

Die Chemie der Redox-Flow-Batterien

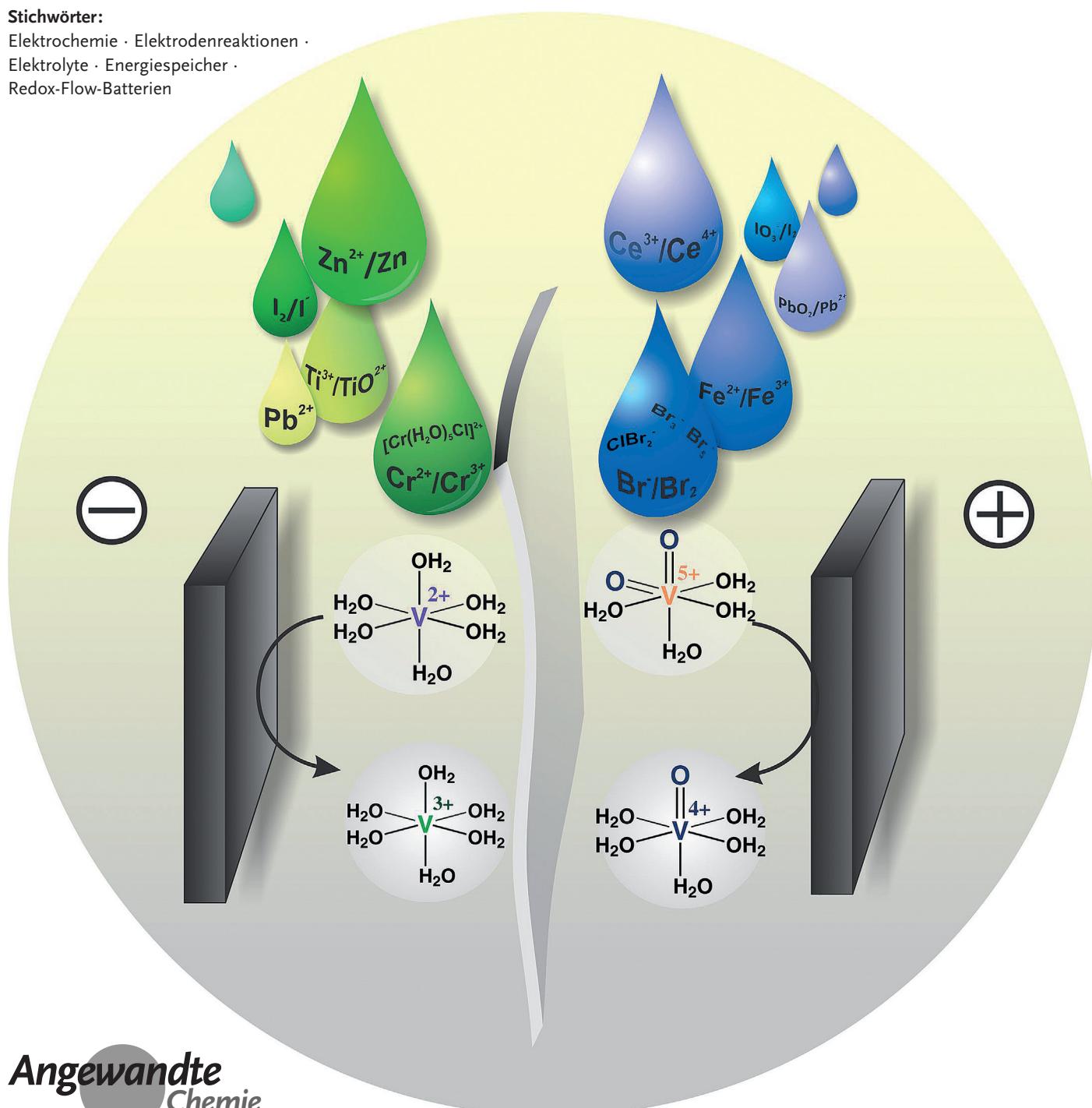
Jens Noack,* Nataliya Roznyatovskaya, Tatjana Herr und Peter Fischer

Stichwörter:

Elektrochemie · Elektrodenreaktionen ·

Elektrolyte · Energiespeicher ·

Redox-Flow-Batterien



Aufgrund der besonderen Eigenschaft der getrennten Skalierbarkeit von Energie und Leistung und der damit verbundenen potenziell niedrigen Energiespeicherkosten haben sich die Entwicklungen von unterschiedlichen Redox-Flow-Batterien zur Speicherung für fluktuierende erneuerbare Energien in den letzten Jahren intensiviert, was zu einem deutlichen Zuwachs an wissenschaftlicher Literatur geführt hat. Aus diesem Grund wird, anhand einer streng systematischen Einteilung und einem Fokus auf die Chemie der Elektrolyte, ein umfassender und kritischer Überblick über die Eigenschaften dieser Batterien und ihr zukünftiges Entwicklungspotenzial gegeben.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	9913
2. Genereller Aufbau einer Redox-Flow-Batterie	9915
3. Batteriechemie	9918
4. Batteriesysteme	9941
5. Ausblick	9942

1. Einleitung

Mit der Zunahme des Anteils an erneuerbaren fluktuierenden Energiequellen in einem elektrischen Energienetz steigt die Bedeutung von Energiespeichern, um eine Versorgung der Verbraucher zu allen Zeiten sicherstellen zu können.^[1,2] Die jeweilige Anwendung im Netz entscheidet dabei über die erforderliche Speicherzeit, welche von wenigen Millisekunden bis hin zu Monaten reichen kann:

ms bis s	Versorgungsqualität
s bis min	Frequenzstabilisierung
min bis h	Spitzenlastverschiebung
h bis w	Langzeitspeicher
m	Saisonspeicher

Für jeden Anwendungsfall existieren unterschiedlich geeignete Speichertechnologien.^[3] Für kurze Speicherzeiten eignen sich besonders physikalische Speicher wie Kondensatoren oder Schwungräder, für den mittleren Zeitbereich Pumpspeicherkraftwerke, Druckluftspeicher oder Batterien, und für noch längere Zeiträume sekundäre Energieträger wie z.B. Wasserstoff oder Methan (power to gas).^[4] Die derzeit am meisten verbreitete Batterietechnologie ist der Blei-Säure-Akkumulator. Mit Blei-Säure-Akkumulatoren lassen sich zwar relativ niedrige Investitionskosten erreichen, jedoch haben diese Batterien eine geringe Zahl an Lade-Entlade-Zyklen und müssen danach ersetzt werden. Andere Batterietypen wie Nickel-Cadmium-, Nickel-Metallhydrid- und Lithiumionen-Batterien besitzen höhere Energiedichten und Zyklenzahlen, aber auch höhere Kosten. Für eine dezentrale Speicherung von erneuerbaren Energien sind vor allem niedrige Kosten für die gespeicherte Energie und ein optimiertes Energiesystem notwendig, um eine Alternative zu fossilen Energiequellen zu bieten.^[5] Dadurch begründet sich, dass der Fokus anders als bei den meisten anderen elektrochemischen Energiespeichern nicht in hohen Energie- und Leistungsdichten oder in einfachen und kompakten Systemen liegt, sondern in zuverlässigen und langlebigen Speichern mit niedrigen Durchsatzkosten bei Speicherzeiten von einigen Stunden. Aufgrund einer unabhängigen Skalierung von Energie und Leistung, modularem Aufbau, Austauschbarkeit von defekten Komponenten und kostengünstigen Energie-

speichermedien bieten Redox-Flow-Batterien (RFBs) das Potenzial dazu. Redox-Flow-Batterien sind elektrochemische Energiespeicher, bei denen die redoxaktiven Stoffe strömende Medien sind und die Redoxreaktionen in einem brennstoffzellenähnlichen Energiewandler erfolgen. Im Unterschied zu Brennstoffzellen können die Reaktionen jedoch elektrochemisch umgekehrt werden. RFBs haben damit das Alleinstellungsmerkmal, dass sie je nach Prozessführung und Stromrichtung unmittelbar jeden Typus von elektrochemischen Energiewandler und -speicher einnehmen können (Abbildung 1).

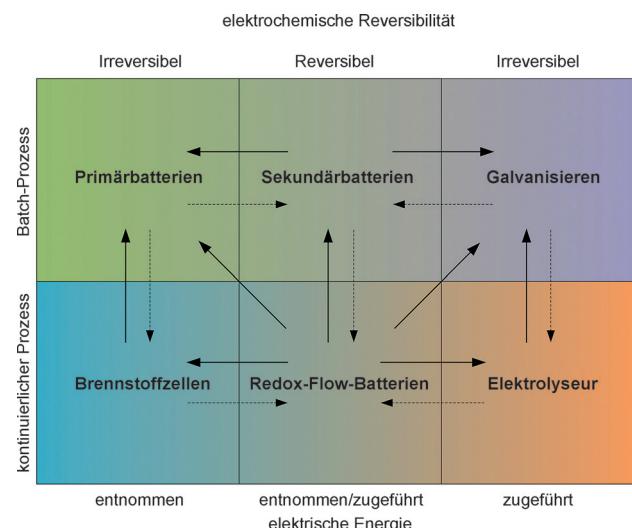


Abbildung 1. Stellung von Redox-Flow-Batterien in Zusammenhang mit anderen elektrochemischen Energiespeichern und -wandlern.^[6]

RFBs führten gerade im 20. Jahrhundert ein Nischensein, da aufgrund der niedrigen Kosten und der leichten Verfügbarkeit von fossilen Energiequellen nur geringe

[*] Dipl.-Ing. (FH) J. Noack, Dr. N. Roznyatovskaya, T. Herr,
Dr. P. Fischer
Projektgruppe Redox-Flow-Batterien
Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie
Angewandte Elektrochemie
Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7, 76327 Pfinztal (Deutschland)
E-Mail: Jens.Noack@ict.fraunhofer.de

Mengen der damals teuren erneuerbaren Energieerzeuger verfügbar waren und damit kaum eine Notwendigkeit der elektrochemischen Speicherung bestand. Forschung, Entwicklung und Kommerzialisierung von RFBs haben sich aber in den vergangenen 10 Jahren deutlich intensiviert. Der Grund hierfür ist vor allem die Umgestaltung der Energienetze mit einem immer größer werdenden Anteil an erneuerbarer Energie bei gleichzeitig höher werdenden Kosten für fossile Energiequellen und sinkenden Preisen für Photovoltaik- und Windenergie.

Die Entwicklung von Redox-Flow-Batterien geht zurück auf ein Patent von Kangro aus dem Jahr 1949.^[7] Darin beschreibt der Autor die Möglichkeit zur Speicherung von elektrischer Energie in Flüssigkeiten durch Redoxreaktionen von gelösten Redoxpaaren an Elektroden, unter anderem zur Anwendung als Energiepuffer für fluktuierende Energieerzeuger wie Windräder und Gezeitenkraftwerke. Der erste Anspruch beschreibt ein System, bei dem die in Flüssigkeiten gelösten Stoffe in oxidierte bzw. reduzierte Formen überführt werden, indem sie durch Halbzellen in separate Tanks und, zur Umkehrung der Reaktion, wieder zurückgeführt werden. Besondere Berücksichtigung verdient der zweite Anspruch, bei dem „*als elektrochemisch aktiver Stoff in Lösung ein einziger Stoff verwandt wird, der in drei oder mehreren Wertigkeitsstufen aufzutreten imstande ist*“, wodurch Diffusions-, Effizienz- und Energiedichte-Probleme minimiert werden können. Dieser Typ RFB wurde anhand von Cr^{III}/Cr^{II}//CrO₄²⁻/Cr^{III} (Cr-RFB) demonstriert (siehe Abschnitt 3.2.2.3). Erst in den 1980ern sollte die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) als weiterer Vertreter entwickelt werden. Neben dem Cr-System wurden von Kangro die beiden Systeme Fe^{III}/Fe^{II}//Cr^{VI}/Cr^{III} und Ti^{IV}/Ti^{III}//Cl₂/Cl⁻ benannt.



Jens Noack studierte Chemieingenieurwesen und Umweltechnik an der Hochschule für Technik und Wirtschaft in Dresden. Seit 2007 ist er Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie in der Abteilung Angewandte Elektrochemie, wo er sich hauptsächlich mit der Entwicklung von Redox-Flow-Batterien beschäftigt. 2009 bis 2011 war er kommissarischer Gruppenleiter der neuen Redox-Flow-Batteriegruppe. Seit 2011 ist er Doktorand am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Am Fraunhofer ICT arbeitet er seitdem als Projektleiter und Senior-Entwicklungsingenieur. Er arbeitet an Energiespeicher- und Energiewandlersystemen.



Nataliya Roznyatovskaya studierte Chemie an der Moskauer Staatlichen Lomonossov-Universität und promovierte 2005 mit einer Arbeit über Mechanismen der elektrochemischen Reduktion von zweikernigen Metall-Ligand-Komplexen. Nach einem Postdoktorat an der Universität Regensburg wurde sie wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung Angewandte Elektrochemie am Fraunhofer ICT. Ihr Forschungsschwerpunkt ist die elektrochemische Untersuchung von Elektrolyten für elektrochemische Speicher und Wandler.

In den darauffolgenden Jahren erfolgten von Pieper^[8] aus theoretischen Betrachtungen über eine Vielzahl von Elementen mit mehreren möglichen Oxidationsstufen (Zn^{II}, Zn^{IV}, Pb^{II}, Pb^{IV}, As^{III}, As^V, Sb^{III}, Sb^V, Cu^I, Cu^{II}, Au^I, Au^{III}, Hg^I, Hg^{II}, Ga^{II}, Ga^{III}, Ti^I, Ti^{III}, Ce^{III}, Ce^{IV}, Ti^{IV}, V^{II}, V^{III}, V^{IV}, V^V, Cr^{II}, Cr^{III}, Cr^{VI}, Mo^{III}, Mo^V, Mo^{VI}, Mn^{II}, Mn^{III}, Mn^{IV}, Fe^{II}, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}) weitere Einschränkungen. So wurde ein System mit den Redoxpaaren V^{II}, V^{III}, V^{IV}, V^V nicht weiter verfolgt, da vorhergehende Untersuchungen eine Wasserstoffentstehung bei der Reduktion von V^{IV} an Platin-Elektroden ergeben hatten. Außerdem erschien Vanadium damals wegen seines hohen Preises nicht sinnvoll für eine Verwendung als Energiespeichermedium. Eingehend untersucht wurde ein System aus Ti^{IV}/Ti^{III} als Anolyt und Fe^{III}/Fe^{II} als Katholyt (siehe Abschnitt 3.2.5.6). Kangro und Pieper folgerten 1962, dass ein solcher Ti/Fe-Stromsammel unter hohen Speicher/Leistungs-Verhältnissen bei der Speicherung von Windenergie ökonomisch konkurrenzfähig gegenüber Blei- und Nickel-Eisen-Batterien sein kann.^[9]

In den 1970er Jahren beschäftigte sich die US-amerikanische National Aeronautic and Aerospace Administration (NASA) vor dem Hintergrund der ersten Ölkrise mit der Entwicklung von kostengünstigen elektrochemischen Energiespeichern zur Speicherung von erneuerbaren Energien. Thaller et al. untersuchten unterschiedliche Redoxpaare auf ihre Verwendbarkeit als Energiespeicher. Der Fokus wurde insbesondere auf kostengünstige Materialien gelegt. Dies resultierte schließlich im Redox-Flow-Batterie-Konzept mit den Redoxpaaren Cr³⁺/Cr²⁺ und Fe³⁺/Fe²⁺ in salzauren Lösungen (siehe Abschnitt 3.2.2.1).

In den 1980er Jahren entwickelten Skyllas-Kazacos et al. die Vanadium-Redox-Flow-Batterie, die heute das am besten



Peter Fischer studierte Physikalische Chemie an der Heinrich-Heine-Universität in Düsseldorf, wobei er sich auf die Entwicklung von Analytik für PEM-Brennstoffzellen spezialisierte. Er war in Zusammenarbeit mit der Deutschen Luft- und Raumfahrt an der Entwicklung lokal aufgelöster Mikro-Raman-Spektroskopie für Brennstoffzellengasen beteiligt. Seit 2011 ist er Gruppenleiter für Redox-Flow-Batterien im Bereich Angewandte Elektrochemie am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT). Dort ist er verantwortlich für das Großprojekt Redox-Wind, in dem ein 2MW/20MWh-Redox-Flow-Speicher am Fraunhofer ICT entstehen wird.



Tatjana Herr erhielt ihren Bachelor (2008) und Master in Chemie (2010) an der Technischen Universität Braunschweig. Zurzeit erforscht sie als Doktorandin am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie und am Karlsruher Institut für Technologie nichtwässrige Vanadium-Redox-Flow-Batterien mit Schwerpunkt auf Elektrolyten und einer Erhöhung der Energiedichte.

untersuchte RFB-System darstellt. Bis heute wurden eine Vielzahl an Elektroden, Elektrolytzusammensetzungen, Membranen, Modellen und Systemen untersucht (siehe Abschnitt 3.2.3.1).^[10–15]

Mit dem Beginn des 21. Jahrhunderts wurden neben der Kommerzialisierung von Fe/Cr-, Zn/Br- und V-RFBs zahlreiche neue Batteriesysteme wie Zn/Ce, Pb, V-ClBr, V-Cl⁻/SO₄²⁻ entwickelt und untersucht. Neuere Systeme mit aprotischen, nichtwässrigen RFBs sind erst in den letzten zehn Jahren entstanden (siehe Abschnitt 3.5).^[16] Allein in den letzten drei Jahren wurden mehrere Übersichtsarbeiten zu RFBs veröffentlicht. Bei diesen Arbeiten wurde oftmals ein Fokus auf historische, kommerzielle oder technische Aspekte,^[17,18] oder auf Materialien, Betriebsparameter und konstruktive Besonderheiten gelegt.^[15,19] Hier geben wir nun, mit einer klaren Abgrenzung der Redox-Flow-Batterien zu anderen Energiespeichertechnologien, einen kritischen Überblick über die relevanten chemischen Aspekte der verschiedenen Technologien und insbesondere der chemischen Eigenschaften der verschiedenen Redoxpaare und ihrer Kombinationen.

2. Genereller Aufbau einer Redox-Flow-Batterie

Wie bei jedem anderen Akkumulator reagieren in der Redox-Flow-Batterie Stoffe mit reversiblen Reaktionen an Elektroden durch Energieumwandlung in einer elektrochemischen Zelle. Die besonderen Eigenschaften von RFBs sind dadurch gekennzeichnet, dass die redoxaktiven Stoffe immer als fließende Medien (Flüssigkeiten, Gase, Suspensionen usw.) vorliegen und damit eine nahezu vollständige Entkopplung der Skalierung von Energie und Leistung ermöglichen.^[20] Diese Eigenschaft teilen RFBs mit Brennstoffzellen, wobei diese jedoch Reaktionen verwenden, die elektrochemisch nicht umkehrbar sind. Dadurch ist der generelle Aufbau der elektrochemischen Zellen und -stapel der Redox-Flow-Batterie („stacks“) grundsätzlich ähnlich zu dem der Brennstoffzellen, jedoch je nach verwendeten Redoxpaaren im Detail deutlich unterschiedlich davon. Ein genereller Aufbau für die Verwendung von flüssigen Medien ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

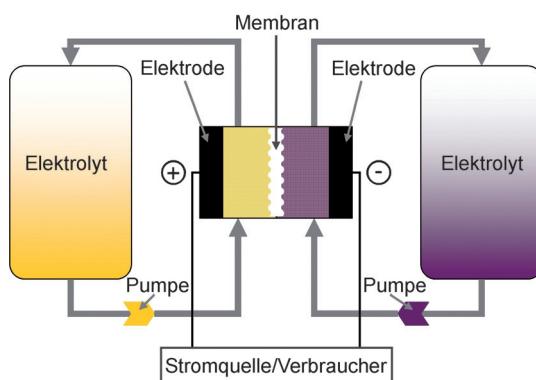


Abbildung 2. Redox-Flow-Batterien mit Elektrolyten als Energiespeichermedien.

Die elektrochemische Zelle wird durch eine Membran in zwei Halbzellen geteilt, durch die die jeweiligen Lösungen im Kreislauf gepumpt werden. Gemäß Batteriekonvention^[21] wird der Entladevorgang betrachtet und die positive Elektrode immer als Kathode und die negative als Anode bezeichnet und die zugehörigen Energiespeichermedien als Katholyt und als Anolyt. Als Batterien gelten bei der RFB sowohl Einzelzellen als auch Systeme von zusammengeschalteten Einzelzellen. Batterien, bei denen nicht alle redoxaktiven Stoffe in maximal einer Halbzelle strömend vorliegen, wie es z.B. bei Zn-basierten Batterien der Fall ist, werden als hybride RFBs bezeichnet.

In Abbildung 3 ist der Aufbau einer RFB-Zelle skizziert. Die Endplatten sorgen für die mechanische Stabilität des

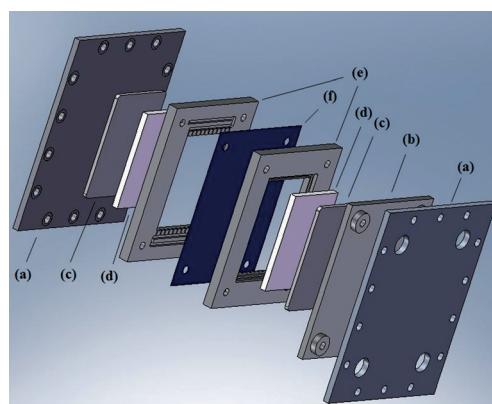


Abbildung 3. Beispielhafter Aufbau einer Redox-Flow-Batteriezelle:
a) Endplatte, b) Isolationsplatte, c) Graphitplatte, d) Kohlenstofffilz,
e) Durchflussrahmen, f) Membran.

Aufbaus, die Isolatorplatte für eine elektrische Isolierung zwischen den Halbzellen, die Graphitplatten für einen Abschluss der Halbzellen, die Durchflussrahmen für die Verteilung der Elektrolyte, die Graphitfilze als Elektroden mit hoher Oberfläche und die Membran zur stofflichen Trennung der beiden Halbzellen. Grundsätzlich kann auch ein brennstoffzellenähnlicher Aufbau mit Flussfeldern aus strukturierteren Graphitplatten und Diffusionselektroden verwendet werden. Aufgrund der leitfähigen Elektrolyte sind diese Aufbauten, insbesondere als Zellstapel aber nur aufwendig zu verwirklichen, da zur Vermeidung von Überpotentialen ein Kontakt der Elektrolyte mit den Elektroden erst innerhalb der Zelle erfolgen darf. Membranlose Zelle basieren auf kohärenten Fluidströmen, worüber Goulet und Kjeang einen Überblick geben.^[22]

Das gesamte System aus Zelle, Fluidtechnik, Pumpen und gegebenenfalls Wärmemanagement, Aktoren, Sensoren, Batteriemanagementsystem usw. bildet die Redox-Flow-Batterie. Je nach verwendeter Batteriechemie können sich das gesamte Batteriesystem ebenso wie Zell- und Zellstapelaufbau deutlich voneinander unterscheiden.

Häufig vorkommende und wichtige Parameter der Batterie sind Gesamtstromausbeute, Wirkungsgrad und Energie dichte. Die Gesamtstromausbeute („current efficiency“, CE) ist das Produkt der jeweiligen Stromausbeuten von Hin-

und Rückreaktionen. Sie ist vorrangig ein Maß für Nebenreaktionen. Der Wirkungsgrad („energy efficiency“, EE) ist der Quotient aus entnommener und zugeführter Energie und kann je nach Systemgrenze z.B. in Halbzell-, Zell- und Batteriewirkungsgrad unterschieden werden. Oftmals werden Zellwirkungsgrade ohne Berücksichtigung der Peripherie angegeben. Ähnlich diffus verhält es sich mit der Energiedichte, die oftmals als maximal speicherbare Energie bei Klemmenspannung, bezogen auf die Elektrolytlösungen unter Normbedingungen angegeben wird. Bei Einzelzelluntersuchungen werden Energiedichten meist ebenfalls allein auf die Elektrolytlösungen bezogen, allerdings bei einem realen Spannungsverlauf im Entladevorgang, wodurch diese Werte deutlich unterhalb des maximalen Wertes liegen. Mit anderen Batteriesystemen vergleichbare Werte erhält man erst, wenn die Energiedichten der vollständigen Batterieaufbauten einschließlich aller Komponenten ermittelt und angegeben werden, was fast nur bei kommerziellen RFBs anzutreffen ist.

2.1. Elektroden

Neben anderen Komponenten bestimmen die Elektroden zentral die Leistungsfähigkeit und die Langzeitstabilität der RFB. Sie sollten eine hohe elektrochemische Stabilität bei gleichzeitig hoher Reaktionskinetik der Redoxpaare mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, mechanischer Stabilität und niedrigen Kosten verbinden. Durch die Verwendung von Redoxpaaren mit negativen oder stark positiven Standardelektrodenpotentialen in wässrigen Medien kommen deshalb aufgrund ihres inerten Charakters und hoher Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannung, trotz niedrigerer elektrischer Leitfähigkeit und mechanischer Stabilität vorwiegend kohlenstoffbasierte Materialien infrage.^[14] Die eigentliche Elektrode bildet ein Material mit einer großen spezifischen Oberfläche, wie z.B. Graphitfilz, wobei der Elektrolyt meist durch die Elektrode geleitet wird. Eine Graphit- oder Bipolarplatte sorgt für elektrische Kontaktierung zwischen Halbzellen und verhindert durch Polymerverfüllung eine Elektromigration von Elektrolytlösung aus der Halbzelle heraus. Durch unterschiedliche Arten von Vorbehandlungen können die Kinetik der Reaktionen verbessert und die Oberfläche des Elektrodenmaterials vergrößert werden. Die Elektrodenoberflächen können z.B. chemisch, elektrochemisch oder thermisch oxidiert werden, um oberflächenempfindliche Redoxreaktionen zu beeinflussen.^[23–26] Weitere Methoden umfassen die chemische Dotierung^[27,28] und die Zugabe von Nanomaterialien.^[29–31]

Bei Zellaufbauten mit strukturierten Graphitkompositplatten werden, wie bei Brennstoffzellen, Kohlenstoffpapiere oder Graphitylese als Diffusionselektroden verwendet.^[27,32,33] Dabei konnten teilweise deutliche Leistungsdichtheiteigerungen erzielt werden.^[32]

Formstabile Elektroden („dimensionally stable anodes“, dsa), die aus Titan und einer Metallbeschichtung bestehen, erwiesen sich ebenfalls als geeignet. Beispielsweise hatten Vanadium^[36] und Cer^[34,35] an platiniertem Titan (und Vanadium auch an IrO_2 auf Ti) eine gute Reversibilität. Nachteilig

gegenüber kohlenstoffbasierten Elektroden sind jedoch der hohe Preis und die schnelle Sauerstoffentstehung.^[36] Metallelektroden haben oft den Nachteil, in der Lösung chemisch nicht stabil zu sein, oder – wie Pb und Ti – durch Oxidschichten passiviert zu werden.

Chakrabarti et al.^[10] und Parasuraman et al.^[14] geben einen Überblick über die Entwicklung der Elektrodenmaterialien für Redox-Flow-Batterien.

2.2. Separatoren

Separatoren werden in RFBs eingesetzt, um eine Durchmischung der Elektrolytlösungen und damit eine unkontrollierte Reaktionen zwischen den Halbzellen zu verhindern. Der Großteil der bisher erschienenen Publikationen, die ausschließlich die Entwicklung und Optimierung von Separatoren für RFB behandeln, befassen sich mit Vanadium-Redox-Flow-Batterien.^[11] Für die anderen Flow-Batterien werden in der Regel bereits entwickelte Separatormaterialien für Brennstoffzellen, Elektrolyseure oder aus der Wasserstoffbereitung verwendet.

Prinzipiell kann zwischen vier Separatorkonzepten unterschieden werden: 1) mesoporöse Separatoren, 2) ionische Austauschermembranen, 3) Hybridmembranen und 4) feste Ionenleiter.

1. Gegenwärtig verwendete poröse Separatoren sind in der Regel flexible Polymersysteme. Anders als bei den porösen Festkörpern, bei denen je nach Porengröße (PG) zwischen nano- ($\text{PG} < 1 \text{ nm}$), mikro- ($1 < \text{PG} < 2 \text{ nm}$), meso- ($2 \text{ nm} < \text{PG} < 50 \text{ nm}$) und makroporösen Materialien ($\text{PG} > 50 \text{ nm}$) unterschieden wird, wird bei den Membranseparatoren anhand der Filtrationsmembranen die Einteilung in Nano- ($\text{PG} < 5 \text{ nm}$), Ultra- ($5 < \text{PG} < 100 \text{ nm}$) und Mikrofiltrationsmembranen ($100 \text{ nm} < \text{PG} < 10 \mu\text{m}$) vorgenommen. Übliche Batterieseparatoren aus gereckten Polyolefinfolien bewegen sich im Bereich der Mikrofiltrationsmembranen. Aufgrund des Durchtritts von redoxaktiven Ionen durch die Poren sinkt die Effizienz einer RFB, weshalb diese Separatoren nicht ohne weitere Modifikation verwendet werden können. Kommerzielle Separatoren für Bleibatterien (Daramic) wurde daher ohne Vorbehandlung bisher lediglich in der Eisen-Vanadium-Redox-Flow-Batterie eingesetzt.^[37] Eine häufige Variante ist die nachträgliche Modifikation des Daramic-Separators mit Vernetzerpolymeren^[38] oder Füllstoffen. Diese Verfüllung der Poren soll den Durchtritt größerer Ionen verhindern, ohne die Protonenleitfähigkeit einzuschränken. Um eine hohe Selektivität zu erhalten, werden häufig die Poren von Mikrofiltrationsmembranen mit Lösungen von Ionenaustauschermaterialien (so genannten Ionomeren-Lösungen) nachträglich verfüllt.^[39–42]

Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen können auch nach der Phaseninversionsmethode nach Loeb-Sourirajan^[43] hergestellt werden. Durch diese Methode können asymmetrische Membranen hergestellt werden, bei denen die Porenradien zu einer Membranseite hin verkleinert sind. Beispiele dafür sind Membranen basierend auf Polyacrylnitril (PAN),^[44] Polyethersulfon in einer Mischung mit sulfonierte Polyetheretherketon (PES/SPEEK)^[45] und Polyvinyliden-

fluorid (PVDF).^[46] Um die Selektivität und die Benetzung der Poren zu erhöhen, können die Poren auch mit anorganischen Füllstoffen wie Orthomethylsilicaten verfüllt und ausgekleidet werden.^[47]

2. Ionische Austauschermembranen bestehen in der Regel aus einem Grundpolymer (dem „polymeren Rückgrat“), an dem saure oder basische Seitenketten angebracht sind. Die polaren funktionellen Gruppen der organischen Säuren oder Basen binden Wasser oder dipolare Lösungsmittelmoleküle, was zu einer Quellung des Polymers führt. Sofern die Quellung vollständig erfolgt, können ionische Ladungen über ein Netzwerk aus Lösungsmittelmolekülen ausgetauscht werden. Die gebundenen ionischen Gruppen im Polymer bilden eine geladene stationäre Phase, die durch elektrostatische Abschirmung einen weitgehend selektiven Transport von Kationen oder Anionen durch die Membran gewährleistet. Ionische Austauschermembranen teilen sich nach der Ladung ihrer stationären Phase in drei Gruppen auf: a) kationische Ionenaustauschermembranen und b) anionische Ionenaustauschermembranen und c) amphotere Ionenaustauschermembranen.

a) Kationische Austauschermembranen können je nach ihrem Grundpolymer in die Untergruppen der fluorierten und die nichtfluorierten Membranen unterteilt werden.

Fluorierte Kationenaustauschermembranen zeichnen sich durch eine hohe chemische Stabilität gegenüber Oxidations- und Reduktionsmittel aus. Sie sind beständig in mittelkonzentrierten Säuren und Alkalien. Standardmaterial für fluorierte Austauschermembranen sind Polyfluorsulfonsäuren (PFSA). Hauptvertreter dieser Austauschermaterialien ist das NAFION der Firma DuPont. Dieses für die Chlor-Alkali-Elektrolyse entworfene Membranmaterial gilt häufig als eine Art Standardmaterial für Kationenaustauschermembranen. In NAFION sind die Sulfonsäuregruppen über vollfluorierte Polypropylenglykolether an das polymere Rückgrat angebunden. Die Zahl an Fluoropropylethergruppen bestimmt sowohl die chemische Beständigkeit des Polymers sowie sein Quellungsverhalten. Heute bieten verschiedene Firmen PFSA-Membranen mit unterschiedlichen Seitenkettenlängen an.

PFSA-Membranen können auf zwei unterschiedliche Arten hergestellt werden. Sie können aus Lösungen ausgegossen („solution casting“) oder durch Extrusion der Fluorsulfonsäure-Vorstufe und anschließende alkalische Hydrolyse gewonnen werden. Das Ausgießen von Membranen aus einer Lösung bietet gegenüber der Extrusion den Vorteil, dass sich in der Lösung leitfähige Domänen als inverse Mizellen bilden, die zu ionischen Kanälen führen. Über die Theorie der Ionenleitung in PFSA-Austauschermembranen informieren auch Yeager et al.^[48]

Das Lösungsgießverfahren bietet die Möglichkeit, aus wässrigen oder alkoholischen PFSA-Lösungen Membranen auf einem polymeren Träger zu räkeln. Ebenso besteht die Möglichkeit, Lösungen mit anderen Polymeren und Vernetzern zu mischen, um eine Membran mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Entwicklungsziele modifizierter Membranen aus der Lösung sind hohe Ionenleitfähigkeit, geringe Ausdehnung beim Quellen, höhere Selektivität, ge-

ringer elektroosmotischer Durchtritt und geringe Permeabilität für große Kationen, auch Permselektivität genannt.

Ein nachteiliger Effekt von PFSA-Membranen ist eine Anreicherung oder auch Abscheidung von Vanadiumspezies auf der Oberfläche und im Inneren der Membran. Dieses Phänomen wird „Fouling“ genannt.^[49]

Nichtfluorierte Kationenaustauscher bestehen in der Regel aus sulfonierte Polyetheretherketon (SPEEK).^[50] Eine weitere Methode, um nichtfluorierte Membranen zu erhalten, ist das nachträgliche Sulfonieren von Polyphenylensulfonen^[51] (PPS, PS, PES) oder Polyimiden.^[52,53] Membranen aus aromatischen nichtfluorierten Polymeren haben jedoch häufig eine nicht ausreichende chemische Beständigkeit gegenüber Vanadium-Elektrolytlösungen^[54,55] und neigen zur Rissbildung.

b) Anionenaustauschermembranen haben eine höhere Permselektivität als Kationenaustauschermembranen, was eine höhere Stromausbeute der RFB bewirkt. Als kationische Gruppen werden in der Regel Triethylamingruppen über Chlormethylierung in ein Basispolymer eingebbracht. Basispolymere sind beispielsweise mit Adipinsäure vernetzte Polyvinylbenzyl-Styrol-Copolymere,^[56] Polyfluorenylether,^[57] Poly(Aryl-Ether-Keton-Phtalazinon) (PAEK).^[58–62]

c) Amphotere Ionenaustauschermembranen enthalten sowohl kationische als auch anionische Gruppen. Diese Membranen werden in der Regel durch strahlenchemische Ppropfcopolymerisation vorgefertigter Folien oder Pulver aus PVDF^[63–66] oder ETFE^[67] mithilfe von Gammastrahlen gewonnen. Kationische Gruppen werden über aufgepropftes Polystyrol oder α -Methylstyrol und anschließende Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure eingefügt. Anionische Gruppen werden durch Copolymerisation von Dimethyl- oder Trimethylaminoethylmethacrylat erhalten.

3. Bei den Kompositmembranen handelt es sich um anorganische Stoffe, welche nach dem Sol-Gel-Verfahren während des „solution casting“ in die Polymermatrix eingebracht werden. Ziel ist es die Poren in diesen Membranen zu verkleinern und so die Permselektivität der Membranen zu erhöhen. Beispiele für solche Membransysteme sind Silicate in NAFION^[68–70] oder teilfluoriertem SPEEK,^[71] Zirconiumphosphate in teilfluoriertem SPEEK^[72] oder Polywolframate in sulfonierte Polphenylensulfid (PPS).^[73]

4. Festkörperleiter werden in einer RFB selten eingesetzt, da ionenleitende Kristalle, Keramiken oder Gläser meist erst bei Temperaturen oberhalb 300°C hinreichende Leitfähigkeiten aufweisen. Die Leitfähigkeiten dieser Systeme sind in der Regel um ein bis zwei Größenordnungen geringer als die ionische Austauschermembranen. Für RFBs wurde lediglich der Einsatz in Lithium-RFBs in einigen wenigen Systemen vorgeschlagen. Hier kamen lithiumleitende Gläser zum Einsatz.^[74]

Einige Hybrid-Flow-Batterien mit festen Metallelektroden oder Gasdiffusionselektroden^[75] können theoretisch auch ohne Separator betrieben werden. Um jedoch Kurzschlüsse durch dendritisch abgeschiedenes Metall oder Flutung der Gasdiffusionselektrode zu vermeiden, werden in Hybrid-RFBs in der Regel dennoch poröse Separatoren oder Membranen eingesetzt. Theoretisch kann jedoch jede Flow-Batterie auch ohne Separator betrieben werden. Nur müssen

dann die Elektrolytflüsse von Anolyt und Katholyt in der Zelle exakt kolaminar und ohne Verwirbelung erfolgen (Abbildung 4). Bei den niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten in der RFB kann diese Auflage in einem Durchflussre-

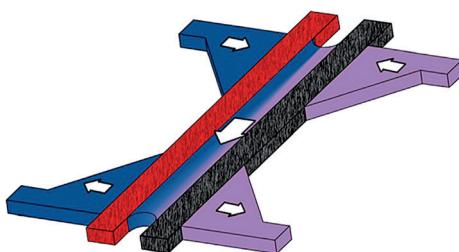


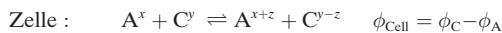
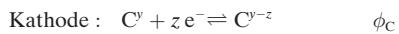
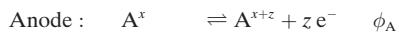
Abbildung 4. Kolaminare Redox-Flow-Batterie mit porösen Elektroden.^[22]

aktor einfach umgesetzt werden. Membranlose RFBs werden meist als laminarer Mikro-Flussreaktor ausgeführt.^[76,77] Poröse durchströmte Elektroden dürfen in solchen Aufbauten jedoch keinen Kontakt zu der Grenzfläche haben, da an Ihnen eine Durchmischung der Elektrolyte erfolgen würde. In ihrer Übersicht zu kolaminaren Flow-Reaktoren beschreiben Goulet et al.^[22] RFB-Mikroreaktoren, die auch mit porösen durchströmten Elektroden reversibel betrieben werden können.

3. Batteriechemie

3.1. Allgemeine Aspekte

Die Funktionsweise von Redox-Flow-Batterien kann allgemein als Reaktionen der Kombination von zwei korrespondierenden Redoxpaaren (oder zwei Halbzellen) in Richtung des Entladens folgendermaßen dargestellt werden:



Die beiden Redoxpaare $\text{A}^{x+z}/\text{A}^x$ und $\text{C}^{y-z}/\text{C}^y$ werden jeweils als positive und negative Elektrodenreaktion eingesetzt. Die Differenz der Redoxpotentiale ist die Zellspannung ϕ_{Cell} , die neben weiteren Parametern die elektrolytbezogene Leistungsfähigkeit und Energiedichte von RFBs bestimmen:

- 1) Standardpotentiale der Halbzellenreaktionen, die eine hohe Zellspannung thermodynamisch ermöglichen, aber gleichzeitig Nebenreaktionen thermodynamisch und kinetisch verhindern.
- 2) Stabilität und Löslichkeiten der Ionen in den beteiligten Oxidationsstufen.
- 3) Schnelle und reversible Elektrodenreaktionen.
- 4) Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe, deren Wirtschaftlichkeit und Umweltfreundlichkeit.

In realen Batterien müssen bei der Auswahl von geeigneten Elektrolyten Kompromisse eingegangen werden, da die

Anforderungen voneinander abhängig und oftmals gegenseitlich sind. Die Kombination von stark oxidierenden mit stark reduzierenden Redoxpaaren, um hohe Zellspannungen zu erreichen, ist zwar bezüglich hoher Energiedichte wünschenswert, kann aber nicht alleiniges Auswahlkriterium sein, da dies z. B. zu erhöhter Neigung zu Nebenreaktionen oder zu hohen Kosten führt oder die Löslichkeit und Reaktionskinetik zu gering ist. Wie am Beispiel der wässrigen Elektrolyte in Abbildung 5 dargestellt, sind die pH-abhängigen Elektro-

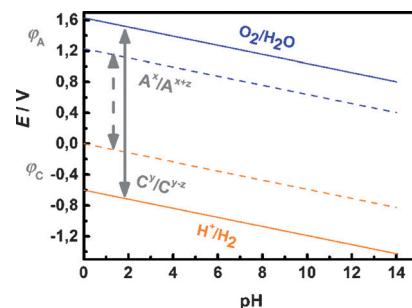


Abbildung 5. Auftragung des Standardpotentials (E gegen NHE) gegen den pH-Wert für die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung (gestrichelte Linien) mit Überspannungen (durchgehende Linien) an Kohlenstoffelektroden und dem Bereich der stabilen Halbzellenpotentiale in wässrigen Medien.^[6]

lytstabilitäten und die Stabilitäten (Pourbaix-Diagramme) für jedes einzelne Redoxpaar und Lösungsmittel und gegebenenfalls weitere Bestandteile zu betrachten. Eine Übersicht über publizierte Kombinationsmöglichkeiten von anorganischen Redoxpaaren ist in Tabelle 1 dargestellt: Die meisten Batterieelektrolyte sind säurehaltig, da außer Zink viele andere Metalle bei hohen pH-Werten als feste Hydroxide vorliegen und somit als RBF-Elektrolytkomponente nicht geeignet sind.

Für hohe Energiedichten müssen neben den Redoxpotentialen auch die Atom-/Molekülmassen der beteiligten Redoxpaare und der anderen Elektrolytkomponenten betrachtet werden, sowie die Zahl an Elektronenübergängen bei den Redoxreaktionen. Diese bestimmen neben der Löslichkeit die gravimetrische und volumetrische Energiedichte. Der Unterschied zwischen theoretisch berechneter und praktisch erreichbarer Energiedichte kann allerdings mehrere Dekaden betragen, insbesondere wenn die Reaktionen langsam sind. So beträgt die theoretische Energiedichte von Zn/Br-RFBs 570 Wh kg^{-1} , aber es werden nur ca. 70 Wh kg^{-1} praktisch erzielt.^[21] Neben den Redoxpaaren werden aber auch Gegenionen sowie gegebenenfalls Leitsalzionen und Protonen benötigt, die normalerweise nicht in den generellen Reaktionsgleichungen auftreten, aber zum Erhalt von Massen- und Ladungsverhältnissen wichtig sind. Während des Betriebes ändern sich, dem Ladezustand entsprechend, die Zusammensetzungen der Halbzellenelektrolyte und damit auch deren Eigenschaften (pH-Wert, Ionenstärke, Leitfähigkeit, Viskosität usw.).

Bei jedem Ladezustand muss die Löslichkeit und Stabilität der vorhandenen redoxaktiven Stoffe und Ionen und

Tabelle 1: Ausgewählte Beispiele von anorganischen Redoxpaaren für RFBs. Die Zellenfarbe zeigt den pH-Wert des Elektrolyten an: rot – sauer, blau – basisch, orange – neutral. Entwicklungsstufe: A – Halbzellenuntersuchungen, B – Prototyp getestet, C – Technologie ist kommerzialisiert.

		Kathode																
		Anode	E° [V]	MnO ₂ /Mn ₂ O ₃	Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Cu ⁺ /Cu	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	VO ₂ ⁺ /VO ²⁺	ClBr ₂ /Br ⁻	Br ₃ ⁻ /Br ⁻ [a]	NpO ₂ ⁺ /NpO ₂ ²⁺	IO ₃ ⁻ /I ₂	O ₂ /O ²⁻	HCrO ₄ ⁻ /Cr ³⁺	Cl ₂ /Cl ⁻	PbO ₂ /Pb ²⁺	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺
Zn(OH) ₄ ²⁻ /Zn	-1.22	B	B															
Zn ²⁺ /Zn	-0.76							B	B	C								
Fe ²⁺ /Fe	-0.45			A														
S/S ₂ ²⁻	-0.43								C									
Cr ^{3+}/Cr²⁺}	-0.41			C					A				B					
Cd ^{2+}/Cd}	-0.40			B														
V ^{3+}/V²⁺}	-0.26			B	C	B					B					B	B	
Pb ^{2+}/Pb}	-0.13													B				
H ^{+/H₂}	0			B	B		B						B					
TiO ²⁺ /Ti ³⁺	0.04			A		A							A					
Cu ^{2+}/Cu⁺}	0.15		B															
Np ^{4+}/Np³⁺}	0.15								B									
Cu ^{2+}/Cu}	0.34												B					
I ₂ /I ⁻	0.54									A								

[a] Oder Br₃⁻/Br⁻ 1.06 V (ausgegangen von Polybromidbildung). Die Potentiale können je nach Elektrolytzusammensetzung aufgrund von Komplexbildung variieren

damit die Batteriefunktion trotz geänderter Elektrolytzusammensetzung gewährleistet bleibt. Aufgrund der hohen Löslichkeiten und Leitfähigkeiten von Salzen in anorganischen Lösungsmitteln dominieren verschiedenste Batterien mit solchen Elektrolyten. Metallkomplexe mit organischen Liganden lassen sich am besten in organischen Flüssigkeiten lösen und stabil halten. Mit diesen Lösungsmitteln sind potenziell höhere Zellspannungen erreichbar als mit wässrigen, allerdings sind die Leitfähigkeiten und Löslichkeiten niedriger. Elemente mit mindestens drei Oxidationsstufen, die idealerweise alle löslich sind, lassen sich entsprechend in beiden Halbzellen nutzen. Dadurch minimiert sich die Diffusion von Ionen in den anderen Halbzellenraum und beschränkt sich auf elektroosmotische Effekte. Bei Redoxpaaren mit unterschiedlichen Elementen kann die elementare Elektrolytzusammensetzung oftmals angeglichen werden, wodurch die Löslichkeiten und damit die Energiedichte gegenüber separierten Redoxpaaren allerdings etwas niedriger, die Zyklustabilität aber höher ist.

Elektrodenreaktionen können zu einem Phasenwechsel führen, wodurch Metallabscheidungen oder gasförmige Produkte entstehen können. Wie in Abbildung 6 dargestellt, lassen sich RFBs anhand der Aggregatzustände der einzelnen Ausgangsstoffe und Produkte der Halbzellen klassifizieren, wobei die Zuordnung aufgrund komplizierter Verhältnisse

teilweise willkürlich erfolgen muss. Mehrphasensysteme benötigen anders als die klassischen einphasigen flüssigen Batterien mehr spezielle technische Lösungen zu ihrem Betrieb. Dies betrifft vor allem gleichmäßige Metallabscheidungen, Gastransport und -speicherung sowie den Umgang mit Suspensions.

Alle Halbzellenreaktionen finden an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt statt, bei denen der Elektronenübergang und dessen Reaktionskinetik direkt durch den Ablauf der elektrochemischen Redoxreaktionen bestimmt werden. Generell können Elektrodenreaktionen in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1) Außensphären-Reaktionen, bei denen die Ladung durch die Solvathülle tunneln. Die Kinetik dieser Reaktionen ist unabhängig vom Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis an der Elektrodenoberfläche, Monolagen oder spezifischer Adsorption an Oberflächengruppen. Dieser Mechanismus ist vorteilhaft für RFBs, allerdings handelt es sich meistens um ligandenstabilisierte Metallionen, die eine hohe molare Masse und eine niedrige

Löslichkeit haben, die wiederum zu einer niedrigen Energiedichte führt.

2) Innenosphären-Reaktionen, die durch spezielle Elektrodenoberflächenwechselwirkungen beeinflusst werden. Dabei haben die Redoxpaare eine stark von der Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche abhängige Kinetik und können z.B. durch Carbonylgruppen auf der Oberfläche katalysiert werden (Fe^{3+}/Fe²⁺, V^{3+}/V²⁺), oder sie sind durch Monolagenadsorption auf nichttoxischen Oberflächen begünstigt ([Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻). Bei diesem Mechanismus muss auf die Vorbehandlung der Elektroden und deren Haltbarkeit geachtet werden, da sich die Reaktionsgeschwindigkeiten um mehrere Größenordnungen unterscheiden können.}}

Im Weiteren betrachten wir die chemischen Aspekte der verschiedenen Redoxspezies und deren Eigenschaften in Halbzellen oder Batterien. Halbzellen mit Metallabscheidungen sind chemisch und elektrochemisch sehr ähnlich zu konventionellen Primär- oder Sekundärbatterien und gewinnen erst durch die Kombination mit einem Redoxpaar, das in Lösung vorliegt, an eigenständigem Charakter. Aus diesem Grund betrachten wir vor allem die für RFBs untersuchten Redoxpaare detaillierter.

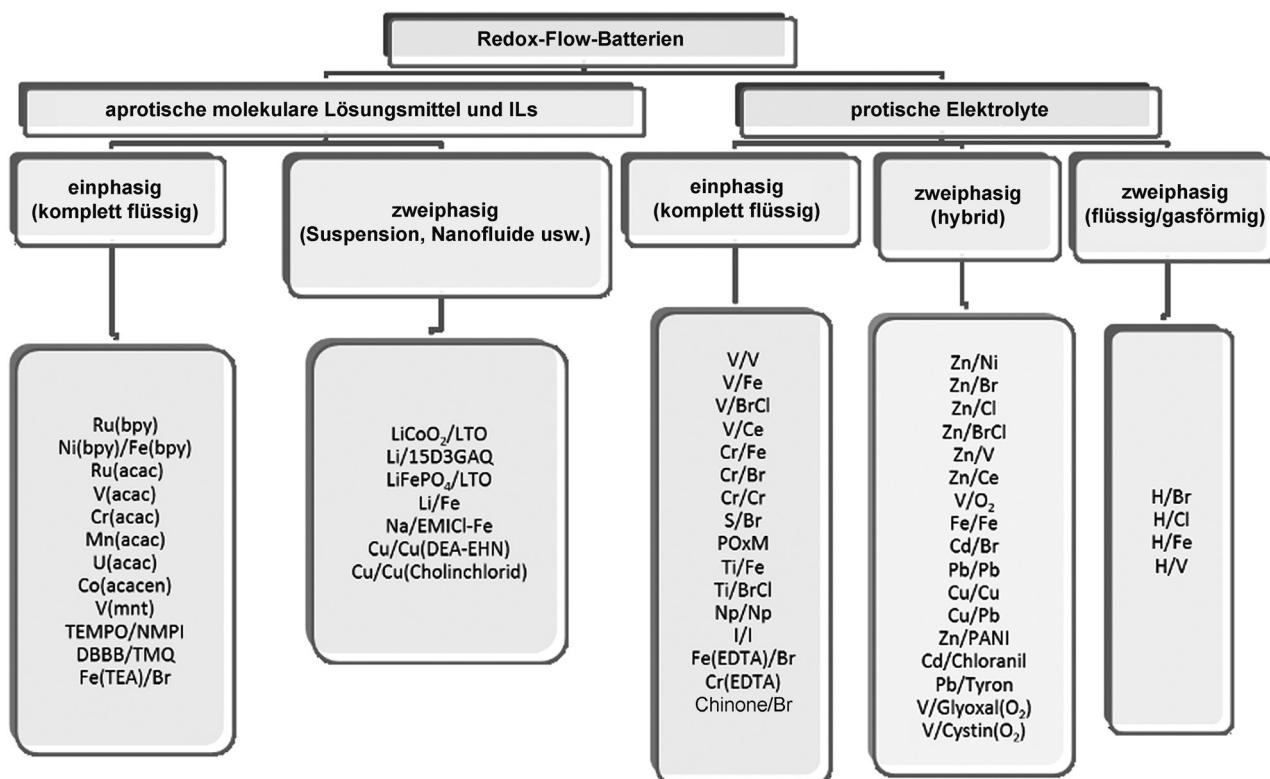


Abbildung 6. Einteilung von Redox-Flow-Batterien nach Elektrolytsystem und Aggregatzustand.^[6]

3.2. Anorganische Redoxpaare/protische Elektrolyte

3.2.1. Zn^{2+}/Zn

Die Zinkabscheidung gelingt trotz des stark negativen Standardelektrodenpotentials aufgrund eines hohen Wasserstoffüberpotentials durch eine kinetische Hemmung der Wasserstoffentstehung.^[78] Zinkbasierte RFBs sind aufgrund des Phasenübergangs hybride RFBs, bei denen die Kapazität durch die Menge an abgeschiedenem Zink im Anodenraum begrenzt ist. Die Abscheidung erfolgt aufgrund von Stromdichteunterschieden und unvollständiger Zinkauflösung ungleichmäßig, was die Gefahr von Dendritenbildung und damit Zellenkurzschlüssen erhöht. Zink ist allerdings aufgrund seines Materialpreises, der leichten Verfügbarkeit, des stark negativen Elektrodenpotentials, eines Zweielektronenübergangs und über zweihundert Jahren Erfahrung mit seiner Elektrochemie ein interessantes Element für RFBs.

3.2.1.1. $Zn^{2+}/Zn//Br_2/Br^-$

Das Zink/Brom-System geht zurück auf Arbeiten von Charles Bradley^[79] aus dem Jahr 1885 und stellt damit neben dem Zn/Cl_2 -System das älteste RFB-Hybridsystem dar. Dabei wird eine $ZnBr_2$ -Lösung eingesetzt, in der zur Leitfähigkeitserhöhung zusätzlich weitere Salze wie KBr und KCl enthalten sein können.^[80] Die Zinkionen im Elektrolyten liegen in Form von $[ZnCl_3]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $[ZnBr_3]^-$ oder allgemein als $[(ZnX_2)_2(\mu-X)_2]^{2-}$ vor.^[82] Zink scheidet sich elementar an einer Kohlenstoffanode ab, was zu Dendritenwachstum und damit zu Effizienzabnahme oder Totalausfäll-

len führen kann.^[81] Die negative Halbzelle ist oftmals mit einem Abstandshalter ausgestattet, um Raum für die Zinkabscheidung zwischen Elektrode und Membran freizuhalten.

$$\text{Anode : } Zn^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Zn \quad \varphi_A^0 = -0.76 \text{ V}$$

$$\text{Kathode : } 2 Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2 e^- \quad \varphi_C^0 = +1.06 \text{ V}$$

$$\text{Zelle : } Zn^{2+} + 2 Br^- \rightleftharpoons Zn + Br_2 \quad \varphi_Z = 1.82 \text{ V}$$

Die Löslichkeit von Br_2 in Wasser beträgt bei 20 °C gerade 0.43 mol L⁻¹. Durch die Anwesenheit von Bromid- und Chloridionen können allerdings wesentlich höhere Konzentrationen durch die Bildung von Polyhalogeniden (Br_3^- , Br_5^- , $ClBr_2^-$) erreicht werden.^[82] In Wasser unterliegt Br_2 einer baseunterstützten Hydrolyse. Deshalb sind die Elektrolyte für Zn/Br -RFBs starke Säuren, denen Halogenidsalze und Komplexbildner zugefügt werden, um Br_2 zu speichern. Das beim Laden entstehende elementare Brom steht in einem Gleichgewicht mit gelösten Polybromidionen. Infolge der Diffusion von Polybromidionen durch die Membran zur Anode entstehen hohe Selbstentladestrome durch die Reaktion mit Zink. Zur Verringerung der Diffusion können entweder organische Lösungsmittel wie Propionitril^[83,84] oder quartäre Ammoniumbromide im Katholyten eingesetzt werden.^[85,86] Heute werden meist *N,N*-Methylethylpyrrolidinium (MEP) oder *N,N*-Methylethylmorpholinium (MEM) oder Mischungen beider verwendet.^[87-89] Die zugesetzten quartären Ammoniumbromide stabilisieren die entstehenden Polybromidkomplexe durch Wechselwirkung mit den großen organischen Kationen, wobei eine hydrophobe organische

Phase ausfällt. Der Gehalt an aktivem Brom in der wässrigen Phase wird wesentlich gesenkt (auf ca. 0.01 mol L^{-1}), aber beim Entladen wird Brom aus beiden Phasen reduziert (Abbildung 7). Es wird die Existenz einer Reihe von kom-

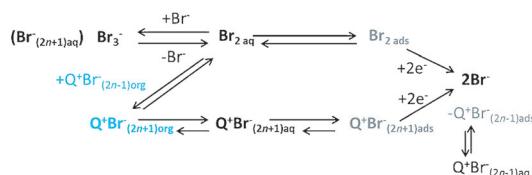
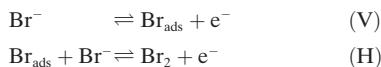


Abbildung 7. Komplexbildungsgleichgewichte zwischen wässriger und organischer Phase in einer Brom-Halbzelle und Reaktionswege des Entladens aus den Ergebnissen von Fabjan et al.^[97] Q steht für MEM/MEP, $n = 1-5$.

plexen Polybromiden angenommen, die miteinander in verschiedenen komplizierten Gleichgewichten stehen. Durch den Einsatz von ionenselektiven Membranen kann der Br_2^- -reiche Fluidstrom von der Zinkabscheidung weitgehend ferngehalten werden, um die Selbstentladung und auch Kurzschlüsse durch Zinkdendriten zu minimieren.^[90]

Die Br_2/Br^- -Redoxreaktionen mit einer starken Chemisorption von Bromidionen oder -radikalen sind mehrstufig und elektrochemisch reversibel an Pt-Elektroden und können als Innensphären-Elektrodenreaktionen klassifiziert werden^[91,92] Die Geschwindigkeiten der Br_2/Br^- -Redoxreaktionen sind an Kohlenstoffelektroden, wie sie für gewöhnlich in Batteriesystemen eingesetzt werden, mehr als zwei Größenordnungen kleiner als an Pt-Elektroden.^[93,94] Es wird angenommen, dass die Reaktionen nach einem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus ablaufen, d.h. Entladung (V), gefolgt von assoziativer Desorption (H):



Trotzdem sind die Annahmen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt kontrovers, und über den genauen Einfluss des Zustandes von kohlenstoffbasierten Elektrodenoberflächen auf die Reaktion wurde bisher nicht berichtet. Die ersten Vermutungen über katalytische Effekte entstanden mit Kohlenstoffnanoröhren-modifizierten Glaskohlenstoff-^[95] und mit Graphenoxid/Polymer-Kompositelektroden.^[96]

Obwohl die Komplexbildner (QBr) seit über 40 Jahren für die Bromspeicherung genutzt werden, wurden die ihre Auswirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften von Br_2/Br^- erst kürzlich untersucht. Neben der Bromspeicherung begünstigt QBr die spezifische Adsorption von Bromid an der Kohlenstoff/Polymer-Kompositelektrode und beschleunigt dadurch die Oxidation von Br^- .^[98] Die relativ hohen Löslichkeiten der Reaktionspartner und ein Zweielektronenübergang ermöglichen je nach Quelle eine maximale Energiebedarf von theoretisch bis zu 570 Wh kg^{-1} , wobei ca. 70 Wh kg^{-1} praktisch erzielt werden können.^[21,99]

3.2.1.2. $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}/\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$

Analog zu den Zink/Brom-RFBs kann auch das wesentlich reaktionsfreudigere Chlor/Chlorid als Kathodenpaar eingesetzt werden. In diesem Fall wird das beim Laden entstehende Chlor in einem separaten Gefäß bei 10°C mit Wasser als Chlorhydrat $\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelöst und beim Entladen durch Erhitzen wieder freigesetzt.^[100] Dabei können Wirkungsgrade bis 65% erzielt werden. Durch das höhere Standardpotential von Cl_2/Cl^- liegt die Leerlaufspannung um ca. 300 mV höher, bei 2.16 V.

$$\begin{array}{lll} \text{Anode : } \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} & \varphi_A^0 = -0.76 \text{ V} \\ \text{Kathode : } 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^- & \varphi_C^0 = +1.40 \text{ V} \\ \text{Cl}_2 + x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} & \\ \text{Zelle : } \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{Cl}_2 & \varphi_Z^0 = 1.80 \text{ V} \end{array}$$

Abgesehen von Korrosions- und Toxizitätsproblemen bedingt das hohe Kathodenpotential inerte, z.B. auf Titan basierende, Elektrodenmaterialien, bei denen die Cl_2/Cl^- -Reaktion eher langsam ist.

3.2.1.3. $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}/\text{ClBr}_2^-/\text{Br}^-$

Um die Vorteile von höherem Potential bei chlorbasierten bzw. günstigerer Kinetik bei brombasierten Zn-RFBs zu kombinieren, nutzten Zhang et al. einen Elektrolyten mit 2 M Cl^- und 2 M Br^- für die Untersuchung einer Zink/Polyhalogenid-RFB.^[101]

$$\begin{array}{lll} \text{Anode : } \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} & \varphi_A^0 = -0.76 \text{ V} \\ \text{Kathode : } 2\text{Br}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ClBr}_2^- + 2\text{e}^- & \varphi_C^0 = +1.40 \text{ V} \\ \text{Zelle : } \text{Zn}^{2+} 2\text{Br}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{ClBr}_2^- & \varphi_Z^0 = 1.80 \text{ V} \end{array}$$

Die erzielten Ergebnisse waren denen einer Zn/Br-RFB ähnlich, wobei leicht höhere Wirkungsgrade und Energiedichten erzielt werden konnten.

3.2.1.4. $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}/\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$

Bei einer weiteren Variante wurde $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ als Katholyt zusammen mit Zn^{2+}/Zn in Methansulfonsäure (MSS) als Anolyt untersucht, um-toxisches und korrosives Brom oder Chlor trotz niedrigerer Spannungslage ersetzen zu können.^[102]

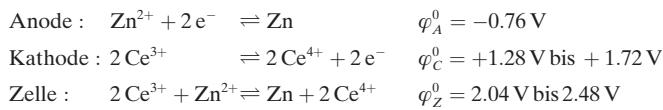
$$\begin{array}{lll} \text{Anode : } \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} & \varphi_A^0 = -0.76 \text{ V} \\ \text{Kathode : } \text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{e}^- + 2\text{H}^+ & \varphi_C^0 = +1.00 \text{ V} \\ \text{Zelle : } 2\text{VO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{VO}_2^+ + \text{Zn} + 4\text{H}^+ & \varphi_Z^0 = 1.76 \text{ V} \end{array}$$

Lösungen von VO_2^+ erreichten Konzentrationen bis $3-4 \text{ mol L}^{-1}$ in 3 M MSS, was deutlich über der Löslichkeit von VO^{2+} in H_2SO_4 liegt (siehe Abschnitt 3.2.3.1). Eine Batterie mit 3 M VO_2^+ in 2.8 M MSS und 1.5 M Zn^{2+} in 0.5 M MSS erzielte bei Lade-Entlade-Tests kontinuierlich abnehmende Wirkungsgrade von 70–58% nach 16 Zyklen. Als Ursache dafür

wurde die Wasserstoffentstehung in der negativen Halbzelle und damit ein Ladungsträgerungleichgewicht zwischen Laden und Entladen identifiziert. Zyklovoltammetrische Untersuchungen ergaben ähnliche Diffusionskoeffizienten in MSS wie in wässriger H₂SO₄.

3.2.1.5. Zn²⁺/Zn//Ce⁴⁺/Ce³⁺

Die Zn/Ce-Hybrid-RFB wurde 2004 von Clarke et al. patentiert^[103–106] und zeichnet sich vor allem durch ihre hohe Leerlaufspannung von ca. 2.4 V aus. Während des Ladevorganges wird festes Zn aus der Lösung abgeschieden und Ce^{III} zu Ce^{IV} oxidiert. Die Elektrolyte basieren auf Methansulfonsäure (MSS), um die thermodynamisch bevorzugten Sauerstoffentstehung zurückzudrängen und gleichzeitig eine relativ hohe Löslichkeit der redoxaktiven Stoffe (bis 0.8 M) zu ermöglichen.^[107]



Die größte Herausforderung ist die Ce-Halbzelle, die die Leistungsfähigkeit einer Batterie begrenzt.^[34] Für die positive Halbzelle erwiesen sich Pt- und Pt/Ir-basierte Elektroden – obwohl sie die Sauerstoffentstehung katalysieren können – als geeignet,^[108] da kohlenstoffbasierte Materialien durch das hohe Halbzellennpotential oxidiert werden^[109] und die Reaktionen deutlich schneller sind.^[35] Der Diffusionskoeffizient von Ce^{III} in CH₃SO₃H ist in etwa eine Größenordnung niedriger als in wässrigen Säuren^[114] und nimmt mit steigender CH₃SO₃H-Konzentration ab, was vermutlich durch Komplexbildung von Ce-Ionen verursacht wird. Die Sauerstoffentstehung (OER) nimmt ebenfalls mit höheren CH₃SO₃H-Konzentrationen ab. Die Ce^{IV}/Ce^{III}-Redoxreaktionen sind dabei elektrochemisch quasi-reversibel und relativ langsam. 0.8 M Ce-Lösungen in 4 M CH₃SO₃H bilden ein Optimum und sind ein Kompromiss der Löslichkeiten von Ce^{III} und Ce^{IV}, sowie der Umwandlungsgeschwindigkeit der Ce-Ionen. Bei Komplexbildung von Ce-Ionen mit Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) erhöhen sich die Geschwindigkeit der elektrochemischen Umwandlung von Ce-Ionen und die elektrochemische Reversibilität der Redoxreaktionen.^[110] Bei vorgenannten Arbeiten wurde festgestellt, dass die Löslichkeiten und die Umwandlungsgeschwindigkeiten von Ce^{IV}/Ce^{III} in wässriger H₂SO₄ nur sehr gering sind.^[111] In wässriger HNO₃ ist die Umwandlungsgeschwindigkeit zwar hoch, und es können 1 M Ce-Lösungen erreicht werden,^[112,113] allerdings wird Nitrat leicht reduziert, wodurch irreversible Nebenreaktionen im Elektrolyten auftreten. Ein membranloser Aufbau erreichte bei 20 mA cm⁻² bis zu 76 % Wirkungsgrad bei einer Gesamtstromausbeute von 90 %.^[114] Die Ce-Konzentration war allerdings nur 0.2 M, was bei höheren Konzentrationen zu mehr Nebenreaktionen und damit geringerer Effizienz führen könnte. Mit einer auf NAFION basierenden RFB wurden mit 0.8 M Ce^{III} in 4 M CH₃SO₃H bei 50 mA cm⁻² 57 Lade-Entlade-Zyklen mit ca. 39 % Wirkungsgrad absolviert.^[115]

3.2.2. Cr³⁺/Cr²⁺

3.2.2.1. Cr³⁺/Cr²⁺//Fe³⁺/Fe²⁺

Vor dem Hintergrund der ersten Ölkrise Anfang der 1970er Jahre wurden am NASA Lewis Research Center Untersuchungen für einen kostengünstigen stationären elektrochemischen Energiespeicher durchgeführt, um über Stunden oder Tage mit niedrigen Kosten Energie speichern zu können.^[116–119]

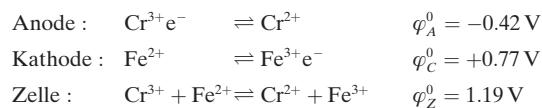
Das Batteriesystem sollte idealerweise über folgende Eigenschaften verfügen:^[116]

- Einfache Elektrodenreaktionen
- Hohe Austauschstromdichten
- Keine hohen Temperaturen
- Elektrochemisch reversible Reaktionen

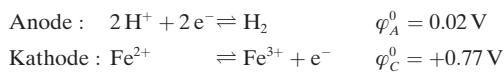
Weitere Eigenschaften sollten sein:

- Oxidierte und reduzierte Spezies sollten in Lösung vorliegen.
- Die Potentiale der Redoxpaare sollten in einem Bereich sein, bei dem das Lösungsmittel weder beim Laden noch bei Stillstand zersetzt wird.
- Sauerstoffaffine oder -enthaltende Ionen (z.B. MnO₄⁻, Cr³⁺) sollten vermieden werden, um das Wasserstoffmanagement zu vereinfachen.
- Komplexe Ionen (z.B. [Fe(CN)₆]⁴⁻) sollten vermieden werden, um eine möglichst hohe Energiedichte erzielen zu können.

Die ersten Untersuchungen erfolgten an einem System aus Fe³⁺/Fe²⁺ und TiO²⁺/Ti³⁺ (siehe Abschnitt 3.2.5.6).^[120] Gleichzeitig wurden weitere Redoxpaare an Kohlenstoffelektroden auf ihre Eigenschaften untersucht, wobei die Redoxübergänge von Fe²⁺/Fe³⁺ und Br⁻/Br₃⁻ reversibel, von Cr³⁺/Cr²⁺ V^V/V^{IV}, V^{IV}/V^{III}, V^{III}/V^{II} irreversibel waren.^[121] Vanadium wurde aufgrund seiner zahlreichen Oxidationsstufen positiv bewertet, jedoch wegen der Kinetik und Reversibilität sowie des hohen Preises nicht weiter betrachtet. Für das Br⁻/Br₃⁻-Redoxpaar gab es Anzeichen für eine gute Reversibilität an Borcarbid-Elektroden. Trotz des niedrigen Standardpotentials von Cr³⁺/Cr²⁺ und des damit verbundenen Risikos durch Nebenreaktionen in Form von Wasserstoffentstehung wurden die Entwicklungen aufgrund des niedrigen Preises und der höheren Zellspannung auf Fe/Cr fokussiert.



Durch die nahezu unvermeidliche geringfügige Wasserstoffbildung an der Anode entsteht auf Dauer ein Ladungsträgerungleichgewicht, das zu einer Kapazitätsabnahme führt, da während des Ladens mehr Fe³⁺ als Cr²⁺ entsteht. Zur Vermeidung des Problems kann ein Ausgleich vorgenommen werden, indem der entstehende Wasserstoff durch eine weitere elektrochemische Zelle durchgeleitet und dort an der Anode oxidiert wird:



In der kathodischen Halbzelle wird der eisenhaltige Katholyt durchgeleitet und in dem gleichen stöchiometrischen Verhältnis reduziert, wie Protonen an der Anode entstehen. Gleichzeitig wird auch der verlorengegangene Anteil an H^+ -Ionen durch Diffusion wieder zur Verfügung gestellt.^[122–125] Mit einer weiterentwickelten Zelle wurden höhere Stromdichten für die Eisenreduktion erzielt, aber auch Versuche zur Reduktion von Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} und V^{4+} waren erfolgreich.^[123]

1981 wurde ein Prototyp mit einer Nennleistung von 1 kW und 12 kWh bei einer Stromdichte von 32 mA cm^{-2} entwickelt.^[125] Das System bestand aus 4 Stapeln mit insgesamt 156 Zellen.

Ein fünfzelliger Stapel mit einer aktiven Fläche von 307 cm^2 pro Zelle erzielte Energieeffizienzen von 70–80% und eine Leistungsdichte von 54 mW cm^{-2} bei 81 mA cm^{-2} mit einer Au-Pb-katalysierten Anode.^[124] Die Herstellung einer Au/Pb-Elektrode erfolgte durch thermische Reduktion eines mit Au-Lösung imprägnierten Kohlenstoff-Filzes bei 250°C mit einer Beladung von $20 \mu\text{g cm}^{-2}$ Au und anschließende In-situ-Abscheidung von Pb aus einer 10^{-4} M PbCl_2 -Lösung.^[126] Dabei wurde festgestellt, dass sich die verwendeten Filze hinsichtlich Hydrophilie, pH-Wert, Au-Aufnahmevermögen und Wasserstoffüberspannung unterscheiden. Es wurde vermutet, dass reduzierende Gruppen auf der Oberfläche des Filzes die Ursache für die nicht reproduzierbare und uneinheitliche Abscheidung waren. Durch die Behandlung mit HNO_3 sollten die Gruppen oxidiert werden. Weiterhin wurden Unterschiede in der Wasserstoffüberspannung gefunden, die ebenfalls auf die Gruppen auf der Oberfläche zurückgeführt wurden. Oxidierte Oberflächen ergaben höhere Überspannungen als reduzierte. Der Au-Aufnahmeprozess konnte bei gleichzeitig hoher Wasserstoffüberspannung durch eine Vorbehandlung in 1 M HNO_3 reproduzierbar gestaltet werden. Eine entsprechende Zelle erreichte bei Stromdichten bis 108 mA cm^{-2} eine Gesamtstromausbeute von 98 % bei 0–80 % Ladezustand.^[127]

Katalysatoren wie Pb, Bi/Pb, Bi, ZrC, Au/Pb, Cu/Pb und Ag/Pb können nicht nur die Anodenreaktion beschleunigen, sondern weisen zusätzlich eine hohe Wasserstoffüberspannung auf.^[125, 128–131]

Mittels Austauschchromatographie und Vis-Spektrometrie wurden verschiedene Chromkomplexe während des Lade- und Entladevorganges identifiziert.^[132–134] Im entladenen Zustand ist $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ die vorherrschende Spezies, die sich in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ befindet. Bei Änderung des Ladezustandes verringert sich schnell die Konzentration an $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, die Konzentration von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ändert sich kaum, was bedeutet, dass sich das Gleichgewicht zwischen den beiden nur langsam einstellt. In Anwesenheit von Cr^{II} wird die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung erhöht. Die Oxidation erfolgt durch eine Chloridbrücken-vermittelte Innensphären-Redoxreaktion zwischen $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{+}$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$.

Durch die Verwendung von gemischten Elektrolyten (1 M CrCl_3 , 1 M FeCl_2 , 2 M HCl), einer mikroporösen Membran und einer Temperatur von 65°C mit einer Bismut/Blei-katalysierten Anodenreaktion kann die Leistungsfähigkeit drastisch erhöht werden.^[131, 135–138]

Die Vorteile von vermischten Elektrolyten sind:

- Verwendung von mikroporösen Membranen statt hochselektiver und teurer Ionenaustauschmembranen ist möglich.
- Osmotisch bedingte Volumendifferenzen von Anolyt und Katholyt können durch Vermischen ausgeglichen werden.
- Elektrolytproduktion kann einfacher und damit billiger erfolgen, da keine aufwendige Abtrennung von Eisen/Chrom erfolgen muss.
- Durch niedrigeren Zellwiderstand (Separator) und damit erhöhte Leistungsdichten sinken die leistungsspezifischen Kosten.

Nachteile:

- Niedrigere Stromausbeute bedingt durch einen mikroporösen Separator
- Geringere Löslichkeit der Redoxpaare und somit niedrigere Energiedichte
- Niedrigere Zellspannung

Allerdings kann der scheinbare Leistungsverlust aufgrund der niedrigeren Zellspannung durch schnelleren Ablauf der Anodenreaktion bei erhöhten Reaktionstemperaturen kompensiert werden.^[135] Der grundlegende Mechanismus ist dabei nicht nur der verringerte Innenwiderstand der Zelle, sondern eine Gleichgewichtsverschiebung von der inaktiven Spezies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ zugunsten der schnelleren redoxaktiven Spezies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$.^[133, 134] So werden deutlich höhere Stromdichten bis 129 mA cm^{-2} bis zu höheren Ladezuständen erhalten. Die dabei erzielten Energieeffizienzen lagen zwischen 75–85 % bei maximal 1 % Wasserstoffentstehung an der Anode.

Mit einer Bi/Pb-katalysierten Anode erzielte ein 867-cm^2 -Zellstapel bei einer Temperatur von 65°C und einer Stromdichte von 60 mA cm^{-2} mit vermischem Elektrolyten und wenig selektiver Kationenaustauschmembran 75 % Wirkungsgrad.^[139] Eine ähnlich aufgebaute 14.5-cm^2 -Zelle erzielte über 80 % EE bei 80 mA cm^{-2} über 500 Zyklen.

Eine 1-kW-Fe/Cr-RFB mit 6 Zellen erzielte bei 60 mA cm^{-2} 83 % EE und 0.24 % H_2 -Entwicklung.^[140]

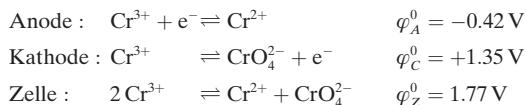
3.2.2.2. $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}//\text{Br}_2/\text{Br}^-$

Eine Cr/Br-RFB wurde von Heintz et al. 1996^[141] und Swartbooi et al. 2006^[142] erwähnt, wobei erstere die Diffusion von Br_2 durch eine Kationenaustauschmembran untersuchten und letztere eine Zelle entwickelten und damit eine Zellspannung von 1.44 V bei einer Standardpotentialdifferenz von 1.49 V erzielten. Die theoretische Energiedichte sollte 57 Wh kg^{-1} betragen.

3.2.2.3. $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}//\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

Das schon in den 1940ern von Kangro patentierte System nutzt drei verschiedene Oxidationsstufen des Chrom in

schwefelsaurem Medium.^[7] Verglichen mit anderen RFBs ist die Differenz der Standardpotentiale mit 1.77 V relativ hoch, was neben einer potenziell hohen Energiedichte gleichzeitig auch Probleme mit Wasserstoffentstehung in der Anodenhalbzelle und Sauerstoffentstehung in der Kathodenhalbzelle bedeutet.



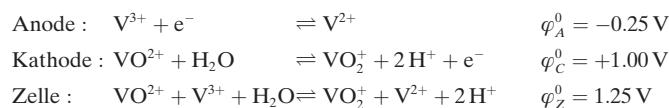
Kangro kombinierte deshalb 25%ige $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ in 2 M H_2SO_4 mit Blei-, amalgamierten Blei- oder Quecksilber-elektroden. Mit frisch amalgamiertem Blei wurden Entladestromspannungen von 1.8 V erreicht. Problematisch waren die hohe Überspannung zur Reduktion von Cr^{3+} und die Frage nach einem geeigneten Kathodenmaterial mit hoher Sauerstoffüberspannung bei gleichzeitig günstiger Reaktionskinetik.^[8] Aus heutiger Sicht sprechen besonders die äußerst giftigen und kanzerogenen Chromat- und Dichromationen gegen eine Verwendung in einer Batterie.

3.2.3. $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$

Divalente Vanadiumionen bilden metastabile Lösungen und sind wegen ihres negativen Potentials und der einfachen isostrukturellen Redoxreaktion zu V^{3+} . Wegen der Kombinationsmöglichkeit mit den beiden höheren Oxidationsstufen des Vanadium ist $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ eines der am besten untersuchten Redoxpaare für RFBs. Die Löslichkeiten im sauren Milieu sind ebenso wie die Materialkosten moderat. Durch das negative Standardelektrodenpotential sind zwar die Kombinationsmöglichkeiten mit anderen Redoxpaaren groß, allerdings sind im wässrigen Medium kohlenstoffbasierte Elektroden notwendig, an denen die Reaktionskinetik nur mittlemäßig ist.

3.2.3.1. $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}/[\text{VO}_2^+]/\text{VO}^{2+}$

Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) ist das bis heute am meisten untersuchte RF-Batteriesystem, obwohl die Eignung des im Sauren löslichen di- bis pentavalenten Vanadium erst 1986 entdeckt wurde.^[143] Davor erfolgten grundlegende elektrochemische Untersuchungen von Vanadium zumeist an Platin- und Quecksilberelektroden.^[144–146] Aufgrund einer Filmbildung an Platin-Elektroden, langsamer $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ -Reaktionen, irreversibler $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ -Reaktionen an Kohlenstoff-Filzelektroden und hoher Kosten wurde die Untersuchung im Rahmen des NASA Redox-Flow-Batterieprojektes eingestellt.^[9] Sum et al. konnten später jedoch zeigen, dass die Geschwindigkeiten und Reversibilität der beteiligten Redoxreaktionen stark von der Vorbehandlung der Elektroden abhängen, insbesondere von dem Oxidationszustand der Elektrodenoberfläche,^[147,148] wodurch die Reaktionen irreversibel oder auch reversibel ablaufen können.^[149]



Der Vorteil des Vanadium/Vanadium-Systems besteht in der Nutzung von Ionen des gleichen Elementes in verschiedenen Oxidationsstufen in beiden Halbzellen, wodurch eine Veränderung der Konzentrationen der Elektrolyte durch Diffusion durch die Membran in den jeweils anderen Halbzellenraum minimiert wird und sich somit potenziell höhere Energiedichten und Wirkungsgrade ergeben. Weitere Systeme mit Redoxpaaren mit drei oder mehr Oxidationsstufen sind nur als Cr-RFB (siehe Abschnitt 3.2.2.3), U-RFB (siehe Abschnitt 3.5.1.2), Np-RFB (siehe Abschnitt 3.2.5.9) und als Hybridsystem Pb-RFB (siehe Abschnitt 3.2.5.4) bekannt. Die beiden Elektrolyte bestehen meist aus 1.5–2 M V-Lösungen in 2 M H_2SO_4 , was theoretisch maximalen Energiedichten von 19–38 Wh L⁻¹ entspricht. Um möglichst hohe volumetrische und gravimetrische Energiedichten erreichen zu können, sind hohe Vanadiumkonzentrationen erforderlich, die nahe an den Löslichkeitsgrenzen liegen. Eine Besonderheit ist dabei die komplexe Chemie des pentavalenten Vanadium, das bei Temperaturen ab ca. 40°C zur irreversiblen Kondensation zu Vanadiumpentoxid neigt. V^{V} existiert in verdünnten, stark sauren Lösungen in der hydratisierten Form $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ des gelben Dioxovanadiumions VO_2^+ .^[150–152] In höher konzentrierten Lösungen ($[\text{V}^{\text{V}}] > 100 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 2 \text{ M}$) unterliegt $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ einer Dimerisierung und Komplexbildung mit Sulfat- und Hydrogensulfationen in der zweiten Koordinationssphäre (Abbildung 8). Deprotonierung und Zerfall der Dimere führen daraufhin zur Bildung des wenig löslichen V_2O_5 , das ab Konzentrationen von ca. 0.25 M ausfällt.

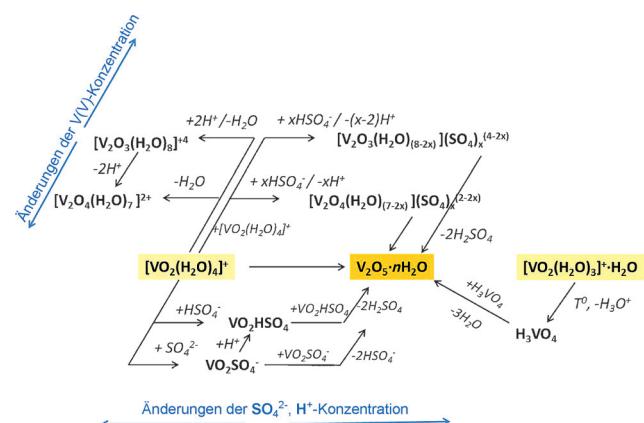


Abbildung 8. Reaktionsmöglichkeiten von V^{V} -Ionen in Abhängigkeit von Vanadium- und Schwefelsäurekonzentration.^[6]

Eine weitere Erklärung für die thermische Instabilität von V^{V} -Lösungen ist die mögliche Existenz des bei niedrigeren Temperaturen gegenüber $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ stabileren Komplexes $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, der bei Temperaturanstieg durch Deprotonierung zum neutralen $\text{VO}(\text{OH})_3$ und schließlich zu V_2O_5 reagiert (Abbildung 8).^[153] V^{IV} erscheint als blauer okta-

edrisch koordinierter $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ -Komplex,^[154] der bei hohen H_2SO_4 -Konzentrationen ($> 5\text{ M}$) mit Sulfat Ionenpaarbindungen eingehen kann. Es wird vermutet, dass SO_4^{2-} -Anionen in die innere Koordinationssphäre von V^{IV} -Komplexen gelangen und auch V^{IV} -Dimere gebildet werden können.^[155] In Mischungen von V^{IV} mit V^V , wie sie in teilgeladenen VRFBs auftreten, ist die Bildung von gemischtvalenten Komplexen bei Vanadiumkonzentrationen über 0.8 M und H_2SO_4 -Konzentrationen über 3 M bekannt.^[156]



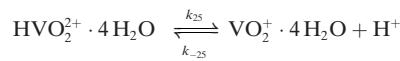
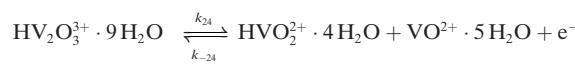
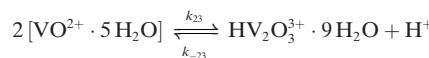
Dieser Komplex beeinflusst ebenso die Stabilität des Katholyten sowie das elektrochemische Verhalten des V^V/V^{IV} -Redoxpaars in der positiven Halbzelle. Um die Ausfällung von V^V zu vermeiden, wurden folgende Lösungen vorgeschlagen:

- 1) Die Deprotonierung kann verhindert werden, indem die Konzentration der Säure im Elektrolyt erhöht wird. Dies führt aber gleichzeitig dazu, dass die Löslichkeiten der anderen Oxidationsstufen bei gleicher Temperatur stark absinken und sich eine Ausfällung/Kristallisation ergibt.^[157]
- 2) Gesättigte Vanadiumlösungen können durch Zugabe von Additiven (z. B. 5 Gew.-% Kaliumsulfat, 3 Gew.-% Sodiumhexametaphosphat, Polyacrylsäure), die eine Ausfällung hemmen, stabilisiert werden.^[158] Als Stabilisatoren von Vanadiumlösungen werden sowohl organische (Gelatin, Xanthan, Stärke usw.) als auch anorganische Substanzen (3 Gew.-% Aerosil 200, Aerosil 300) eingesetzt, die das Gelieren von Elektrolyt hervorrufen. Als Additive wurden bisher anorganische Salze, organische Tenside und chemische Verbindungen mit Hydroxy- oder Aminogruppen untersucht.^[159, 160] Eine praktische Anwendung solcher Additive in VRFB wird aber dadurch beeinträchtigt, dass sie sich von V^V -Ionen leicht chemisch oxidierten lassen, was zu Kapazitätsverlust führen kann. Der genaue Wirkmechanismus solcher Additive ist noch nicht bekannt. Die Stabilität des Elektrolyten wurde in der Regel nur ex situ untersucht, wobei das Elektrodenmaterial (Kohlenstoff), mit dem die Elektrolytlösung in Kontakt kommt, die Koagulation der V^V -Teilchen katalysieren kann.
- 3) Die Stabilität der Lösungen kann durch Veränderung der chemischen Struktur von Vanadiumionen in einer Elektrolytlösung erreicht werden. Dafür werden derzeit gemischte Säuren (Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Methansulfonsäure und deren Mischungen) als Elektrolyte eingesetzt.^[161, 162] Chloridhaltiger Elektrolyt ermöglicht es, Vanadiumsalze bis zu einer Konzentration von 2.5 M zu lösen und ist zusätzlich bis 50°C thermisch stabil. Die Stabilität beruht auf der Bildung von $VO_2Cl(H_2O)_2$.^[163] In gemischten Säureelektrolyten (Cl^- und SO_4^{2-}) bilden V^{III} -Spezies einen gelartigen Niederschlag (nach ca. 10 Tagen oder bei niedrigen Temperaturen), der sich aber bei Temperaturerhöhung wieder auflöst. Ein Grund dafür ist die Bildung von neutralen, durch Anionen komplexierten V^{III} -Spezies $[VSO_4(OH)(H_2O)_5]$ und $[V(SO_4)_2(H_2O)_4]^-[H_5O_2]^+$ -Ionenpaaren.^[164] Durch die Ver-

wendung von Salzsäure kann allerdings eine unerwünschte Chlorentwicklung als Nebenprozess einsetzen.

Um die hochkonzentrierten Vanadiumelektrolyte herzustellen, kann zum einen eine $VOSO_4$ -Lösung zu V^V und V^{III} elektrolysiert werden, wobei die gebildete V^{3+} -Lösung zusammen mit einer frischen $VOSO_4$ -Lösung als Ausgangslösungen in einer VRFB dienen können.^[165] Zum anderen kann eine Suspension von V_2O_5 elektrolysiert werden, wobei als Anolyt eine Mischung von 50 % V^{3+} und 50 % VO^{2+} entsteht, die ebenfalls als Ausgangslösung in beiden Halbzellen eingesetzt werden kann.^[166] Mit diesen Methoden wird die niedrige Löslichkeit von V_2O_5 in Schwefelsäure umgegangen.^[167] Zur Vermeidung der irreversiblen V_2O_5 -Ausfällung bei hohen Temperaturen werden VRFB-Systeme mit einem Kühlungssystem ausgestattet.

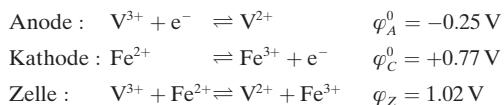
Als Elektrodenmaterial kommen aufgrund des negativen Standardpotentials des Anolyten (-0.26 V) hauptsächlich Kohlenstoffelektroden infrage.^[168] Die typischen Leistungsdichten liegen bei $50\text{--}100\text{ mW cm}^{-2}$, was im Vergleich zu einer PEMFC etwa Faktor 10 geringer ist. Es ist bekannt, dass beide Redoxpaare Innersphären-Reaktionen mit einer starken Empfindlichkeit für die Elektrodenoberfläche eingehen. Beim negativen V^{III}/V^{II} -Redoxpaar dominiert die Innenphasen-Reaktion allerdings nur bei geringer Bedeckung der Elektrode mit Carbonylgruppen.^[169] Die Gegenwart von *o*-Benzochinon-artigen Gruppen senkt die Reaktionsgeschwindigkeiten, die sich allerdings wieder erhöhen, wenn die Gruppen zur Katecholform reduziert werden.^[170] Durch Funktionalisierung der Elektrodenoberfläche mittels verschiedener Oxidationsmethoden können die Geschwindigkeiten für die Reaktionen der positiven Halbzelle, und damit die Leistungsdichte und der Wirkungsgrad der Batterie, stark erhöht werden.^[24, 25] Dabei werden C-OH-, C=O- und COOH-Gruppen gebildet, die durch eine Anlagerung von Vanadyl- oder Divanadylkationen einen vereinfachten Elektronentransfer ermöglichen. Es wird vermutet, dass die V^{IV} -Oxidation an Glaskohlenstoffelektroden aus drei elementaren Schritten besteht: ein chemisch-elektrochemisch-chemischer (CEC) Mechanismus bei niedrigen Überspannungen, der bei höheren anodischen oder kathodischen Überspannungen zu einem elektrochemisch-chemisch-chemischen (ECC) Mechanismus wird.^[170] Der Elektronentransfer erfolgt dabei über eine adsorbierte Schicht eines elektrisch neutralen Zwischenproduktes $VO_2 \cdot 4H_2O$, das ausfallen könnte, und schließlich wird die Adsorption $VO_2^+ \rightleftharpoons VO_{2,ads}^+$ ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Für die V^V/V^{IV} -Reaktionen wurde kürzlich ein weiterer CEC-Mechanismus vorgeschlagen, der die Dimerisierung und Bildung eines gemischtvalenten $V^{IV}\text{-}V^V$ -Komplexes berücksichtigt, wobei die elektrochemische Polarisierung geschwindigkeitsbestimmend ist.^[171]



Eine kürzlich erschienene Studie über die Korrosion von Graphitelektroden in Vanadiumelektrolyten mittels On-line-Massenspektroskopie ergab eine bevorzugte Bildung von CO_2 und CO gegenüber Sauerstoffentstehung an der anodischen Elektrode.^[172] In Abwesenheit von V^{IV} , z.B. in 2 M H_2SO_4 , ist die Elektrodenkorrosion weniger ausgeprägt, da die Kohlenstoffoxidation durch die Oxidation von V^{IV} behindert wird.

3.2.3.2. $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Das V/Fe-System stellt eine Mischung aus Cr/Fe-RFB (Abschnitt 3.2.5.1) und VRFB dar. Durch den Einsatz von Vanadionspezies werden die Nachteile der Chromanode, z.B. langsame elektrochemische Reaktionen von $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ und die damit notwendigen Katalysatoren, eine erhöhte Reaktionstemperatur von ca. 60°C sowie die Problematik der Wasserstoffentstehung, vermieden. Ein Vorteil im Vergleich zur VRFB besteht darin, dass durch den Einsatz von Eisen-Spezies der stabile Temperaturbereich erweitert wird. Das führt dazu, dass das sonst notwendige Kühlssystem und die dadurch entstehenden Kosten wegfallen.



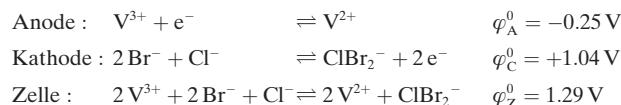
Aufgrund des geringeren Kathodenpotentials verringern sich sowohl die Korrosion von kohlenstoffbasierten Elektroden durch Interkalationen oder Oxidation als auch die Chlorentstehung aus dem chloridbasierten Elektrolyten. Da eine Diffusion von Ionen durch die Membran auftritt, lassen sich nur gemischte Elektrolyte praktikabel einsetzen. Eine Batterie mit einer Mischung aus 1.25 M V^{3+} , 1.25 M Fe^{2+} und 2.3 M HCl erzielte über einen Temperaturbereich von 0–50°C Wirkungsgrade von 70–83 % bei 50 mA cm⁻² und konstante Entladekapazitäten über 50 Zyklen.^[173] Eine Herausforderung bei diesem System ist die niedrigere Energiedichte. Durch höhere Konzentrationen an aktiven Redoxpaaren kann die Energiedichte jedoch erhöht werden. $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ lässt sich bis zu 4 M in HCl lösen, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ist dagegen in HCl kaum löslich. Mit einem gemischten Elektrolyten, bei dem ein Teil der Chloridionen durch Sulfationen ersetzt wurde, konnte die Löslichkeit (und somit die Energiedichte) um 25 % auf 1.5 M V^{3+} und 1.5 M Fe^{2+} erhöht werden, wobei ein Wirkungsgrad > 80 % über 100 Zyklen demonstriert wurde. Mit einem mikroporösen Separator aus Polyethylen betrug der Wirkungsgrad 70 %.^[174] Ähnliche Werte wurden auch für weitere mikroporöse Separatoren erreicht.^[37] In einer Matrixuntersuchung zur Optimierung des Elektrolyten unter Berücksichtigung von Temperatur, Zusammensetzung und Leitfähigkeit erzielte eine Batterie mit einer Lösung aus 1.5 M V^{3+} und 1.5 M Fe^{2+} in 3 M HCl die besten Eigenschaften.^[175] Um die Energiedichte weiter zu steigern, kann das Anolytvolumen verdoppelt werden, wodurch der sonst ungenutzte Vanadiumanteil im Katholyten als VO_2^+/VO^{2+} zusätzlich verwendet wird.^[176] Dazu wird die Ladeschlussspannung auf die einer konventionellen VRFB erhöht, und es bilden sich

zwei Spannungsplateaus für die jeweiligen Reaktionen von $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ und VO_2^+/VO^{2+} bzw. bei niedriger Spannung $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ und $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Diese Anordnung hat allerdings wieder die Nachteile der Reaktionen von VO_2^+/VO^{2+} (siehe Abschnitt 3.2.2.1), dafür verfügt diese Batterie durch den Zusatz von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ über eine höhere Energiedichte als eine VRFB.

3.2.3.3. $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}/\text{ClBr}_2^-/\text{Br}^-$

Die 2003 von Skyllas-Kazacos et al. vorgeschlagene Vanadium/Brom-Polyhalogenid-Batterie erweitert die Vorteile der VRFB, wird als VRFB der zweiten Generation bezeichnet.^[177,178]

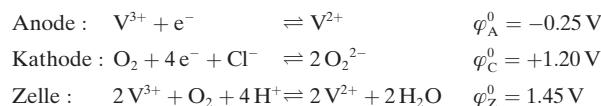
- 1) In beiden Halbzellen wird die gleiche Elektrolytzusammensetzung verwendet.
- 2) Die Vanadiumkonzentration in Lösung kann auf 3–4 M erhöht werden, wodurch Energiedichten von 30–50 Wh/kg erreicht werden können.
- 3) Die Temperaturstabilität wird nicht durch das $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Redoxpaar begrenzt.



Typische Elektrolyte bestehen aus 2 M $\text{V}^{3,5+}$ in einer Mischung aus 6.4 M HBr und 2 M HCl.^[179] Der Effekt von quartären Ammoniumbromiden (MEM-Br, MEP-Br, TBA-Br) auf die Halbzellenreaktionen von $\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}$ wurde untersucht.^[180] Die Kinetik von Br_2/Br^- ist masstransportkontrolliert, und weder Kinetik noch Mechanismus werden durch die Komplexbildner beeinflusst. MEM und MEP können zwar Br_2 -Dämpfe effektiv reduzieren, erhöhen jedoch den Membranwiderstand.

3.2.3.4. $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}/\text{O}_2/\text{O}^{2-}$

Die Entwicklung von galvanischen Zellen auf der Basis der Reaktion von Vanadium und Sauerstoff geht auf Kaneko et al. zurück.^[181] In einem Patent aus dem Jahr 1992 beschreiben Kaneko et al. ein als Redoxbatterie bezeichnetes System, bei dem an der Anode divalente Vanadiumionen zu trivalenten Ionen oxidiert werden. An der Kathode wurde Sauerstoff oder Luft mithilfe eines Katalysators reduziert (Abbildung 9). Gegenüber einer VRFB wird dadurch die theoretische Energiedichte mehr als verdoppelt, da das Gewicht des Katholyten bei Verwendung von Luftsauerstoff nicht berücksichtigt werden muss.



Die Herstellung von V^{2+} -Lösung erfolgte durch Elektrolyse in einer konventionellen RFB-Zelle. Es wurden Entladestromdichten bis 10 mA cm⁻² bei 1 M VSO_4 in 4 M H_2SO_4

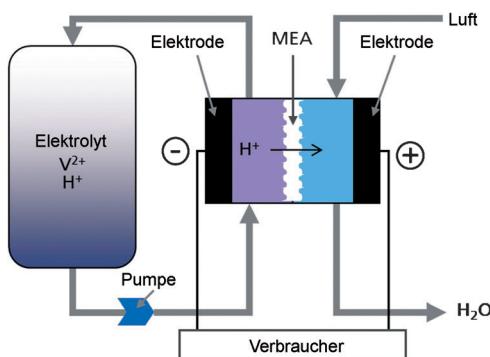


Abbildung 9. Funktionsprinzip einer Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzelle.^[6]

Lösung erreicht. Skyllas-Kazacos und Menictas untersuchten das System bei unterschiedlichen Temperaturen, Membranen und Membran-Elektroden-Einheiten (MEA).^[182] Die Konzentration der V²⁺-Ionen in 5 M H₂SO₄ war 1.8 M. Als Oxidationsmittel wurde gasförmiger Sauerstoff verwendet. Die größte Herausforderung war es, die Ablösung der Katalysatorschicht der MEA durch Quellen zu verhindern. Eine Verringerung des Quellens führte dazu, dass ein fünfzelliger Stapel über einen Zeitraum von 100 h betrieben werden konnte.^[183]

2010 berichteten Noack et al. über einen experimentellen Vergleich einer VOFC mit einer VRFB.^[184] Die maximale Entladeleistungsdichte der VOFC betrug 30 mW cm⁻². Es wurde eine 1.6 M VSO₄-Lösung in 2 M H₂SO₄ eingesetzt.

Hosseiny et al. berichteten über eine als Vanadium-Luft-Redox-Flow-Batterie (VARFB) bezeichnete VOFC, bei der zwischen Laden und Entladen eine MEA gegen eine andere mit einem anderen Katalysator ausgetauscht wurde. Zum Entladen wurde ein Platin/Kohlenstoff-basierter Katalysator und zur Umkehrung der Reaktion ein Titan/Iridium-basierter Katalysator verwendet.^[185] Die Konzentration der VSO₄-Lösung war 2 M in 3 M H₂SO₄. Die Lade- und Entladestromdichten waren 2.4 mA cm⁻². Palminteri beobachtete 2011 eine starke Wasserstoffentwicklung an der Pt-basierten MEA, was durch die Diffusion der V²⁺-Lösung in den Kathodenraum verursacht wurde. Damit begründete Palminteri das Ablösen der Katalysatorschicht und die dadurch starke Leistungsdichteabnahme der Batterie.^[186] Zur Vermeidung dieses Problems wurde eine Zelle mit einem durch eine weitere Membran abgetrennten Zwischenraum entwickelt,^[187] um in Richtung Kathode diffundierende V²⁺-Ionen zu V³⁺-Ionen zu oxidieren und damit die Wasserstoffentstehung an den Pt-Partikeln der MEA zu verhindern. Obwohl diese Art von galvanischer Zelle oftmals als RFB bezeichnet wird, handelt es sich aufgrund der fehlenden elektrochemischen Reversibilität der Kathodenreaktionen streng genommen um eine Brennstoffzelle, die „Ionen verbrennt“. Eine Umkehrung der Reaktionen kann derzeit nur durch eine mit speziellen Katalysatoren ausgestattete Elektrolysezelle geschehen, was identisch zu den konventionellen H₂/O₂-Brennstoffzellen ist. Die Herausforderungen des Systems liegen in langzeitstabilen Zellen, V^{III}/V^{II}-Lösungen mit hohen Konzentrationen und einem effizienten Wassermanagement an der Kathode, um höhere Energie- und Leistungsdichten zu erzielen.

3.2.3.5. V³⁺/V²⁺ // Ce⁴⁺/Ce³⁺

Cer komplexiert leicht in Lösungen hoher Schwefelsäurekonzentration. In Lösungen mit Konzentrationen unterhalb von 0.5 M bzw. 0.15 M liegt es vorwiegend als gelöste Ce³⁺- und Ce⁴⁺-Ionen vor,^[188] wobei Ce⁴⁺ bei H₂SO₄-Konzentrationen unter 0.5 M hydrolysiert. Bei höheren Sulfatkonzentrationen bildet Ce^{III} mehr CeSO₄⁺ und Ce(SO₄)₂⁻, Ce^{IV} dagegen mehr CeSO₄²⁺, Ce(SO₄)₂ und Ce(SO₄)₃²⁻, wobei Ce^{IV} mit SO₄²⁻ stärkere Wechselwirkungen aufweist. Durch diese Eigenschaften wird das elektrochemische Verhalten an der Elektrode kompliziert. Eine RFB mit 0.5 M Ce³⁺ und 0.5 M V³⁺ in 1 M H₂SO₄ erzielte 68 % Wirkungsgrad bei 22 mA cm⁻² mit einer Energiedichte von 15 Wh L⁻¹. An Kohlenstoffelektroden ist die Redoxreaktion von Ce^{IV}/Ce^{III} elektrochemisch irreversibel. Aufgrund der Komplexierung mit SO₄²⁻ und der mit der SO₄²⁻-Konzentration sinkenden Löslichkeit von Ce-Spezies sind niedrige H₂SO₄-Konzentrationen und, wegen der beschleunigten Reaktionen, höhere Temperaturen geeigneter. Ein geeignetes Lösungsmittel für Cer zu finden ist schwierig, da Ce^{IV}/Ce^{III} mit einem Standardelektrodenpotential über der Sauerstoffentstehung nicht stabil in HNO₃ und HClO₄ ist und ClO₄⁻ und NO₃⁻ keine stabilen Komplexe bilden können. Ce^{IV} oxidiert Chloridionen in HCl zu Cl₂, wobei Lösungen mit H₂SO₄ stabile Komplexe bilden.^[189] Bei der Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von Ce^{IV}/Ce^{III} wurde eine Abhängigkeit der Reversibilität von Pt-Oxiden an Pt-Elektroden festgestellt. Eine Verringerung des Anteils an Oxiden erhöhte den Ladungstransfer. Ein Hindernis für die Entwicklung von wässrigen V/Ce-RFBs ist das hohe Potential der Kathode, verbunden mit der langsamen Reaktion des Cer-Redoxpaars an Kohlenstoff, was die Auswahl an geeigneten Elektroden mit zugleich geringer Sauerstoffentstehung stark einschränkt.

3.2.4. H⁺/H₂

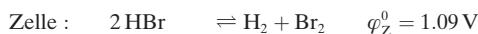
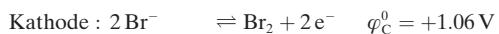
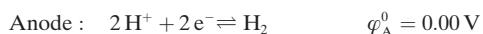
Wasserstoffbasierte Systeme sind keine klassischen RFBs, müssen aber bei der Verwendung eines geeigneten korrespondierenden Redoxpaars wie Br₂/Br⁻ und kontinuierlicher Prozessführung im geschlossenen Kreislauf konsequenterweise als solche bezeichnet werden. Demzufolge handelt es sich meistens um eine brennstoffzellenartig aufgebaute Anodenhalbzelle, gekoppelt mit einem gelösten Redoxpaar als Katholyt. Die H⁺/H₂-Reaktionen verlaufen an Pt reversibel und mit hohen Geschwindigkeiten ab, allerdings können auch Inhibition und Alterung am Katalysator zu Leistungsproblemen führen. Durch die notwendige Speicherung von H₂ und den zwangsläufigen Transfer von Elektrolyt aus der Kathodenhalbzelle erhöht sich der verfahrenstechnische Aufwand gegenüber flüssigkeitsbasierten RFBs deutlich; dies kann aber gegebenenfalls durch höhere Leistungsdichten kompensiert werden.

3.2.4.1. H⁺/H₂ // Br₂/Br⁻

Bereits in den 1960ern und 1970ern wurden H/Br-Systeme als großformatige stationäre Energiespeicher vorgeschlagen.^[190-192] Gegenüber anderen Energiespeichern sollten sie folgende Vorteile haben:^[193]

- Schnelle Elektrodenreaktionen und damit hohe Energieeffizienzen
- Gleiche Zelle für Lade- und Entladevorgänge
- Überlade- und tiefentladetolerant
- Möglichkeit der Nutzung von Festpolymerelektrolytmembranen und damit unterschiedliche Drücke, um Wasserstoff direkt als Hydrid zu speichern
- Hohe Stromausbeute und damit niedrige Selbstentladungsrate
- Keine Massetransferbegrenzung durch die hohe Löslichkeit von Brom in HBr
- Bromspeicher und Bromelektrode können durch den niedrigen Dampfdruck nahe des Umgebungsdruckes arbeiten
- Produkte und Ausgangsstoffe sind strömende Medien, welche Ungleichgewichte zwischen den Zellen minimieren

Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit und die damit verbundene hohe Leistungsdichte und Energieeffizienz war ein entscheidender Grund für die Entwicklung von H/Br-Systemen. Die notwendigen Bromredoxreaktionen laufen an aktivierte Kohlenstoffelektroden mit hoher Geschwindigkeit und Effizienz ab, sodass der Einsatz von Katalysatoren überflüssig ist. Allerdings lässt sich die Kinetik durch den Einsatz von z.B. Pt deutlich erhöhen.



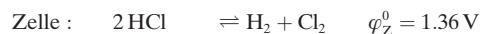
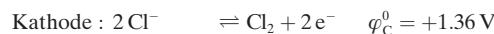
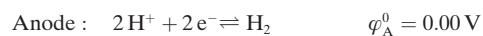
Mit NAFION als Membran wurden Stromdichten bis zu 180 mA cm^{-2} bei einem Wirkungsgrad von 70% erzielt.^[193] Vorteilhaft gegenüber chlorbasierten Systemen ist die Bildung komplexer Br_3^- - und Br_5^- -Ionen im Katholyten, was die Diffusion durch den Separator erschwert und damit zu hohen Stromausbeuten führen kann. Nach einer systematischen Optimierung des Zellaufbaus wurden bei einer Stromdichte von 0.3 A cm^{-2} über 10000 h Betriebszeit im Entlademodus erreicht, wobei nur geringe Anzeichen von Alterung festgestellt wurde.^[194] Oftmals wurde ein Verlust von Pt-Katalysator an der Anode festgestellt, der den hohen Potentialen im stromlosen Zustand und der Diffusion von Br_2 zur Anode zugeschrieben wurde. Daneben bestanden vorrangig Probleme mit dem Wasserabtransport an der Anode bei den Betriebstemperaturen von 25–50°C, die zu Leistungsverlusten führten. Außerdem wurde eine Vergiftung des Pt-basierten Anodenkatalysators durch diffundierte Halogenidionen festgestellt, was ebenfalls Leistungsverluste bedeutet.^[195] Thermisch behandelte und unbeschädigte Platinlegierungen hatten eine höhere Toleranz gegenüber Bromidionen als Platinmohr („platinum black“). Wolframcarbidelektroden hatten dagegen eine geringere Aktivität für die Anodenreaktion allerdings keine feststellbare in der Bromreduktion.^[196] Außerdem konnte keine Veränderung ihrer Aktivität in der Wasserstoffoxidation beobachtet werden, was diese Art von Elektroden für polymerelektrolytfreie Zellaufbauten interessant macht. Bei einem neueren Zellaufbau mit einer nanoporösen protonenleitenden Membran wurden Entladeleistungsdichten bis 1.5 W cm^{-2} bei 80°C erreicht.^[197] Die Energieeffizienz beim Entladen betrug fast 90%, was in etwa dem doppelten Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ent-

spricht. An der Anode und Kathode wurde dieselbe Katalysator mit einer Beladung von 1.5 mg cm^{-2} Pt verwendet. Um Korrosions- und Vergiftungsprobleme zu umgehen, wurde das Potential der Anode ständig bei nahe 0 V gegen NHE gehalten. Dazu wurde ein trockener Wasserstoffstrom ständig aufrecht erhalten. Die Bromlösung bestand aus 0.9 M Br_2 in 1 M HBr . Die Autoren stellten während ihrer Untersuchungen keine Leistungseinbußen der Zelle fest. Aufgrund von Korrosionsproblemen von Pt an der Bromkathode wurde eine Zelle mit aktivierte Kohlenstoffkathoden entwickelt und untersucht,^[198] wobei ebenfalls hohe Leistungsdichten von 1.4 W cm^{-2} bei 55°C erreicht werden konnten. Die Zelle bestand aus einer konventionellen MEA mit Pt-Katalysator als Anode und drei in konzentrierter H_2SO_4 aktivierte Kohlenstoffpapieren, die gestapelt als durchströmte Kathode eingesetzt wurden. Bei einem direkten Vergleich lieferte eine HBr-Zelle mit 0.3 W cm^{-2} bei Raumtemperatur fast doppelt so hohe Leistungsdichten wie eine H_2/O_2 -Brennstoffzelle.^[199] Bei einem Vergleich mit Zellen mit serpentinengleichiger Kanalstruktur erzielten Zellen mit unterbrochener („interdigitated“) Kanalstruktur die höheren Leistungsdichten.

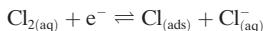
Um die Kosten des Systems zu reduzieren, wurden Untersuchungen an einem membranlosen Zellaufbau mit laminarer Fluidströmung vorgenommen.^[75] Mit 5 M Br_2 in 3 M HBr -Lösung wurden Leistungsdichten bis 795 mW cm^{-2} erreicht. Bei 25% der maximalen Leistungsdichte betrug die Spannungseffizienz 92%. Aufgrund des fluidtechnisch nicht geschlossenen Aufbaus konnten keine Lade-Entlade-Zyklen absolviert werden; somit sind nur Schätzungen der Gesamtstromausbeute möglich, die bei optimal ausgebildeter Strömung bei 72% und damit einem Wirkungsgrad von 66% liegen sollte.^[200] Die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und die potenziell hohen Energiedichten machen dieses System äußerst interessant als Energiespeicher. Allerdings stellt das giftige und korrosive Brom große Anforderungen an mögliche Materialien für die Komponenten sowie an die Sicherheit, gerade bei erhöhten Temperaturen. Die Diffusion von Brom in den Anodenkreislauf bedingt eine aufwendige Abtrennung und Recycling, da einerseits sonst Kapazitätsverlust auftreten, oder andererseits Probleme mit dem Wasserstoffspeicher oder dessen Komponenten auftreten können. Gerade diese Herausforderungen erklären, warum bis heute kein komplettes System mit Wasserstoffspeicher sondern nur mit Wasserstoffspülung untersucht wurde.

3.2.4.2. $\text{H}^+/\text{H}_2/\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$

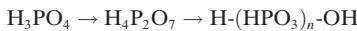
In den 1970ern wurde neben Br_2/Br^- auch das Redoxpaar Cl_2/Cl^- in Kombination mit H^+/H_2 als stationärer Energiespeicher vorgeschlagen.^[201] Wie bei dem brombasierten System kann NAFION als Polymerelektrolytmembran eingesetzt werden. Wasserstoff kann als Metallhydrid (FeTiH_2) und Chlor bei niedrigen Temperaturen flüssig in einem separaten Tank gelagert werden.



Die Salzsäurekonzentration sollte bei maximal 35 % liegen, da sonst eine erhöhte Kohlenstoffkorrosion, ein erhöhter Membranwiderstand und der hohe HCl-Dampfdruck Probleme bereiten. Mit diesen Voraussetzungen und aufgrund der schnellen Reaktionen ist es möglich, einen Wirkungsgrad von über 70 % zu erreichen,^[202] wobei ein geringer Anteil Cl₂ durch die Diffusion zur Anode verloren geht.^[203] Bei der Verwendung von Polymerelektrolytmembranen bestimmt der Wasseranteil in der Membran die Transporteigenschaften für Ionen, wodurch es zu einer Abhängigkeit von der Säurekonzentration kommt.^[204] Ein weiterer Nebeneffekt ist der Transport von geringer konzentrierter Säure durch die Membran, was zu einer Selbstbefeuchtung der Anode während der Elektrolyse führt. Mit 3 M HCl und 50 °C Betriebstemperatur erzielte eine Zelle eine maximale Leistungsdichte von 0.51 W cm⁻² bei 0.5 V. Ein Pt-basierter Katalysator hatte deutlich höhere Leistungswerte als ein Rh-basierter Katalysator, wobei die Leistungsfähigkeit der Pt-katalysierten Zelle bereits nach 120 h durch die Bildung von H₂PtCl₆ auf 45 % absank, während die Leistungsfähigkeit der Rh-basierten Zelle über längere Zeit stabil blieb.^[205] Nach Thomassen et al.^[206] findet die Chlorreduktion am Platin nach dem Heyrovsky-Mechanismus statt:



Generell wurde festgestellt, dass sowohl der Mechanismus als auch die Kinetik der Reduktion von Cl₂ an Pt und Ru stark von der Oxidschicht der Elektrodenoberfläche abhängen.^[206] Mit einem Kathoden-Mischmetalloxidkatalysator mit niedrigem Edelmetallanteil (Ru_{0.09}Co_{0.91})₃O₄ für die Cl₂/Cl⁻-Redoxreaktion wurden Leistungsdichten über 1 W cm⁻² während des Entladens und über 0.3 W cm⁻² für das Laden erreicht.^[207] Bei einem Vergleich von drei verschiedenen Zellaufbauten wurden unterschiedliche Vor- und Nachteile des Systems festgestellt.^[208] Bei einem konventionellen PEM-Brennstoffzellendesign kam es durch hohe HCl-Konzentrationen und damit einhergehende Dehydratation der Membran zu einem höheren Zellwiderstand und Leistungsverlusten. Bei der Verwendung einer Zelle mit einer gering konzentrierten HCl wurden vermehrt Korrosionsprobleme festgestellt. Eine Zelle mit einer Membran aus phosphorsäuremodifiziertem Polybenzimidazol erzielte höhere Langzeitstabilität, allerdings niedrigere Leistungswerte, was vermutlich an der Bildung von höheren Phosphorsäurepolymeren in der Membran lag:



Aufgrund der höheren Energiedichte gegenüber H₂/O₂-Systemen wurden H₂/Cl₂-Systeme als Energielieferant für Weltraummissionen vorgeschlagen.^[209]

3.2.4.3. H⁺/H₂//Fe³⁺/Fe²⁺

Einen weiteren Ansatz zum Ersatz der langsamen O₂/O²⁻-Reaktion in einer Brennstoffzelle stellt der Einsatz von Fe³⁺/Fe²⁺ mit einem Standardelektrodenpotential von +0.77 V dar. Die Austauschstromdichte ist dabei mehrere Dekaden

größer als die der O₂/O²⁻-Reaktion, während der Masse-transport zur Elektrode aufgrund der höheren Löslichkeit der Eisenverbindung gegenüber O₂ ebenfalls stark erhöht ist. Die eingesetzten Eisenverbindungen sind weniger toxisch als Cl₂- und Br₂-basierte Systeme und wesentlich kostengünstiger als Vanadium. Bei Entladeversuchen einer 4-cm²-Zelle mit einem konventionellen Anodenaufbau und einer katalysatorlosen Kathode wurden mit einer 0.9 M Fe²⁺-Lösung Leistungsdichten bis 170 mW cm⁻² bei 70 °C erzielt.^[210]

$$\begin{array}{lll} \text{Anode : } & 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 & \varphi_A^0 = 0.00 \text{ V} \\ \text{Kathode : } & \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- & \varphi_C^0 = +0.77 \text{ V} \\ \text{Zelle : } & 2 \text{H}^+ + 2 \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{Fe}^{3+} & \varphi_Z^0 = 0.77 \text{ V} \end{array}$$

Zur Untersuchung des Lade- und Entladeverhaltens wurde eine ähnliche Zelle verwendet und mit 0.7 M Fe₂SO₄ in 0.8 M H₂SO₄, 0.9 M FeCl₃ in 0.8 M HCl oder 0.9 M Fe(NO₃)₃ in 0.8 M HNO₃ bei Raumtemperatur betrieben.^[211] Die nitratbasierte Zelle erreichte maximale Entladeleistungsdichten von 234 mW cm⁻², gefolgt von der chloridbasierten mit 207 mW cm⁻² und der sulfatbasierten mit 148 mW cm⁻². Die nitratbasierte Zelle war nur wenige Zyklen stabil, was vermutlich durch eine Bildung von NO₂ und einer damit verringerten Menge an reaktionsfähigen Fe³⁺ verursacht wurde. Das chloridbasierte System absolvierte bei 25 mA cm⁻² über 50 Zyklen mit nur geringem Kapazitätsverlust. Das sulfatbasierte System zeigte ebenfalls über mehrere Zyklen geringe Kapazitätsverluste. Die Ladeüberspannung war bei allen drei Systemen wesentlich größer als die Entladeüberspannung, weshalb nur mit relativ geringen Stromdichten geladen werden konnte. Dieses stark unsymmetrische Verhalten wurde auf die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit von Fe²⁺/Fe³⁺ zurückgeführt, allerdings wurden keine weitergehenden Gründe angegeben. Zellen mit einem Pt/Ir-Katalysator für die Eisenreduktion erzielten Leistungsdichten bis 270 mW cm⁻² für 1 M FeSO₄ in 2 M H₂SO₄ bei 40 °C.^[212] Eine Zelle mit 1.5 M FeSO₄-Lösung erreichte allerdings nur 110 mW cm⁻². Ein System mit 1.5 M FeCl₃ in 2 M HCl erreichte 240 mW cm⁻², ein System mit 1.4 M FeBr₃ in 2 M HBr 190 mW cm⁻². Messungen des Halbzellpotentials an der Kathode ergaben mit 5–20 mV Überspannung nur einen gerin- gen Beitrag zur gesamten Überspannung von 300 mV bei 0.64 A cm⁻². Die Eisenreduktion erfolgte deshalb bei allen Elektrolyten sehr schnell, während die Wasserstoffoxidation vermutlich stark von den enthaltenen Anionen abhing. Durch Migration der Anionen an den anodischen Pt-Katalysator wurden aktive Stellen durch Adsorption blockiert, wodurch die Leistungsfähigkeit bei den Cl⁻ und Br⁻-basierten Systemen niedriger als bei SO₄²⁻-basierten war. Dieser Effekt ist der gleiche wie bei H/Cl- und H/Br-Zellen, wobei Sulfat keine Passivierung des Pt-Katalysators verursacht. Allerdings sank die Leistungsfähigkeit wieder bei 1.5 M FeSO₄-Lösung, da diffundierte Eisenionen an der Anode als Feststoff ausfielen. Bei der Untersuchung unterschiedlicher Kathodenmaterialien erzielte eine Zelle mit einem unbehandelten Kohlenstoffpapier die höchste Leistungsfähigkeit.^[213] Wird im Entladevorgang reduziertes Eisen durch Sauerstoff oxidiert, handelt es sich bei dem System um eine medierte Brenn-

stoffzelle, da dieser Vorgang nicht reversibel ist (siehe Abschnitt 3.7).

3.2.4.4. $H^+/H_2//VO_2^+/VO^{2+}$

Eine H/V-Zelle mit einer konventionellen Pt-basierten MEA als Anode, einer katalysatorfreien Kathode mit serpentinengleichem Flussfeld und mit 1M VO^{2+}/VO_2^+ -Elektrolyt in 5M H_2SO_4 erzielte Leistungsdichten über 54 mW cm⁻². Lade- und Entladetests erzielten bei 11 mA cm⁻² mit einer 0.2M VO^{2+} -Lösung eine Gesamtstromausbeute von 84% und einen Wirkungsgrad von 43%.^[214] Zur Optimierung des Systems wurde die eingesetzte kommerzielle PEMFC-MEA durch eine ersetzt, die nur anodenseitig katalysatorbeschichtet war und als Kathode zwei unbehandelte Kohlenstoffpapiere enthielt. Durch die fehlende Imprägnierung mit PTFE war die Benetzungbarkeit höher und damit der Massentransport zur Elektrode erleichtert, wodurch eine maximale Leistungsdichte von 114 mW cm⁻² erzielt werden konnte und der Lade-Entlade-Wirkungsgrad auf 60% erhöht wurde.

3.2.5. Weitere

3.2.5.1. $Fe^{2+}/Fe//Fe^{3+}/Fe^{2+}$

Allein auf Eisen basierte Batterien stellen aufgrund der guten Verfügbarkeit des Speichermaterials eine interessante Alternative dar. Allerdings erfolgt die Abscheidung und Auflösung sehr langsam, während gleichzeitig eine relativ niedrige Wasserstoffüberspannung besteht, sodass entstehender Wasserstoff zu Energie- und Ladungsträgerverlusten führt.^[215] Bei 60°C wurden mit 60 mA cm⁻², eine Gesamtstromausbeute von 90% und ein Wirkungsgrad von 50% erzielt. Untersuchungen zur Optimierung der Metallabscheidung in RFBs führten zu einem optimierten Anodenbau, wobei zwischen poröser Elektrode und Membran ein nichtleitfähiger Filz als Abstandshalter eingesetzt wurde.^[216]

3.2.5.2. $S/S^{2-}//Br_2/Br^-$

Batteriesysteme auf der Basis von Polysulfid-/Sulfidionen als Anolyt und Brom/Bromid, Chlor/Chlorid oder Iod/Iodid als Katholyt wurden erstmals 1984 von Remick et al. erwähnt.^[217] Bei diesen Batterien werden während des Entladens an der Anode Sulfide und niedermolekulare Polysulfide zu höheren Polysulfiden oxidiert. Zeitgleich wird an der Kathode Brom zu Bromid reduziert:



$$\varphi_A^0 = -0.27 \text{ V}$$

$$x = 1 - 4$$



$$\varphi_C^0 = +1.06 \text{ V}$$



$$\varphi_Z^0 = 1.33 \text{ V}$$

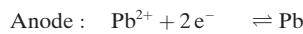
Typischerweise besteht der Anolyt aus Natriumsulfid (Na_2S_2) und der Katholyt aus NaBr, zu dem Br_2 bis zur Sättigung zugegeben wird. Zur stofflichen Trennung der beiden Halbzellen kann NAFION verwendet werden, das auch für den Ladungsausgleich durch Transport von Na-Ionen sorgt. Aufgrund der langsamen Sulfid/Polysulfid-Reaktion an Kohlenstoffelektroden sollten Metallelektroden aus Cobalt oder Nickel eingesetzt werden.^[218-220] Bei einem Vergleich von Kohlenstoff-Filzelektroden mit Elektroden aus aktiviertem Kohlenstoff, die jeweils mit Cobalt beschichtet wurden, erzielten die Kohlenstoff-Filzelektroden eine bessere Leistungsfähigkeit als die aus aktiviertem Kohlenstoff.^[220] Als Ursache fanden die Autoren eine Ansammlung von elementarem Schwefel in der cobaltbeschichteten aktivierten Kohlenstoffelektrode, was zu Transportproblemen und damit zu Leistungsverlusten führte. Mit den cobaltbeschichteten Kohlenstoff-Filzelektroden wurden Wirkungsgrade bis 81% bei 40 mA cm⁻² über 50 Zyklen erreicht, während die andere Elektrode bereits nach wenigen Zyklen an Leistungsfähigkeit verlor. Auf dieser Grundlage wurde Ende der 1990er Jahre eine 100 MWh RFB gebaut, aber nicht vollendet.^[221-223] Eine Herausforderung ist dabei, neben dem Vorliegen von Brom und den relativ langsam Reaktionen des Schwefel, vor allem auch die Diffusion von Sulfid in den Kathodenraum, was zur irreversiblen Oxidation zu Sulfit führt und damit die Kapazität während des Betriebes kontinuierlich verringert.

3.2.5.3. $Cd^{2+}/Cd//Fe^{3+}/Fe^{2+}$

Das Cd/Fe-System ist ein Versuch, um die Kosten und die Diffusion von Ionen durch die Membran zu minimieren. Cd^{2+} ist relativ preisgünstig, reagiert nicht mit Fe^{2+} oder Fe^{3+} und kann aufgrund der schnellen elektrochemischen Reaktion und der Wasserstoffüberspannung effizient aus 0.5M H_2SO_4 -Lösungen abgeschieden werden.^[224] Die Elektrolyte bestehen aus 0.5M $FeSO_4$ und 0.25M $Fe_2(SO_4)_3$ in 1M H_2SO_4 für die positive Halbzelle und 1.5M $CdSO_4$ in 1M H_2SO_4 für die negative. Als Separator dient NAFION. Die Entladestromspannung der Batterie lag mit 10 mA cm⁻² bei 0.99 V bei einer Gesamtstromausbeute von 91% und einem Wirkungsgrad von 71%. Die Leistungsfähigkeit sinkt allerdings während der ersten 50 Lade-Entlade-Zyklen.

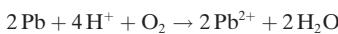
3.2.5.4. $Pb^{2+}/Pb//PbO_2/Pb^{2+}$

Eine nur auf Blei basierende RFB wurde erstmals 2004 von Hazza et al. vorgeschlagen.^[225] Bei herkömmlichen auf Schwefelsäure basierenden Blei-Säure-Batterien findet während des Ladevorgangs an der Anode eine Reaktion von festem $PbSO_4$ zu festem Pb und an der Kathode zu festem PbO_2 statt. Durch die Verwendung von Methansulfonsäure befindet sich Pb^{2+} in Lösung und reagiert während des Ladens zu festen Überzügen an den Elektroden:



Dadurch lässt sich eine membranlose RFB aufbauen, bei der der gleiche Elektrolyt in beiden Halbzellen benutzt wird.

Die Abscheidung und Auflösung von Blei an Glaskohlenstoffelektroden in 2 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ist ein schneller Prozess mit einer geringen Überspannung, der ohne Hemmungen abläuft. Die Wasserstoffüberspannung an Blei ist hoch, sodass hohe Leistungsichten erwartet werden können. Der Diffusionskoeffizient von Pb^{2+} in 2 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ beträgt $6.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. Die Kathodenreaktion von Pb^{2+} und PbO_2 verläuft dagegen deutlich langsamer und hat eine höhere Überspannung. Dies betrifft besonders die Bildung von PbO_2 . Durch das hohe Potential kann auch die Bildung von Sauerstoff als Nebenreaktion nicht ausgeschlossen werden. Die Reduktion von PbO_2 zu Pb^{2+} verläuft vermutlich über ein unlösliches Zwischenprodukt, das leichter als Pb^{2+} oxidiert werden kann. Die Löslichkeit von Pb^{2+} in $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ hat ein Maximum bei ca. 2 M Pb^{2+} in 1 M Säure. Bei höheren Säurekonzentrationen sinkt die Löslichkeit deutlich. Die Leitfähigkeit der Lösung steigt mit der Säurekonzentration, sinkt jedoch mit der Konzentration an Pb^{2+} , was einerseits auf höhere Viskosität, andererseits auch auf Ionenpaarbildung mit CH_3SO_3^- zurückgeführt wurde. Die Eigenschaften sind gegensätzlich und ändern sich im Betrieb einer RFB, da Protonen an der Reaktion beteiligt sind. Als eine günstige Elektrolytzusammensetzung wurde 1.5 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ in 0.9 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ vorgeschlagen. Mit dieser Elektrolytkomposition wurde eine RFB untersucht, wobei eine Zellspannung von 1.78 V und Gesamtstromausbeuten von > 85 % bei 20–100 mA cm⁻² erhalten wurden.^[226] Die negative Elektrode bestand aus Glaskohlenstoff- oder Nickelschaum und die positive aus planarem und aufgerautem Glaskohlenstoff. Ein Problem des Systems kann während des Ladevorganges vor allem an der negativen Elektrode die Dendritenbildung aus Blei darstellen, was einen Kurzschluss der Zelle bewirken kann. Für eine gleichmäßige Abscheidung von Pb wurden Natriumligninsulfonat und Polyethylenglykol als Additive untersucht, wobei letzteres mit einer Konzentration von 1 g L⁻¹ deutlich verbesserte Abscheidungen bei inertem Charakter bewirkte und letzteres auch bei hohen Konzentrationen kaum Veränderungen erzielte.^[227] Eine weitere Möglichkeit ist eine vollständige Entladung und die Oxidation von Pb-Resten durch Sauerstoff, wobei am Ende ein Sauerstoffüberschuss entfernt und eine pH-Wert-Änderung berücksichtigt werden muss.^[228]

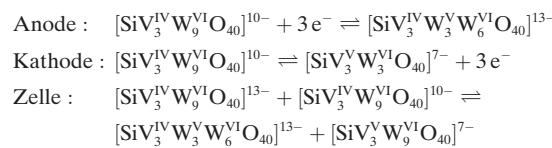


Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit von $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ wurden verschiedene Metallionenzusätze untersucht. Zusätze von Fe^{3+} und Bi^{3+} ergaben keine Veränderungen und ein Zusatz von Ni^{2+} erzielte zwar etwas niedrigere Überspannungen aber gleichzeitig geringere Stromausbeuten. Die Effekte des Ni^{2+} -Zusatzes verschwanden mit der Zeit. Bei Entladungen mit 100 mA cm⁻² blieb an der positiven Elektrode eine Schicht zurück, die vermutlich aus schwerlöslichem PbO bestand.^[227] In einer anderen Untersuchung wurden durch den Zusatz von Bi^{3+} langsamere PbO_2 -Bildung und Sauerstoffentstehung, aber auch feinere und fester anhaftende PbO_2 -Abscheidungen festgestellt.^[229] Ein Zusatz von 5 mM Hexadecyltrimethylammonium-Kation ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$), besonders zu gering konzentrierten Pb- und

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Lösungen, führte zu einer gleichmäßigeren Abscheidung, wobei die Säurekonzentration den größeren Einfluss darauf hatte. Damit die Dendritenbildung mäßig bleibt, sollte die Konzentration der MSS 2 M nicht überschreiten.^[230] Auf die Abscheidung von PbO_2 hatte $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ kaum Einfluss, jedoch hatten hohe Stromdichten und hohe Säurekonzentrationen die Tendenz zur vermehrten Ablösung von PbO_2 vom Kohlenstoffsubstrat.^[231] In $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ scheidet sich PbO_2 bevorzugt als das α - PbO_2 Columbit mit einer orthorhombischen Struktur ab, das dichte und zusammenhängende Filme bildet. Bei erhöhten Temperaturen entsteht mehr von der tetragonalen Rutil-Struktur β - PbO_2 , die ebenfalls dichte Filme bildet. Mischungen beider Modifikationen führen meist zu lockeren Abscheidungen. Weiterhin hatten dickere PbO_2 -Schichten ein besonders hohes Überpotential während der Reduktion gegenüber einer raschen Bildung von PbO_2 .^[232] Eine Pb-RFB mit einer aktiven Fläche von 100 cm² konnte über 100 Lade-Entlade-Zyklen absolvieren, allerdings sammelte sich festes PbO_2 im unteren Bereich der Zelle. Bleidendriten und Sauerstoffbildung führten ebenfalls zu Problemen, die mit abnehmender Konzentration an Pb^{2+} zunahmen.^[233] Ähnliche Effekte begrenzen die Lebensdauer einer RFB in einem bipolaren zweizelligen Aufbau.^[234] Um die Oberflächen der Elektrodensubstrate von Resten von Pb und PbO_2 zu reinigen, kann periodisch H_2O_2 zugesetzt werden, das Pb zu Pb^{2+} oxidiert und PbO_2 zu Pb^{2+} reduziert und damit die Zykluslebensdauer verlängert.^[235]

3.2.5.5. Polyoxometallate

Über RFBs, die auf zwei Polyoxometallaten (POM) mit Dreielektronenübergängen basieren, wurde 2013 berichtet.^[236] Mit 20 mM POM wurden in 0.5 M H_2SO_4 und in einem organischen Elektrolyten mit Graphitfilzelektroden und einer NAFION-Membran Gesamtstromausbeuten über 95 % erzielt.

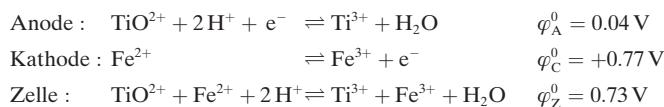


Die redoxaktive Verbindung A- α -K₆HSiV₃W₁₂O₄₀ wurde aus einer wolframbasierten Keggin-Struktur hergestellt und war gleichzeitig Anoden- und Kathodensubstanz. Sie ist über einen weiten pH- und Temperaturbereich stabil, und ihr elektrochemisches Verhalten basiert auf V^V- und W^{VI}-Zentren mit einem Potentialunterschied von ca. 1 V. Über eine ähnliche Idee der Anpassung von redoxaktiven Zentren in POM wird in Lit. [237] berichtet. In einer modifizierten Keggin-Struktur $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\text{OH})_3\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{4-}$ fungierten die Übergänge von $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{IV}}$ als Kathode und die W-Zentren mit niedrigerem Redoxpotential als Anode. POM haben eine günstigere Kinetik als V^V-Elektrodenreaktionen und eine gute pH-Abhängigkeit der Redoxübergänge bei pH 4–6. Aufgrund der unterschiedlichen redoxaktiven Zentren (oder Redoxübergänge) in einer POM-Spezies und der Stabilität bei neutralem pH-Wert haben POM ein großes

Forschungspotential. Allerdings wurde die kinetikbeeinflusende Neigung der POMs zu starker Adsorption an der Oberfläche von Kohlenstoffelektroden ebenso wie die möglicherweise aufwendige und mit hohen Kosten verbundene Synthese der POM bis jetzt vernachlässigt.

3.2.5.6. $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}//\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

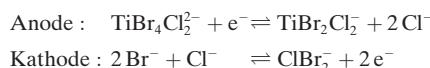
Aufgrund der niedrigen Kosten und der großen Zahl an Oxidationsstufen sind Titanspezies als Redoxpaare in RFBs von Interesse. Anders als V^{II} ist Ti^{II} in wässrigen Medien nicht stabil und oxidiert unter Wasserstoffentstehung zu Ti^{3+} . TiO^{2+} unterliegt wiederum einer Hydrolyse zu $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Durch Komplexierung mit Cl^- kann Ti^{4+} allerdings in Lösung stabilisiert werden, wobei das Hexachlorotitanat $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ entsteht.



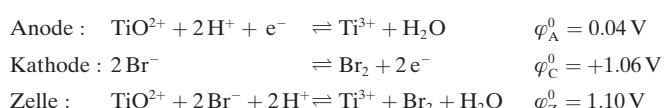
Bereits in den 1950ern wurden Versuche mit chlorid- und sulfatbasierten Ti/Fe-RFBs unternommen.^[8,9] Dabei wurden schon die gleichen Elektrolytzusammensetzungen für beide Halbzellen verwendet. Eine auf 1M TiCl_4 , 1M FeCl_2 und 1.5M HCl basierende RFB erzielte bei geringen Stromdichten bis zu 55% Wirkungsgrad. Eine auf 1M $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, 1M FeSO_4 und 0.75M H_2SO_4 basierende RFB erzielte ca. 50% Wirkungsgrad. In den 1970ern wurden bei der NASA 1M Metallionenlösungen in 0.5–6M HCl eingesetzt.^[120] Die Leerlaufspannung verringerte sich mit zunehmenden Säurekonzentrationen, wobei die Leistungsfähigkeit der Zellen durch die höhere Leitfähigkeit anstieg. Die höchsten Leistungswerte erzielte eine Zelle mit einer 6M HCl als Anolyt und 0.5M HCl als Katholyt. Die verwendete Anionenaustauschermembran hatte jedoch eine nur geringe Selektivität gegenüber Kationen, wodurch sich besonders die Säurekonzentration mit der Zyklenzahl änderte und die Leerlaufspannung sank.^[238] Für $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ wurde eine Legierung aus 97% Wolfram mit 3% Rhenium gefunden, an der die Reaktion deutlich schneller ablief als an Graphit.

3.2.5.7. $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}//\text{ClBr}_2^-/\text{Br}^-$

Skyllas-Kazacos et al. untersuchten die Komplexierung von TiCl_4 mit HBr, wobei eine Lösung aus $\text{TiBr}_4\text{Cl}_2^{2-}$ entstand.^[244] In Kombination mit einem brombasierten Katholyten, der zusätzlich Chlorid enthält, ergibt sich eine Ti/Br-RFB mit gemischten Halogenkomplexen:



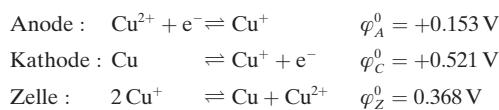
Oder vereinfacht mit nichtkomplexierten Ionen:



Eine RFB mit 4M HBr, 3M HCl und 0.56M TiCl_4 erzielte Gesamtstromausbeuten von 97–98% bei 40 mA cm^{-2} . Die größte erreichte Zellspannung betrug 0.93 V.

3.2.5.8. $\text{CuCl}/\text{Cu}//\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}$

Eine nur aus Kupfer bestehende RFB wurde 2014 von Sanz et al.^[239] vorgeschlagen. Die Autoren nannten als Vorteile des Systems die schnellen elektrochemischen Prozesse und die Tatsache, dass weder Katalysatoren noch teure Ionenaustauschmembranen notwendig sind. Weitere Vorteile umfassen: Kupferchlorid-Komplexe sind im wässrigen Medium sehr gut löslich, aufgrund der relativ geringen Zellspannung entsteht kein Wasserstoff, Chlor oder Sauerstoff, einfache Elektrolytherstellung durch Reaktion von Cu^{2+} mit Cu, hohe Wirkungsgrade, niedrige leistungsspezifische Kosten aufgrund des relativ niedrigen Preises und der Verfügbarkeit von hoch reinem Kupfer sowie ein breites Temperaturfenster von 5–70°C, was teures Kühlungssystem erübrigten. Der Elektrolyt bestand aus bis zu 3M CuI in 4M HCl und 2M CaCl_2 . Zyklovoltammetrische Untersuchungen von $\text{Cu}^+//\text{Cu}$ führten zu der Vermutung, dass der Auflösungsprozess von Cu über adsorbiertes CuCl und anschließende Komplexbildung zu $[\text{CuCl}_2]^-$ verlaufen könnte und damit die Geschwindigkeit der Kupferoxidation beeinflussen würde. Weiterhin bestand die Möglichkeit der Bildung von Wasserstoff bei niedrigen Potentialen während der Abscheidung, was zu niedrigeren Stromausbeuten und zu Elektrolytungleichgewichten oder einer nicht vollständigen Auflösung von Cu während der CV-Messungen führen könnte. Das Redoxpaar $\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}$ zeigte ein elektrochemisch reversibles Verhalten. Der Diffusionskoeffizient von CuI war allerdings mit $1.47 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ um etwa eine Dekade niedriger als in anderen wässrigen Lösungen, was zu Transportproblemen führen könnte. Eine Batterie erreichte bei 40°C mit 20 mA cm^{-2} einen Wirkungsgrad von 60%. Die mittlere Entladestromspannung bei dieser Stromstärke lag bei ca. 0.4 V. Die Batterie wurde allerdings nur im Bereich von einem Zehntel der theoretisch maximalen Kapazität geladen und entladen. Die Redoxpaare sind zwar als $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ - und $\text{Cu}^+//\text{Cu}$ -Übergänge angegeben, aber in Gegenwart von Cl^- werden Cu^{I} - und Cu^{II} -Ionen komplexiert, was zu einer Verschiebung der Standardpotentiale führt. Die Komplexbildung mit Cl^- stabilisiert Cu^{I} -Spezies, sodass die Reduktion von Cu^{II} zu Cu^{I} und dann zu Cu-Metall stufenweise ermöglicht wird. Dabei können sich unterschiedliche Cu^{I} - und Cu^{II} -Komplexe im beschriebenen System bilden: z.B. CuCl_3^- , CuCl_4^{2-} , CuCl_2^- , CuCl_3^- . Ohne komplexbildende Gegenionen findet eine direkte Zweielektronen-Reduktion von Cu^{II} zu Cu-Metall statt.^[78]

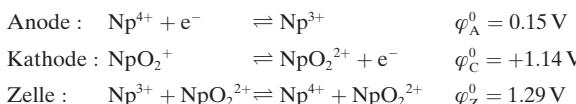


Wie bei allen anderen Hybridsystemen sind hier wieder Probleme mit Dendriten oder auch der Ablösung von festem Cu zu erwarten. Außerdem limitiert die Cu-Abscheidung die maximal mögliche Kapazität der Batterie. Außerdem kann

durch die sehr kleine Potentialdifferenz nur eine sehr niedrige Energiedichte erwartet werden.

3.2.5.9. $\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}//\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$

Um die minoren Actinoide (An) Neptunium (Np) und Americium (Am), sowie Uran (U) und Plutonium (Pu) aus abgebrannten Brennstäben nutzen zu können, wurden theoretische Betrachtungen zur Verwendung ihrer Verbindungen als Redoxpaare für RFBs durchgeführt. Sie können Oxidationsstufen von An^{III} bis An^{VI} einnehmen und liegen dabei als An⁴⁺/An³⁺ und als Dioxoactinoidylkationen AnO₂⁺/AnO₂²⁺ isostrukturell vor. Dadurch werden hohe Elektronentransfergeschwindigkeiten erwartet.^[240]

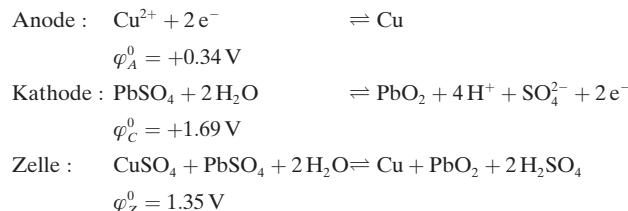


Anhand von Pourbaix- und Redoxpotentialdiagrammen wurde Np mit Np⁴⁺/Np³⁺ und NpO₂²⁺/NpO₂⁺ als aussichtsreicher Kandidat identifiziert. Da U^V, Pu^V und Am^{IV} zur Disproportionierung neigen, und damit langsame Reaktionen zu erwarten sind, wurden diese Verbindungen für wässrige Elektrolyte nicht weiter betrachtet. Allerdings ist U^V in Form von Acetylacetonatkomplexen in aprotischen Lösungsmitteln stabil. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Redoxübergängen von UO₂²⁺/UO₂⁺ und U^{VI}/U^{III} beträgt ca. 2.18 V (siehe Abschnitt 3.5.1.2).^[241] Für alle 40 japanischen Kernkraftwerke wurde eine produzierte Jahresmenge von 630 kg ²³⁷Np und damit 36 kWh Speicherkapazität berechnet. Eine auf 0.05 M Np in 1 M HNO₃ basierende Batterie konnte geladen und entladen werden.^[242] Dabei wurde anhand von Rechnungen gezeigt, dass eine Np-basierte Batterie aufgrund der wesentlich höheren Geschwindigkeitskonstanten ($k_0(\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}) = 1.4 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ und $k_0(\text{Np}^V/\text{Np}^IV) = 2.1 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$) gegenüber einer VRFB ($k_0(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = 1.75 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ und $k_0(\text{V}^V/\text{VI}^V) = 7.5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) wesentlich höhere Wirkungsgrade bis 99.1 % bei 70 mA cm⁻² erreichen könnte.

3.2.5.10. $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}//\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$

Pan et al. veröffentlichten 2008 eine Untersuchung zu einer Cu/Pb-basierten RFB.^[243] Bei dieser Batterie scheiden sich während des Ladevorgangs aus einer schwefelsauren Lösung elementares Kupfer an der Anode und PbO₂ an der Kathode ab. Die Konzentration an gelöstem CuSO₄ war 0.6 M, was einer Kapazität von 32 Ah L⁻¹ entspricht. Die Anode bestand aus Graphit, die Kathode aus PbSO₄/PbO₂. Das metallische Kupfer löste sich während des Abscheidevorgangs von der graphitbasierten Anode und gelangte als Suspension in den Elektrolytkreislauf, wo es während des Entladens an der Graphitelektrode wieder oxidiert wurde. Generell lösten sich Feststoffe von den beiden Elektroden. Die Lade-Entlade-Zyklen erfolgten mit 20.8 mA cm⁻², wobei die Cu²⁺/Cu-Reaktion maßgeblich für die Überspannungsver-

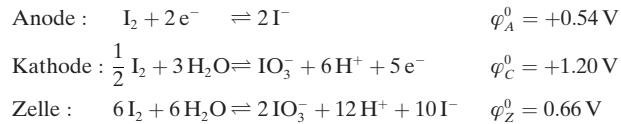
luste war. Die theoretische Kapazität konnte nur zu ca. 16 % genutzt werden.



Es wurde für 2 h galvanostatisch geladen und anschließend bis 1.1 V entladen. Für eine praktische Nutzung der Batterie sind vor allem zwei Punkte kritisch zu betrachten. Die Bildung einer Suspension mit Kupfermetall bewirkt einerseits Herausforderungen an die verfahrenstechnische Gestaltung der Anlage (Pumpen, Reaktor), und andererseits treten Verluste durch den Massetransport an die Elektrode auf. Weiterhin ist die Überspannung von Wasserstoff an Kupfer als Nebenreaktion in Betracht zu ziehen, die die Leistungsdichte einschränkt.

3.2.5.11. $\text{I}_2/\text{I}^-//\text{IO}_3^-/\text{I}_2$

Eine allein auf Iod basierende Batterie wurde von Skyllas-Kazacos et al. untersucht:^[244]



Zyklovoltammetrische Untersuchungen und Zelltests mit einer Lösung aus 0.5 M I₂, 1.25 M KI und 6 M HCl ergaben eine überproportionale Bildung von I₂, das zur Verstopfung der Zelle während des ersten Ladevorganges führte. Zum Lösen von I₂ als I₃⁻ ist eine ausreichende Menge von I⁻ notwendig. Das kann allerdings dazu führen, dass durch eine Symproportionierung von I⁻ mit gebildetem IO₃⁻ wieder I₂ in der positiven Halbzelle gebildet wird. Dieses kann dann durch den geringer werdenden Anteil an I⁻ nicht mehr als I₃⁻ komplexiert in Lösung gehen.

3.3. Anorganische Metall-Ligand-Komplexe/protische Elektrolyte

3.3.1. Fe^{III/II}-EDTA, -Oxalat, -Citrat, -Triethanolamin

3.3.1.1. Br₂/Br⁻

Um das Redoxpotential von Fe³⁺/Fe²⁺ zu niedrigeren Werten zu verschieben, wurde Eisenionen mit Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA), Oxalat- und Citratliganden komplexiert.^[245] Damit sollten außerdem der Ladungstransfer verbessert und die Diffusion von Ionen durch die Membran („cross-over“) minimiert werden. Die Fe^{III}/Fe^{II}-EDTA-Komplexe hatten eine weniger stark pH-abhängiges Potential, bessere Reversibilität und eine günstigere Reaktionskinetik als die Fe-Citrat-Komplexe, jedoch eine geringe Löslichkeit von max. 0.2 M in 1 M Natriumacetatlösung. In einer RFB wurden die Fe-EDTA-Komplexe in der negativen

Halbzelle mit Br_2/Br^- in der positiven Halbzelle bei pH 6, dem optimalen pH-Wert für den Fe-Komplex, untersucht. Die Klemmenspannung betrug 1.1 V und die Energieeffizienz 80 % bei 10 mA cm^{-2} . Im Fall von Fe-Citrat und Fe-Oxalat wurden niedrigere Spannungseffizienzen ermittelt.^[246] Ein Fe-Triethanolamin-Komplex hatte eine Löslichkeit von 0.4 M in 3 M NaOH mit 2 M Triethanolamin. Mit Zunahme des Anteils an organischem Komplex stieg die Wasserstoffüberspannung an Kohlenstoffelektroden deutlich an. Zur Untersuchung des Verhaltens einer Batterie wurde die eisenbasierte Anodenreaktion in einer Durchflusszelle ebenfalls mit einer Kathodenreaktion von Br_2/Br^- mit 2 M NaBr kombiniert. Die Zellspannung lag bei ca. 2 V, und der Wirkungsgrad erreichte bis zu 70 % mit 20 mA cm^{-2} , wobei die Zyklen uneinheitlich waren. Der Nachteil dieser Halbzellenkombination liegt darin, dass das neutrale oder basische Milieu für die Bromreaktion aufgrund der Bromhydrolyse weniger gut geeignet ist.^[246] Elektrolyte mit erhöhter Löslichkeit der Fe-Komplexe sowie optimale pH-Bereiche für die Br^-/Br_2 -Redoxreaktion sind eine der Herausforderungen für die zukünftige Forschungsarbeiten an dieser Art von RFB.^[246]

3.3.2. $\text{Cr}^{III}/\text{Cr}^{II}$ -EDTA// $\text{Cr}^V/\text{Cr}^{III}$ -EDTA

Über eine auf 0.2 M Cr(EDTA) bei pH 4–7 basierende Cr-Cr-RFB („all-chromium RFB“) wurde in Lit. [247] berichtet. Bei einer Stromdichte von 30 mA cm^{-2} und mit 48 % Reaktionsfortschritt war die Stromausbeute 100 %. Allerdings war der energetische Wirkungsgrad eines vollständigen Lade-Entlade-Vorganges nur 7 %. Die gleiche Gruppe untersuchte die Redoxpaare $\text{Cr}^{III}/\text{Cr}^{II}$ -EDTA und $\text{Cr}^V/\text{Cr}^{III}$ -EDTA in einer elektrochemischen H-Zelle (zur H-Zelle siehe z. B. Lit. [261]).^[248] Die Kinetik der $\text{Cr}^{III}/\text{Cr}^{II}$ -EDTA-Redoxreaktionen war bei pH 4–7 hoch, wobei ein Außersphären-Reaktionsmechanismus vermutet wurde. Allerdings war die Kinetik von $\text{Cr}^V/\text{Cr}^{III}$ -EDTA relativ ungünstig. Der Vorteil dieses Systems ist die geringe Aggressivität der eingesetzten Medien, was wichtig für die Langzeitstabilität von RFBs sein kann.

3.4. Anorganisch-organische Hybridsysteme/protische Elektrolyte

3.4.1. Zink/Polyanilin

Mit einer Suspension von 150 g L⁻¹ Polyanilin in 2 M ZnCl_2 und 2 M NH_4Cl konnte eine Durchflussbatterie getestet werden, bei der mit 20 mA cm^{-2} 32 Zyklen absolviert und eine Gesamtstromausbeute von 97 % erreicht werden konnten.^[249] Dabei wurde Zn/Zn^{2+} als negatives Redoxpaar eingesetzt und der pH-Wert der Elektrolytlösung auf 4.5 eingestellt. Als Separator diente eine mikroporöse Membran. Der Vorteil eines Durchflussaufbaus mit einer Polyanilinsuspension ist die höhere Reaktionsgeschwindigkeit und Kapazität, da Polyanilin nur oberflächlich reagiert. Die Kathodenreaktion war dabei deutlich langsamer als die Anodenreaktion.

3.4.2. Bifunktionelle Systeme V/Glyoxal und V/L-Cystein

Eine als bifunktionelle Redox-Flow-Batterie bezeichnete Kombination aus einer VOFC mit einer Zelle zur Elektrosynthese von organischen Stoffen bei gleichzeitiger Energiespeicherung wurde anhand der Oxidation von Glyoxal zu Glyoxylsäure und L-Cystein zu L-Cysteinsäure untersucht.^[250,251] Die Systeme bestanden aus einer konventionellen VOFC, die mithilfe von Sauerstoff V^{2+} zu V^{3+} und Wasser oxidierte, und einer zweiten Zelle, wo Glyoxal mit Wasser durch V^{3+} oxidiert wurde. Die Vanadiumlösung wurde durch beide Zellen im Kreislauf geführt. Zur Energiespeicherung sollte die Elektrosynthese dienen, während die Energieentnahme durch die VOFC erfolgen sollte. Der Einsatz von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ mit separater Oxidation durch Sauerstoff als Oxidationsmittel in der VOFC zur Umgehung der ORR wurde ebenfalls vorgeschlagen.^[251]

3.4.3. Chinonderivate als Redoxpaare

3.4.3.1. $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}/\text{Chloranil}$

Die Kombination von Cd-Abscheidung mit der elektrochemischen Reaktion von Tetrachlor-p-benzochinon (Chloranil) in saurem Medium (0.5 M H_2SO_4) wurde in Lit. [252] beschrieben. Dabei handelt es sich um eine hybride RFB mit einer Entladespannung von ca. 1 V, 99 % Gesamtstromausbeute und 82 % Wirkungsgrad. Allerdings blieb die Leistungsfähigkeit nur über 100 Zyklen stabil. Die Umweltfreundlichkeit von Chlorarenen und die gegenüber anorganischen Verbindungen geringere chemische Stabilität sind Hinderungsgründe für weitere Arbeiten.

3.4.3.2. $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}/\text{Tiron}$

Eine ähnliche Idee wie die Cd-Chloranil-RFB wurde bei der Untersuchung einer Pb-Tiron-RFB beschrieben.^[253] Tiron (1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfonsäure) ist ein Catecholederivat, das im Sauren schnelle und elektrochemisch reversible Redoxreaktionen eingeht. Allerdings erfolgt dies nach einem pH-Wert-abhängigen und komplizierten dreistufigen Reaktionsmechanismus mit Protonentransfer und Strukturänderungen, der zu einem instabilen Langzeitverhalten der Halbzelle führen kann. Der Pb-Tiron-Elektrolyt bestand aus 0.25 M Tiron in 3 M H_2SO_4 . Die Tiron-Halbzelle wurde durch NAFION von der Pb-Halbzelle abgetrennt. Eine Batterie erreichte bei niedriger Selbstentladung 82 % Wirkungsgrad, wobei die Kapazität mit zunehmender Zyklenzahl kontinuierlich abnahm.

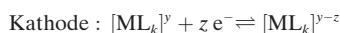
3.4.3.3. Anthrachinon/Brom

Eine metallfreie RFB auf der Basis von 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure (AQDS) und Br/Br_2 in H_2SO_4 bzw. HBr wurde 2014 von Huskinson et al. vorgestellt.^[254] Zyklvoltammetrische Untersuchungen ergaben eine hohe Geschwindigkeitskonstante für die Reduktion von AQDS von $7.2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ bei einem Diffusionskoeffizienten von $3.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. Bezuglich der elektrochemischen Reversibilität lag die Peakdifferenz von 34 mV nahe an dem theoretischen

Wert von $59 \text{ mV} n^{-1}$, wobei die Redoxreaktion als Zwei-Elektronen-Schritt zu AQDSH_2 erfolgt. Das gemessene Standardpotential lag bei $+0.213 \text{ V}$. Dichtefunktionalrechnungen ergaben eine starke Abhängigkeit des Standardpotentials von der Stellung und Anzahl zusätzlicher Hydroxygruppen, wobei beispielsweise 1,8-Dihydroxy-9,10-anthraquinon-2,7-disulfonsäure (DHAQDS) ein experimentell ermitteltes Formalpotential von $+0.118 \text{ V}$ hatte. Durch zielgerichtete Funktionalisierung ließen sich die elektrochemischen Eigenschaften soweit verändern, dass höhere Zellspannungen, höhere Löslichkeit und damit höhere Energiedichten erzielt werden könnten. Eine Zelle mit AQDS erzielte eine maximale Leistungsdichte von 3.3 W cm^{-2} an katalysatorfreien Kohlenstoffelektroden. Chinonderivate sind aufgrund der Verfügbarkeit aus biologischen Prozessen attraktiv. Allerdings sind sie relativ wenig temperaturstabil und wenig löslich in wässrigen Medien, und ihre chemische und elektrochemische Stabilität ist gering, was vermutlich zu geringen Zykluslebensdauern führt.

3.5. Dipolare aprotische Elektrolyte

Dipolare aprotische Lösungsmittel sind elektrochemisch stabiler als protische Elektrolyte und können daher Redoxpaare stabilisieren, die in wässrigen oder protischen Medien instabil sind. Für eine RFB lassen sich daher in aprotischen Elektrolytlösungen prinzipiell höhere Zellspannungen realisieren.^[255] Da Metallionen in solchen Lösungsmitteln in der Regel schlecht lösen und meist unvollständig dissoziiert vorliegen, werden entweder redoxaktive organische Moleküle oder Ligandenkomplexe der d- und f-Metalle verwendet. Prinzipiell verändert sich das allgemeine Reaktionsschema der RFBs, sofern keine Änderung der Koordinationszahl erfolgt, nur geringfügig für Metallkomplexe. Eine Änderung der Koordinationssphäre kann während eines Redoxübergangs in der Batterie jedoch nicht vollkommen ausgeschlossen werden:



Dabei ist M das Zentralatom (Metalle wie Ru, Fe, V usw.), L der Ligand (2,2'-Bipyridin, β-Diketonat usw.), k ist die Zahl der Liganden, z die Zahl der übertragenen Elektronen, und x und y sind die Ladungen der verwendeten Komplexe. Als Lösungsmittel werden polare Lösungsmittel verwendet, die eine hohe Donorzahl und meist eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweisen.^[256] Aufgrund der hohen Dissoziation der Ionen sowie der geringen Viskosität bei Raumtemperatur und der dadurch erhöhten Leitfähigkeit wird in der Regel Acetonitril als Lösungsmittel verwendet. Einige wenige nichtwässrige RFBs wurden mit Dimethylsulfoxid, Propylencarbonat oder Dioxolan als Lösungsmittel untersucht. Um den Innenwiderstand zu senken und den Ionentransport zu fördern, werden dem Elektrolyten oftmals Tetrafluoroborate oder Hexafluorophosphate als Leitsalze zugegeben.^[16]

Als Separatoren wurden in den ersten Untersuchungen mikroporöse Separatoren verwendet. Einige wenige Anio-

nenaustauschermembranen (Neosepta AHA, Astom, Japan, oder Fumasep FAP4, Fumatech GmbH, Deutschland) zeigen gegenüber den verwendeten Lösungsmitteln eine hinreichende chemische Beständigkeit. Eine Zusammenstellung der bisher publizierten Separatormaterialien für nichtwässrige RFBs geben Shin et al.^[16]

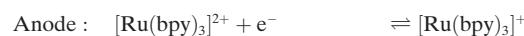
Für aprotische Lösungsmittel wird keine Einordnung der unterschiedlichen Redoxpaare in die elektrochemische Spannungsreihe vorgenommen, da für nichtwässrige Lösungsmittel kein Referenzpotential definiert ist. In den bisherigen Veröffentlichungen hat sich jedoch als Referenzelektrode für polare Lösungsmittel die Ag/Ag⁺-Elektrode etabliert. Für die Bewertung von Kathodenmaterialien für Lithium-Flow-Batterien wird häufig auch die Lithiummetallelektrode als Referenz verwendet. Bei beiden Elektroden handelt es sich aber streng genommen um keine echten Referenzelektroden.^[257]

Bisher publizierte Beiträge über RFB-Systeme mit aprotischen Elektrolytlösungen beschreiben in der Regel Halbzellenuntersuchungen. Die meisten dieser Untersuchungen erfolgen in so genannten elektrochemischen H-Zellen.^[261] In diesen Versuchszellen können unterschiedliche Separatoren eingesetzt und die Zelleigenschaften untersucht werden. In einigen wenigen Untersuchungen wurden RFB-Zellen mit Konvektion verwendet.

3.5.1. Metall-Ligand-Komplexe

3.5.1.1. 2,2'-Bipyridin-Komplexe

Die erste Untersuchung einer Redox-Flow-Batterie mit Ligandenkomplexen wurde von Matsuda et al. an Ruthenium-Bipyridyl-Komplexen durchgeführt.^[258] Als Elektrolytlösung wurde eine Lösung von Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-tetrafluoroborat ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$) in Acetonitril verwendet. Als Leitsalz wurde Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (Et_4NBF_4) zugegeben.



$$\phi_A = -1.60 \text{ V gegen Ag/Ag}^+$$



$$\phi_C = +1.00 \text{ V gegen Ag/Ag}^+$$

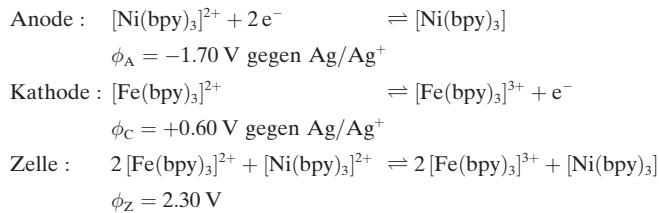


$$\phi_Z = 2.60 \text{ V}$$

Für dieses System wurden in der elektrochemischen H-Zelle je nach Porengröße des verwendeten Separators Gesamtstromausbeuten von 50–80% gefunden. Eine Durchflusszelle mit einer Anionenaustauschermembran (Neosepta ACH-45T) und einer Durchflussrate von ca. 0.18 mL s^{-1} hatte eine Effizienz von ungefähr 40%. Die maximale Konzentration von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ in Acetonitril beträgt etwa 0.2 M . Jedoch konnte ein Einfluss der Konzentration auf die Effizienz der Zelle nachgewiesen werden. Die maximale Effizienz für die Batterie mit Ru-Elektrolyten wurde bei einer Konzentration von $0.02\text{--}0.05 \text{ M}$ gefunden. Als Ursache für die geringe Stromausbeute wurde die chemische Instabilität des Ru⁺-Komplexes vermutet.

Die beständigeren Eisen- und Nickel-Bipyridylkomplexe wurden von Kim et al. untersucht.^[259] Um eine Zellspannung

über 2 V zu erreichen, wurden Eisen- und Nickel-Bipyridyl-Lösungen in Acetonitril in einer Zelle kombiniert. Eine Kombination aus $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ als Anolyt und $[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ als Katholyt hatte eine höhere Effizienz als das von Matsuda untersuchte $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ -System. Als Kathoden wurden Kupfer- oder Molybdänenfolien verwendet.

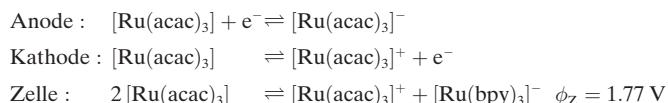


Das gleiche System wurde von Mun et al. in einer Durchflusszelle untersucht.^[260] Als Elektrode wurde ein Kohlenstoff-Filz und als Separator eine FAP4-Anionenaustauschermembran (Fumatech GmbH, Deutschland) verwendet. Die Durchflussrate betrug bei dieser Untersuchung 65 mL min^{-1} . Mit einer Zellspannung von 2.2 V betragen die Gesamtstromausbeute und der Wirkungsgrad 90.4% bzw. 81.8% im ersten Zyklus. Wegen der Diffusion von Ionen durch die Membran sank die Kapazität jedoch fast um 40% nach dem fünften Zyklus.

3.5.1.2. Acetylacetonat-Komplexe

Ruthenium-Acetylacetonat-Komplexe ($[\text{Ru}(\text{acac})_3]$) sind im Unterschied zu den Bipyridyl-Komplexen chemisch stabil, gut löslich in Acetonitril^[261] und verfügen über eine vorteilhafte Reaktionskinetik.^[262] Morita et al.^[263] ermittelten für die Geschwindigkeitskonstanten der Elektrodenreaktion die folgende Reihenfolge: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} < [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} < [\text{Ru}(\text{acac})_3]$.

Im Ausgangszustand ist der Rutheniumkomplex elektrisch neutral. Das Zentralatom liegt in der Oxidationsstufe +3 vor. Während des Ladevorgangs ändert das Ruthenium seine Oxidationsstufe nach +4 an der positiven Elektrode bzw. nach +2 an der negativen.

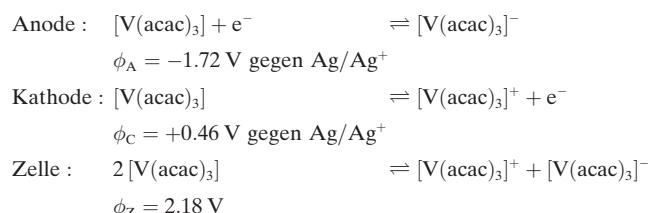


Bei Messungen in einer elektrochemischen H-Zelle wurden ab dem zweiten Ladezyklus Energiewirkungsgrade von ca. 57% ermittelt. Chakrabarti et al. untersuchten daselbe System in einer Durchflusszelle.^[264] Als Elektroden wurden poröse Graphitfilze mit einer aktiven Oberfläche von $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ verwendet. Die Durchflussrate war 0.36 mL s^{-1} . Zwei unterschiedliche Konzentrationen an $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ wurden ausgewählt (0.02 M und 0.1 M). Die angelegten Stromdichten lagen bei: 11.6 mA cm^{-2} beim Laden und 2.1 mA cm^{-2} beim Entladen (0.02 M); 58.1 mA cm^{-2} beim Laden und 10.2 mA cm^{-2} beim Entladen (0.1 M). Als maximale Entladeleistungsdichten wurden 1.4 mW cm^{-2} bzw. 7.2 mW cm^{-2} erreicht.

Eine Uran-Redox-Flow-Batterie auf Basis von Uranyl-Acetylacetonatkomplexen wurde von Yamamura et al. vorgeschlagen.^[265] Für unterschiedlich substituierte β-Diketonatkomplexe des Urans wurden die Löslichkeiten in Acetonitril (ACN), Propylenkarbonat (PC), Dimethylformamid (DMF) und Dimethylsulfoxid (DMSO) bestimmt. Die höchste Löslichkeit erzielte mit > 0.8 M das Hexafluorderivat $[\text{UO}_2(\text{hfa})_2]$. Als Ursachen für die höhere Löslichkeit der Hexafluoracetylacetonatkomplexe wurden morphologische Änderungen des Komplexes während der Solvatation vermutet. Bei den hexafluorierten Liganden liegen die Lösungsmittelmoleküle fünfachsig koordiniert vor. Je nach Polarität des Lösungsmittels wird diese Koordination durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen stabilisiert. Die stärksten Wechselwirkungen sind demnach mit DMSO und DMF zu erwarten, da diese Lösungsmittel eine hohe Donorzahl (DN) und ein hohes Dipolmoment haben. Zyklovoltammetrische Messungen ergaben eine Abhängigkeit der Potentialdifferenz zwischen $\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{VI}}$ und $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{III}}$ mit dem jeweiligen Lösungsmittel. Die Potentiale verschoben sich in negativer Richtung, wenn sich die Basizität des Liganden erhöhte. Die Klemmspannung von Batterien mit Acetylacetonatliganden ($[\text{UO}_2(\text{acac})_2]$) wurde auf > 1.0 V geschätzt und sollte noch weiter steigen, wenn die Liganden basischer werden. Eine Uranyl-RFB wurde jedoch bislang nicht aufgebaut, da die Liganden des Uranylkomplexes zur Dissoziation neigen. Weitere Untersuchungen mit dem Ziel, stabilere Liganden für das System zu finden, wurden von Yamamura et al. vorgenommen.^[266–268]

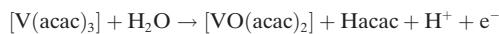
Wie beim Uransystem wird ein hoher Wirkungsgrad bei der Verwendung von Neptuniumverbindungen erwartet.^[241, 242, 269] Mithilfe von elektrochemischen Simulationen wurde ein Wirkungsgrad von ca. 99% berechnet. In einer solchen Zelle würden im Anolyten ein Neptuniumkomplex und im Katholyten ein Dineptunylkomplex mit den Übergängen Np^{3+} zu Np^{4+} und NpO_2^{2+} zu NpO_2^{+} vorliegen. Aufgrund der starken Radioaktivität des Np wurden keine Versuche mit Elektrolytkonvektion unternommen.

Das am besten charakterisierte RFB-System auf Basis organischer Lösungsmittel ist das Vanadium(III)-acetylacetonat-System ($[\text{V}(\text{acac})_3]$ -System).^[270–274] Der Vanadiumkomplex hat drei unterschiedliche Oxidationsstufen und somit zwei Redoxübergänge, die je nach verwendetem Lösungsmittel Batterien mit Leerlaufspannungen zwischen 2.18 und 2.61 V ermöglichen würden.



Shinkle et al. untersuchten $[\text{V}(\text{acac})_3]$ in Acetonitril mit Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (TEABF_4) als Leitsalz in einer H-Zelle.^[272] Für dieses System wurden Gesamtstromausbeuten von 70% und ein energetischer Wirkungsgrad von 35% gefunden. Die geringe Stromausbeute wurde

aufgrund einer Nebenreaktion des $[\text{V}(\text{acac})_3]$ erhalten, die mit Wasserspuren im Lösungsmittel stattfindet:



Eine Oxidation zum Vanadylkomplex durch Sauerstoffspuren im Lösungsmittel konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Durch die Zugabe eines Überschusses an Acetylaceton-Ligand (Hacac) zum Lösungsmittel konnte die Oxidation zum Vanadylkomplex teilweise wieder rückgängig gemacht werden, sofern ein Potential von $< -2 \text{ V}$ gegen SCE (SCE: gesättigte Kalomel-Elektrode) eingestellt wurde.^[275-277] Herr et al.^[273] konnten dies experimentell bestätigen. Ein Mechanismus für den Ligandenaustausch wurde von Watanabe et al. beschrieben.^[278] Bei diesem Mechanismus gibt es zwei unterschiedliche Wege (Abbildung 10). Zum einen kann ein Ligandenaustausch in $[\text{V}(\text{acac})_3]$ (I^*) und zum anderen in

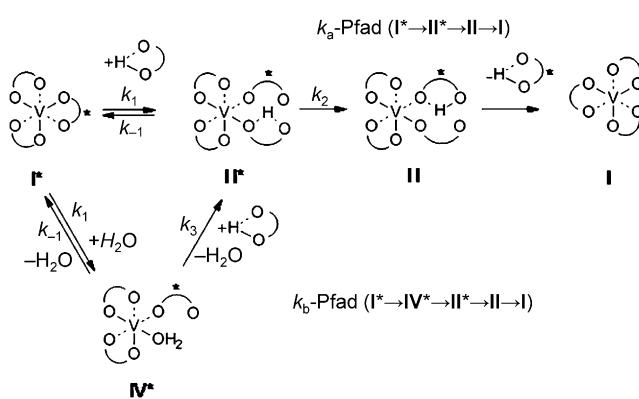


Abbildung 10. Möglicher Mechanismus zum Ligandenaustausch bei $[\text{V}(\text{acac})_3]$.^[278]

$[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (IV^*) stattfinden. Es wird aber auch davon ausgängen, dass der Austausch von H_2O in $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ mit Hacac schneller verläuft und daher bevorzugt stattfindet.

Herr et al. untersuchten $[\text{V}(\text{acac})_3]$ auch in weiteren Lösungsmitteln in einer Durchflusszelle mit und ohne Konvektion der Elektrolyte.^[273,274] Dabei wurden unter anderem unterschiedliche Lösungsmittelgemische untersucht. Ein Gemisch aus Acetonitril, 1,3-Dioxolan und Dimethylsulfoxid (ADD) erhöhte die Löslichkeit von $[\text{V}(\text{acac})_3]$, sodass eine theoretisch maximale Energiedichte wie bei einer VRFB erzielt werden konnte.

Zhang et al. untersuchten den Einfluss von Leitsalzen. Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBA PF_6^-) und die ionische Flüssigkeit (IL) 1-Ethyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat wurden als Additive eingesetzt um eine höhere Leistung in einer H-Zelle zu erreichen.^[279] Eine höhere Stromausbeute als unter Verwendung von TBA PF_6^- wurde jedoch nicht erreicht.

Chrom(III)-acetylacetonat ($[\text{Cr}(\text{acac})_3]$) bietet mit vier Redoxübergängen eine maximale Potentialdifferenz von 4.1 V.^[280] Experimentell konnten jedoch nur zwei Übergänge in beiden Halbzellen erreicht werden:

Anode :	$[\text{Cr}(\text{acac})_3] + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{acac})_3]^-$
	$\phi_A = -2.20 \text{ V gegen Ag/Ag}^+$
Kathode :	$[\text{Cr}(\text{acac})_3]^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{acac})_3] + \text{e}^-$
	$\phi_C = +1.20 \text{ V gegen Ag/Ag}^+$
Zelle :	$2 [\text{Cr}(\text{acac})_3] \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{acac})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{acac})_3]^-$
	$\phi_Z = 3.40 \text{ V}$

Die Gesamtstromausbeute und der energetische Wirkungsgrad lagen bei 53–58 % bzw. 21–22 % bei 50 % Ladestand. Die maximale Löslichkeit von $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ betrug 0.4 M.

Auch $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ wurde in einer H-Zelle charakterisiert.^[281] Die beiden Teilreaktionen bieten eine Potentialdifferenz von 1.1 V, was der geringste Wert aller β -Diketonat-Komplexe ist.

Anode :	$[\text{Mn}(\text{acac})_3] + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{acac})_3]^-$
	$\phi_A = -0.40 \text{ V gegen Ag/Ag}^+$
Kathode :	$[\text{Mn}(\text{acac})_3]^- \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{acac})_3] + \text{e}^-$
	$\phi_C = +0.70 \text{ V gegen Ag/Ag}^+$
Zelle :	$2 [\text{Mn}(\text{acac})_3] \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{acac})_3]^+ + [\text{Mn}(\text{acac})_3]^-$
	$\phi_Z = 1.10 \text{ V}$

Der energetische Wirkungsgrad der Zelle betrug 21 % und die maximale Löslichkeit in Acetonitril war ca. 0.6 M.

3.5.1.3. N,N'-Ethan-1,2-diylldinitrilo-Co^{II}-Komplexe

N,N'-Ethan-1,2-diylldinitrilo-Liganden komplexieren Cobalt besser als die Acetylacetone. Zhang et al. haben (4*E,4'E*)-4,4'-(1,2-Ethandiylldinitrilo)di(2-pentanonyl)-Komplexe (acacen-Komplexe) des Cobalts in Acetonitril mit TBA PF_6^- als Leitsalz untersucht.^[282] Beide Teilreaktionen zeigten im Zyklovoltammogramm quasi-reversible Elektronenübergänge.

Anode :	$[\text{Co}(\text{acacen})] + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{acacen})]^-$
	$\phi_A = -2.20 \text{ V gegen Ag/Ag}^+$
Kathode :	$[\text{Co}(\text{acacen})]^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{acacen})] + \text{e}^-$
	$\phi_C = -0.20 \text{ V gegen Ag/Ag}^+$
Zelle :	$2 [\text{Co}(\text{acacen})] \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{acacen})]^+ + [\text{Co}(\text{acacen})]^-$
	$\phi_Z = 2.00 \text{ V}$

Bei einem Batterietest in einer H-Zelle wurden Gesamtstromausbeuten und Wirkungsgrade von maximal 90 % erreicht. Wie auch beim $[\text{V}(\text{acac})_3]$ -System haben Wasser und Sauerstoff einen negativen Einfluss auf die Stromausbeute.

3.5.1.4. Weitere Liganden

Cappillino et al. führten Untersuchungen an Vanadium-Komplexen mit „non-innocent“ Liganden durch.^[283] So werden Liganden bezeichnet, die neben den üblichen Übergängen des Zentralatoms auch Redoxübergänge des Liganden erlauben, wodurch aufgrund der Mehrelektronenübergänge potenziell höhere Energiedichten möglich sind. Cap-

pillino untersuchte den Vanadium(IV)-Komplex $[TEA]_2[V(mnt)_3]$ ($mnt = (NC)_2C_2S_2^{2-}$, Abbildung 11) in Acetonitril, wobei unterschiedliche Elektronenübergänge gefunden wurden. Zum Beispiel wird bei der Reduktion dieses Komplexes ein Elektron am Zentralatom addiert, bei der Oxida-

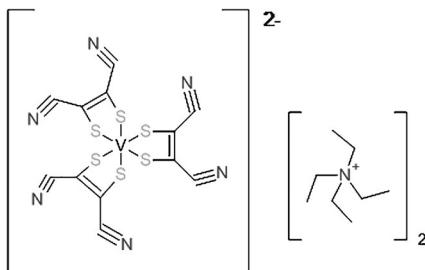


Abbildung 11. Strukturformel von $[TEA]_2[V(mnt)_3]$.

tion hingegen wird ein Elektron vom Liganden entfernt. Zyklovoltammetrische Untersuchungen ergaben drei Redoxübergänge, die den Komplexladungen $4-/3-, 3-/2-, 2-/1-$ entsprechen. Die Potentialdifferenz (ΔE) zwischen den äußeren Redoxübergängen betrug ungefähr 2.3 V. Wird die Kohlenwasserstoffkette des Liganden von C_1 zu C_8 verlängert, so verschiebt sich der $4-/3-$ -Redoxpeak weiter zu negativen Potentialen, wodurch sich die Potentialdifferenz um 140 mV vergrößert. In einem Batterietest wurden nur die $3-/2-$ und $2-/1-$ -Übergänge mit einer Leerlaufspannung von 1.1 V untersucht. Verglichen mit einer Batterie ohne Elektrolytkonvektion fiel der Wirkungsgrad von 45 % auf etwa 20–25 % im Laufe der ersten 16 Zyklen. Die Gesamtstromausbeute betrug nach dem fünften Zyklus ca. 90 %. Die theoretische maximale volumetrische Energiedichte war in diesem Fall 13 Wh L^{-1} . Wenn jedoch bis zum $[V(mnt)_3]^{4-}$ reduziert wird, kann sie verdoppelt werden. Die maximale Löslichkeit der Verbindung betrug etwa 0.9 mol L^{-1} .

3.5.2. Redoxaktive organische Verbindungen

Viele natürliche Redoxreaktionen basieren auf rein organischen Molekülen, die theoretisch in nahezu unbegrenzter Menge verfügbar sein könnten.^[284] Nach diesem biomimetischen Prinzip wurde eine erste rein organische RFB aufgebaut.^[285] Als redoxaktive Substanz für die Kathode wurde 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) und für den Anolyten *N*-Methylphthalimid in Acetonitril eingesetzt. NaClO_4 wurde als Leitsalz zugefügt. In Abbildung 12 sind die Reaktionsgleichungen der beiden Verbindungen dargestellt. Beide Redoxübergänge sind reversibel. Die Potentialdifferenz beträgt ca. 1.6 V. Im Batterietest ohne Elektrolytkonvektion konnte eine Gesamtstromausbeute von ungefähr 90 % für die ersten 20 Zyklen erreicht werden.

3.5.3. Li-basierte RFBs

Um die hohe Leistungsdichte einer Lithiummetall- oder Lithiumionen-Batterie mit den Vorteilen einer Flow-Batterie wie einer skalierbaren Kapazität zu vereinen, werden in der

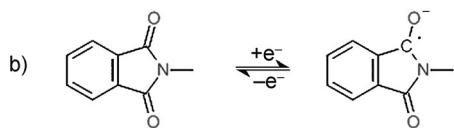
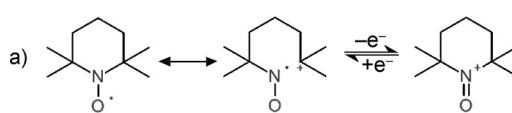


Abbildung 12. Redoxmechanismus von a) TEMPO und b) *N*-Methylphthalimid.

Regel zwei Ansätze verfolgt. Zum einen werden Elektrolyte auf Basis von Suspensionen herkömmlicher Lithiumanoden und Kathodenmaterialien aufgebaut. Zum anderen gibt es Lithiumsysteme mit einer Lithiummetallanode, einer ionendurchlässigen Schutzschicht und einem organischen Katholyten, in dem die redoxaktive Substanz gelöst ist. Werden Suspensionen verwendet, so besteht die Herausforderung in der Beimischung elektrisch leitfähiger Additive, sodass die Perkolationschwelle des Elektrolyten überschritten wird. Durch die Beimischung großer Mengen an elektrisch leitfähigen Rußen wie Ketjen Black werden die Suspensionen häufig zähflüssig und schwierig zu pumpen. Eine blanke Lithiumanode hingegen ist, wie alle Lithiummetallanoden, anfällig gegen Dendritenbildung bei der Metallabscheidung. Eine Übersicht über die bisher publizierten Lithium-Flow-Batterien bieten Wang et al.^[286]

Die erste Lithium-Flow-Batterie wurde von Duduta et al. untersucht.^[287] Als Katholyt wurde eine Suspension aus LiCoO_2 (20 Vol.-%; 10.2 M) mit 1.5 % Ketjen Black verwendet. Als Anolyt wurde eine Suspension von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (10 Vol.-%; 2.3 M) mit 2 % Ketjen Black verwendet. Die Batterie wurde ohne Elektrolytkonvektion untersucht und erreichte Gesamtstromausbeuten von 73 % bzw. 80 % für die ersten beiden Zyklen. Durch den Feststoffanteil haben in der Regel Suspensionsbatterien eine höhere theoretische Energiedichte als auf Lösungen basierende. Die Autoren erwarten bei einem optimiertem System Energiedichten von 130 – 250 Wh kg^{-1} .

Eine weitere organische Lithiumionen-RFB basiert auf zwei organischen redoxaktiven Verbindungen: 2,5-Di-*tert*-butyl-1,4-bis(2-methoxyethoxy)benzol (DBBB) und 2,3,6-Trimethylchinoxalin. Beide Stoffe wurden zusammen mit LiPF_6 oder LiBF_4 in Propylenkarbonat gelöst.^[288] DBBB ist eine stabile, nicht luftempfindliche Verbindung, und Chinoxalin ist in PC bis zu 7 M löslich, hat eine geringe Masse und $2e^-$ -Übergänge. Bei Substitution zu 2,3,6-Trimethylchinoxalin sinkt jedoch die Löslichkeit und die theoretische Energiedichte lässt sich zu ca. 12 Wh L^{-1} berechnen. Die Gesamtstromausbeute und der Wirkungsgrad betragen für 30 Zyklen 70 % bzw. 37 %.

Eine Metall-organische Hybrid-RFB wurde von Wang et al. untersucht.^[289] Als Katholyt wurde das Anthrachinon-Derivat 1,5-Bis[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]anthracen-9,10-dion (15D3GAQ) in Polycarbonat verwendet. Als Leitsalz wurde LiPF_6 zugegeben. Die Anode bestand aus blankem Lithium. Als Separator wurde eine mikroporöse Membran verwendet (Celgard 3401, Celgard Inc., USA). In

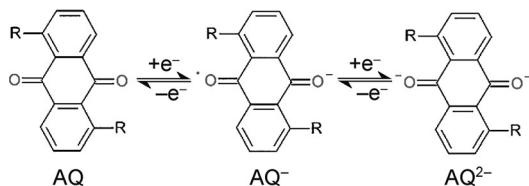
Abbildung 13. Redoxmechanismus von 15D3GAQ.^[289]

Abbildung 13 ist der Redoxmechanismus von 15D3GAQ dargestellt.

Zyklovoltammetrische Untersuchungen ergaben zwei Redoxübergänge, die ca. 0.27 V voneinander entfernt liegen. Die ohne Elektrolytkonvektion betriebene Batterie wurde galvanostatisch zwischen 1.8 und 2.8 V geladen und entladen. Es wurden für neun Zyklen energetische Wirkungsgrade von 82 % erreicht. Die volumetrische Energiedichte betrug etwa 25 Wh L⁻¹.

Um das Pumpen von Suspensionen zu umgehen, wurde von Huang et al. das Konzept einer Lithiumbatterie vorgeschlagen, die von einem Redoxmediator chemisch ge- und entladen wird.^[290] Im Unterschied zu einer konventionellen RFB befindet sich bei dieser Redox-Flow-Lithiumionenbatterie (RFLB) das Speichermaterial in fester Form im Tank und wird von einem Elektrolyten mit einem gelösten Mediator umströmt. Für die Kathode wurde ein Ferrocen-Katholyt bestehend aus einer Mischung aus Ferrocen (Fc) für die Lithierung und ein 1,1'-Dibromferrocen (FcBr₂) für die Delithierung untersucht. Die beiden Ferrocenspecies haben eine Potentialdifferenz von ca. 400 mV. Die Lage der Redoxpotentiale der beiden Mediatoren reicht aus, um die Lithierungs- und Delithierungsreaktion von Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄) zu vermitteln. Die praktische Umsetzung einer solchen Flow-Batterie wurde anhand der Lithierungsreaktion des Katholyten in einer Halbzelle untersucht. Als Gegenelektrode wurde Lithiummetall und als Separator eine lithiumleitende Keramik (Ohara Inc.) verwendet. Der Elektrolyt bestand aus einer Mischung aus Dimethylcarbonat (DMC) und Ethylenkarbonat (EC) mit einem Zusatz von LiPF₆ als Leitsalz. Für ein mögliches Batteriesystem wurde LiFePO₄ als Kathodenmaterial und Lithiumtitanat (Li₄Ti₅O₁₂, LTO) als Anodenmaterial vorgeschlagen. Ein dem Ferrocen entsprechender Mediator für den Anolyten ist derzeit noch nicht bekannt. Als Separator im Gesamtsystem sollte ebenfalls ein fester Lithiumleiter eingesetzt werden. Eine redoxvermittelte Flow-Batterie mit einem festen Energiespeicher im Tank bietet prinzipiell die Möglichkeit für hohe theoretische Energiedichten, die jedoch in der Praxis selten erreicht werden dürften. Die Potentialdifferenzen der beiden Kathodenmaterialien liegt mit ca. 1.65 V in der Nähe von wässrigen Systemen. Die Klemmspannung des Gesamtsystems wird im Entladefall deutlich niedriger liegen. Durch die Verwendung eines flüssigen Mediators verringert sich die theoretische Energiedichte der festen Lithium-Interkalationsmaterialien. Weitere Herausforderungen sind geeignete Ionenleiter, die bei Raumtemperatur über eine hinreichende Leitfähigkeit verfügen, sowie hinreichend stabile organische Redoxpaare als Mediator für das LTO.

Eine halb-wässrige halb-organische Li-RFB wurde von Lu und Goodenough beschrieben.^[74,291] Die Batterie enthielt eine wässrige [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻-Lösung als Katholyt und LiPF₆ in einer gleichen Mischung aus Ethylcarbonat/Diethylcarbonat als Anolyt. Die Halbzellen wurden durch eine Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂-Membran von OHARA Inc. separiert. Vier verschiedene Durchflussraten wurden getestet. Die höchste Durchflussrate (0.41 mL min⁻¹) lieferte eine Leistungsdichte von 17 mW cm⁻². Im stationären Betrieb betrug diese nur 58 % vom Maximalwert. Die Gesamtstromausbeute erreichte 99 % nach 20 Zyklen mit einer Leerlaufspannung von ca. 3.4 V.

In der zweiten Arbeit von Lu und Goodenough wurde zunächst eine Li/Fe³⁺-Batterie mit Fe(NO₃)₃ getestet.^[74] Aufgrund der Hydrolyse von Fe³⁺, bei der sich je nach pH-Wert FeO(OH) oder Fe(OH)₃ bilden, wurde Fe^{3+/Fe²⁺ aus weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. Weitere Untersuchungen wurden mit dem bereits erwähnten K₃[Fe(CN)₆] durchgeführt. Bei einer Steigerung der K₃[Fe(CN)₆]-Konzentration von 0.01M auf 0.1M verschoben sich Lade- und Entladekurven insgesamt um 50 mV zu höheren Potentialen, die Kapazität stieg aber von 0.3 mAh auf ca. 2.3 mAh. Bei beiden Konzentrationen blieb die Kapazität über mindestens 25 Zyklen konstant. Die Batterie mit der geringeren Konzentration konnte 1000 Lade-Entlade-Vorgänge ohne merkliche Kapazitätsänderung absolvieren. Die Gesamtstromausbeute für 0.01M K₃[Fe(CN)₆] war 98.6 % und für 0.1M K₃[Fe(CN)₆] 97.6 %. Mit einer 1M Eisen-Lösung wurde eine maximale Entladeleistungsdichte von 12.53 mW cm⁻² erreicht.}

Trotz der Hydrolyse von Fe³⁺, die von Lu und Goodenough beobachtet wurde, wurde dieser Elektrolyt in den Untersuchungen von Wang et al. eingesetzt.^[292] Dabei sollte die Stabilität des Elektrolyten durch Additive, die den pH-Wert konstant halten und somit die Hydrolyse hemmen, erhöht werden. Mit einem Zusatz an HCl konnte die Batterie 20 Lade-Entlade-Zyklen ohne merkliche Änderungen absolvieren. Weiterhin wurde (NH₄)₂S₂O₈ als starkes Oxidationsmittel zum Elektrolyten gegeben, wenn nach dem Entladen Fe³⁺ vollständig zu Fe²⁺ umgesetzt wurde. Somit könnte die Zelle nach Zugabe stöchiometrischer Mengen an Oxidationsmittel immer wieder entladen werden.

3.6. Ionische Flüssigkeiten, tiefe Eutektika und stark eutektische Lösungsmittel

Trotz der hohen elektrochemischen Stabilität der aprotischen dipolaren Lösungsmittel und der daraus resultierenden Möglichkeit, große Potentialdifferenzen eines Elektrolytsystems zu stabilisieren, können in solchen Systemen in der Regel hinreichende Energiedichten nicht erreicht werden. Dies liegt an der geringen Löslichkeit der redoxaktiven Substanz. Die notwendige Zugabe von Leitsalz beschränkt überdies die maximale Löslichkeit,^[293] wodurch die tatsächlich zu erreichende Energiedichte solcher Elektrolytsysteme in dem vorgegebenen Temperaturfenster niedriger ausfällt als die nach dem Löslichkeitsprodukt zu erwartende. Die Ionenleitfähigkeit solcher Elektrolytsysteme ist neben der

Löslichkeit noch von der Dissoziation des Leitsalzes abhängig. Diese ist in den dipolaren Lösungsmitteln meist um einige Größenordnungen geringer als in wässrigen Systemen.

So genannte „tiefen Eutektika“ von Salzschmelzen oder „stark eutektische Lösungsmittel“ oder „ionische Flüssigkeiten“ zeigen bei Raumtemperatur hohe Ionenleitfähigkeiten und sind, sofern sie wasserfrei sind, hoch elektrochemisch stabil über einen weiten Potentialbereich.^[294] „Tiefe Eutektika“ werden häufig als „ionische Flüssigkeiten“ der ersten Generation bezeichnet. Sie werden in der Regel aus der Umhalogenierung eines Metallhalogenids der III. Hauptgruppe (meist Aluminiumchlorid) oder I. sowie V. bis VIII. Nebengruppe mit einem Halogenidsalz eines voluminösen und unsymmetrisch substituierten organischen Kations (meistens Alkylypyridinium oder 1,3-Dialkylimidazolium) gebildet. „Tiefe Eutektika“ sind in der Regel hygroskopisch und zersetzen sich in Gegenwart von Wasser.^[295] Eine Zusammenfassung zu Redoxreaktionen in „tiefen Eutektika“ findet man in Lit [296].

„Stark eutektische Lösungsmittel“ („deep eutectic solvents“, DES) hingegen sind Mischungen aus voluminösen unsymmetrisch substituierten organischen Kationen mit mehrwertigen Alkoholen.^[297] Bei diesen Lösungsmitteln handelt es sich also um Gemische eines Lösungsmittels mit einem organischen Salz. Der Schmelzpunkt dieser Mischung liegt aufgrund eines Eutektikums tiefer als der des Salzes. Ein Vorteil der DES sind die geringen Herstellungskosten. Darüber hinaus sind sie in der Regel wasserlöslich und teilweise sogar biologisch abbaubar. Laut Nkuku und LeSuer hat Sauerstoff einen nicht nachweisbaren Einfluss auf deren elektrochemische Stabilität.^[298] Deshalb ist für den Einsatz in der RFB eine Inertisierung für die praktische Anwendung nicht notwendig. In DES können hohe Konzentrationen von Metalloxiden des Vanadiums, Chroms, Eisens und Zinks erreicht werden.^[299]

Ionische Flüssigkeiten bestehen aus einem voluminösen und unsymmetrisch substituierten Kation oder Anion und einem in der Regel ebenfalls organischen Gegenion. Jedoch gibt es auch ionische Flüssigkeiten, die Chlorid, Bromid oder Fluoroborate enthalten. Eine Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten findet sich bei Zhang et al.^[300]

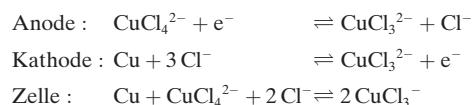
Erste Systeme mit „tiefen Eutektika“ von Katayama et al. basierten auf Eisenchloriden.^[301] Sie untersuchten mittels Zyklovoltammetrie ein „tiefs Eutektikum“ aus 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (EMICl) und FeCl₃/FeCl₂. Die Eisenverbindungen durchlaufen bei 130 °C einen reversiblen Ein-Elektronen-Übergang bei ca. 0.1 V. Als negative Elektrode wurde eine Natriumchlorid/Natrium-Elektrode vorgeschlagen, sodass ein Zellpotential von ca. 2.15 V erhalten werden kann.

Wen et al. bauten ein ähnliches System mit einer Bromkathode auf.^[246] Der Anolyt bestand aus 2 M NaBr und der Katholyt aus 0.2–0.5 M Fe^{III}-Triethanolamin (TEA) + 3 M NaOH in einer 0.4 M NaCl-Lösung. Die Untersuchungen ergeben, dass der Redoxübergang Fe³⁺-TEA/Fe²⁺-TEA elektrochemisch reversibel ist, wobei dafür hohe Konzentrationen an TEA notwendig sind. Die Löslichkeit von Fe³⁺-TEA und Fe²⁺-TEA war 0.6 M bzw. 0.4 M. Auch die Konzentration an

NaOH beeinflusst das Zyklovoltammogramm. Bei einem NaOH/TEA-Verhältnis von 1:6 konnten Nebenreaktionen unterdrückt werden. Für den Batterietest hat sich eine Konzentration von 0.4 M an Fe³⁺-TEA als geeignet erwiesen. Bei einer Stromdichte von 20 mA cm⁻² war der Wirkungsgrad ungefähr 70 %.

„Tiefe Eutektika“ mit Redoxzentren, die bei Raumtemperatur flüssig sind, wurden von Anderson et al. beschrieben.^[302–304] Beispielhaft sei das Cu(DEA)₆(EHN)₂ (DEA = Diethanolamin; EHN = 2-Ethylhexanoat) erwähnt. Dieses tiefe Eutektikum ergab einen quasi-reversiblen Redoxübergang in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat und wäre damit möglicherweise für den Einsatz in einer RFB geeignet.

Eine Kupfer-Hybrid-RFB auf Basis eines „tiefen Eutektikums“ des Kupfer(I)-chlorids wurde von Porterfield und Yoke vorgestellt.^[305] Eine ähnliche Batterie unter Einsatz eines DES wurde von Lloyd et al. untersucht.^[306] Das eingesetzte eutektische Lösungsmittel – mit dem Trivialnamen Ethalin – wurde aus Cholinchlorid und Ethylenglykol im Verhältnis 1:2 hergestellt. Die negative Halbzelle enthielt nur Ethalin und eine blanke Cu-Elektrode, in der positiven Halbzelle wurde wasserfreies CuCl₂ in Ethalin verwendet. Die Umsetzung fand an einer Pt-Elektrode statt.



Beim Laden/Entladen mit 10 mA cm⁻² konnten eine Gesamtstromausbeute von 94.3 % und ein Wirkungsgrad von 52.1 % erreicht werden.

Eine Vielzahl an Untersuchungen in ILs und DES für Halbzellenreaktionen wurde bereits durchgeführt.^[307–326] Eine RFB-Zelle mit einer ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt wird jedoch erst von Noack et al. in seinem Patent beschrieben.^[327] Darin wird als Beispiel eine Batterie mit 0.5 M VCl₃ in 2-Hydroxyethylformiat ohne Elektrolytkonvektion angegeben. Die Batterie wurde mit 5 mA cm⁻² zwischen 0.5 V und 1.65 V geladen und entladen und durchlief über 9000 Zyklen, wobei nach 5000 Zyklen eine Kapazität von 20 % gefunden wurde.

3.7. Medierte Brennstoffzellen – Mediatorbrennstoffzellen

Dabei handelt es sich um H₂/O₂-Brennstoffzellen die mittels Mediatorredoxreaktionen betrieben werden. Zwei Elektrolytlösungen werden im Kreislauf durch eine Zelle geführt, wobei die Redoxpaare extern durch Wasserstoff und Sauerstoff chemisch regeneriert werden. In der Bilanz reagiert Wasserstoff mit Sauerstoff. Oftmals wird ein Fokus auf die langsame Sauerstoffreduktion gelegt. Bei diesen Systemen liegt die Verwechslung mit Redox-Flow-Batterien nahe. Da jedoch elektrische Energie nur entnommen werden kann, handelt es sich um Brennstoffzellen. Solche Mediatorbrennstoffzellen basieren beispielsweise auf Ionen von Sn/Br, Sn/Fe, Sn/V, Fe/V, Cu/V, Ti/V, Polyoxometallaten oder biologisch katalysierten Systemen.^[328–334]

3.8. Photokatalytische Redox-Flow-Batterien

Zur direkten Umwandlung von Licht in chemische Energie ist insbesondere die Photolyse von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff von Interesse.^[335,336] Die gasförmigen Produkte sind allerdings nur relativ aufwendig zu speichern, weshalb Liu et al. 2012 die photoelektrochemischen Eigenschaften von V^V/V^{IV} untersuchten, um die Energie direkt durch reversible Redoxreaktionen in Flüssigkeiten zu speichern.^[337] An TiO₂ und TiO₂/WO₃-Elektroden wurden deutliche photokatalytische Effekte festgestellt.

Eine Zelle (Abbildung 14) mit einer TiO₂-Photoanode für die photokatalytische Oxidation von VO²⁺ zu VO₂⁺ erzielte eine Photostromausbeute von 12% bei 350 nm, bei allerdings sehr niedriger V-Konzentration von 0.01M.^[335] Bei gleicher V-Konzentration erzielte eine TiO₂/WO₃-Elektrode etwas höhere Photoströme.^[339] Bei solchen Systemen handelt es sich streng genommen nicht um Batterien/Akkumulatoren, da nicht elektrische Energie in chemische umgewandelt wird, sondern Strahlungsenergie. Allerdings ist die Energieentnahme rein elektrochemisch und kann zur Energiespeicherung photolytisch unterstützt werden, wodurch sich photokatalytische RFBs ergeben würden.

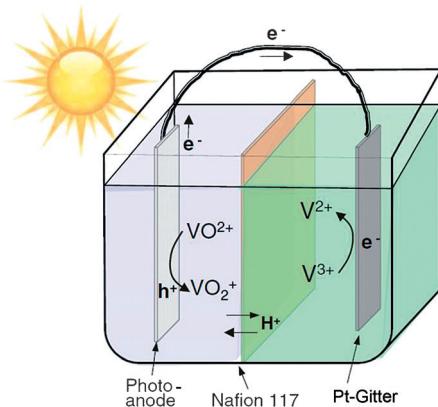


Abbildung 14. Illustration einer photoelektrochemischen Vanadium-Zelle (aus Lit. [338]).

4. Batteriesysteme

Für den sicheren und effizienten Betrieb von RFB-Speichern sind Systeme notwendig, die die jeweiligen Anforderungen der Batteriechemie und gegebenenfalls des Standortes der Batterie berücksichtigen müssen und unterschiedliche verfahrenstechnische Komponenten enthalten (Pumpen, Sensoren und Aktoren, Wärmeüberträger, Steuerungs- und Regelungstechnik). Die Energie zum Betrieb der Anlage fließt in den Wirkungsgrad der Batterie mit ein, allerdings wird zwischen Zell- und Systemwirkungsgrad unterschieden. Der optimierte und sichere Betrieb wird durch ein Batteriemagementsystem gewährleistet, das auf unterschiedlichen Modellen beruhen kann.

Für ein RFB-System wird zur Umsetzung der gewünschten Leistung Elektrodenfläche und Zellenzahl angepasst. Wie

bei Brennstoffzellen werden dazu Zellen zu einem Zellstapel („stack“) vereinigt, wobei diese durch die leitfähigen Elektrolyte generell anders aufgebaut sind als Brennstoffzellenstapel und z.B. elektrische Querströme („shunt currents“) und lokale Potentialunterschiede berücksichtigt werden müssen. Vom Grundprinzip her müssen die Redoxpaare durch die einzelnen Zellen gepumpt werden, wobei dies meistens parallel durch alle einzelnen Zellen der Anlage erfolgt.

Die Anpassung der Energiemenge erfolgt durch die Wahl der Volumina an Elektrolytlösungen, wobei dies stark von der Konzentration und Potentiallage der Redoxpaare, wie auch des möglichen Ladezustandsbereiches abhängt. Für jedes System kann ein Verhältnis von Leistung zu Energie gewählt werden, das relativ frei wählbar ist und nach unten nur durch das Totvolumen der Zellstapel begrenzt ist. Bei hybriden RFBs ist diese freie Skalierung nicht möglich. Durch die Abscheidung von Feststoff während der Reaktion, z.B. bei Zink-basierten RFBs hängt die Energiemenge von der Möglichkeit ab, gleichmäßige Schichten zu bilden und ist durch den Halbzellaufbau der Abscheidungselektrode begrenzt. Normalerweise sind die Energiespeichermedien relativ kostengünstig im Bereich von 50–300 € Wh⁻¹, wohingegen die Kosten der Energiewandler zwischen 1000–3500 € kW⁻¹ betragen können. Dadurch sind Systeme mit einem möglichst hohen Energie/Leistungs-Verhältnis interessant, um niedrige Speicherkosten erzielen zu können.

Bei RFBs kann der Ladezustand im Betrieb zu jeder Zeit bestimmt werden. Dazu sind unterschiedliche Methoden möglich. Die am häufigsten eingesetzte Methode ist die Messung der Klemmspannung einer Referenzzelle, die wie alle anderen Zellen parallel in den Elektrolytkreisläufen eingebracht ist. Durch die Nernst-Gleichung korreliert die Klemmspannung mit der Konzentration der verschiedenen Oxidationsstufen der Redoxpaare, wodurch der Ladezustand auch im stromdurchflossenen Batteriezustand ermittelt werden kann. Andere Methoden sind Redoxpotentialmessungen in den einzelnen Kreisläufen oder spektrometrische Verfahren.

Durch die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik und der Möglichkeit von Nebenreaktionen bei erhöhten Temperaturen ist oftmals ein mehr oder weniger umfangreiches Wärmemanagement notwendig. Daneben sollten die Elektrolyte nicht einfrieren, um Beschädigungen an den fluidführenden Komponenten zu vermeiden. Der durch den Innenwiderstand der Zellstapel verursachte Wirkungsgradverlust fällt als Temperaturanstieg zuerst in den Elektrolyten an und kann durch Wärmeüberträger abgeführt werden.

Durch die nichtvollständige Selektivität von Membranen, Druckunterschieden, Nebenreaktionen und Elektromigration ist eine Wiederherstellung der Elektrolytzusammensetzung („balancing“) nach einer gewissen Betriebszeit notwendig. Bei fast allen Batteriearten ändern sich die Menge und die Konzentration der einzelnen Elektrolyte, was zu einer stetigen Kapazitätsabnahme führt. Werden in beiden Halbzellen die gleiche Elektrolytzusammensetzung verwendet, so lässt sich die Kapazität durch eine Vermischung von Anolyt und Katholyt wiederherstellen. Wesentlich aufwendiger ist die Umkehrung von Nebenreaktionen, z.B. die Bildung von

Sauerstoff, Wasserstoff oder die Reaktion des Elektrolyten mit diffundiertem Luftsauerstoff.

5. Ausblick

Bis heute sind hauptsächlich V-, ZnBr- und FeCr-RFBs kommerzialisiert worden. Dabei handelt es sich gleichzeitig um relativ gut bekannte Systeme. Diese RFB-Typen befinden sich derzeit in einer Phase der Hochskalierung und Markterprobung, wobei immer noch keine wirklichen Aussagen über die Langzeitstabilität der Batterien existieren. Die Gründe für die Kommerzialisierung liegen einerseits in niedrigen Speicherkosten (Zn, Br, Fe, Cr) und andererseits in potenziell langer Standzeit (VRFB). Speicher- und Wandlerkosten sowie Standzeit bestimmen maßgeblich die Kosten pro gespeicherter Energieeinheit, die durch die Verwendung von RFBs möglichst niedrig sein sollen.

Die brennstoffzellenähnlichen Reaktoren sind bei allen verschiedenen Batterien nahezu identisch aufgebaut, enthalten teilweise Katalysatoren und haben demzufolge ähnliche Kosten. Die Wandlerkosten ließen sich durch alternative Materialien und Fertigungsmethoden oder durch verbesserte Reaktionskinetik reduzieren. In diesem Zusammenhang wird das Verständnis von Elektrodenreaktionsmechanismen in den verschiedensten Elektrolyten und der Elektrokatalyse in der zukünftigen Forschung an Bedeutung gewinnen, um dauerhaft leistungsfähige Batterien zu erhalten. Die überwiegende Zahl der Untersuchungen von Redoxpaaren erfolgte in der Vergangenheit hauptsächlich an Hg-, Pt-, Au- und C-Elektroden. Bei nahezu allen RFBs sind durch die Verwendung von Redoxpaaren mit stark negativem oder positivem Potential Korrosionsprobleme der kohlenstoffbasierten Elektroden eine der größten Herausforderungen.

Die derzeitigen leistungsfähigen Polymerelektrolytmembranen sind ein hoher Kostenfaktor, weshalb gerade für VRFBs nach kostengünstigeren Alternativen von Ionenaustauschmembranen oder mikroporösen Separatoren gesucht wird, die eine hohe Selektivität mit einer hohen Ionenleitfähigkeit verbinden. Neuartige, bei niedriger Temperatur leitfähige keramische Separatoren würden völlig neue Batteriesysteme ergeben, bei denen z.B. Alkali- und Erdalkalimetalle als Anode dienen könnten, sodass wesentlich höhere Energiedichten erzielt werden könnten.

Ein oftmals unterschätzter Faktor sind Elastomere für Dichtungen die bei hohen und niedrigen elektrochemischen Potentialen stabil sind. Zwar existieren Fluorpolymere die eine hohe Stabilität besitzen, aber mit bis über 1000 € kW^{-1} bei weitem zu teuer für RFBs sind. Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk-basierte Materialien sind im Bereich von $10\text{--}50 \text{ € kW}^{-1}$ wesentlich günstiger, allerdings nicht für alle Systeme geeignet und für die Zellstapelfertigung schwierig einzusetzen, da diese nur über spezielle Fertigungstechniken wie Mehrkomponentenspritzguss sinnvoll realisierbar sind. Auftragbare und vor Ort vernetzbare Dichtungsmaterialien bieten das Potenzial für eine billigere und schnellere Entwicklung bei nahezu beliebigen Zellgrößen. Allerdings ist die derzeitige Materialauswahl sehr stark eingeschränkt.

Außer bei organischen RFBs werden die energiespezifischen Kosten hauptsächlich durch die verwendeten Redoxpaare bestimmt. Zwar sind die Elemente oftmals leicht wiederverwertbar, allerdings bedingt der Elektrolyt zusätzlich zu seinen Herstellungskosten insgesamt hohe Investitions- und Betriebskosten. Deshalb sollten die Redoxpaare auf möglichst reichlich vorhandenen Elementen beruhen, bei denen die Herstellungskosten für das gesamte Energiespeichermedium möglichst niedrig sind. Anorganische Lösungen von leichten Elementen bieten dafür das größte Potenzial, wobei auch lösungsmittelfreie Systeme denkbar sind, die z.B. auf flüssigen Alkalimetallen beruhen und damit gleichzeitig hohe Energiedichten ermöglichen könnten. Brombasierte Batterien haben den großen Vorteil von äußerst schnellen Kathodenreaktionen und hohen Energiedichten, die Toxizität des Broms führt jedoch zu Akzeptanzproblemen.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9776–9809
Angew. Chem. **2015**, *127*, 9912–9947

- [1] C. Bussar, M. Moos, R. Alvarez, P. Wolf, T. Thien, H. Chen, Z. Cai, M. Leuthold, D. U. Sauer, A. Moser, *8th International Renewable Energy Storage Conference and Exhibition (IRES 2013)*, **2014**, *46*, 40–47.
- [2] G. Pleßmann, M. Erdmann, M. Hlusiak, C. Breyer, *8th International Renewable Energy Storage Conference and Exhibition (IRES 2013)*, **2014**, *46*, 22–31.
- [3] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science* **2011**, *334*, 928–935.
- [4] T. M. I. Mahlia, T. J. Saktisahdan, A. Jannifar, M. H. Hasan, H. S. C. Matseelaar, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *33*, 532–545.
- [5] C. Budischak, D. Sewell, H. Thomson, L. Mach, D. E. Veron, W. Kempton, *J. Power Sources* **2013**, *225*, 60–74.
- [6] Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal, **2014**.
- [7] W. Kangro, DE Patent 914264, **1949**.
- [8] H. Pieper, Dissertation, Braunschweig, **1958**.
- [9] W. Kangro, H. Pieper, *Electrochim. Acta* **1962**, *7*, 435–448.
- [10] M. H. Chakrabarti, N. P. Brandon, S. A. Hajimolana, F. Tariq, V. Yufit, M. A. Hashim, M. A. Hussain, C. T. J. Low, P. V. Aravind, *J. Power Sources* **2014**, *253*, 150–166.
- [11] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, I. Vankelecom, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1147–1160.
- [12] B. Schwenzer, J. Zhang, S. Kim, L. Li, J. Liu, Z. Yang, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1388–1406.
- [13] G. Kear, A. A. Shah, F. C. Walsh, *Int. J. Energy Res.* **2012**, *36*, 1105–1120.
- [14] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* **2013**, *101*, 27–40.
- [15] P. Leung, X. Li, C. P. de León, L. Berlouis, C. T. J. Low, F. C. Walsh, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10125–10156.
- [16] S.-H. Shin, S.-H. Yun, S.-H. Moon, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 9095–9116.
- [17] M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, R55–R79.
- [18] G. L. Soloveichik, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2011**, *2*, 503–527.
- [19] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 970–986.
- [20] International Electrotechnical Commission (IEC) TC 21/TC 105 Joint Working Group 7 „Flow Batteries“, **2014**.
- [21] T. Reddy, *Linden's Handbook of Batteries*, 4. Aufl., McGraw Hill, New York, **2010**.
- [22] M.-A. Goulet, E. Kjeang, *J. Power Sources* **2014**, *260*, 186–196.

- [23] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 513–517.
- [24] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 2459–2465.
- [25] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1253–1260.
- [26] C. Ponce-de-León, G. W. Reade, I. Whyte, S. E. Male, F. C. Walsh, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5815–5823.
- [27] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Goostick, Q. Liu, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 1137–1164.
- [28] Y. Shao, X. Wang, M. Engelhard, C. Wang, S. Dai, J. Liu, Z. Yang, Y. Lin, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4375–4379.
- [29] H. Q. Zhu, Y. M. Zhang, L. Yue, W. S. Li, G. L. Li, D. Shu, H. Y. Chen, *J. Power Sources* **2008**, *184*, 637–640.
- [30] B. Caglar, P. Fischer, P. Kauranen, M. Karttunen, P. Elsner, *J. Power Sources* **2014**, *256*, 88–95.
- [31] M. Park, Y.-J. Jung, J. Ryu, J. Cho, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15808–15815.
- [32] Q. H. Liu, G. M. Grim, A. B. Papandrew, A. Turhan, T. A. Zawodzinski, M. M. Mench, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1246–A1252.
- [33] Q. Xu, T. S. Zhao, P. K. Leung, *Appl. Energy* **2013**, *105*, 47–56.
- [34] P. K. Leung, C. Ponce-de-León, C. T. J. Low, A. A. Shah, F. C. Walsh, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5174–5185.
- [35] P. K. Leung, C. Ponce de León, C. T. J. Low, F. C. Walsh, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2145–2153.
- [36] M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources* **1987**, *19*, 45–54.
- [37] X. L. Wei, L. Y. Li, Q. T. Luo, Z. M. Nie, W. Wang, B. Li, G. G. Xia, E. Miller, J. Chambers, Z. G. Yang, *J. Power Sources* **2012**, *218*, 39–45.
- [38] T. Mohammadi, M. Skylla-Kazacos, *J. Power Sources* **1995**, *56*, 91–96.
- [39] T. Mohammadi, M. Skyllas-Kazacos, *J. Membr. Sci.* **1995**, *98*, 77–87.
- [40] B. Tian, C. W. Yan, F. H. Wang, *J. Membr. Sci.* **2004**, *234*, 51–54.
- [41] X. Teng, J. Dai, J. Su, Y. Zhu, H. Liu, Z. Song, *J. Power Sources* **2013**, *240*, 131–139.
- [42] W. Wei, H. Zhang, X. Li, Z. Mai, H. Zhang, *J. Power Sources* **2012**, *208*, 421–425.
- [43] S. Loeb, S. Sourirajan, Report No. 6060, University of California, **1960**.
- [44] H. Zhang, H. Zhang, X. Li, Z. Mai, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1676–1679.
- [45] W. Xu, X. Li, J. Cao, Z. Yuan, H. Zhang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 40400–40406.
- [46] W. P. Wei, H. M. Zhang, X. F. Li, H. Z. Zhang, Y. Li, I. Vankelecom, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1766–1771.
- [47] H. Zhang, H. Zhang, X. Li, Z. Mai, W. Wei, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6299–6303.
- [48] H. L. Yeager, A. Steck, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 1880–1884.
- [49] M. Vijayakumar, M. S. Bhuvaneswari, P. Nichimuthu, B. Schwenzer, S. Kim, Z. Yang, J. Liu, G. L. Graff, S. Thevuthasan, J. Hu, *J. Membr. Sci.* **2011**, *366*, 325–334.
- [50] H. Z. Zhang, C. Ding, J. Y. Cao, W. Xu, X. F. Li, H. M. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 9524–9531.
- [51] S. Kim, J. Yan, B. Schwenzer, J. Zhang, L. Li, J. Liu, Z. Yang, M. A. Hickner, *Electrochim. Commun.* **2010**, *12*, 1650–1653.
- [52] J. Li, Y. Zhang, S. Zhang, X. Huang, L. Wang, *Polym. Adv. Technol.* **2014**, *25*, 1610–1615.
- [53] D. Düerkop, H. Widdecke, T. Turek, U. Kunz, A. R. dos Santos, *Conference Proceedings of the International Flow Battery Forum*, **2014**.
- [54] S. Kim, T. B. Tighe, B. Schwenzer, J. Yan, J. Zhang, J. Liu, Z. Yang, M. A. Hickner, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 1201–1213.
- [55] D. Chen, M. A. Hickner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11299–11305.
- [56] S.-G. Park, N.-S. Kwak, C. W. Hwang, H.-M. Park, T. S. Hwang, *J. Membr. Sci.* **2014**, *468*, 98–106.
- [57] D. Chen, M. A. Hickner, E. Agar, C. Kumbur, *Electrochim. Commun.* **2013**, *26*, 37–40.
- [58] D. Xing, S. Zhang, C. Yin, B. Zhang, X. Jian, *J. Membr. Sci.* **2010**, *354*, 68–73.
- [59] S. Zhang, C. Yin, D. Xing, D. Yang, X. Jian, *J. Membr. Sci.* **2010**, *363*, 243–249.
- [60] B. Zhang, S. Zhang, D. Xing, R. Han, C. Yin, X. Jian, *J. Power Sources* **2012**, *217*, 296–302.
- [61] S. Zhang, B. Zhang, G. Zhao, X. Jian, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3083–3091.
- [62] B. Zhang, S. Zhang, D. Xiang, C. Yin, R. Han, X. Jian, *Acta Chim. Sin.* **2011**, *69*, 2583–2588.
- [63] J. Ma, Y. Wang, J. Peng, J. Qiu, L. Xu, J. Li, M. Zhai, *J. Membr. Sci.* **2012**, *419*, 1–8.
- [64] J. Yuan, C. Yu, J. Peng, Y. Wang, J. Ma, J. Qiu, J. Li, M. Zhai, *J. Polym. Sci. Part A* **2013**, *51*, 5194–5202.
- [65] G. Hu, Y. Wang, J. Ma, J. Qiu, J. Peng, J. Li, M. Zhai, *J. Membr. Sci.* **2012**, *407*, 184–192.
- [66] J. Qiu, J. Zhang, J. Chen, J. Peng, L. Xu, M. Zhai, J. Li, G. Wie, *J. Membr. Sci.* **2009**, *334*, 9–15.
- [67] J. Qiu, M. Zhai, J. Chen, Y. Wang, J. Peng, L. Xu, J. Li, G. Wei, *J. Membr. Sci.* **2009**, *342*, 215–220.
- [68] X. Teng, Y. Zhao, J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, L. Chen, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 1240–1246.
- [69] J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, L. Chen, *J. Power Sources* **2007**, *166*, 531–536.
- [70] J. Kim, J.-D. Jeon, S.-Y. Kwak, *Electrochim. Commun.* **2014**, *38*, 68–70.
- [71] D. Chen, S. Wang, M. Xiao, D. Han, Y. Meng, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7701–7708.
- [72] J. Pan, S. Wang, M. Xiao, M. Hickner, Y. Meng, *J. Membr. Sci.* **2013**, *443*, 19–27.
- [73] J.-G. Kim, S.-H. Lee, S.-I. Choi, C.-S. Jin, J.-C. Kim, C.-H. Ryu, G.-J. Hwang, *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 756–762.
- [74] Y. Lu, J. B. Goodenough, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5756–5759.
- [75] W. A. Braff, M. Z. Bazant, C. R. Buie, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2346.
- [76] R. Ferrigno, A. D. Stroock, T. D. Clark, M. Mayer, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12930–12931.
- [77] R. Ferrigno, A. D. Stroock, T. D. Clark, M. Mayer, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2014–2014.
- [78] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, CRC, New York, **1985**.
- [79] C. S. Bradley, US-Patent 312802, **1885**.
- [80] H. S. Lim, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1154–1157.
- [81] S. Barnartt, D. A. Forejt, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 1201–1204.
- [82] R. Rich, *Inorganic Reactions in Water*, Springer, Berlin – Heidelberg, **2007**.
- [83] P. Singh, K. White, A. J. Parker, *J. Power Sources* **1983**, *10*, 309–318.
- [84] K. J. Cathro, *J. Power Sources* **1988**, *23*, 365–383.
- [85] S. V. M. Mastragostino, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 501–505.
- [86] K. J. Cathro, K. Cedzynska, D. C. Constable, P. M. Hoobin, *J. Power Sources* **1986**, *18*, 349–370.
- [87] P. M. Hoobin, K. J. Cathro, J. O. Niere, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19*, 943–945.
- [88] G. Bauer, J. Drobis, C. Fabjan, H. Mikosch, P. Schuster, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *427*, 123–128.
- [89] W. Kautek, A. Conradi, C. Fabjan, G. Bauer, *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 815–823.
- [90] D. J. Eustace, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 528–532.

- [91] B. E. Conway, Y. Phillips, S. Y. Qian, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 283–293.
- [92] S. Ferro, C. Orsan, A. de Battisti, *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 273–278.
- [93] M. Mastragostino, C. Gramellini, *Electrochim. Acta* **1985**, *30*, 373–380.
- [94] I. Vogel, A. Möbius, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 1403–1408.
- [95] X. Rui, A. Parasuraman, W. Liu, D. H. Sim, H. H. Hng, Q. Yan, T. M. Lim, M. Skyllas-Kazacos, *Carbon* **2013**, *64*, 464–471.
- [96] X. Rui, M. O. Oo, D. H. Sim, S. c. Raghu, Q. Yan, T. M. Lim, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* **2012**, *85*, 175–181.
- [97] „On the Kinetics and Mechanism of Bromine/Bromide Redox Electrodes“: C. Fabjan, G. Hirss, *DECHEMA Monogr.* **1986**, *102*, 149–161.
- [98] J.-D. Jeon, H. S. Yang, J. Shim, H. S. Kim, J. H. Yang, *Electrochim. Acta* **2014**, *127*, 397–402.
- [99] F. Beck, P. Rüetschi, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2467–2482.
- [100] J. Jorné, J. T. Kim, D. Kralik, *J. Appl. Electrochem.* **1979**, *9*, 573–579.
- [101] L. Zhang, Q. Lai, J. Zhang, H. Zhang, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 867–869.
- [102] C. Tang, D. Zhou, *Electrochim. Acta* **2012**, *65*, 179–184.
- [103] R. L. Clarke, B. Dougherty, S. Harrison, P. J. Millington, S. Mohanta, US-Patent 2004/0202925 A1, **2004**.
- [104] R. L. Clarke, B. J. Dougherty, S. Harrison, J. P. Millington, S. Mohanta, US-Patent 2006/0063065 A1, **2006**.
- [105] R. L. Clarke, B. Dougherty, S. Harrison, P. J. Millington, S. Mohanta, US-Patent 2004/0197651 A1, **2004**.
- [106] R. L. Clarke, B. Dougherty, S. Harrison, P. J. Millington, S. Mohanta, US-Patent 2004/0197649 A1, **2004**.
- [107] G. Nikiforidis, L. Berlouis, D. Hall, D. Hodgson, *Electrochim. Acta* **2014**, *125*, 176–182.
- [108] G. Nikiforidis, L. Berlouis, D. Hall, D. Hodgson, *Electrochim. Acta* **2014**, *115*, 621–629.
- [109] G. Nikiforidis, L. Berlouis, D. Hall, D. Hodgson, *J. Power Sources* **2013**, *243*, 691–698.
- [110] P. Modiba, A. M. Crouch, *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 1293–1299.
- [111] A. Paulenova, S. E. Creager, J. D. Navratil, Y. Wei, *J. Power Sources* **2002**, *109*, 431–438.
- [112] Y. Wei, B. Fang, T. Arai, M. Kumagai, *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 561–566.
- [113] L. Jelinek, Y. Wei, K. Mikio, *J. Rare Earths* **2006**, *24*, 257–263.
- [114] P. K. Leung, C. Ponce de León, F. C. Walsh, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 770–773.
- [115] Siehe Lit. [34].
- [116] L. H. Thaller, *Proc. 9th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, San Francisco, CA, **1974**; NASA TM X-71540, S. 924, **1974**.
- [117] L. H. Thaller, US 3,996,064, **1975**.
- [118] *Redox flow cell development and demonstration project, calendar year 1976*, NASA TM-73873, **1977**.
- [119] N. H. Hagedorn, *NASA Redox Storage System Development Project – Final Report*, NASA TM-83677, **1984**.
- [120] M. A. Reid, R. F. Gahn, *Factors affecting the open-circuit voltage and electrode kinetics of some iron/titanium redox flow cells*, NASA TMX-73669, **1977**.
- [121] *Redox flow cell development and demonstration project, calendar year 1977*, NASA TM-79067, **1979**.
- [122] L. H. Thaller, *Redox Flow Cell Energy Storage Systems*, NASA TM-79143, **1979**.
- [123] D. K. Stalnaker, J. C. Acevedo, *An electrochemical rebalance cell for Redox systems*, NASA TM-83363, **1983**.
- [124] L. H. Thaller, *Recent advances in redox flow cell storage systems*, NASA TM-79186, **1979**.
- [125] A. W. Nice, *NASA Redox system development project status*, NASA TM-82665, **1981**.
- [126] V. Jalan, H. Stark, J. Giner, *Requirements for optimization of electrodes and electrolyte for the iron/chromium redox flow cell*, NASA CR-165218, **1981**.
- [127] R. F. Gahn, J. Charleston, J. S. Ling, M. A. Reid, *Performance of advanced chromium electrodes for the NASA Redox Energy Storage System*, NASA TM-82724, **1981**.
- [128] J. D. Giner, K. Cahill, *Advanced screening of electrode couples*, NASA CR-159738, **1980**.
- [129] J. D. Giner, K. Cahill, US 4,270,984, **1979**.
- [130] C. Y. Yang, *J. Appl. Electrochem.* **1982**, *12*, 425–434.
- [131] *NASA redox storage system development project, calendar year 1982*, NASA TM-83469, **1983**.
- [132] M. A. Reid, D. A. Johnson, *Chemical and electrochemical behavior of the Cr^{III}/Cr^{II} half cell in the NASA Redox Energy Storage System*, NASA TM-82913, **1982**.
- [133] G. Stevens, *Spectrophotometric analysis of aqueous mixtures of some chromium (III) complexes*, NASA CR-172999, **1983**.
- [134] D. A. Johnson, M. A. Reid, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 1058–1062.
- [135] R. F. Gahn, N. H. Hagedorn, J. S. Ling, *Single cell performance studies on the Fe/Cr Redox Energy Storage System using mixed reactant solutions at elevated temperature*, NASA TM-83385, **1983**.
- [136] Ext. Abstr. No. 19, Fall Meeting, N. H. Hagedorn, *Electrochem. Soc.* **1983**, *30*.
- [137] N. H. Hagedorn, *NASA Redox Project status summary*, NASA TM-83401, **1983**.
- [138] *NASA redox storage system development project - Calendar Year 1981*, NASA TM-83087, **1983**.
- [139] R. F. Gahn, N. H. Hagedorn, J. A. Johnson, *Cycling Performance of the Iron-Chromium Redox Energy Storage System*, NASA TM-87034, **1985**.
- [140] A. Wakabayashi, Y. Umehara, Y. Okada, T. Ichimura, *3rd Int. Conf. On Batteries For Utility Energy Storage*, NEDO, Kobe, Japan **1991**.
- [141] A. Heintz, C. Illenberger, *Int. Symposium Progress Membr. Sci. Technol.* **1996**, *113*, 175–181.
- [142] A. Swartbooi, *2nd CSIR Biennial Conference*, Pretoria, South Africa, **2008**, *S*, 4.
- [143] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychiek, R. G. Robins, A. G. Fane, M. A. Green, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1057–1058.
- [144] J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 182–188.
- [145] D. G. Davis, Jr., *Talanta* **1960**, *3*, 335–345.
- [146] Y. Israel, L. Meites, *J. Electroanal. Chem.* **1964**, *8*, 99–119.
- [147] E. Sum, M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources* **1985**, *15*, 179–190.
- [148] E. Sum, M. Rychiek, M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources* **1985**, *16*, 85–95.
- [149] Z. González, A. Sánchez, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Electrochim. Commun.* **2011**, *13*, 1379–1382.
- [150] C. Madic, G. M. Begun, R. L. Hahn, J. P. Launay, W. E. Thiesen, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 469–476.
- [151] N. Kausar, R. Howe, M. Skyllas-Kazacos, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 1327–1332.
- [152] X. Lu, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 4281–4287.
- [153] M. Vijayakumar, L. Li, G. Graff, J. Liu, H. Zhang, Z. Yang, J. Z. Hu, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3669–3672.
- [154] M. Vijayakumar, S. D. Burton, C. Huang, L. Li, Z. Yang, G. L. Graff, J. Liu, J. Hu, M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7709–7717.
- [155] X. Wu, J. Wang, S. Liu, X. Wu, S. Li, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10197–10203.
- [156] D. N. Buckley, X. Gao, R. P. Lynch, N. Quill, M. J. Leahy, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A524–A534.
- [157] C. Ding, H. Zhang, X. Li, T. Liu, F. Xing, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1281–1294.

- [158] M. Skyllas-Kazacos, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 121–122.
- [159] G. Wang, J. Chen, X. Wang, J. Tian, H. Kang, X. Zhu, Y. Zhang, X. Liu, R. Wang, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, 709, 31–38.
- [160] L. Zhang, H. Zhang, Q. Lai, X. Li, Y. Cheng, *J. Power Sources* **2013**, 227, 41–47.
- [161] M. Vijayakumar, W. Wang, Z. Nie, V. Sprenkle, J. Hu, *J. Power Sources* **2013**, 241, 173–177.
- [162] J. G. Lee, S. J. Park, Y. I. Cho, Y. G. Shul, *RSC Adv.* **2013**, 3, 21347–21351.
- [163] L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, et al., *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 394–400.
- [164] M. Vijayakumar, L. Li, Z. Nie, Z. Yang, J. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 10233–10242.
- [165] M. Skyllas-Kazacos, F. Grossmith, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 2950–2953.
- [166] M. Kazacos, R. J. C. Medermott, M. Skyllas-Kazacos, WO 1989005363 A1, **1989**.
- [167] M. Kazacos, M. Cheng, M. Skyllas-Kazacos, *J. Appl. Electrochem.* **1990**, 20, 463–467.
- [168] M. Kazacos, M. Skyllas-Kazacos, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 2759–2760.
- [169] P. Chen, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3958–3965.
- [170] M. Gattrell, J. Qian, C. Stewart, P. Graham, B. MacDougall, *Electrochim. Acta* **2005**, 51, 395–407.
- [171] W. Wang, X. Fan, J. Liu, C. Yan, C. Zeng, *J. Power Sources* **2014**, 261, 212–220.
- [172] H. Liu, Q. Xu, C. Yan, *Electrochem. Commun.* **2013**, 28, 58–62.
- [173] W. Wang, S. Kim, B. Chen, Z. Nie, J. Zhang, G.-G. Xia, L. Li, Z. Yang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 4068–4073.
- [174] W. Wang, Z. Nie, B. Chen, F. Chen, Q. Luo, X. Wei, G.-G. Xia, M. Skyllas-Kazacos, L. Li, Z. Yang, *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 487–493.
- [175] B. Li, L. Li, W. Wang, Z. Nie, B. Chen, X. Wei, Q. Luo, Z. Yang, V. Sprenkle, *J. Power Sources* **2013**, 229, 1–5.
- [176] W. Wang, L. Li, Z. Nie, B. Chen, Q. Luo, Y. Shao, X. Wei, F. Chen, G.-G. Xia, Z. Yang, *J. Power Sources* **2012**, 216, 99–103.
- [177] M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources* **2003**, 124, 299–302.
- [178] M. Skyllas-Kazacos, *New vanadium bromide redox fuel cell*, EuroPES2004, Griechenland, **2004**.
- [179] H. Vafiadis, M. Skyllas-Kazacos, *J. Membr. Sci.* **2006**, 279, 394–402.
- [180] G. Poon, A. Parasuraman, T. M. Lim, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* **2013**, 107, 388–396.
- [181] H. Kaneko, N. Akira, N. Ken, S. Kanji, N. Masato, US. US5318865, **1994**.
- [182] C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Final Report, SERDF grant*, New South Wales Office of Energy, Australien, **1997**.
- [183] C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, 41, 1223–1232.
- [184] J. Noack, C. Cremers, K. Pinkwart, J. Tuebke, *218th The Electrochemical Society Meeting*, Las Vegas, **2010**.
- [185] S. S. Hosseiny, M. Saakes, M. Wessling, *Electrochim. Commun.* **2011**, 13, 751–754.
- [186] D. Palminteri, Diplomarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft Karlsruhe, **2011**.
- [187] J. Noack, T. Berger, J. Tübke, K. Pinkwart, WO 2013007817 A1, **2013**.
- [188] B. Fang, S. Iwasa, Y. Wei, T. Arai, M. Kumagai, *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 3971–3976.
- [189] Y. Liu, X. Xia, H. Liu, *J. Power Sources* **2004**, 130, 299–305.
- [190] C. Berger, R. M. Lurie, *The Electrochemical Society Meeting*, USA, **1961**.
- [191] W. Glass, G. H. Boyle, *Fuel Cell Syst.* **1965**, 47, 203.
- [192] J. F. McElroy, *Hydrogen/Halogen Energy Storage Systems Development*, Phase one summary report, General Electric Company, Wilmington, USA, **1977**.
- [193] R. S. Yeo, D.-T. Chin, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 549–555.
- [194] G. G. Barna, S. N. Frank, T. H. Teherani, L. D. Weedon, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 1973–1980.
- [195] J. A. Kosek, A. B. Laconti, *Proceedings of the Space Electrochemical Research and Technology Conference* **1988**, 22, 293–300.
- [196] C. F. H. Kronberger, *Monatsh. Chem.* **1990**, 121, 979–989.
- [197] V. Livshits, A. Ulus, E. Peled, *Electrochim. Commun.* **2006**, 8, 1358–1362.
- [198] K. T. Cho, P. Ridgway, A. Z. Weber, S. Haussener, V. Battaglia, V. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, A1806–A1815.
- [199] H. Kreutzer, V. Yarlagadda, T. van Nguyen, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, F331–F337.
- [200] K. T. Cho, P. Albertus, V. Battaglia, A. Kojic, V. Srinivasan, A. Z. Weber, *Energy Technol.* **2013**, 1, 596–608.
- [201] E. Gileadi, S. Srinivasan, F. J. Salzano, C. Braun, A. Beaufrere, S. Gottesfeld, L. J. Nuttall, A. B. Laconti, *J. Power Sources* **1977**, 2, 191–200.
- [202] D.-T. Chin, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 713–720.
- [203] R. S. Yeo, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 1682–1687.
- [204] E. N. Balko, J. F. McElroy, A. B. Laconti, *Int. J. Hydrogen Energy* **1981**, 6, 577–587.
- [205] M. Thomassen, B. Børresen, G. Hagen, R. Tunold, *J. Appl. Electrochem.* **2003**, 33, 9–13.
- [206] M. Thomassen, B. Børresen, G. Hagen, R. Tunold, *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 1157–1167.
- [207] B. Huskinson, J. Rugolo, S. K. Mondal, M. J. Aziz, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8690–8698.
- [208] M. Thomassen, E. Sandnes, B. Børresen, R. Tunold, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, 36, 813–819.
- [209] E. B. Anderson, E. J. Taylor, G. Wilemski, A. Gelb, *Proceedings of the Fourth Space Electrochemical Research and Technology Conference*, **1994**, 47, 321–328.
- [210] K. Fatih, D. P. Wilkinson, F. Moraw, A. Ilicic, F. Girard, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2008**, 11, B11–B15.
- [211] M. C. Tucker, V. Srinivasan, P. N. Ross, A. Z. Weber, *J. Appl. Electrochem.* **2013**, 43, 637–644.
- [212] M. Alon, A. Blum, E. Peled, *J. Power Sources* **2013**, 240, 417–420.
- [213] M. C. Tucker, K. T. Cho, A. Z. Weber, *J. Power Sources* **2014**, 245, 691–697.
- [214] V. Yufit, B. Hale, M. Matian, P. Mazur, N. P. Brandon, *J. Electrochim. Soc.* **2013**, 160, A856–A861.
- [215] L. W. Hruska, *J. Electrochim. Soc.* **1981**, 128, 18–25.
- [216] K. L. Hawthorne, J. S. Wainright, R. F. Savinell, *J. Power Sources* **2014**, 269, 216–224.
- [217] R. J. Remick, P. G. P. Ang, US 4485154, **1981**.
- [218] S. Ge, B. Yi, H. Zhang, *J. Appl. Electrochem.* **2004**, 34, 181–185.
- [219] P. Zhao, H. Zhang, H. Zhou, B. Yi, *Electrochim. Acta* **2005**, 51, 1091–1098.
- [220] H. Zhou, H. Zhang, P. Zhao, B. Yi, *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 6304–6312.
- [221] A. Price, S. Bartley, G. Cooley, S. Male, *Power Eng. J.* **1999**, 13, 122–129.
- [222] A. Price, *Power Eng. J.* **1999**, 13, 179–186.
- [223] A. Price, *Renewable Energy Storage* **2000**, 7, 11.
- [224] J. Cheng, H. M. Zhang, Y. H. Wen, G. P. Cao, Y. S. Yang, *Adv. Mater. Res.* **2012**, 399–401, 1519–1523.
- [225] A. Hazza, D. Pletcher, R. Wills, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 1773–1778.
- [226] D. Pletcher, R. Wills, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 1779–1785.

- [227] A. Hazza, D. Pletcher, R. Wills, *J. Power Sources* **2005**, *149*, 103–111.
- [228] D. Pletcher, R. Wills, *J. Power Sources* **2005**, *149*, 96–102.
- [229] O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko, L. Meda, R. Amadelli, *Electrochim. Acta* **2013**, *111*, 332–338.
- [230] D. Pletcher, H. Zhou, G. Kear, C. T. J. Low, F. C. Walsh, R. G. A. Wills, *J. Power Sources* **2008**, *180*, 621–629.
- [231] D. Pletcher, H. Zhou, G. Kear, C. T. J. Low, F. C. Walsh, R. G. A. Wills, *J. Power Sources* **2008**, *180*, 630–634.
- [232] X. Li, D. Pletcher, F. C. Walsh, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4688–4695.
- [233] J. Collins, G. Kear, X. Li, C. T. J. Low, D. Pletcher, R. Tangirala, D. Stratton-Campbell, F. C. Walsh, C. Zhang, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1731–1738.
- [234] R. G. A. Wills, J. Collins, D. Stratton-Campbell, C. T. J. Low, D. Pletcher, F. C. Walsh, *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 955–965.
- [235] J. Collins, X. Li, D. Pletcher, R. Tangirala, D. Stratton-Campbell, F. C. Walsh, C. Zhang, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2975–2978.
- [236] H. D. Pratt, N. S. Hudak, X. Fang, T. M. Anderson, *J. Power Sources* **2013**, *236*, 259–264.
- [237] J. Friedl, C. Bauer, R. Al-Oweini, D. Yu, U. Kortz, H. Hoster, U. Stimming, *Meeting Abstracts* **2012**, *MA2012-02*, 3551.
- [238] R. F. Gahn, *Supply of reactants for Redox bulk energy storage systems*, NASA TM-78995, **1978**.
- [239] L. Sanz, D. Lloyd, E. Magdalena, J. Palma, K. Kontturi, *J. Power Sources* **2014**, *268*, 121–128.
- [240] Y. Shiokawa, H. Yamana, H. Moriyama, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2000**, *37*, 253–256.
- [241] Y. Shiokawa, T. Yamamura, K. Shirasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, *75*, 137–142.
- [242] T. Yamamura, N. Watanabe, Y. Shiokawa, *J. Alloys Compd.* **2006**, *408–412*, 1260–1266.
- [243] J. Pan, Y. Sun, J. Cheng, Y. Wen, Y. Yang, P. Wan, *Electrochim. Commun.* **2008**, *10*, 1226–1229.
- [244] M. Skyllas-Kazacos, N. Milne, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 1233–1243.
- [245] Y. H. Wen, H. M. Zhang, P. Qian, H. T. Zhou, P. Zhao, B. L. Yi, Y. S. Yang, *J. Electrochim. Soc.* **2006**, *153*, A929–A934.
- [246] Y. H. Wen, H. M. Zhang, P. Qian, H. T. Zhou, P. Zhao, B. L. Yi, Y. S. Yang, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3769–3775.
- [247] C.-H. Bae, E. P. L. Roberts, M. H. Chakrabarti, M. Saleem, *Int. J. Green Energy* **2011**, *8*, 248–264.
- [248] C.-H. Bae, E. P. L. Roberts, R. A. W. Dryfe, *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 279–287.
- [249] Y. Zhao, S. Si, C. Liao, *J. Power Sources* **2013**, *241*, 449–453.
- [250] Y. H. Wen, J. Cheng, P. H. Ma, Y. S. Yang, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3514–3522.
- [251] Y. H. Wen, J. Cheng, Y. Xun, P. H. Ma, Y. S. Yang, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6018–6023.
- [252] Y. Xu, Y. Wen, J. Cheng, G. Cao, Y. Yang, *Electrochim. Commun.* **2009**, *11*, 1422–1424.
- [253] Y. Xu, Y.-H. Wen, J. Cheng, G.-P. Cao, Y.-S. Yang, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 715–720.
- [254] B. Huskinson, M. P. Marshak, S. Er, M. R. Gerhardt, C. J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz, C. Suh, *Nature* **2014**, *505*, 195–198.
- [255] P. Singh, *J. Power Sources* **1984**, *11*, 135–142.
- [256] C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [257] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [258] Y. Matsuda, K. Tanaka, M. Okada, Y. Takasu, M. Morita, T. Matsumura-Inoue, *J. Appl. Electrochem.* **1988**, *18*, 909–914.
- [259] J.-H. Kim, K. J. Kim, M.-S. Park, N. J. Lee, U. Hwang, H. Kim, Y.-J. Kim, *Electrochim. Commun.* **2011**, *13*, 997–1000.
- [260] J. Mun, M.-J. Lee, J.-W. Park, D.-J. Oh, D.-Y. Lee, S.-G. Doo, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2012**, *15*, A80–A82.
- [261] M. H. Chakrabarti, R. A. W. Dryfe, E. P. L. Roberts, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2189–2195.
- [262] A. Endo, Y. Hoshino, K. Hirakata, Y. Takeuchi, K. Shimizu, Y. Furushima, H. Ikeuchi, G. P. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 709–716.
- [263] M. Morita, Y. Tanaka, K. Tanaka, Y. Matsuda, T. Matsumura-Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2711–2714.
- [264] M. H. Chakrabarti, E. P. L. Roberts, C. Bae, M. Saleem, *Energy Convers. Manage.* **2011**, *52*, 2501–2508.
- [265] T. Yamamura, Y. Shiokawa, H. Yamana, H. Moriyama, *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 43–50.
- [266] T. Yamamura, K. Shirasaki, Y. Shiokawa, Y. Nakamura, S.-Y. Kim, *J. Alloys Compd.* **2004**, *374*, 349–353.
- [267] T. Yamamura, K. Shirasaki, D. X. Li, Y. Shiokawa, *J. Alloys Compd.* **2006**, *418*, 139–144.
- [268] K. Shirasaki, T. Yamamura, Y. Shiokawa, *J. Alloys Compd.* **2006**, *408–412*, 1296–1301.
- [269] K. Hasegawa, A. Kimura, T. Yamamura, Y. Shiokawa, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 593–595.
- [270] Q. Liu, A. E. S. Sleightholme, A. A. Shinkle, Y. Li, L. T. Thompson, *Electrochim. Commun.* **2009**, *11*, 2312–2315.
- [271] A. A. Shinkle, A. E. S. Sleightholme, L. T. Thompson, C. W. Monroe, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 1191–1199.
- [272] A. A. Shinkle, A. E. S. Sleightholme, L. D. Griffith, L. T. Thompson, C. W. Monroe, *J. Power Sources* **2012**, *206*, 490–496.
- [273] T. Herr, J. Noack, P. Fischer, J. Tübke, *Electrochim. Acta* **2013**, *113*, 127–133.
- [274] T. Herr, P. Fischer, J. Tübke, K. Pinkwart, P. Elsner, *J. Power Sources* **2014**, *265*, 317–324.
- [275] M. A. Nawi, T. L. Riechel, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1974–1978.
- [276] M. A. Nawi, T. L. Riechel, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2268–2271.
- [277] M. Kitamura, K. Sasaki, H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 3199–3201.
- [278] A. Watanabe, H. Kido, K. Saito, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1107–1111.
- [279] D. Zhang, Q. Liu, X. Shi, Y. Li, *J. Power Sources* **2012**, *203*, 201–205.
- [280] Q. Liu, A. A. Shinkle, Y. Li, C. W. Monroe, L. T. Thompson, A. E. S. Sleightholme, *Electrochim. Commun.* **2010**, *12*, 1634–1637.
- [281] A. E. S. Sleightholme, A. A. Shinkle, Q. Liu, Y. Li, C. W. Monroe, L. T. Thompson, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5742–5745.
- [282] D. Zhang, H. Lan, Y. Li, *J. Power Sources* **2012**, *217*, 199–203.
- [283] P. J. Cappillino, H. D. Pratt, N. S. Hudak, N. C. Tomson, T. M. Anderson, M. R. Anstey, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, n/a.
- [284] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
- [285] Z. Li, S. Li, S. Liu, K. Huang, D. Fang, F. Wang, S. Peng, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, A171–A173.
- [286] Y. Wang, P. He, H. Zhou, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 770–779.
- [287] M. Duduta, B. Ho, V. C. Wood, P. Limthongkul, V. E. Brunini, W. C. Carter, Y.-M. Chiang, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 511–516.
- [288] F. R. Brushett, J. T. Vaughey, A. N. Jansen, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1390–1396.
- [289] W. Wang, W. Xu, L. Cosimescu, D. Choi, L. Li, Z. Yang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6669–6671.
- [290] Q. Huang, H. Li, M. Grätzel, Q. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1793–1797.
- [291] Y. Lu, J. B. Goodenough, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10113–10117.
- [292] Y. Wang, Y. Wang, H. Zhou, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1087–1090.

- [293] A. A. Shinkle, T. J. Pomaville, A. E. S. Sleightholme, L. T. Thompson, C. W. Monroe, *J. Power Sources* **2014**, *248*, 1299–1305.
- [294] A. Lewandowski, A. Świderska-Mocek, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601–609.
- [295] H. Weingärtner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682.
- [296] „Room Temperature Molten Salt Systems“: C. H. Hussey in *Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Mamatov), Elsevier, New York, **1983**.
- [297] M. H. Chakrabarti, F. S. Mjalli, I. M. AlNashef, M. A. Hashim, M. A. Hussain, L. Bahadori, C. T. J. Low, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *30*, 254–270.
- [298] C. A. Nkuku, R. J. LeSuer, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13271–13277.
- [299] A. P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, K. S. Ryder, *Green Chem.* **2011**, *13*, 471–481.
- [300] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 1475–1517.
- [301] Y. Katayama, I. Konishiike, T. Miura, T. Kishi, *J. Power Sources* **2002**, *109*, 327–332.
- [302] C. L. Staiger, H. D. Pratt III, J. C. Leonard, D. Ingersoll, T. M. Anderson, Vortrag bei *Electrical Energy Storage Applications & Technologies (EESAT) Conference*, **2011**.
- [303] T. M. Anderson, D. Ingersoll, A. J. Rose, C. D. Staiger, J. C. Leonard, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8609–8612.
- [304] H. D. Pratt III, A. J. Rose, C. L. Staiger, D. Ingersoll, T. M. Anderson, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11396–11401.
- [305] W. W. Porterfield, J. T. Yoke, *Adv. Chem.* **1976**, *150*, 104–111.
- [306] D. Lloyd, T. Vainikka, K. Kontturi, *Electrochim. Acta* **2013**, *100*, 18–23.
- [307] C. J. Anderson, M. R. Deakin, G. R. Choppin, W. D'Olieslager, L. Heerman, D. J. Pruitt, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4013–4016.
- [308] W.-J. Gau, I.-W. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 170–174.
- [309] W.-J. Gau, I.-W. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 914–919.
- [310] J. S.-Y. Liu, P.-Y. Chen, I.-W. Sun, C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2388–2392.
- [311] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1926–1932.
- [312] S. K. D. Strubinger, I. W. Sun, W. E. Cleland, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4246–4252.
- [313] S. K. D. Strubinger, I. W. Sun, W. E. Cleland, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 993–999.
- [314] I. W. Sun, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2731–2737.
- [315] P. A. Barnard, C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 913–918.
- [316] K. R. Hanz, T. L. Riechel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4024–4028.
- [317] E. G.-S. Jeng, I.-W. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1196–1201.
- [318] T. M. Laher, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4079–4083.
- [319] F.-M. Lin, C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3093–3096.
- [320] M. Lipsztajn, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 716–719.
- [321] I. W. Sun, E. H. Ward, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Turp, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2140–2143.
- [322] X.-H. Xu, C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3103–3108.
- [323] C. L. Hussey, L. A. King, J. S. Wilkes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *102*, 321–332.
- [324] D. Lloyd, T. Vainikka, L. Murtomäki, K. Kontturi, E. Ahlberg, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4942–4948.
- [325] D. Lloyd, T. Vainikka, M. Ronkainen, K. Kontturi, *Electrochim. Acta* **2013**, *109*, 843–851.
- [326] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3317–3322.
- [327] J. Noack, J. Tübke, K. Pinkwart, DE 10 2009 009 357 A1, **2010**.
- [328] D. Karamanov, US 7572546 B2, **2009**.
- [329] H. Hojjati, K. Penev, V. R. Pupkevich, D. G. Karamanov, *AICHE J.* **2013**, *59*, 1844–1854.
- [330] A. M. Posner, *Fuel* **1955**, *34*, 330–338.
- [331] D.-G. Oei, *J. Appl. Electrochem.* **1982**, *12*, 41–51.
- [332] B. Folkesson, *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20*, 907–911.
- [333] D.-G. Oei, J. T. Kummer, *J. Appl. Electrochem.* **1982**, *12*, 87–100.
- [334] H. Hojjati, K. Penev, V. R. Pupkevich, D. G. Karamanov, *AICHE J.* **2013**, DOI: 10.1002/aic.13988.
- [335] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2655–2661.
- [336] J. Luo, J.-H. Im, M. T. Mayer, M. Schreier, M. K. Nazeeruddin, N.-G. Park, S. D. Tilley, H. J. Fan, M. Gratzel, *Science* **2014**, *345*, 1593–1596.
- [337] D. Liu, F. Liu, J. Liu, *J. Power Sources* **2012**, *213*, 78–82.
- [338] Z. Wei, D. Liu, C. Hsu, F. Liu, *Electrochim. Commun.* **2014**, *45*, 79–82.
- [339] D. Liu, Z. Wei, C.-j. Hsu, Y. Shen, F. Liu, *Electrochim. Acta* **2014**, *136*, 435–441.

Eingegangen am 6. November 2014
Online veröffentlicht am 26. Juni 2015