

# Wasserbasierte Redox-Flow-Batterie mit hoher Kapazität und Leistung: das TEMPTMA/MV-System

Tobias Janoschka, Norbert Martin, Martin D. Hager und Ulrich S. Schubert\*

**Abstract:** Redox-Flow-Batterien (RFBs) sind geeignet, große Mengen elektrischer Energie zu speichern und somit die schwankende Stromproduktion erneuerbarer Energiequellen auszugleichen. Im Rahmen der Diskussion einer verbesserten Netzstabilität werden sie als Speicherlösung zur Ergänzung von Wind- und Solarparks gehandelt. Die Mehrheit der konventionellen RFB-Konzepte basiert jedoch auf stark sauren Lösungen von Metallsalzen oder organischen Verbindungen mit relativ schlechten Leistungsdaten. Hier wird eine Batterie vorgestellt, die das gut lösliche *N,N,N*-2,2,6,6-Heptamethylpiperidinyloxy-4-ammoniumchlorid (TEMPTMA) und das Viologenderivat *N,N'*-Dimethyl-4,4-bipyridiniumdichlorid (MV) in einer sicheren, wässrigen Lösung als redoxaktives Material einsetzt. Die RFB nutzt Elektrolytlösungen mit einer Kapazität von  $54 \text{ Ah L}^{-1}$ , die bei einer Zellspannung von 1.4 V eine Energiedichte von  $38 \text{ Wh L}^{-1}$  ermöglichen. Mit Peak-Stromdichten von bis zu  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  ist das TEMPTMA/MV-System ein geeigneter Kandidat für kompakt gebaute RFBs in Anwendungsbereichen, die eine hohe Kapazität und Leistung erfordern.

Das Aufkommen der erneuerbaren Energien hat weltweit die Forschung an großformatigen Batterien befeuert, welche die starke Fluktuation der Stromerzeugung durch Wind- und Solarparks ausgleichen können und folglich die Versorgungssicherheit sowie die Netzstabilität sichern sollen.<sup>[1]</sup> Redox-Flow-Batterien (RFBs) heben sich gegenüber anderen Technologien, wie den Blei- oder Lithiumionenakkus, für den Spitzenlastausgleich und die Netzstabilisierung hervor, da sie bei geringen Kosten, langer Lebensdauer und niedriger Selbstentladung verhältnismäßig einfach an die Anforderungen zahlreicher Anwendungen angepasst werden können.<sup>[2]</sup> Im Unterschied zu verkapselten Feststoffbatterien nutzen RFBs redoxaktive Stoffe, die in Elektrolytlösungen in gelöster Form vorliegen. Diese Elektrolytlösungen werden mittels Pumpen zwischen Speichertanks und einer Zelle, in der die

eigentliche Energiewandlung stattfindet, zirkuliert. Das Tankvolumen bestimmt hierbei die Kapazität der Batterie und die Größe der Zelle deren Leistung. Konventionelle RFBs setzen toxische Aktivmaterialien, wie Vanadiumsalze, Brom oder Chromsalze, in korrosiver Elektrolytlösung (z. B. konzentrierter Schwefelsäure) ein.<sup>[2,3]</sup>

Mit dem Ziel der Erschließung neuer Rohstoffquellen zielen aktuelle Entwicklungen auf organische Aktivmaterialien ab. Beispiele hierfür sind Chinone,<sup>[4]</sup> stabile Radikale<sup>[3c,5]</sup> und Polymere.<sup>[6]</sup> Leider weisen organische RFBs, die organische Lösungsmittel im Elektrolyten einsetzen, eine geringe Leistungsfähigkeit auf, während organische, säurebasierte Elektrolytlösungen nur eine niedrige Energiedichte haben. Diese beiden Konzepte bringen aufgrund der brennbaren Lösungsmittel bzw. der korrosiven Materialien inhärente Sicherheitsrisiken mit sich. In der bisherigen Forschung konnte lediglich für das TEMPO/Viologen-System – entweder als Polymer<sup>[6a]</sup> oder als organische, niedermolekulare Verbindung<sup>[5b]</sup> – eine milde Elektrolytlösung aus Wasser und Natriumchlorid entwickelt werden. Nachdem mit der polymerbasierten RFB ein neues Trennprinzip unter Nutzung des Größenausschlusseffektes für die Trennung von Anode und Kathode eingeführt wurde, konzentrieren sich gegenwärtige Forschungsarbeiten unter anderem auf eine Absenkung der intrinsischen Viskosität der Polymerelektrolytlösungen; die Energiedichte beider Systeme ist aktuell noch durch die Löslichkeit der Aktivmaterialien auf  $< 12 \text{ Wh L}^{-1}$  begrenzt. Weitere derzeitige Limitierungen der Peak-Stromdichte (ca.  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ) und der Zellspannung (ca. 1.2 V) werden aktuell intensiv beforscht. Mit dem Ziel, diese aktuellen Einschränkungen mit alternativen Ansätzen zu überwinden, beschreiben wir hier die Untersuchung von TEMPO- und Viologenderivaten, die eine hohe Wasserlöslichkeit und schnelle Redoxreaktionen aufweisen. Dies ermöglicht erstmals den Aufbau einer organischen RFB, die sich durch hohe Energiedichte und Leistung auszeichnet, während sie gleichzeitig sichere, wasserbasierte Elektrolytlösungen nutzt.

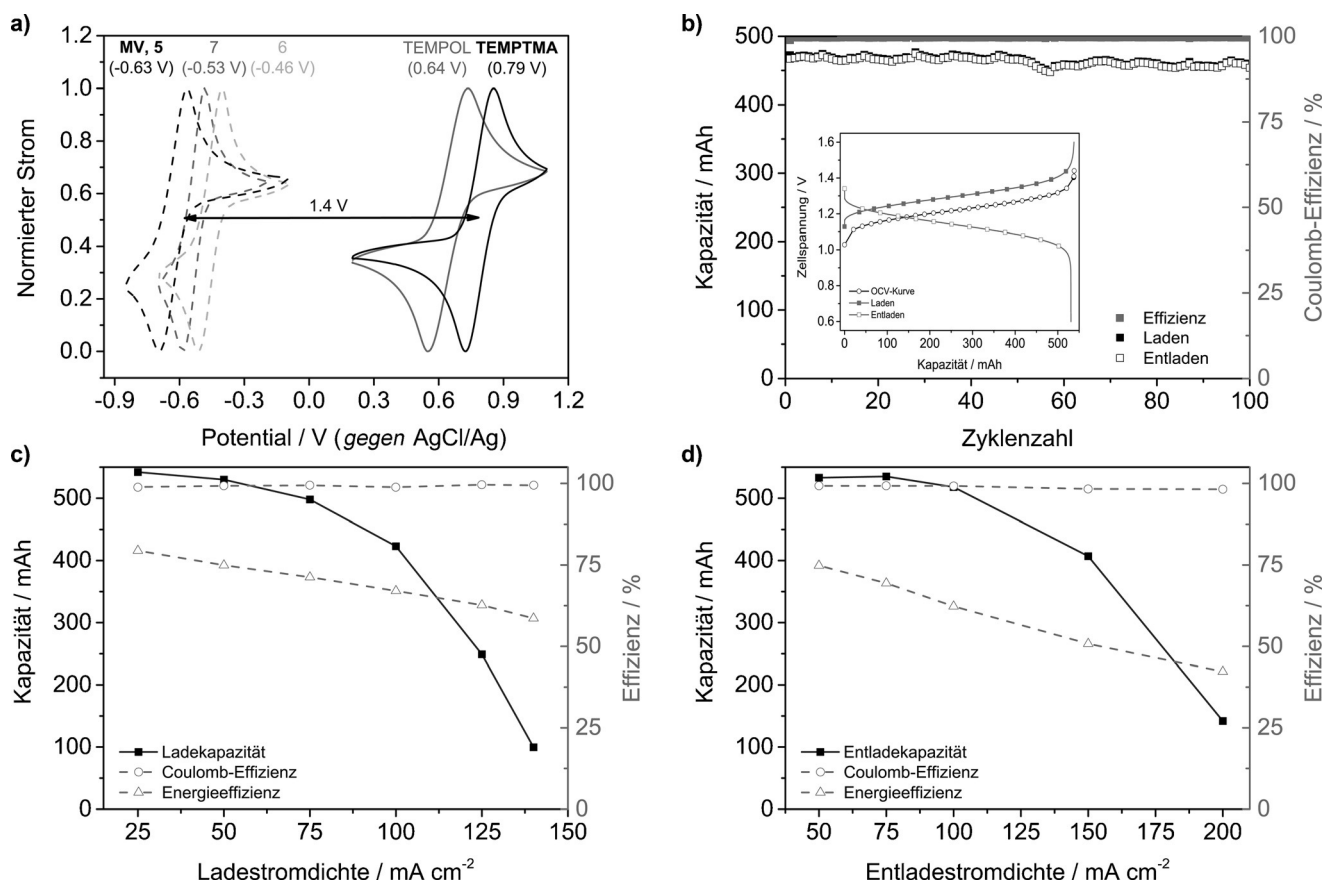
Das stabile Radikal 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) wird unter anderem als Spinsonde, Polymerisationsmediator und als Kathodenmaterial in Batterien auf Basis organischer Radikale (organic radical batteries, ORBs) genutzt, da es eine schnelle und reversible Ein-Elektronen-Redoxreaktion durchlaufen kann.<sup>[7]</sup> Die Radikalspezies TEMPO<sup>•</sup> wird bei Potentialen zwischen 0.6 und 0.9 V (gegen AgCl/Ag) zu ihrem Oxoammoniumsalz TEMPO<sup>+</sup> oxidiert, wobei das genaue Potential vom Substituenten an der 4-Position abhängt (Abbildung 1a). Besonders durch stark elektronenziehende Gruppen wird eine Erhöhung des Redoxpotentials hervorgerufen, die sich positiv auf die Zellspannung der Batterie und folglich auf deren Energiedichte auswirkt.

[\*] T. Janoschka, Dr. M. D. Hager, Prof. Dr. U. S. Schubert  
Lehrstuhl für Organische und Makromolekulare Chemie (IOMC)  
Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Humboldtstraße 10, 07743 Jena (Deutschland)  
E-Mail: ulrich.schubert@uni-jena.de

T. Janoschka, Dr. M. D. Hager, Prof. Dr. U. S. Schubert  
Center for Energy and Environmental Chemistry Jena (CEEC Jena)  
Friedrich-Schiller-Universität  
Philosophenweg 7a, 07743 Jena (Deutschland)

Dr. N. Martin  
JenaBatteries GmbH  
Botzstraße 5, 07743 Jena (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201606472> zu finden.



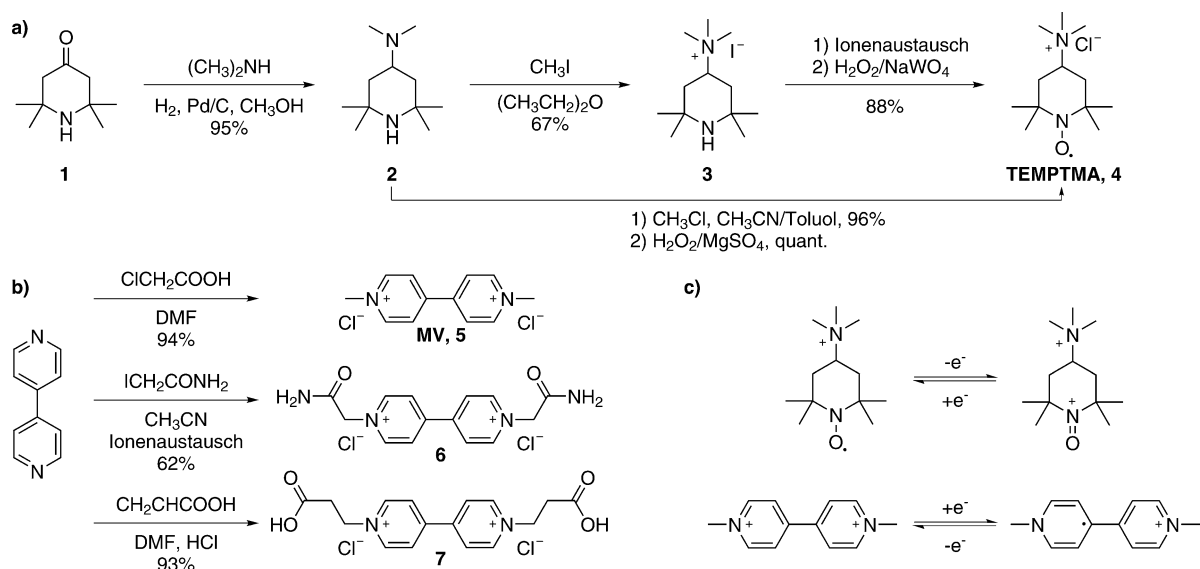
**Abbildung 1.** a) Voltammogramme der TEMPO- und Viologenderivate. Die Halbstufenpotentiale ( $E_{1/2}$ ) sind in Klammern angegeben (Grundelektrolyt: 0.1 M NaCl<sub>aq</sub>). b) Langzeitstabilitätstest einer TEMPTMA/MV-Batterie mit wiederholtem Laden/Entladen über 100 Zyklen bei 80 mA cm<sup>-2</sup> und Raumtemperatur. Nach 57 Zyklen mussten die Pumpenschläuche aufgrund von Abrieb in der Peristaltikpumpe ausgetauscht werden. Kapazitätsschwankungen von  $\pm 3\%$  resultieren aus leichten Änderungen der Raumtemperatur sowie den intrinsischen Messabweichungen. Einschub: repräsentative Lade-/Entladekurve (25 mA cm<sup>-2</sup>) sowie Leerlaufspannung (OCV) als Funktion der jeweils erreichten Kapazität. c) Einfluss der Stromdichte beim Ladevorgang (Entladen bei 50 mA cm<sup>-2</sup>) auf die erreichbare Kapazität, Coulomb-Effizienz und Energieeffizienz. d) Einfluss der Stromdichte beim Entladevorgang (Laden bei 50 mA cm<sup>-2</sup>) auf die erreichbare Kapazität, Coulomb-Effizienz und Energieeffizienz. (Alle Experimente wurden in einer gepumpten 5-cm<sup>2</sup>-Testzelle mit 12 mL einer 2.0 M Lösung von TEMPTMA und MV durchgeführt.)

Zusätzlich zur Einstellung eines bestimmten Potentials nimmt der Substituent auch Einfluss auf die Löslichkeit des TEMPO-Derivats. Literaturbekannte Elektrolytlösungen nutzen TEMPOL (OH-Gruppe), das mit einer maximalen Löslichkeit von 0.5 mol L<sup>-1</sup> in 1.5 M wässriger Natriumchloridlösung die Speicherkapazität auf 13 Ah L<sup>-1</sup> beschränkt und überdies durch eine Selbstoxidation der OH-Gruppe unvorteilhafte Nebenreaktionen eingehen kann.<sup>[5b]</sup> Um diese Limitierung zu überwinden, wird ein verbessertes Moleküldesign benötigt, wie es mit dem ionischen Substituenten Trimethylammoniumchlorid ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ ) erreicht werden kann. Die Gruppe ist stark hydrophil, zeigt einen ausgeprägten ionenziehenden Effekt und zeichnet sich durch die Inertheit des Chloridions im verwendeten elektrochemischen Potentialfenster aus. Das Chloridion selbst trägt darüber hinaus als Ladungsträger zu einer verbesserten Leitfähigkeit der Elektrolytlösung bei.

Ausgehend von 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (**1**, Triacetonamin), einem preisgünstigen Rohstoff, der im Kilotonnenmaßstab produziert wird, konnte das Kathodenmaterial *N,N,N*-2,2,6,6-Heptamethylpiperidinyloxy-4-ammonium-

chlorid (TEMPTMA) in drei Synthesestufen hergestellt werden (Schema 1a): Zuerst wurde durch reduktive Aminierung von **1** mit den beiden Gasen Dimethylamin und Wasserstoff eine Dimethylamino-Gruppe eingeführt, die anschließend mit Methyljodid umgesetzt wurde, um das Ammoniumsalz **3** zu bilden. Durch einen anschließenden Ionenaustausch, gefolgt von einer Oxidation mit Wasserstoffperoxid, wurde das redoxaktive Endprodukt erhalten. In einer zweiten, verbesserten Syntheseroute konnte der Ionenaustausch durch eine Methylierung von **2** mit Chlormethangas bei einem Druck von ca. 3 bar vermieden werden, da diese Methode sowohl die Methylgruppe als auch das Chloridion direkt einführt. Diese preisgünstigen Synthesestrategien wurden entwickelt, um die Verwendung selektiver, aber teurer Reduktionsmittel wie Natriumcyanoborhydrid, die Arbeit mit Schutzgruppen sowie die zusätzliche Bildung von Nebenprodukten und Abfall zu vermeiden.<sup>[8]</sup>

Das erhaltene TEMPTMA zeigt eine gute Löslichkeit, die jedoch stark von der Konzentration des Baseelektrolyten abhängt (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). In 0.3 M NaCl<sub>aq</sub>-Lösung kann eine maximale TEMPTMA-Kon-



**Schema 1.** a) Synthese des Kathodenmaterials TEMPTMA, b) die viologenbasierten Anodenmaterialien und c) die grundlegenden Redoxreaktionen in einer TEMPTMA/MV-Redox-Flow-Batterie.

zentration von  $3.2 \text{ mol L}^{-1}$  erreicht werden, während eine  $1.5 \text{ M NaCl}_{\text{aq}}$ -Lösung Konzentrationen von bis zu  $2.3 \text{ mol L}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) ermöglicht, was theoretischen Kapazitäten von 85 bzw.  $61 \text{ Ah L}^{-1}$  entspricht. Die somit erreichte Löslichkeit übersteigt die von TEMPOL um das Vierfache.<sup>[5b]</sup> Darüber hinaus tritt bei erhöhter Temperatur von bis zu  $95^\circ\text{C}$  keine Niederschlagsbildung auf, wie sie üblicherweise für Vanadium-RFBs beobachtet wird.<sup>[3a]</sup>

Eine detaillierte Analyse der elektrochemischen Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie (CV) bestätigte die chemische Reversibilität der TEMPTMA-Oxidation mit einem Redoxpotential von  $0.79 \text{ V}$  (gegen  $\text{AgCl/Ag}$ ) (Abbildung 1a), die um  $150 \text{ mV}$  höher als das Potential von TEMPOL liegt. Durch Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) wurden die Geschwindigkeitskonstante  $k^0$  für die Oxidation von TEMPTMA an einer Glaskohlenstoffelektrode ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ ) sowie der Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmt ( $4.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; Tabelle 1 und Abbildung S5). Hieraus lässt sich ableiten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit höher als die konventioneller anorganischer Aktivmaterialien ist und in der gleichen Größenordnung wie diejenige anderer organischer Aktivmaterialien liegt, die in RFBs genutzt werden (z.B. Hydrochinon, TEMPOL, 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure).<sup>[4b,c,5b]</sup>

**Tabelle 1:** Elektrochemische Eigenschaften und Löslichkeitsdaten von TEMPO- und Viologenderivaten bei  $20^\circ\text{C}$ .

Verbindung	$E_{1/2}$ [V] <sup>[a]</sup>	Löslichkeit		$D$ [ $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	$k^0$ [ $10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ ]
		$\text{NaCl}_{\text{aq}}$ [ $\text{mol L}^{-1}$ ] <sup>[b]</sup>	Wasser [ $\text{mol L}^{-1}$ ]		
TEMPTMA, <b>4</b>	0.79	2.3	$3.2^{[c]}$	4.8	4.2
MV, <b>5</b>	-0.63	2.4	2.5	5.7	3.3
<b>6</b>	-0.46	0.3	1.1	4.6	3.2
<b>7</b>	-0.53	0.5	0.8	4.1	2.8

[a] Referenzelektrode:  $\text{AgCl/Ag}$ . [b] Lösung in  $1.5 \text{ M NaCl}_{\text{aq}}$ . [c] Lösung in  $0.3 \text{ M NaCl}_{\text{aq}}$ .

*N,N'*-Disubstituierte 4,4'-Bipyridine (Viologene) werden beispielsweise in biologischen Anwendungen, elektrochromen Fenstern und als Anodenmaterial in Batterien eingesetzt.<sup>[9]</sup> Zweiwertige Viologenkationen ( $\text{Viol}^{++}$ ) können über das einwertige Radikalkation ( $\text{Viol}^+$ ) in einer zweistufigen Reaktion zu einer neutralen Spezies ( $\text{Viol}^0$ ) reduziert werden. Meist ist die erste Reduktion reversibel, während die zweite mit Nebenreaktionen verbunden ist.<sup>[10]</sup> Auch für die Löslichkeit und das Redoxpotential von Viologenderivaten gilt, dass sie über Substituenten, besonders am Stickstoffatom, maßgeschneidert werden können.<sup>[11]</sup> Während beispielsweise Methylviologen (MV) sehr gut in Wasser löslich ist, verringern unpolare Substituenten die Löslichkeit (z.B.  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$  für *N*-Benzyl).<sup>[5b]</sup> Wir haben drei Viologene mit polaren Substituenten hergestellt und ihre Eignung als Anodenmaterial in RFBs evaluiert (Schema 1b): *N,N'*-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumdichlorid (**5**, MV), *N,N'*-Dicarbamido-4,4'-bipyridiniumdichlorid (**6**) und *N,N'*-Bis(carboxyethyl)-4,4'-bipyridiniumdichlorid (**7**).

Für die Herstellung von MV wurde die Chloressigsäuremethode nach Yang et al.<sup>[12]</sup> verwendet, um das Produkt in einer Reaktionsstufe ohne Ionenaustausch<sup>[13]</sup> und ohne die Notwendigkeit der Verwendung von Gasen<sup>[14]</sup> in hoher Ausbeute (94%) zu erhalten. Viologen **6** wurde durch die Reaktion von 2-Iodacetamid mit 4,4'-Bipyridin und anschließenden Ionenaustausch von Iodid gegen Chlorid erhalten.<sup>[15]</sup> Im Unterschied hierzu war **7** über eine Reaktion mit Acrylsäure und eine salzsaure Aufarbeitung direkt zugänglich.<sup>[16]</sup> Alle drei Verbindungen sind in Wasser und Basiselektrolyten wie  $1.5 \text{ M NaCl}_{\text{aq}}$  löslich. Während die Löslichkeit von MV mit  $2.4 \text{ mol L}^{-1}$  besonders hoch ist, weisen **6** und **7** Werte unter  $1.1 \text{ mol L}^{-1}$  auf (Tabelle 1).

Die elektrochemischen Eigenschaften der drei Stoffe wurden durch CV und RDE untersucht, wobei für Viologenderivate übliche Diffusionskoeffizienten  $D$  und Geschwindigkeitskonstanten  $k^0$  erhalten wurden (Tabelle 1,

Abbildungen S6–S8),<sup>[11]</sup> die in der gleichen Größenordnung wie die von TEMPTMA liegen. Wegen der guten Wasserlöslichkeit und eines Redoxpotentials von  $-0.63$  V (gegen AgCl/Ag) für die erste, chemisch reversible Reduktion ist MV das am besten geeignete Anodenmaterial. In Verbindung mit TEMPTMA kann somit eine theoretische Zellspannung von  $1.4$  V erreicht werden (Abbildung 1), die bei einer Konzentration von  $2 \text{ mol L}^{-1}$  und einer Kapazität der beiden Elektrolytlösungen von  $54 \text{ Ah L}^{-1}$  zu einer Energiedichte von  $38 \text{ Wh L}^{-1}$  für das TEMPTMA/MV-System führt.

Eine wasserbasierte, organische Redox-Flow-Testbatterie wurde unter Verwendung des TEMPTMA/MV-Systems aufgebaut. Hierbei kamen eine Peristaltikpumpe (Fließgeschwindigkeit  $20 \text{ mL min}^{-1}$ ), zwei Elektrolytreservoirs ( $12 \text{ mL}$ , Aktivmaterialkonzentration  $2 \text{ mol L}^{-1}$ ) und eine  $5\text{-cm}^2$ -Testzelle zum Einsatz. Letztere war mit einer Anionentauschermembran (fumasep FAA-3-PE-30) und Graphitfillelektroden (SGL GFA6,  $6 \text{ mm}$  Trockendicke) ausgestattet. Wegen der guten Leitfähigkeit der wässrigen MV-Lösung ( $131 \text{ mScm}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) und der damit einhergehenden hohen Mobilität der Chloridionen von MV war kein zusätzliches Elektrolytsalz für die Funktionsfähigkeit der RFB nötig. Es wurde im Gegenteil sogar beobachtet, dass die Zugabe von Natriumchlorid die Löslichkeit des hydrophoberen, einfach reduzierten Radikalkations ( $\text{Viol}^+$ ) herabsetzt und während des Ladevorgangs der Batterie zu Niederschlagsbildung führt.

Die Batterie konnte innerhalb eines Spannungsfensters von  $0.6$  bis  $1.6$  V zuverlässig geladen werden, ohne dass eine Zersetzung der Elektrolytlösungen beobachtet wurde (z. B. Wasserelektrolyse, Chlorbildung). Repräsentative Spannungskurven des Lade- und Entladevorgangs bei einer Stromdichte von  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  sowie die Funktion aus Ladezustand und Leerlaufspannung sind in Abbildung 1b dargestellt. Die Kurven weisen auf eine über einen weiten Spannungsbereich stabile Zellspannung hin, die einen praktischen Einsatz der RFB zwischen einem Ladezustand von  $5$  und  $95\%$  ermöglicht. Durch Variation der Entladestromdichte bei einer konstanten Ladestromdichte von  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  wurde die Leistungsfähigkeit der Batterie während des Entladevorgangs untersucht (Abbildung 1c,d). Hierbei wurde bis zu einer Stromdichte von  $75 \text{ mA cm}^{-2}$  eine Aktivmaterialausnutzung von  $83\%$  bei gleichzeitiger Energieeffizienz von  $>70\%$  erzielt. Ähnliche Ergebnisse konnten für den Ladevorgang beobachtet werden. Die Batterie konnte bei Peak-Stromdichten von  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  (Entladen) beziehungsweise  $140 \text{ mA cm}^{-2}$  (Laden) betrieben werden. Darüber hinaus wurde in einem kontinuierlichen Lade-/Entladeexperiment bei  $80 \text{ mA cm}^{-2}$  eine vollständige Kapazitätserhaltung über  $100$  Zyklen beobachtet, die auf eine gute Langzeitstabilität des Materialsystems schließen lässt (Abbildung 1b).

Um die praktische Anwendbarkeit der Elektrolytlösungen weiter zu analysieren, wurden außer ihren elektrochemischen auch ihre rheologischen Eigenschaften untersucht. Der TEMPTMA-Katholyt und der MV-Anolyt weisen bei  $25^\circ\text{C}$  eine Viskosität von  $7$  bzw.  $3 \text{ mPas}$  auf (Abbildungen S3 und S4). Beide zeigen im Rahmen der bei RFB-Anwendungen üblicherweise auftretenden Schergeschwindigkeiten newtonsches Verhalten. Weiterhin bleibt die Viskosität beider Lösungen selbst bei niedrigen Temperaturen ( $5^\circ\text{C}$ )

unterhalb von  $20 \text{ mPas}$ . Aus diesen Beobachtungen lässt sich ableiten, dass die TEMPTMA- und MV-Lösungen in Redox-Flow-Batterien über einen weiten Temperaturbereich hinweg eingesetzt werden können.

Abschließend kann festgestellt werden, dass das TEMPTMA/MV-Elektrolytsystem auf einfach zugänglichen und preiswerten organischen Rohstoffen basiert und über eine Zellspannung, Energie- und Stromdichte verfügt, welche diejenige allgemein verbreiteter organischer RFBs übersteigt und wettbewerbsfähig gegenüber etablierten Vanadium-RFBs ist. Gleichzeitig weist das System die Vorteile einer pH-neutralen, weniger korrosiven chemischen Umgebung sowie eine gute Löslichkeit auch bei erhöhter Temperatur (bis  $95^\circ\text{C}$ ) auf. Weitere Anpassungen der Elektrolytsalze und des Zelldesigns lassen eine weitere Steigerung der Leistungsdaten erwarten. Das TEMPTMA/MV-System setzt einen neuen Standard im Bereich der wasserbasierten, organischen Redox-Flow-Batterien und bietet sich für die praktische Anwendung in großskaligen Redox-Flow-Batterien zur Speicherung erneuerbarer Energien an.

## Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), dem Zentralen Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM), dem Europäischen Sozialfonds (ESF), der Thüringer Aufbaubank (TAB), dem Thüringer Ministerium für Wirtschaft, Wissenschaft und Digitale Gesellschaft (TMWWdG) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für finanzielle Unterstützung. Wir danken Kristin Schreyer und Dr. Christian Friebe für Ihre Mithilfe und Anmerkungen.

**Stichwörter:** Elektrochemie · Energiespeicher · Radikale · Redoxchemie · Redox-Flow-Batterien

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14427–14430  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14639–14643

- [1] a) REN21, *Renewables 2015 Global Status Report*, REN21 Secretariat, Paris, **2015**; b) Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577; c) B. Dunn, H. Kamath, J. M. Tarascon, *Science* **2011**, *334*, 928.
- [2] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *29*, 325.
- [3] a) J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9776; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9912; b) W. Wang, Q. T. Luo, B. Li, X. L. Wei, L. Y. Li, Z. G. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 970; c) X. Wei, W. Xu, M. Vijayakumar, L. Cosimbescu, T. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7649; d) S. Münch, A. Wild, B. Häupler, C. Friebe, T. Janoschka, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9438.
- [4] a) W. Wang, W. Xu, L. Cosimbescu, D. W. Choi, L. Y. Li, Z. G. Yang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6669; b) B. Huskinson, M. P. Marshak, C. Suh, S. Er, M. R. Gerhardt, C. J. Galvin, X. D. Chen, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *Nature* **2014**, *505*, 195; c) B. Yang, L. Hooper-Burkhardt, F. Wang, G. K. S. Prakash, S. R. Narayanan, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1371; d) K. X. Lin, Q. Chen, M. R. Gerhardt, L. C. Tong, S. B. Kim, L.



- Eisenach, A. W. Valle, D. Hardee, R. G. Gordon, M. J. Aziz, M. P. Marshak, *Science* **2015**, 349, 1529.
- [5] a) Z. Li, S. Li, S. Q. Liu, K. L. Huang, D. Fang, F. C. Wang, S. Peng, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, 14, A171; b) T. B. Liu, X. L. Wei, Z. M. Nie, V. Sprenkle, W. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1501449.
- [6] a) T. Janoschka, N. Martin, U. Martin, C. Friebe, S. Morgenstern, H. Hiller, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Nature* **2015**, 527, 78; b) T. Janoschka, S. Morgenstern, H. Hiller, C. Friebe, K. Wolkersdörfer, B. Häupler, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 7801; c) G. Nagarjuna, J. S. Hui, K. J. Cheng, T. Lichtenstein, M. Shen, J. S. Moore, J. Rodriguez-Lopez, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16309; d) S. H. Oh, C. W. Lee, D. H. Chun, J. D. Jeon, J. Shim, K. H. Shin, J. H. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 19994.
- [7] a) T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 6397; b) L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5034; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5138; c) K. Nakahara, K. Oyaizu, H. Nishide, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 222; d) G. Hauffman, Q. Maguin, J. P. Bourgeois, A. Vlad, J. F. Gohy, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 228.
- [8] a) V. Strehmel, H. Rexhausen, P. Strauch, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3264; b) N. Merbouh, J. M. Bobbitt, C. Bruckner, *Org. Prep. Proced. Int.* **2004**, 36, 1; c) E. J. Rauckman, G. M. Rosen, W. W. Hord, *Org. Prep. Proced. Int.* **1977**, 9, 53.
- [9] a) K. Murugavel, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 5873; b) Y. Gu, W. Hong, W. Choi, J. Y. Park, K. B. Kim, N. Lee, Y. Seo, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161, H716.
- [10] C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, 10, 49.
- [11] P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, 18, 1637.
- [12] C. Yang, M. S. Wang, L. Z. Cai, X. M. Jiang, M. F. Wu, G. C. Guo, J. S. Huang, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 1021.
- [13] U. Rauwald, F. Biedermann, S. Deroo, C. V. Robinson, O. A. Scherman, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 8606.
- [14] O. Poizat, C. Sourisseau, Y. Mathey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1984**, 80, 3257.
- [15] R. Dinica, B. Furdul, G. Bahrim, M. Demeunynck, *Rev. Roum. Chim.* **2008**, 53, 21.
- [16] I. Willner, N. Lapidot, A. Riklin, R. Kasher, E. Zahavy, E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1428.

Eingegangen am 4. Juli 2016

Online veröffentlicht am 18. Oktober 2016