

Energiespeicherung in organischen Redox-Flow- Batteries mit dem roten Farbstoff in Henna

Dominique Rosenberg, Svenja Pansegrau, Maike Busker, Walter Jansen

Versuche mit organischen Redox-Flow-Zellen

Ziel eines im Juli 2014 begonnenen Chemiedidaktikprojekts ist die Erschließung dieses Themenfelds für den Chemieunterricht an Schulen und Hochschulen. Vanadiumsalze kommen aufgrund ihrer Toxizität für die Schule nicht in Frage. Deshalb werden in Anlehnung an Aziz et al. und Narayanan et al. organische wiederaufladbare Systeme untersucht. Anstelle von Selbstbaumodellen der Redox-Flow-Zellen werden hier jedoch für die Schule und das Laborpraktikum eine einfache Laboranordnung beschrieben, mit der das Prinzip der organischen Batterien demonstriert werden kann.⁸⁾

Als wirksames Diaphragma dient in den Versuchen ein Tontopf aus Terrakotta ($\varnothing = 65$ mm, H = 80 mm), der unten durch einen Gummistopfen verschlossen ist. Wie vorangegangene Arbeiten bereits zeigten, ist eine gute Ionenleitfähigkeit durch den Tontopf gewährleistet, während eine Vermischung von Anoden- und Kathodenelektrolyten über mehrere Stunden wirksam verhindert wird.⁹⁻¹¹⁾ Der Tontopf wird in ein Becherglas (600 ml weit) gestellt. Als Elektroden werden Grafitfolien der Firma Conrad (Art. 2-572-198) oder die Aktivkohleelektrode nach Oetken verwendet. Bei letzterer handelt es sich um eine Elektrode aus gekörnter Aktivkohle (Roth, Aktivkohle, Art.-Nr. 5966.2), die sich in einer Siebhülse aus dem Baumarkt befindet und in der eine Aktivkohleelektrode steckt. Mit dieser Elektrode können sowohl Luftsauerstoff (Sauerstoffverzehrkathode) als auch Halogene umgesetzt werden.^{12,13)} Das Flow-Prinzip lässt sich nachstellen, indem die Anordnung auf einen Magnetrührer gestellt wird, und sowohl in das Becherglas sowie in den Tontopf Rührkerne gegeben und die eingebrachten Lösungen intensiv gerührt werden [*Nachr. Chem.* 2017, 65, 169, Abbildung 3]. Als Verbraucher konnten z.B. Elektromotore der Firmen LemoSolar (Stromaufnahme etwa 3 mA) und Dreibein Lehrsysteme (Stromaufnahme zwischen 15 -20 mA) verwendet.

Eine Batterie nach Aziz et al. lässt sich mit einer käuflichen Anthrachinon-2-sulfonsäure-Lösung, welches in einem Gemisch aus gleichen Teilen Eisessig und Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ mol/l gelöst ist, und einer Natriumbromid-Lösung in gleichen Teilen Wasser und Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ mol/l mit $c(\text{NaBr}) = 2$ mol/L realisieren. Als Elektrode für die Anodenseite wird eine Grafitfolie und für die Kathodenseite die kompakte Grafitelektrode nach Oetken eingesetzt. Die Batterie wird zunächst bei etwa 3,3 V ca. 10 Minuten geladen. Dabei wird Anthrachinon-2-sulfonsäure zu Anthrachinonhydrochinon-2-sulfonsäure reduziert, während Bromid-Ionen zu elementarem Brom oxidiert werden. Die Ruheklemmenspannung betrug in unserem Versuch 0,83 V, das Potenzial der Brom-/Kohleelektrode +1,00 V und das der Anthrachinonsulfonsäure-/ Grafitelektrode +0,17 V. Ein leistungsschwacher Elektromotor (LemoSolar) konnte bei nur geringem Spannungsabfall lange Zeit betrieben werden.

Eine rein organische Batterie, wie sie von Narayanan et al. beschrieben wird, lässt sich mit Anthrachinon-2-Sulfonsäure und Brenzcatechin realisieren.⁷⁾ In diesem Versuch wurde nun eine Grafitfolie in die Brenzcatechin-Lösung im Tontopf gehängt. Nach Aufladung (10 Minuten bei 3,3 V) der Anordnung betrug die Ruheklemmenspannung etwa 0,55 V, das

Potenzial der Anthrahydrochinonsulfonsäure-/ Grafielektrode etwa +0,2 V und das der o-Benzochinon-/Grafielektrode etwa +0,75 V.⁹⁾

Die Potenziale geeigneter Verbindungen für die Anodenseite sind in Natronlauge bedeutend negativer als im sauren Milieu. So beträgt das Potenzial der Anthrachinonsulfonsäure-/ Grafielektrode in Natronlauge $c = 0,2 \text{ mol/L}$ nach dem Aufladen -0,35 V und die Ruheklemmenspannung 1,36 V. Ein leistungsstarker Elektromotor mit einer Stromaufnahme von etwa 17 mA kann somit lange Zeit betrieben werden.

Versuche mit Gallussäure, Pyrogallol, p-Phenylendiamin, Ellagtannin oder Gallotannin in Natronlauge und insbesondere auch Fotoentwickler mit einer alkalischen p-Aminophenol-Lösung haben als Anodensysteme sehr gute Ergebnisse geliefert.^{11,14)} Dabei liegen die Elektrodenpotenziale bei -0,1 bis -0,3 V. Für die Kathodenseite kann neben einer p-Benzochinon-Lösung auch eine Eisen(III)-sulfat-Lösung und die Sauerstoffverzehrkathode verwendet werden.¹²⁾ p-Benzochinon haben bereits Aziz et al. erfolgreich genutzt.⁶⁾ Bei der Recherche nach weiteren geeigneten Systemen stießen wir auf den roten Farbstoff des Hennastrauchs, der in den warmen Regionen der Erde gedeiht. Die getrockneten und gemahlene Blätter des Hennastrauchs, das Hennapulver, werden zur Färbung der Haare und z.B. in Indien auch zur Färbung von Händen und Füßen genutzt.¹⁵⁾ Der einzige wirksame Farbstoff ist 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon, das auch im Laborhandel in reiner Form erhältlich ist.

Für die 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon-Brom-Batterie löst man zunächst 10 g 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon in 300 mL Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol/l}$, füllt diese in das Becherglas und hängt die Graphitfolie ein. In den Tontopf wird die Brom-Bromid-Lösung gegeben und die Aktivkohlelektrode nach Oetken hineingestellt. Beim 10 Minuten dauernden Aufladen bei 3,3 V werden 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon zu 2-Hydroxy-1,4-Naphtohydrochinon reduziert und Bromid-Ionen zu Brom oxidiert [*Nachr. Chem.* 2017, 65, 168, Abbildung 2 Gleichungen b und e).

Anstelle von der Brom-Bromid-Lösung wird nun eine Lösung von 10 g p-Benzochinon in einem Gemisch von 100 ml Eisessig und 100 ml Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$ eingesetzt. In den Lösungen von 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon und von p-Benzochinon wurden anstelle der Graphitfolien auch Graphitfilze von SGL Carbon gestellt, die speziell für eine Verwendung in Redox-Flow-Batteries hergestellt werden. Mit den Graphitfilzen SGL Carbon können noch etwas bessere Ergebnisse als mit den Graphitfolien erzielt werden.

Eine organische Batterie lässt sich auch mit Hennapulver verwirklichen. Dazu werden 20 g Hennapulver (Aurica Henna rot intensiv, Apotheke) in 200 ml Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol/l}$ gegeben und die Suspension in das Becherglas gefüllt. Im Tontopf befindet sich die Sauerstoffverzehrkathode (Aktivkohlelektrode nach Oetken) in Schwefelsäure. Das Erstaunliche ist, dass man nun auch ohne Aufladen einen Kleinelektromotor mit einer Stromaufnahme von 2,8 mA eine lange Zeit betreiben kann. Es ist anzunehmen, dass sich wie im Grünem Tee elektrochemisch oxidierbare Polyphenole und Tannine in den Blättern befinden.¹¹⁾ Nach dem Aufladen erhält man noch deutlich bessere Werte. Es bildet sich an dieser Elektrode offensichtlich ein Mischpotenzial für die verschiedenen im Hennapulver oxidierbaren Spezies aus.

Literatur

- 1) A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P.N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, Redox flow batteries: a review., 2011, Appl Electrochem 41, 1137-1164
- 2) M. Bartolozzi, Development of Redox Flow Batteries. A Historical Bibliography, 1989, Journal of Power Sources 27, 219-234
- 3a) A. Gillhuber, Eine Woche Strom für 40 Häuser?, 2014, im Internet unter <http://www.elektroniknet.de/power/energiespeicher/artikel/111844/>
- 3b) A. Gillhuber, Leistungs- vs. Energiebatterie – der feine Unterschied, 2014, im Internet unter <http://www.elektroniknet.de/power/energiespeicher/artikel/111844/1/>
- 3c) A. Gillhuber, Energiespeicher Chance für Energiewende, 2014, im Internet unter <http://www.elektroniknet.de/power/energiespeicher/artikel/111844/2/>
- 4) W. Kempkens: Elektroautos mit Redox-Flow-Batterie können wirklich fahren, 2016, im Internet unter <http://www.ingenieur.de/Themen/Automobil/Elektroautos-Redox-Flow-Batterie-koennen-wirklich-fahren>
- 5) B. Huskinson, S. Nawar, M. R. Gerhardt, M. Aziz, Novel Quinone-Based Couples for Flow-Batteries, 2013, ECS Transactions 57 (7), 101-105
- 6) B. Huskinson, M. P. Marshak, S. Changwon, E. Süleyman, M. R. Gerhardt, C. J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. Aziz, A metal-free organic – inorganic aqueous flow-battery, 2014, Nature Vol. 505, 195-198
- 7) B. Yang, L. Hooper-Burkhardt, F. Wang, G. K. S.Prakash, S. R. Narayanan, An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples, 2014, ESC 161(p), A1371-A1380
- 8) D. Rosenberg, M. Busker, W. Jansen, Modell-Versuche zu Redox-Flow-Batteries, *im Druck*, PdN-ChiS
- 9) D. Rosenberg, M. Behnisch, S. Pansegrau, M. Busker, W. Jansen, Speicherung elektrischer Energie mit neuartigen, organischen Batterien, 2016, PdN-ChiS 4/65, 36-42
- 10) D. Rosenberg, M. Wachholz, M. Busker, W. Jansen, Organische Batterien mit Alizarin, 2016, PdN-ChiS 3/65, 14-19
- 11) D. Rosenberg, A. Rehling, M. Busker, W. Jansen, Organische Batterien mit Gallussäure, Pyrogallol und grünem Tee, 2016, PdN-ChiS 6/65, Seite 22-28
- 12) M. Klaus, M. Hasselmann, J. Rubner, B. Mößner, M. Oetken, Metall-Luft-Batterien mit einer neuartigen Grafitelektrode – Moderne elektrochemische Speichersysteme in Schulexperiment, 2014, CHEMKON, 21 (2), 65-71
- 13) T. Otto, C. Pöhls, M. Busker, W. Jansen, Chlor-Alkali-Elektrolyse mit der Sauerstoffverzehrkatode, 2015, PdN Chemie 8/64, 36-39
- 14) D. Rosenberg, S. Pansegrau, M. Wachholz, A. Köppen, M. Busker, W. Jansen, Organische Batterien mit Haarfärbemittel und Medikamenten, *eingereicht*, PdN-ChiS 4/66
- 15) <https://de.wikipedia.org/wiki/Henna>