- [33] B. Yang, L. Hooper-Burkhardt, F. Wang, G. K. S. Prakash und S. R. Narayanan (2014): An inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-scale Electrical Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples, *ECS*, Nr. 161, 1371-1380.
- [34] A. Gillhuber (2014): Eine Woche Strom für 40 Häuser?,“ *Elektronik*, [Online]. <http://www.elektroniknet.de/elektronik/power/eine-woche-strom-fuer-40-haeuser-111844.html>. [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [35] W. Kempkens (2016): Elektroautos mit Redox-Flow-Batterie können wirklich fahren, [Online]. <http://www.ingenieur.de/Themen/Automobil/Elektroautos-Redox-Flow-Batterie-koennen-wirklich-fahren>. [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [36] A. Z. Weber, M. M. Mensch, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick und Q. Liu (2011): Redox flow batteries: a review, *Journal of Applied Electrochemistry*, Nr. 41, 1137-1164.
- [37] M. Bartolozzi (1989): Development of Redox Flow Batteries. A Historical Bibliography, *Journal of Power Sources*, Nr. 27, 219-234.
- [38] O. Spelters (2010): Die Dynamik von Redox-Flow-Zellen, Norderstedt.
- [39] A. B. Britz (2015): Elektrokatalyse in der Vanadium-Redox-Flow-Batterie und Kopplung der Redox-Fluss-Batterie mit der Brennstoffzelle, Saarbrücken.
- [40] Konferenz der Kulturminister der Länder (2005): Bildungsstandard im Fach Chemie für den Mittleren Schulabschluss, München, Neuwied.
- [41] Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Kultur des Landes Schleswig-Holstein (2002): Lehrplan für die Sekundarstufe II Gymnasium und Gesamtschule, Kiel.

- [42] Ministerium für Schule und Berufsbildung des Land (2014): Fachanforderungen Naturwissenschaften - Allgemeinbildende Schulen Sekundarstufe I, Kiel.
- [43] J. Enßle, B. Grau und P. Menzel (2013): „DMFC - Direkt-Methanol-Brennstoffzellen - Vorschlag für Einführung, Experimente und mögliche Reaktionen, *PdN-Chemie*, Nr. 62/5, 19-23.
- [44] A. Habekost (2013): Messungen an Brennstoffzellen, *PdN-Chemie*, Nr. 62/5, 3-18.
- [45] M. W. Tausch, C. Bohrmann und M. Seesing (2002): Eine no-cost Brennstoffzelle,“ *PdN-Chemie*, Nr. 51/6, 43-44.
- [46] Heliocentris: Education Products, [Online]. Available: <https://www.heliocentris.com/academia/education-products/>. [Zugriff am 22 Januar 2017].
- [47] M. Hasselmann und M. Oetken (2011): Elektrische Energie aus dem Kohlenstoffsandwich - Lithium-Ionen-Akkumulator auf Basis redoxamphoterer Graphitintercalations-Elektroden, *CHEMKON*, Nr. 18/4, 160-172.
- [48] M. Hasselmann und M. Oetken (2013): Chemie und Energie - Elektrochemische Speichersysteme für die Zukunft: Experimente zum Themenfeld Lithium-Ionen-Akkumulator für die Schule und Hochschule - Teil 2: Der "Graphitminen-Akkumulator", *PdN-Chemie*, Nr. 63/1, 33-42.
- [49] M. Hasselmann, J. Friedrich, M. Klaus, C. Wagner, B. Mößner und D. O. M. Quarthal (2014): Chemie und Energie - Elektrochemische Speichersysteme für die Zukunft: Experimente zum Themenfeld Lithium-Ionen-Akkumulator für die Schule und Hochschule - Teil 4: Vom Modell zur Reaktionsgleichung,“ *PdN-Chemie*, Nr. 63/7, 42-50.
- [50] M. Hasselmann, M. Klaus, C. Wagner, B. Mößner, D. Quarthal und M. Ortken (2014): Chemie und Energie - Elektrochemische Speichersysteme für die Zukunft: Experimente zum Themenfeld Lithium-Ionen-Akkumulator für die Schule und Hochschule - Teil 5: Vom Modell zur Reaktionsgleichung, *PdN-Chemie*, Nr. 63/8, 28-34.
- [51] M. Hasselmann, C. Wagner und M. Oetken (2014): Lithiummetall-Akkumulatoren als elektrochemische Energiespeicher und die faszinierende Chemie eines ausgewählten Alkalimetalls, *PdN-Chemie*, Nr. 21/4, 163-174.
- [52] G. Schuhmacher und F.-J. Bremer (2011): Lithium-Ionen-Akkkumulator - Internationaler Wettlauf der Batterieforscher, *PdN-Chemie*, Nr. 60/4, 8-11.
- [53] J. Kaiser (2011): Lithium-Ionen-Zellen - Aufbau und Herstellung, *PdN-Chemie*, Nr. 60/4, 12-15.
- [54] T. Wilke, S. Haffer und T. Waitz (2016): Funtionserweiterung durch Porosität: Herstellung und Eigenschaften eines porösen Silikonschwamms, *CHEMKON*, 23, 1, 7-13.

- [55] P. Pfeifer, B. Lutz und H. J. Bader (2002): Konkrete Fachdidaktik, Oldenburg.
- [56] T. Otto, C. Pöhls, M. Busker und W. Jansen (2015): Chlor-Alkali-Elektrolyse mit der Sauerstoffverzehrkatode, *PdN-Chemie*, Nr. 64/8, 29-36.
- [57] W. Jansen, M. Kenn, B. Flintjer und R. Peper (1994): Elektrochemie, Köln.
- [58] C. H. Hamann und W. Vielstich (2005): Elektrochemie, Weinheim.
- [59] Institut für Arbeitsschutz der DGU: GESTIS-Stoffdatenbank,“ [Online].
<http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu>.
 [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [60] C. Pöhls, W. Jansen, I. Rubner und M. Oetken (2015): Zink-Halogen-Akkumulatoren, *PdN-Chemie*, Nr. 64/8, 6-39.
- [61] ThyssenKrupp Uhde (2012): Hydrochloric Acid Electrolysis - Sustainable Chlorine Production, Broschüre.
- [62] M. Klaus, M. Hasselmann, I. Rubner, B. Mößner und M. Oetken (2014): Metall-Luft-Batterie mit einer neuartigen Kohlelektrode. Moderne elektrochemische Speichersysteme im Schulexperiment, *PdN-Chemie*, Nr. 21/2, 65-71.
- [63] W. Dierks und H. Vennemann (2004): Mit Peroxodisulfat zu extremen Potenzialdifferenzen - eine 5 V-Monozelle, *CHEMKON*, Nr. 21/2, 197-198.
- [64] A. Habekost (2016): Experimentelle Untersuchung ausgewählter elektrochemischer Systeme mit Hilfe der Cyclovoltammetrie, *PdN-Chemie*, Nr. 65/2, 43-47.
- [65] J. Heinze (1984): Cyclic Voltammetry - Electrochemical Spectroscopy, *Angewandte Chemie*, Nr. 23/11, 831-918.
- [66] J. Falbe und M. Regitz (1989): Römpp Chemie Lexikon A-Cl, Thieme.
- [67] J. Falbe und M. Regitz (1989): Römpp Chemie Lexikon H-L, Thieme.
- [68] Deutsche Gesetzliche Unfallkasse, (2010): Stoffliste zur Regel 'Unterricht in Schulen mit gefährlichen Stoffen', Berlin, 42.
- [69] J. Falbe und M. Regitz (1989): Römpp Chemie Lexikon Cm-G, Thieme.
- [70] J. Falbe und M. Regitz (1989): Römpp Chemie Lexikon Pl-S, Thieme.
- [71] J. Falbe und M. Regitz (1989): Römpp Chemie Lexikon T-Z, Thieme.
- [72] D. E. Ehrnhoefer, J. Bieschke, A. Boeddrich, M. Herbst, L. Masino, R. Lurz, S. Engemann, A. Pastore und E. Wanker (2008): EGCG redirects amyloidogenic polypeptides into unstructured,

off-pathway oligomers, *Nat Struct Mol Biol*, Nr. 15/6, 558-566.

[73] D. Neshchadin, S. N. Batchelor, I. Bilkis und G. Gescheidt (2008): Kurzlebige Phenoxyradikale aus Polyphenolen des Grünen Tees und hochreaktiven Sauerstoffspezies: Detektion mittels zeitauflösender EPR-Spektroskopie, *Angew. Chem.*, Nr. 126, 13504-13508.

[74] M. Fink (2003): Einsatz von Nah-Infrarot(NIR)-Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung ausgewählter pflanzlicher Inhaltsstoffe, Technische Universität Braunschweig: Dissertation.

[75] J. Falbe und M. Regitz (1989): Römpp Chemie Lexikon M-Pk, Thieme.

[76] H. H. Stein und H. J. C. Tendeloo (1955): On the kinetics of the oxidation of phloroglucinol, "*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*", Nr. 74/7, 905-918.

[77] C. Gräbe und C. Liebermann (1869): Über künstliches Alizarin, *Ber. d. deut. Chem. Ges.* 2.

[78] K. Sommer, S. Andreß, A. Kakoschke, R. Wieczorek, S. Hanisch und J. Hanss (2009): Vanillezucker oder Vanillinzucker?, *CHEMKON*, Nr. 16/1, 19-30.

[79] E. Vempel (2002): Seit 500 Jahre als Gewürz begehrt, "*Pharm. Ztg.*", Nr. 147, 24-31.

[80] W. Hasenpusch (2006): Triumph der chemischen Synthese, *Chemie im Labor und Biotechnik*, Nr. 57/12, 458-465.

[81] W. Steglich, B. Fugmann und S. Lang-Fugmann (1997): Römpp Lexikon Naturstoffe, Thieme.

[82] C. Wagner, S. Pulka und B. Risch (2016): Synthese und Analyse des Arzneistoffs Paracetamol im Schülerlabor, *CHEMKON*, Nr. 23/3, 131-140.

[83] K. Brune (2015): Paracetamol: gefährlicher als man denkt, "*Chem. in unserer Zeit*", Nr. 49, 402-409.

[84] Apotheken Umschau: Beipackzettel, [Online]. Available: <http://www.apotheken-umschau.de/Medikamente/Beipackzettel/GRIPPOSTAD-C-571748.html#prettyPhoto>. [Zugriff am 2. Januar 2017].

[85] J. Rassow, K. Hauser, R. Netzker und R. Deutzmann (2016): Biochemie, Thieme, 318ff.

[86] K. Pfelestick, F. Marx und M. Bockisch (1975): Zur Struktur der Dehydroascorbinsäure in wässriger Lösung, *Carbohydrate Research*, Nr. 45, 269-274.

[87] J. Menthe und I. Parchmann (2007): Empirische Befunde und mögliche Lernlinien zum Aufbau von Bewertungskompetenz, "*in GDCh Tagungsband 2006*", 175-177.

[88] H. Barke und G. Harsch (2011): Chemiedidaktik kompakt – Lernprozesse in Theorie und Praxis, Berlin Heidelberg.

- [89] U. Frischknecht-Tobler und P. Labudde (2013): Beobachten und Experimentieren,“ in *Fachdidaktik der Naturwissenschaften*, Bern, 133-148.
- [90] A. Heitzman (2013): Modelle verwenden,“ in *Fachdidaktik der Naturwissenschaften*, Bern, 87-102.
- [91] H. Barke, G. Harsch, A. Marohn und S. Krees (2015): *Chemiedidaktik kompakt*, Berlin Heidelberg, 263ff.
- [92] R. J. Meyer und E. H. E. Pietsch (1960): *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie – Schwefel*, Weinheim, 432ff.
- [93] Unbekannt (2011): IR-Spektroskopie organischer Moleküle,“ Universität Stuttgart. [Online]. http://www.uni-stuttgart.de/ochem/lehre/praktika/2011/2011wise/2011wise-umwa/Handout_IR_6.pdf. [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [94] H. Hug (2010): *Instrumentelle Analytik - Theorie und Praxis*, Haan-Gruiten, 68-115.
- [95] C. N. Banwell und E. M. McCash (1999): *Molekülspektroskopie*, München, 73-128.
- [96] C3 Prozess- und Analystechnik GmbH, „Glaskohlenstoff,“ [Online]. Available: <http://www.c3-analystechnik.de/hersteller/glaskohlenstoff/>. [Zugriff am 2. Januar 2017].

Internetquellen der Bilddateien:

- [a] Geek3, „VFPT dipole electric.svg,“ September 2010. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:VFPT_dipole_electric.svg. [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [b] Cepheiden, „Plate Capacitor DE.svg,“ 1. Januar 2009. [Online]. Available: https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Plate_Capacitor_DE.svg. [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [c] SiriusA, „Kapacitans.svg,“ [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Kapacitans.svg>. [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [d] Funkjoker23, „Raccoon Mountain Pumpspeicherkraftwerk.svg,“ 5. Mai 2012. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Raccoon_Mountain_Pumpspeicherkraftwerk.svg. [Zugriff am 2. Januar 2017].
- [e] S. Rebbelmund, „Wenn der Wind nicht weht - oder zu viel: Ein Speicher ist die Lösung für den Windpark in Braderup,“ Bosch, 24. April 2015. [Online]. Available: <https://www.bosch-si.com/de/newsroom/news/veroeffentlichungen/veroeffentlichungen-58177.html>. [Zugriff am 2. Januar 2017].

Eides Versicherung:

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen (einschließlich elektronischer Quellen, dem Internet und mündlicher Kommunikation) direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind ausnahmslos unter genauer Quellenangabe als solche kenntlich gemacht. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe sogenannter Promotionsberaterinnen / Promotionsberater in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar Geld oder geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dominique Rosenberg

Beiträge in Zeitschriften zu dieser Dissertation

Rosenberg, D., Busker, M., Jansen, W. (in Planung): Redox-Flow-Batteries – Elektrochemische Speichersysteme mit Zukunft?, MNU

Rosenberg, D., Wachholz, M., Böttger, S., Busker, M., Jansen, W. (eingereicht): Organische Batterien mit Ascorbinsäure und die etwas andersartige Zitronenbatterie. In: PDN-Chemie in der Schule

Rosenberg, D., Pansegrau, S., Wachholz, M., Köppen, A., Busker, M., Jansen, W. (eingereicht): Organische Batterien mit Haarfärbemitteln und Medikamente. In: PDN-Chemie in der Schule

Rosenberg, D., Pansegrau, S., Busker, M., Jansen, W. (eingereicht): Energiespeicherung in organischen Redox-Flow-Batteries mit dem roten Farbstoff in Henna. In: Nachrichten aus der Chemie

Rosenberg, D., Busker, M., Jansen, W. (eingereicht): Modellversuche zu Redox-Flow-batteries. In: PDN-Chemie in der Schule

Rosenberg, D., Rehling, A., Ernst, D., Busker, M., Jansen, W. (2017): Organische Batterien mit Phloroglucin und Vanillin. In: PdN-Chemie in der Schule 66 (2), 9-14

Rosenberg, D., Rehling, A., Busker, M., Jansen, W. (2016). Organische Batterien mit Gallussäure, Pyrogallol und grünem Tee. In: PdN-Chemie in der Schule 65 (6), 22-27

Rosenberg, D., Behnisch, M., Pansegrau, S., Busker, M., Jansen, W. (2016): Speicherung elektrischer Energie mit neuartigen, organischen Batterien -Einfache Schalexperimente zur Demonstration von Flow-Batteries. In: PdN-Chemie in der Schule 65 (4), 36-42

Rosenberg, D., Wachholz, M., Busker, M., Jansen, W. (2016): Organische Batterien mit Alizarin - Schalexperimente zur Demonstration von Flow-Batteries mit dem Farbstoff der Krappwurzel. In: PdN-Chemie in der Schule 65 (3), 14-19

Tagungsbandbeiträge zu dieser Dissertation

Rosenberg, D., Böttger, S., Jansen, W., Busker, M. (2016): Organic Redox-Flow-Batteries: An Innovation in the Field of Education for Sustainable Development for Education Curricula. In: Conference proceedings. New perspectives in sciences education, 5th Conference edition, Florence, Italy, 17-18 March 2016. 1 ed. Padova: Libreriauniversitaria.it, 52-56

Konferenzbeiträge zu dieser Dissertation

Rosenberg, D., Pansegrau, S., Wachholz, M., Koring, D., Köppen, A., Busker, M., Jansen, W. (2016): Neue Experimente zu Redox-Flow-Batteries – Organische Batterien. Vortrag auf der 33. Fortbildungs- und Vortragstagung der Fachgruppe Chemieunterricht, Hannover (15.-17.9.2016)

Koring, D., Pansegrau, S., Rosenberg, D., Busker, M., Jansen, W. (2016): Flow-Batteries mit Anthocyanfarbstoffen. Poster auf der 33. Fortbildungs- und Vortragstagung der Fachgruppe Chemieunterricht, Hannover (15.-17.9.2016)

Rehling, A., Wachholz, M., Rosenberg, D., Busker, M., Jansen, W. (2016): Ascorbinsäure-, Zitronen- und Tee-Batterie. Poster auf der 33. Fortbildungs- und Vortragstagung der Fachgruppe Chemieunterricht, Hannover (15.-17.9.2016)

Rosenberg, D., Pansegrau, S., Wachholz, M., Koring, D., Köppen, A., Busker, M., Jansen, W. (2016): Neue Experimente zu Redox-Flow-Batteries – Organische Batterien. Vortrag auf dem MNU-Tag, Hannover (14.9.2016)

Böttger, S., Rosenberg, D., Jansen, W., Busker, M. (2016): Organic Redox-Flow-Batteries: An Innovation in the Field of Education for Sustainable Development for Education Curricula. Poster auf der Tagung New perspectives in sciences education, 5th Conference edition, Florence (17.-18.3.2016)

Rosenberg, D., Pansegrau, S., Behnisch, M., Wachholz, M., Rehling, A., Jansen, W., Busker, M. (2015): Organische Batterien – Flow-Batteries. Vortrag auf dem GDCh-Wissenschaftsforum, Dresden (30.8.-2.9.2015)

Ernst, D., Wachholz, M., Rosenberg, D., Jansen, W., Busker, M. (2015): Batterien mit Farb- und Aromastoffen. Poster auf dem GDCh-Wissenschaftsforum, Dresden (30.8.-2.9.2015)

Rehling, A., Pansegrau, S., Rosenberg, D., Jansen, W., Busker, M. (2015): Flow-Batteries mit der Sauerstoffverzehrkathode. Poster auf dem GDCh-Wissenschaftsforum, Dresden (30.8.-2.9.2015)