

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50749/2022 (51) Int. Cl.: **H01M 8/18** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 28.09.2022 **G01N 27/30** (2006.01)
(43) Veröffentlicht am: 15.10.2023

<p>(56) Entgegenhaltungen: EP 3069403 B1 DE 2160335 A1 AMINI, K. et al. "In situ polarization study of zinc-cerium redox flow batteries" Journal of Power Sources [online]. 30. September 2020 (30.09.2020). Bd. 471, Seiten 228463. [Zugegriffen: 11. Mai 2023]. <doi:10.1016/j.jpowsour.2020.228463>. Abgerufen von: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775320307679> CHOI, C. et al. "Resistor Design for the Use of Dynamic Hydrogen Electrode in Vanadium Redox Flow Batteries" Electrochimica Acta [online]. 20. September 2016 (20.09.2016). Bd. 213, Seiten 490–495. [Zugegriffen: 11. Mai 2023]. <doi:10.1016/j.electacta.2016.07.152>. Abgerufen von: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468616316851></p>	<p>(71) Patentanmelder: Enerox GmbH 2355 Wiener Neudorf (AT)</p> <p>(72) Erfinder: Mardilovich Pavel Dr. 1040 Wien (AT)</p> <p>(74) Vertreter: Patentanwälte Pinter & Weiss OG 1040 Wien (AT)</p>
--	---

(54) **Referenzelektrode**

(57) Für eine einfach aufgebaute und ein verlässliches Referenzpotential liefernde Referenzelektrode (21) zur Messung eines Konzentrationspotentials in einer Redox-Durchflussbatterie ist vorgesehen, dass ein Reaktionsraum (27) der Referenzelektrode (21) zumindest teilweise mit einem wässrigen internen Elektrolyten (20) mit einem Redoxpaar bestehend aus einem ersten Redoxelement und einem zweiten Redoxelement mit unterschiedlichen Oxidationszahlen gefüllt ist, dass im Reaktionsraum (27) ein elektrischer Leiter (25) mit einem Katalysator (33) angeordnet ist, der in Kontakt mit dem wässrigen internen Elektrolyten (20) ist und im internen Elektrolyten (20) eine Redoxreaktion katalysiert, die Hydronium-Ionen des wässrigen internen Elektrolyten (20) reduziert und dabei Wasserstoff bildet und das Redoxpaar oxidiert, dass in einem Diffusionsraum (23) der Referenzelektrode (21) ein Diffusionselement (32) angeordnet ist, das mit dem internen Elektrolyten (20) in Kontakt steht und ausgebildet ist, im internen Elektrolyten (20) über Diffusion des ersten Redoxelements und des zweiten Redoxelements durch das Diffusionselement (32) eine gleichbleibende Konzentration des ersten

Redoxelements des Redoxpaares und des zweiten Redoxelements des Redoxpaares im internen Elektrolyten (20) einzustellen, sodass sich am elektrischen Leiter (25) in Abhängigkeit von den über das Diffusionselement (32) eingestellten Konzentrationen des ersten und zweiten Redoxelements im internen Elektrolyten (20) ein elektrisches Potential als Referenzpotential (P) der Referenzelektrode (21) ausbildet.

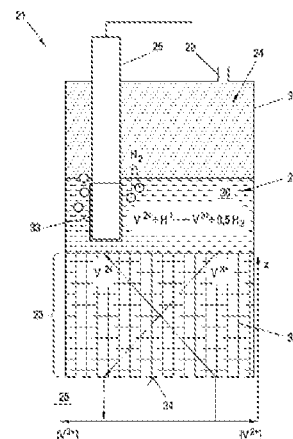


Fig. 2

Zusammenfassung

Für eine einfach aufgebaute und ein verlässliches Referenzpotential liefernde Referenzelektrode (21) zur Messung eines Konzentrationspotentials in einer Redox-Durchflussbatterie ist vorgesehen, dass ein Reaktionsraum (27) der Referenzelektrode (21) zumindest teilweise mit einem wässrigen internen Elektrolyten (20) mit einem Redoxpaar bestehend aus einem ersten Redoxelement und einem zweiten Redoxelement mit unterschiedlichen Oxidationszahlen gefüllt ist, dass im Reaktionsraum (27) ein elektrischer Leiter (25) mit einem Katalysator (33) angeordnet ist, der in Kontakt mit dem wässrigen internen Elektrolyten (20) ist und im internen Elektrolyten (20) eine Redoxreaktion katalysiert, die Hydronium-Ionen des wässrigen internen Elektrolyten (20) reduziert und dabei Wasserstoff bildet und das Redoxpaar oxidiert, dass in einem Diffusionsraum (23) der Referenzelektrode (21) ein Diffusionselement (32) angeordnet ist, das mit dem internen Elektrolyten (20) in Kontakt steht und ausgebildet ist, im internen Elektrolyten (20) über Diffusion des ersten Redoxelements und des zweiten Redoxelements durch das Diffusionselement (32) eine gleichbleibende Konzentration des ersten Redoxelements des Redoxpaares und des zweiten Redoxelements des Redoxpaares im internen Elektrolyten (20) einzustellen, sodass sich am elektrischen Leiter (25) in Abhängigkeit von den über das Diffusionselement (32) eingestellten Konzentrationen des ersten und zweiten Redoxelements im internen Elektrolyten (20) ein elektrisches Potential als Referenzpotential (P) der Referenzelektrode (21) ausbildet.

Fig. 2

Referenzelektrode

Die gegenständliche Erfindung betrifft eine Referenzelektrode mit einem Gehäuse mit einem Reaktionsraum und einem Diffusionsraum, wobei der Reaktionsraum an den Diffusionsraum angrenzt. Die Erfindung betrifft auch eine Referenzelektrodenanordnung mit einer solchen
 5 Referenzelektrode und eine Verwendung der Referenzelektrode zum Ermitteln eines Konzentrationspotentials einer Elektrolytflüssigkeit.

Eine Redox-Durchflussbatterie ist ein elektrochemischer Energiespeicher zur Energiespeicherung auf elektrochemischer Basis und besteht üblicherweise aus Aufbewahrungstanks zur Speicherung positiver und negativer Elektrolytflüssigkeiten, sowie
 10 Pumpen und Leitungen zur Umwälzung der Elektrolytflüssigkeiten durch einen oder mehrere Zellstacks, welche eine Anzahl von Einzelzellen aufweisen. Die Einzelzellen des Zellstacks werden jeweils durch eine positive Halbzelle und eine negative Halbzelle gebildet, die nebeneinanderliegend angeordnet sind, wobei die positive und negative Halbzelle einer Einzelzelle durch eine semipermeable Membran, typischerweise eine

15 Ionenaustauschermembran, voneinander getrennt sind. Die semipermeable Membran ist beispielsweise eine Kation- und/oder Anion-Austauschmembran, z.B. Nafion®. Die positive Halbzelle enthält eine in einem Rahmen befindliche positive Elektrode, die von der positiven Elektrolytflüssigkeit durchströmt wird. Die negative Halbzelle enthält eine in einem Rahmen befindliche negative Elektrode, die von der negativen Elektrolytflüssigkeit durchströmt wird.

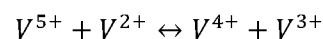
20 Die positive und negative Elektrolytflüssigkeit werden getrennt voneinander durch die Halbzellen umgewälzt. Bei einer Vanadium-basierten Redox-Durchflussbatterie besteht die positive Elektrolytflüssigkeit im geladenen Zustand aus einem Redoxpaar in Form von Vanadium mit der Oxidationszahl +4 (auch als V^{IV} oder V^{4+} bezeichnet) und Vanadium mit der Oxidationszahl +5 (auch als V^V oder V^{5+} bezeichnet). Die negative Elektrolytflüssigkeit
 25 besteht im geladenen Zustand aus einem Redoxpaar in Form von Vanadium mit der Oxidationszahl +2 (auch als V^{II} oder V^{2+} bezeichnet) und aus Vanadium mit der Oxidationszahl +3 (auch als V^{III} oder V^{3+} bezeichnet) - womit die negative Elektrolytflüssigkeit ein negativeres elektrochemisches Potential als die positive Elektrolytflüssigkeit hat. Sowohl die positive, als auch die negative Elektrolytflüssigkeit können zudem Schwefelsäure und
 30 weitere Additive enthalten.

Die positiven und negativen Elektroden sind meist als poröse Filze aus Graphit gefertigt, die von der Elektrolytflüssigkeit durchströmt werden können.

Zwischen einzelnen benachbarten Einzelzellen des Zellstacks sind Elektrodenplatten, beispielsweise Bipolarplatten, als Stromsammler angeordnet, welche meist aus einem
 35 Verbundmaterial aus Kohlenstoff und Kunststoff gefertigt werden. Auf den axialen Außenseiten der axial außen liegenden Einzelzellen des Zellstacks befinden sich an den

Elektrodenplatten Stromabnehmer, über die ein elektrischer Kontakt nach außen geführt wird, um eine elektrische Spannung über den gesamten Zellstack abgreifen zu können (Entladen der Redox-Durchflussbatterie) oder um eine elektrische Spannung an den Zellstack anlegen zu können (Laden der Redox-Durchflussbatterie). Der Zellstack wird auf
 5 den axialen Außenseiten jeweils von einer Endplatte abgeschlossen, durch welche der Zellstack zusammengehalten wird. Dieser Aufbau einer Redox-Durchflussbatterie ist hinlänglich bekannt, beispielsweise aus der WO 2018/087270 A1 oder der WO 2014/1331702 A1.

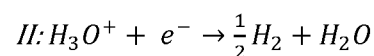
Beim Betrieb einer Redox-Durchflussbatterie wird elektrische Energie an einen Verbraucher
 10 abgegeben oder von einer Energiequelle aufgenommen. Im Beispiel einer auf Vanadium basierenden Redox-Durchflussbatterie läuft folgende bekannte chemische Reaktion (Redoxreaktion) während des Entladens in der Redox-Durchflussbatterie ab:



Während des Ladevorgangs wird diese Reaktion mit Hilfe einer externen Stromquelle bzw.
 15 Spannungsquelle, durch die eine elektrische Spannung an eine Einzelzelle (oder den gesamten Zellstack) angelegt wird, umgedreht, und die oben gezeigten Reaktionen laufen in die entgegengesetzte Richtung ab. Ein Ladevorgang benötigt dazu eine um die Zellspannung erhöhte Spannung (Überspannung).

Neben den gewünschten Lade-/Entladereaktionen, können bekanntermaßen auch parasitäre
 20 Reaktionen auftreten, welche zu einem ineffektiven Lade-/Entladevorgang führen.

Neben Verunreinigungen kann vor allem die Wasserstoffreduktion in einem wässrigen Elektrolyten einen nicht unbeträchtlichen parasitären Effekt hervorrufen und führt zu einem Ungleichgewicht beim Ladevorgang, beispielsweise in der Form:



Hydronium-Ionen H_3O^+ werden dabei zu Wasserstoffgas H_2 reduziert. Verunreinigungen im
 25 Elektrolyten, wie beispielsweise Cu, Sb, Ag, Ni oder Elemente der Platingruppenmetalle, wie Pt, Pd, Ir, Rh usw., wirken als Katalysator für die Wasserstoffreduktion und verstärken den parasitären Effekt der Wasserstoffentstehung. Das führt beispielsweise beim Laden zu einer verminderten Ladung des negativen Elektrolyten.

Es ist auch möglich, dass es an beiden Elektroden zur Wasserelektrolyse des wässrigen
 30 Elektrolyten kommt, und sowohl Wasserstoffgas und Sauerstoffgas entstehen.

Solche parasitären Reaktionen führen zu einem Ungleichgewicht der Ladungszustände der Ladungsträger (Redoxpaar) in den beiden Elektrolytflüssigkeiten, und damit beispielsweise zu unterschiedlichen Verhältnissen von V^{2+}/V^{3+} und V^{4+}/V^{5+} . Ein Ungleichgewicht der

Ladungszustände führt zu einer eingeschränkten Batteriekapazität der Redox-Durchflussbatterie und ist grundsätzlich unerwünscht.

Mittels der Zellspannung alleine, die gemessen werden könnte, sind diese unterschiedlichen Verhältnisse der Ladungsträger in den Halbzellen aber nicht bestimmbar, da mittels

5 Zellspannung nur die Potentialunterschiede zwischen den beiden Elektroden der Zelle, und damit zwischen den beiden Elektrolytflüssigkeiten, ermittelt werden können.

Zur Messung von Konzentrationspotentialen wird daher im Regelfall eine Referenzelektrode herangezogen, welche beispielsweise in einen der Aufbewahrungstanks in einer Redox-Durchflussbatterie eingetaucht wird. Eine Referenzelektrode liefert ein Referenzpotential auf

10 das ein anderes elektrisches Potential, beispielsweise einer Elektrolytflüssigkeit, bezogen werden kann. Die klassische Referenzelektrode ist dabei die Standard-Wasserstoff-Elektrode (standard hydrogen electrode - SHE), welche zwar ein sehr stabiles Referenzpotential liefert, aber aufgrund ihres Bedarfs an gasförmigen Wasserstoff unhandlich ist und nur schwer in bestehende Systeme eingebaut werden kann, insbesondere

15 weil hierfür gasförmiger Wasserstoff zugeführt werden muss. Daher werden heutzutage sogenannte Referenzelektroden zweiter Art, wie beispielsweise die Silber/Silberchlorid-Elektrode (silver chloride electrode – SCE) oder die Quecksilber/Quecksilbersulfat-Elektrode (mercury sulphate electrode – MSE), eingesetzt. Es gibt aber noch eine Vielzahl anderer Referenzelektroden zweiter Art, welche abhängig vom zu untersuchenden System eingesetzt

20 werden können. Auch zur Anwendung kommt die sogenannte dynamische Wasserstoffelektrode (dynamic hydrogen electrode – DHE), bei welcher über einen angelegten Strom, Wasserstoffgas an der Elektrode in situ gebildet wird und damit kein externes Gasreservoir wie bei der SHE benötigt wird.

Die oben genannten Referenzelektroden zweiter Art haben allerdings den Nachteil, dass sie

25 im betriebsgemäßen Einsatz Degradationen unterworfen sind. Beispielsweise kann eine semipermeable Membran in einer Referenzelektrode von einem Elektrolyten bzw. Medium angegriffen werden, es kann aber auch zur Verdampfung des internen Elektrolyten in der Referenzelektrode kommen, beispielsweise durch Wärmebelastung. Bei einer erwarteten Lebensdauer einer Redox-Durchflussbatterie von bis zu 20 Jahren, müsste eine solche

30 Referenzelektrode regelmäßig gewartet, kalibriert oder bei Funktionsverlust sogar ausgetauscht werden. Das ist jedoch bei einem stationären System schwierig und mit hohem personellem und apparativem Aufwand verbunden. Weiters kann die Redox-Durchflussbatterie während einer solchen Wartung nicht verwendet werden.

WO 2018/237181 A1 beschreibt beispielsweise eine Referenzelektrode einer (Vanadium)

35 Redox-Durchflussbatterie mit einer Referenzzelle. Die Referenzzelle verwendet einen Referenzelektrolyten mit bekanntem elektrischem Potential. Das ist natürlich umständlich

und wartungsintensiv, weil der Referenzelektrolyt und auch die Referenzzelle bereitgestellt werden müssen.

Die DE 2 160 335 A beschreibt eine Bezugselektrode mit einem Gehäuse, in dem ein elektrischer Leiter angeordnet ist und das Gehäuse mit einem elektrochemisch stabilen Elektrolyten mit pH-regulierender Wirkung gefüllt ist. Im Boden des Gehäuses ist ein Stöpsel angeordnet, der einen schnellen elektrolytischen Kontakt ermöglicht und präzisiertes Diffusionsvermögen hat. Die Bezugselektrode wird in eine Messlösung getaucht und es werden geringe Mengen der Messlösung durch die Kapillarwirkung des Stöpsels in den Elektrolyten gesaugt. Auch diese Bezugselektrode benötigt einen Referenzelektrolyten.

- 10 Es ist die objektive technische Aufgabe der Erfindung eine Referenzelektrode zur Messung von Konzentrationspotentialen in einer Redox-Durchflussbatterie bereitzustellen, welche einfach aufgebaut ist und ein verlässliches Referenzpotential liefert und wartungsarm bzw. sogar wartungsfrei ist.

- 15 Die objektive technische Aufgabe wird durch die Merkmale des unabhängigen Patentanspruchs gelöst.

- Die erfindungsgemäße Referenzelektrode benötigt damit weder Gaszufuhr, wie eine SHE, noch ein angelegtes Potential wie eine DHE und ist daher sehr einfach aufgebaut. Weiters ist die Lebensdauer der Referenzelektrode nicht durch Degradation wie bei Referenzelektroden zweiter Art begrenzt, und kann die gesamte Lebensdauer einer Redox-Durchflussbatterie verwendet werden. Die Referenzelektrode kann einfach in einer Elektrolytflüssigkeit eingetaucht werden und kann mit dieser Elektrolytflüssigkeit als interner Elektrolyt betrieben werden, was die Verwendung ebenfalls erheblich vereinfacht. Die gewünschte gleichbleibende Konzentration der Redoxelemente im internen Elektrolyten stellt sich durch die Diffusion durch das Diffusionselement von alleine ein, ohne aktiv dafür etwas tun zu müssen, was die Verwendung ebenfalls vereinfacht. Nicht zuletzt stellt die Referenzelektrode ein sehr stabiles Referenzpotential zur Verfügung.

- Der Aufbau der Referenzelektrode kann vereinfacht werden, wenn das Diffusionselement zumindest teilweise eine Außenfläche der Referenzelektrode ausbildet, die in Verwendung der Referenzelektrode mit der Elektrolytflüssigkeit in Kontakt steht.

- 30 Vorteilhaft ist am Reaktionsraum eine Entlüftung vorgesehen, um den gebildeten Wasserstoff aus dem Reaktionsraum abzuführen. Damit wird ein Druckaufbau in der Referenzelektrode verhindert. Das kann vorteilhaft implementiert sein, indem im Reaktionsraum im Bereich ohne internen Elektrolyten ein Gasraum ausgebildet ist und die Entlüftung in den Gasraum mündet.

Vorzugsweise wird als Katalysator ein Platinmetall verwendet, weil Platinmetalle die Katalyse durch die geringe Überspannung der Platinmetalle zur Reaktion von Wasserstoff begünstigt.

Die gegenständliche Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren 1 bis 5 näher erläutert, die beispielhaft, schematisch und nicht einschränkend vorteilhafte

5 Ausgestaltungen der Erfindung zeigen. Dabei zeigt

Fig. 1 einen schematischen Aufbau einer Einzelzelle einer Redox-Durchflussbatterie,

Fig. 2 den Aufbau der erfindungsgemäßen Referenzelektrode mit beispielhaftem Einbau in einem Aufbewahrungstank,

Fig. 3 die Funktionsweise der erfindungsgemäßen Referenzelektrode,

10 Fig. 4 eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Referenzelektrode und,

Fig. 5 der experimentell bestimmte Potentialverlauf der Referenzelektrode gemessen gegen eine Referenzelektrode zweiter Art.

15 Fig. 1 zeigt einen schematischen Aufbau einer Redox-Durchflussbatterie 1 anhand einer Einzelzelle 18.

Es gibt eine Vielzahl an redoxaktiven Elementen oder Ionen bzw. Kombinationen von redoxaktiven Elementen und/oder Ionen, welche in einer Redox-Durchflussbatterie 1 als Redoxpaare eingesetzt werden können. Ein Redoxpaar besteht aus einem ersten Redoxelement und einem zweiten Redoxelement in Form eines redoxaktiven Elements oder Ions bzw. Kombinationen von redoxaktiven Elementen und/oder Ionen mit unterschiedlichen elektrischen Ladungen (Oxidationszahlen). Die Redoxelemente eines Redoxpaares sind üblicherweise in Elektrolytflüssigkeiten enthalten, beispielsweise in der Elektrolytflüssigkeit gelöst. Je nach Zellspannung U_z und Ausführung der Redox-Durchflussbatterie 1 können unterschiedlichste Kombinationen von Redoxpaaren zum Einsatz kommen. Einige nicht abschließende Beispiele von bekannten Kombinationen von Redoxpaaren sind V^{2+}/V^{3+} vs. V^{4+}/V^{5+} (bei einer Vanadium Redox-Durchflussbatterie), V^{2+}/V^{3+} vs. $Br/ClBr_2$, Br_2/Br vs. S/S^{2-} , Br/Br_2 vs. Zn^{2+}/Zn , Ce^{4+}/Ce^{3+} vs. V^{2+}/V^{3+} , Fe^{3+}/Fe^{2+} vs. Br_2/Br , Mn^{2+}/Mn^{3+} vs. Br_2/Br , Fe^{3+}/Fe^{2+} vs. Ti^{2+}/Ti^{4+} und andere. Je nach Ladungszustand der Redox-Durchflussbatterie 1 sind die Redoxelemente der Redoxpaare in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen vorhanden.

30

Zum einfachen Verständnis der Erfindung wird ausschließlich im Zuge der Erklärung auf die Vanadium-basierte Redox-Durchflussbatterie 1 eingegangen, die als Redoxpaare die Redoxelemente V^{2+}/V^{3+} und V^{4+}/V^{5+} enthält. Die Erfindung ist aber natürlich nicht auf diese Ausführungsform beschränkt.

35 Zur besseren Erklärung und Darstellung wird nur eine Einzelzelle 18 einer Redox-Durchflussbatterie 1 in Fig. 1 gezeigt. Der Term „Batterie“ wird in der gegenständlichen

Anmeldung auf Sekundärelemente angewandt, welche ein zumindest einmaliges Wiederaufladen, also einen Ladevorgang, ermöglichen. Oftmals wird im Zusammenhang mit Sekundärelementen auch von Akkumulatoren gesprochen. In einer praktischen Umsetzung einer Redox-Durchflussbatterie 1 sind natürlich oftmals eine Mehrzahl an solchen

Einzelzellen 18 zu einem Zellstack zusammengefügt, beispielsweise wie eingangs beschrieben. Solche Zellstacks können eine hohe Spannung und hohe Ströme erzeugen und sind je nach Anwendung unterschiedlich ausgestaltet. Dem Fachmann sind Zellstacks und deren Aufbau und Funktionsweisen hinlänglich bekannt und für die Erklärung der Erfindung nicht ausschlaggebend.

Eine Einzelzelle 18 besteht aus zwei Halbzellen 18a, 18b, die einen positiven Reaktionsraum 11a und einen negativen Reaktionsraum 11b ausbilden, wobei die beiden Halbzellen 18a, 18b bzw. der positive Reaktionsraum 11a und der negative Reaktionsraum 11b durch eine ionenselektive Membran 19 getrennt sind. In den Reaktionsräumen 11a, 11b ist

üblicherweise jeweils eine Elektrode angeordnet. Die Reaktionsräume 11a, 11b werden von Elektrolytflüssigkeiten mit unterschiedlicher Ladung, positive und negative Elektrolytflüssigkeit, durchströmt. In jeder der Elektrolytflüssigkeiten ist ein Redoxpaar mit bestimmten, zeitlich veränderlichen Konzentrationen (abhängig vom Ladezustand) an Redoxelementen enthalten. Die ionenselektive Membran 19 kann als semipermeable Membran, beispielsweise aus Polytetrafluorethen, mit Handelsnamen Nafion™, ausgestaltet sein und ermöglicht Ionen, beispielsweise Hydronium-Ionen H_3O^+ , Sauerstoff-Ionen O^{2-} (meist gebunden in Komplexionen) oder Chlorid-Ionen Cl^- , einen Ladungsausgleich zwischen positivem Reaktionsraum 11a und negativem Reaktionsraum 11b (bzw. zwischen den darin enthaltenen Elektrolytflüssigkeiten). Die Einzelzelle 18 wird an beiden Seiten durch eine Elektrodenplatte 14, 15 abgeschlossen. In einem Zellstack mit mehreren nebeneinander angeordneten Einzelzellen 18 ist zwischen zwei benachbarten Einzelzellen 18 jeweils eine Elektrodenplatte, wie eine Bipolarplatte, angeordnet. An den äußeren Enden des Zellstacks kann jeweils ein Stromabnehmer an den Elektrodenplatten 14, 15 oder an den Halbzellen 18a, 18b anliegen, der von außen elektrisch kontaktiert werden kann.

Beim Entladen der Redox-Durchflussbatterie 1 läuft im positiven Reaktionsraum 11a die Reduktion des Oxidationsmittels ab. Im Falle der Vanadium-basierten Redox-Durchflussbatterie 1 wird V^{5+} in der positiven Elektrolytflüssigkeit zu V^{4+} reduziert und es wird dabei ein Elektron e^- verbraucht. V^{4+} kommt dabei beispielsweise in Form des Vanadyl-Ions $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ und Vanadium V^{5+} in Form des Vanadat-Ions $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{1+}$ im wässrigen Elektrolyten (beispielsweise schwefelige Säure) vor. Im negativen Reaktionsraum 11b läuft die Oxidation des Reduktionsmittels ab. V^{2+} wird zu V^{3+} oxidiert und ein Elektron e^- wird dabei an die Elektrodenplatte 14 der negativen Halbzelle 18b abgegeben. Bei der chemischen Reaktion wird ein Elektron e^- an die Elektrodenplatte 14 der negativen Halbzelle

18a (Anode) abgegeben und geht über elektrische Leitungen zu einem elektrischen Verbraucher 16 und weiter zur Elektrodenplatte 15 der positiven Halbzelle 18b (Kathode), wo die oben beschriebene Reaktion im positiven Reaktionsraum 11a abläuft. Beim Laden mit einer Ladespannung (anstelle des Verbrauchers 16) laufen die entsprechend umgekehrten Reaktionen ab.

Beim Ladevorgang der Redox-Durchflussbatterie 1 wird der Verbraucher 16 beispielsweise durch eine Spannungsquelle ersetzt. Dabei wird eine Ladespannung U_L angelegt, die der Zellspannung U_Z inklusive einer Überspannung η entspricht. In der beispielhaft verwendeten Vanadium basierenden Redox-Durchflussbatterie 1 beträgt die Zellspannung U_Z etwa 1,45 V. Die Überspannung η ergibt sich aus kinetischen, ohmschen und diffusiven Hemmungen beim Laden der Redox-Durchflussbatterie 1 und ist auch abhängig vom Strom.

Ein elektrischer Verbraucher 16 kann jegliche Form aufweisen. Auf Basis des Bedarfs an Spannung, Strom oder Leistung des elektrischen Verbrauchers 16 kann ein Zellstack in einer Redox-Durchflussbatterie 1 ausgebildet sein, um die nötige elektrische Spannung und/oder den nötigen elektrischen Strom bereitzustellen. Oftmals werden Redox-Durchflussbatterien 1 als stationäre Energiespeicher eingesetzt, um beispielsweise als Notstromsysteme für Industrieanlagen, Speichersysteme für erneuerbare Energie und Ähnlichem zu dienen. Folglich kann der Fachmann je nach Anwendungsfall ein Zellstack, oder auch einen parallele und/oder serielle Verschaltung mehrerer Zellstacks, und Redoxpaare in einer Redox-Durchflussbatterie 1 auslegen.

Um in den Halbzellen 18a, 18b eine stetige Reaktion zu ermöglichen werden die Elektrolytflüssigkeiten mit den jeweiligen Redoxpaaren durch die Halbzellen 18a, 18b umgewälzt. Beispielsweise können Pumpen P eine Strömung der jeweiligen Elektrolytflüssigkeit durch eine Halbzelle 18, 18b einer Einzelzelle 18 erzeugen. Die Pumpen P fördern die jeweiligen Elektrolytflüssigkeiten über Leitungen 17 von respektiven Aufbewahrungstanks 12, 13 der Elektrolytflüssigkeiten in die Halbzellen 18a, 18b einer Einzelzelle 18 und daraus wieder zurück in die Aufbewahrungstanks 12, 13. Üblicherweise gibt es jeweils einen Aufbewahrungstank 12, 13 für jede Elektrolytflüssigkeit. Es kann aber auch möglich sein, dass es getrennte Aufbewahrungstanks 12, 13 für verbrauchte und unverbrauchte Elektrolytflüssigkeiten gibt.

Während des Entladevorgangs über den Verbraucher 16 verschieben sich die Konzentrationen der Redoxelemente in der positiven Elektrolytflüssigkeit, beispielsweise von $[V^{5+}]$ in Richtung $[V^{4+}]$, in einer positiven Halbzelle 18a und im zugehörigen Aufbewahrungstank 12 für die positive Elektrolytflüssigkeit. Gleichzeitig verschieben sich die Konzentrationen der Redoxelemente in der negativen Elektrolytflüssigkeit, beispielsweise von $[V^{2+}]$ in Richtung $[V^{3+}]$, in einer negativen Halbzelle 18b und im zugehörigen

Aufbewahrungstank 13 für die negative Elektrolytflüssigkeit. Diese Verschiebung durch die chemische Redoxreaktion kann solange andauern, bis sich ein elektrochemisches Potentialgleichgewicht zwischen den beiden Halbzellen 18a, 18b eingestellt hat, bis also alle elektro-chemischen Potentiale aller an der Redoxreaktion beteiligten Spezies gleich sind.

5 Damit ist die Redox-Durchflussbatterie 1 vollständig entladen.

Änderungen in den Konzentrationen an Redoxelementen des jeweiligen Redoxpaares führen zu einer Änderung des elektrischen Potentials E in einer Halbzelle 18a, 18b, auch als Konzentrationspotential bezeichnet. Zur Berechnung solcher Konzentrationspotentiale kann die bekannte Nernst-Gleichung herangezogen werden:

10
$$E = E^0 - \frac{R * T}{z * F} * \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$$

Wobei E^0 das Standardpotential des Redoxpaares gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe ist, R die bekannte ideale Gaskonstante, T die Temperatur in Kelvin, F die bekannte Faradaykonstante und z die Anzahl an übertragenen Elektronen e^- . Die Terme $[Red]$ und $[Ox]$ beziehen sich auf die oxidierte bzw. reduzierte Form des Redoxelements des Redoxpaares in der Halbzelle 18a, 18b und wird standardmäßig als Aktivität angegeben. Bei 15 geringen Konzentrationen in der Halbzelle 18a, 18b kann die Aktivität aber gleich der Konzentration angenommen werden.

Am Beispiel der negativen Elektrolytflüssigkeit in der Vanadium-basierten Redox-Durchflussbatterie 1 wäre $[Red]$ die Konzentration an $[V^{2+}]$ in der negativen 20 Elektrolytflüssigkeit, während $[Ox]$ die Konzentration $[V^{3+}]$ wäre. Wenn man die beiden Konzentrationen einsetzt, die Konstanten zusammenzieht und den natürlichen Logarithmus in den dekadischen Logarithmus umformt, ergibt sich folgende Version der Nernst-Gleichung bei Standardbedingungen (298 K, 1 bar) und einem Elektron e^- Übergang (also $z=1$), wobei $[V]$ für die Einheit Volt der elektrischen Spannung steht:

25
$$E [V] = -0.250 [V] - 0.059 * \log \frac{[V^{2+}]}{[V^{3+}]}$$

Somit ergibt sich ein Unterschied von 59 mV pro Dekade Unterschied in den Konzentrationen von $[V^{2+}]$ zu $[V^{3+}]$. Man errechnet beispielweise bei einem Standardpotential E^0 von -0,250 V und einer Konzentration von $[V^{2+}] = 0.01 \text{ Mol (M)}$ und $[V^{3+}] = 0.1 \text{ M}$ ein Konzentrationspotential E von -0,191 V. Somit passiert auf Basis der 30 Konzentrationsunterschiede, beispielsweise aufgrund der oben erwähnten parasitären Reaktionen, eine Verschiebung des Potentials E .

Die Kenntnis eines Konzentrationspotentials E kann daher genutzt werden, um Kenntnis über das Konzentrationsverhältnis der Redoxelemente eines Redoxpaares in einer

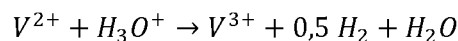
Elektrolytflüssigkeit zu erhalten, und damit insbesondere auch über ein Konzentrationsungleichgewicht in den beteiligten Elektrolytflüssigkeiten.

Solche Konzentrationspotentiale E sind aber über die alleinige Messung der Zellspannung U_Z über eine Einzelzelle 18 in der Redox-Durchflussbatterie 1 nicht zugänglich. Zur

- 5 Bestimmung eines Konzentrationspotentials E werden daher in der Regel Referenzelektroden eingesetzt, die ein möglichst stabiles Referenzpotential bereitstellen, auf das bezogen ein Konzentrationspotential E gemessen werden kann.

In einer Redox-Durchflussbatterie 1 kann es prinzipiell zu unterschiedlichen parasitären Reaktionen kommen. Während einerseits Wasserstoffelektrolyse in einem wässrigen

- 10 Elektrolyten auftreten kann, können auch noch weitere Reaktionen speziell an der Anode (negative Halbzelle 18b) auftreten. Beispielhaft ist die Reaktion von V^{2+} mit Hydronium-Ionen H_3O^+ während des Ladens des negativen Elektrolyten unter Ausbildung von Wasserstoffgas:



Diese Reaktion ist abhängig von der Konzentration der $[V^{2+}]$ und des pH-Wertes der

- 15 Elektrolytflüssigkeit, als negativ dekadischer Logarithmus der Hydronium-Ionen $[H_3O^+]$. In einem wässrigen Elektrolyten sind immer Hydronium-Ionen H_3O^+ enthalten, sodass diese parasitäre Reaktion immer auftritt. Dadurch, dass Wasserstoffgas H_2 entweicht, ist diese Reaktion quasi irreversibel und führt zu einer Änderung der $[V^{2+}]$ zu $[V^{3+}]$ Konzentration während des Ladens der Redox-Durchflussbatterie 1.

- 20 Die Erfindung nutzt nun genau diese parasitäre Reaktion zur Realisierung einer Referenzelektrode 21 aus. Natürlich kann auch jedes andere Redoxpaar, welches ein Standardpotential E^0 geringer als Wasserstoff hat und mit Hydronium-Ionen reagiert, zur Implementierung der erfindungsgemäßen Referenzelektrode 21 herangezogen werden.

Die Referenzelektrode 21 taucht zumindest teilweise in eine ein Redoxpaar enthaltene

- 25 wässrige Elektrolytflüssigkeit 28 ein, beispielsweise die negative oder positive Elektrolytflüssigkeit in einer Vanadium-basierten Redox-Durchflussbatterie 1. Die Referenzelektrode 21 kann hierfür beispielsweise im zugehörigen Aufbewahrungstank 12, 13 angeordnet sein. Es ist aber natürlich auch möglich, dass die Referenzelektrode 21 in der Einzelzelle 18 angeordnet ist, beispielsweise an einem Rahmen einer Halbzelle 18a, 18b
- 30 einer Einzelzelle 18, oder in einer Leitung 17 für eine Elektrolytflüssigkeit angeordnet ist.

Wie in Fig.2 anhand eines Ausführungsbeispiels dargestellt, besteht die erfindungsgemäße Referenzelektrode 21 aus einem Gehäuse 30, beispielsweise aus Glas oder aus Kunststoff, in dem ein elektrischer Leiter 25 in einem Reaktionsraum 27 des Gehäuses 30 angeordnet ist. Im Reaktionsraum 27 ist ein wässriger interner Elektrolyt 20 vorgesehen, der von der

- 35 wässrigen Elektrolytflüssigkeit 28, in die die Referenzelektrode 21 bei bestimmungsgemäßer

Verwendung eintaucht, gespeist wird. Der interne Elektrolyt 20 muss aber nicht den gesamten Reaktionsraum 27 ausfüllen, sodass sich im Reaktionsraum 27 im Teil, der nicht mit dem internen Elektrolyten 20 gefüllt ist, ein Gasraum 24 ausbilden kann.

Der Reaktionsraum 27 ist gegenüber direktem Eindringen der Elektrolytflüssigkeit 28 abgedichtet ausgestaltet, beispielsweise durch das Gehäuse 30. Somit kann keine Elektrolytflüssigkeit 28 direkt in den Reaktionsraum 27 eindringen.

Der interne Elektrolyt 20 und die Elektrolytflüssigkeit enthalten beide das gleiche Redoxpaar. Der interne Elektrolyt 20 im Reaktionsraum 27 unterscheidet sich in Verwendung der Referenzelektrode 21 von der Elektrolytflüssigkeit 28, in die die Referenzelektrode 21 eintaucht, vor allem durch die Konzentrationen der Redoxelemente des Redoxpaares in der Elektrolytflüssigkeit 28, wie nachfolgend noch eingehender erläutert wird.

Der elektrische Leiter 25 im Reaktionsraum 27 ist in bestimmungsgemäßer Verwendung der Referenzelektrode 21 zumindest teilweise in Kontakt mit dem internen wässrigen Elektrolyten 20.

An den Reaktionsraum 27 des Gehäuses 30 schließt ein Diffusionsraum 23 an. Der Diffusionsraum 23 ist bei Verwendung der Referenzelektrode 21 zumindest teilweise in der Elektrolytflüssigkeit 28 eingetaucht.

Im Diffusionsraum 23 ist ein Diffusionselement 32 angeordnet. Das Diffusionselement 32 bildet vorzugsweise zumindest teilweise eine Außenfläche 34 der Referenzelektrode 21 aus, sodass das Diffusionselement 32 in Verwendung der Referenzelektrode 21 an der Außenfläche 34 in Kontakt mit der Elektrolytflüssigkeit 28 steht. Ansonsten ist anderweitig dafür zu sorgen, dass das Diffusionselement 32 in bestimmungsgemäße Verwendung der Referenzelektrode 21 in Kontakt mit der Elektrolytflüssigkeit 28 ist.

Der Reaktionsraum 27 ist durch das Gehäuse 30 und das Diffusionselement 32 von direktem Kontakt mit der Elektrolytflüssigkeit 28 getrennt. Das Diffusionselement 32 ermöglicht das Eindringen von wässriger Elektrolytflüssigkeit 28 von außerhalb der Referenzelektrode 21 in das Gehäuse 30 und insbesondere zum Reaktionsraum 27.

An der Grenzschicht zwischen dem elektrischen Leiter 25 und dem internen Elektrolyten 20 im Reaktionsraum 27 im Gehäuse 30 (und damit in Kontakt mit dem internen Elektrolyten 20) ist ein Katalysator 33 angeordnet, der eine Redoxreaktion von Hydronium-Ionen im internen Elektrolyten 20 katalysiert, durch die die Hydronium-Ionen über das im internen Elektrolyten 20 gelöste Redoxpaar reduziert werden und dabei Wasserstoffgas gebildet wird. Das Elektronen zur Reduktion der Hydronium-Ionen stammen aus der gleichzeitig ablaufenden Oxidation des Redoxpaares im internen Elektrolyten 20.

Unter „Katalyse“ oder „katalysieren“ versteht man prinzipiell das Absenken einer Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion, und erleichtert dadurch das Starten einer chemischen Reaktion. Im vorliegenden Fall die Reduktion der Hydronium-Ionen zu Wasserstoff.

- 5 In Fig.2 ist die katalysierte ablaufende Redoxreaktion für den Fall einer negativen Elektrolytflüssigkeit einer Vanadium Redox-Durchflussbatterie 1 angeschrieben.

Als Katalysator 33 wird vorzugsweise ein Platinmetall verwendet. Platinmetalle sind Elemente der Gruppen 8 bis 10 der 5. Periode (Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd)) und der 6. Periode (Osmium (Os), Iridium (Ir), Platin (Pt)) des Periodensystems.

- 10 Bevorzugt wird Platin (Pt) als Katalysator 33 verwendet. Die Katalyse wird durch die geringe Überspannung der Platinmetalle zur Reaktion von Wasserstoff begünstigt.

- Der Katalysator 33 kann auf dem elektrischen Leiter 25 aufgebracht sein, beispielsweise in Form einer Beschichtung, beispielsweise einer Platinbeschichtung auf dem Leiter 25. Der elektrische Leiter 25 kann aber auch aus einem Platinmetall gebildet sein, beispielsweise in Form eines Platindrahtes, und damit gleichzeitig den Katalysator 33 ausbilden.

- Die Konzentration von Hydronium-Ionen $[H_3O^+]$ ist, wie oben erwähnt, vom pH-Wert der wässrigen Elektrolytflüssigkeit 28 abhängig. Vanadium-basierte Redox-Durchflussbatterie 1 können beispielsweise wässrige Schwefelsäure H_2SO_4 und/oder Salzsäure HCl in der Elektrolytflüssigkeit verwenden und können daher einen sehr niedrigen pH-Wert und somit eine hohe Hydronium-Ionen $[H_3O^+]$ Konzentration aufweisen. Hydronium-Ionen $[H_3O^+]$ werden aber in der wässrigen Elektrolytflüssigkeit 28 und damit auch im wässrigen internen Elektrolyten 20 immer vorhanden sein.

- Wie oben erwähnt weist die Elektrolytflüssigkeit 28 ein darin gelöstes Redoxpaar mit einem elektrochemischen Standardpotential E^0 negativer als Wasserstoff auf. Im Beispiel der negativen Elektrolytflüssigkeit der Vanadium Redox-Durchflussbatterie 1 beispielsweise das Redoxpaar $[V^{2+}]$ zu $[V^{3+}]$, welches ein Standardpotential E^0 von -0.25 V aufweist.

- Am mit der wässrigen Elektrolytflüssigkeit im Gehäuse 30 in Kontakt stehenden Teil des elektrischen Leiters 25, insbesondere im Bereich des Katalysators 33, bildet sich, über die Reduktion der Hydronium-Ionen H_3O^+ und die parallel ablaufende Oxidation des Redoxpaares, beispielsweise von V^{2+} zu V^{3+} , Wasserstoffgas H_2 . Durch die Oxidation wird bekanntermaßen das Redoxelement mit einer ersten Oxidationszahl in das Redoxelement mit einer zweiten Oxidationszahl umgewandelt, wobei die zweite Oxidationszahl größer ist, als die erste Oxidationszahl.

- Das entstehende Wasserstoffgas H_2 kann aus dem Reaktionsraum 27 abgeführt werden. Beispielsweise kann das Wasserstoffgas H_2 wie in Fig.2 im nicht vom internen Elektrolyten

20 ausgefüllten Gasraum 24 des Reaktionsraumes 27 gesammelt werden und von dort aus über eine Entlüftung 29 abgeführt werden.

Die Entlüftung 29 des Reaktionsraumes 27 ermöglicht es, Wasserstoffgas H_2 aus dem Reaktionsraum 27 abzuführen, ohne dass über die Entlüftung 24 Elektrolytflüssigkeit 28 in das Gehäuse 30, insbesondere in den Reaktionsraum 27, eindringen kann. Die Entlüftung 29 verhindert, dass sich ein Überdruck im Gehäuse 30, konkret im Reaktionsraum 27, aufbaut. Der Reaktionsraum 27 kann beispielsweise so ausgestaltet sein, dass dieser nach oben völlig offen gegenüber der Umgebung ist, beispielsweise über eine offene Stirnseite des Gehäuses 30. In diesem Fall darf die Referenzelektrode 24 nicht zu weit in die

Elektrolytflüssigkeit 28 eintauchen.

Durch das Verflüchtigen des Wasserstoffgases H_2 ist die Redoxreaktion in der Referenzelektrode 21 quasi irreversibel und der interne Elektrolyt 20 in der Referenzelektrode 21 verarmt im Reaktionsraum 27 an Redoxelementen mit der niedrigeren Oxidationszahl (beispielsweise an V^{2+} Ionen) und reichert sich an

Redoxelementen mit der höheren Oxidationszahl (beispielsweise V^{3+} Ionen) an. Das wird in Fig.2 anhand der Konzentrationen der Ionen $[V^{2+}]$ und $[V^{3+}]$ an der Grenze zwischen dem Reaktionsraum 27 und dem diffusionsgesteuerten Bereich 23 dargestellt. Der wässrige interne Elektrolyt 20 im Reaktionsraum 27 unterscheidet sich damit von der Elektrolytflüssigkeit 28 außerhalb der Referenzelektrode 21 durch das Konzentrationsverhältnis der Redoxelemente des Redoxpares in der Elektrolytflüssigkeit 28, beispielsweise von $[V^{2+}]$ und $[V^{3+}]$, welches sich durch die Redoxreaktion an der Elektrode 25 einstellt.

Folglich bildet sich am elektrischen Leiter 25 während der Redoxreaktion ein Mischpotential aus. Das Mischpotential ist angesiedelt zwischen dem elektrochemischen Standardpotential E^0 von Wasserstoff und dem elektrochemischen Standardpotential E^0 des Redoxpares in der Elektrolytflüssigkeit. Das Standardpotential E^0 von Wasserstoff ist konventionsgemäß 0.00 V bei Standardbedingungen. Das Standardpotential E^0 des Redoxpares V^{2+} zu V^{3+} ist beispielsweise -0.25 V (bei pH 0). Da sich durch den Verbrauch von V^{2+} die Konzentrationen von V^{2+} und V^{3+} stark unterscheiden, wird das Konzentrationspotential E auf Basis der Nernst Gleichung in Richtung des Standardpotentials E^0 von Wasserstoff verschoben.

Beispielsweise kann sich dadurch ein Konzentrationspotential E von -20 bis -40 mV an der Referenzelektrode 21 (abhängig vom Design der Referenzelektrode 21) einstellen, wodurch sich ein Konzentrationsunterschied von V^{3+} zu V^{2+} von ungefähr 1 bis $2 \cdot 10^{-5}$, also ungefähr fünf Dekaden, ergibt. Der Wert des Mischpotentials am elektrischen Leiter 25 ist also von einer Konzentration der Redoxelemente des Redoxpares im internen Elektrolyten 20 im Reaktionsraum 27 abhängig.

Um ein stabiles Referenzpotential P am elektrischen Leiter 25 zu erzeugen, ist es nötig, die Konzentrationen der Redoxelemente des Redoxpaares, beispielsweise von V^{3+} zu V^{2+} , im internen Elektrolyten 20 im Reaktionsraum 27 der Referenzelektrode 21 konstant, also zeitunabhängig zu halten, sodass sich ein bestimmtes Konzentrationspotential E einstellt, das als Referenzpotential P verwendet werden kann. Dazu dient der diffusionsgesteuerte Bereich 23 mit dem Diffusionselement 32.

Das Diffusionselement 32 gibt die Konzentration der Redoxelemente des Redoxpaares im internen Elektrolyten 20, und damit am Katalysator 33 des elektrischen Leiters 25, über eine vorgelagerte, gesteuerte Diffusion der Redoxelemente des Redoxpaares vor.

Das Diffusionselement 32 im diffusionsgesteuerten Bereich 23 der Referenzelektrode 21 ermöglicht eine Diffusion (angedeutet durch den Pfeil in Diffusionsrichtung x) der Redoxelemente des Redoxpaares in der Elektrolytflüssigkeit 28 bzw. im internen Elektrolyten 20. Dabei diffundiert das Redoxelement mit der niedrigeren Oxidationszahl (z.B. V^{2+}) von der Elektrolytflüssigkeit 28 außerhalb der Referenzelektrode 21 durch das Diffusionselement 32 in Richtung des Reaktionsraumes 27, weil die Konzentration dieses Redoxelements im Reaktionsraum 27 gegenüber der Konzentration in der Elektrolytflüssigkeit 28 außerhalb der Referenzelektrode 21 abnimmt. Gleichzeitig diffundiert das Redoxelement mit der höheren Oxidationszahl (z.B. V^{3+}) aus dem Reaktionsraum 27 durch das Diffusionselement 32 in Richtung der Elektrolytflüssigkeit 28 außerhalb der Referenzelektrode 21, weil die Konzentration dieses Redoxelements im Reaktionsraum 27 gegenüber der Konzentration in der Elektrolytflüssigkeit 28 außerhalb der Referenzelektrode 21 zunimmt. Der diffusionsgesteuerte Bereich 23 mit dem Diffusionselement 32 kontrolliert somit die Zufuhr und Abfuhr der Redoxelemente des Redoxpaares in bzw. aus dem Reaktionsraum 27 durch Diffusion, mit dem Ziel im internen Elektrolyten 20 im Reaktionsraum 27 ein konstantes Konzentrationsverhältnis zwischen den Redoxelementen einzustellen.

Diffusion kann in der Anmeldung als weiter Begriff verstanden werden, und auch andere Interaktionen in einem Diffusionselement 32 beinhalten. Beispiele für solche Interaktionen können elektrostatische, van-der-Waals Wechselwirkungen, oder auch andere sein, die den Transport eines bestimmten Stoffes durch das Diffusionselement 32 beeinflussen und steuern.

Zeit konstante Diffusion wird in bekannter Weise über das erste Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$J_x = D_x * \frac{dC_i}{dx}$$

Dabei bezeichnet J_x die Teilchenstromdichte in Mol pro Quadratmeter pro Sekunde [$\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$], D_x den bekannten Diffusionskoeffizienten in Quadratmeter pro Sekunde [m^2/s], C_i

die Konzentration des Stoffes i in Mol pro Kubikmeter [mol/m^3] ist und d/dx den Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung x . Die Teilchenstromdichte J_x gibt an, wie viele Teilchen einer Stoffmenge sich pro Zeit durch eine Fläche, die senkrecht zur Diffusionsrichtung x liegt, bewegen. Die Teilchenstromdichte J_x kann also über den

5 Diffusionskoeffizienten D_x und über die Länge des Diffusionselements 32 in Diffusionsrichtung x adaptiert werden. Es ist also möglich, die Diffusion der Redoxelemente gezielt einzustellen.

Im Betrieb der Referenzelektrode 21 ist eine „Steady-state“ Diffusion vorteilhaft, also eine zeitlich konstante Diffusion nach dem oben beschriebenen ersten Fick'schen Gesetz.

10 „zeitlich konstant“ bedeutet dabei, dass sich die Diffusionsrate (in Mol pro Sekunde) nicht ändert, oder sich über die Zeit so langsam ändert, beispielsweise in Abhängigkeit von einem State-of-Charge (SOC) der Redox-Durchflussbatterie 1, dass die Diffusion als quasi zeitlich konstant betrachtet wird. Prinzipiell können aber auch Zeitabhängigkeiten über das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben werden, welche das erste Fick'sche Gesetz über die

15 Kontinuitätsgleichung erweitert. Solche Diffusionsprofile sind dem Fachmann bekannt und können, wenn notwendig, beispielsweise über Simulationsprogramme wie „Comsol Multiphysics®“ berechnet werden. Oftmals kann zu Beginn einer chemischen Reaktion eine zeitabhängige Diffusion vorhanden sein, bis sich ein Gleichgewicht in der Diffusion einstellt und diese damit (quasi) zeitunabhängig wird.

20 In Fig.2 ist die Diffusion im Diffusionselement 32 in einer Diffusionsrichtung x angegeben. Prinzipiell kann die Diffusion in unterschiedlichen Raumrichtungen auftreten und in unterschiedlichen Raumrichtungen auch unterschiedlich sein, da sich beispielsweise der Diffusionskoeffizient D_x in den verschiedenen Raumrichtungen unterscheiden kann. Vorteilhafterweise ist aber der Diffusionskoeffizient D_x des Diffusionselements 32 in allen

25 Raumrichtungen gleich.

Vorteilhafterweise bildet sich ein linearer Diffusionsgradient der Redoxelemente aus, wie in Fig.2 dargestellt. Es sind aber auch andere Diffusionsgradienten im Diffusionselement 32 natürlich möglich.

Auch wenn die Diffusionskoeffizienten für die beiden Redoxelemente des Redoxpaares

30 unterschiedlich sind, wird sich über die Konzentrationen der Redoxelemente im internen Elektrolyten 20, die den Diffusionsgradienten beeinflussen, von selbst eine zeitlich konstante Diffusion einstellen.

Die Diffusion der Redoxelemente durch das Diffusionselement 32 ist hinreichend langsam, sodass Konzentrationsänderungen der Redoxelement in der Elektrolytflüssigkeit 28

35 außerhalb der Referenzelektrode 21, beispielsweise durch Lade- und Entladevorgänge der

Redox-Durchflussbatterie 1, keinen maßgeblichen Einfluss auf das Konzentrationsverhältnis der Redoxelemente im internen Elektrolyten 20 hat.

Aufgrund des über das Diffusionselement 32 eingestellte, weitestgehend konstante Konzentrationsverhältnis der Redoxelemente im internen Elektrolyten 20, wird sich ein
 5 stabiles Referenzpotential P am elektrischen Leiter 25 ausbilden.

Die Diffusion im Diffusionselement 32 kann beispielsweise durch die Länge der Diffusionsschicht des Diffusionselements 32 in Diffusionsrichtung x gesteuert werden. Somit kann die Länge des Diffusionselements 32 adaptiert werden, um die Diffusion zu beeinflussen, und um in weiterer Folge die Stabilität des Referenzpotentials P der
 10 Referenzelektrode 21 zu beeinflussen. Beispielsweise kann das Diffusionselement 32 eine hydrophile Fritte (beispielsweise aus Glas oder Funktionskeramik) oder ein Gel, wie beispielsweise ein Kieselerdegel oder auch ein Agar-basiertes Gel, enthalten. Die Diffusion kann damit auch über das Material des Diffusionselements 32 beeinflusst werden.

Beispielsweise kann eine hydrophile Fritte durch Wechselwirkung der Redoxelemente,
 15 beispielsweise die Ionen V^{2+} und V^{3+} , mit dem Material der hydrophilen Fritte die Diffusion beeinflussen oder steuern.

Die erfindungsgemäße Referenzelektrode 21 benötigt damit weder Gaszufuhr, wie eine SHE, noch ein angelegtes Potential wie eine DHE. Weiters ist die Lebensdauer der Referenzelektrode 21 nicht durch Degradation wie bei Referenzelektroden zweiter Art
 20 begrenzt, und kann die gesamte Lebensdauer einer Redox-Durchflussbatterie 1 verwendet werden.

Eine erfindungsgemäße Referenzelektrode 21 ist demnach mit einem Gehäuse 30 mit einem Reaktionsraum 27 und einem Diffusionsraum 23 ausgebildet. Der Reaktionsraum 27 grenzt an den Diffusionsraum 23 an. Der Reaktionsraum 27 ist zumindest teilweise mit einem
 25 wässrigen internen Elektrolyten 20 gefüllt. Der interne Elektrolyt 20 enthält ein Redoxpaar mit einem ersten Redoxelement und einem zweiten Redoxelement mit unterschiedlichen Oxidationszahlen. Beispielsweise sind das erste und zweite Redoxelement des Redoxelements im wässrigen internen Elektrolyten 20 gelöst enthalten. Als wässriger Elektrolyt enthält der interne Elektrolyt 20 auch Hydronium-Ionen. Das bekannte
 30 elektrochemische Standardpotential des Redoxpaares ist negativer als das bekannte elektrochemische Standardpotential von Wasserstoff. Im Reaktionsraum 27 ist ein elektrischer Leiter 25 mit einem Katalysator 33 angeordnet, wobei der Katalysator 33 zumindest teilweise in Kontakt mit dem wässrigen internen Elektrolyten 20 ist, sodass der Katalysator 33 im internen Elektrolyten 20 eine Redoxreaktion katalysiert. Mit der
 35 katalysierten Redoxreaktion werden Hydronium-Ionen des wässrigen Elektrolyten reduziert und dabei Wasserstoff gebildet. Gleichzeitig wird das Redoxpaar oxidiert. Bei der Oxidation

des Redoxpaares wird das erste Redoxelement mit der ersten Oxidationszahl in das zweite Redoxelement mit der zweiten Oxidationszahl umgewandelt, wobei die zweite Oxidationszahl größer ist als die erste Oxidationszahl. Durch die Oxidation würde sich demnach die Konzentration des ersten Redoxelements und des zweiten Redoxelements im internen Elektrolyten verändern. Um das zu verhindern ist im Diffusionsraum 23 ein Diffusionselement 32 angeordnet, das mit dem internen Elektrolyten 20 in Kontakt steht. Im bestimmungsgemäßen Einsatz der Referenzelektrode 21 ist das Diffusionselement 32 auch in Kontakt mit der Elektrolytflüssigkeit 28 außerhalb der Referenzelektrode 21, in die die Referenzelektrode 21 zumindest teilweise eingetaucht ist. Die Elektrolytflüssigkeit 28 außerhalb der Referenzelektrode 21 enthält dasselbe Redoxpaar wie der interne Elektrolyt 20, allerdings mit anderen Konzentrationen des ersten und zweiten Redoxelements. Über Diffusion des ersten und zweiten Redoxelements des Redoxpaares über das Diffusionselement wird im internen Elektrolyten eine gleichbleibende Konzentration des ersten Redoxelements des Redoxpaares und des zweiten Redoxelements des Redoxpaares im internen Elektrolyten eingestellt. Dadurch stellt sich während der Redoxreaktion in Abhängigkeit von den über das Diffusionselement eingestellten Konzentrationen des ersten und zweiten Redoxelements im internen Elektrolyten ein elektrisches Potential zwischen dem elektrochemischen Standardpotential von Wasserstoff und dem elektrochemischen Standardpotential des Redoxpaares ein, das als Referenzpotential P der Referenzelektrode 21 verwendet wird. Nachdem die Konzentration des ersten Redoxelements des Redoxpaares und des zweiten Redoxelements des Redoxpaares im internen Elektrolyten 20 gleichbleibt, bleibt auch das Referenzpotential P gleich.

Die Referenzelektrode 21 kann, je nach Anordnung und Ausführung der Redox-Durchflussbatterie 1, elektrisch mit einer Elektrolytflüssigkeit verbunden werden, beispielsweise über die positive Elektrodenplatte 15 (Kathode) oder die negative Elektrodenplatte 14 (Anode), oder die positive Elektrode in der positiven Halbzelle 18a oder die negative Elektrode in der negativen Halbzelle 18b. Es ist aber auch möglich, wie in Fig.3 gezeigt, dass die Referenzelektrode 21 mit einer Hilfselektrode 26 verbunden ist. Die Hilfselektrode 26 kann direkt in eine Elektrolytflüssigkeit 28 der Redox-Durchflussbatterie 1 eintauchen. Mittels einer Spannungsmesseinheit 31 kann die elektrische Spannung zwischen Referenzelektrode 21 und Hilfselektrode 26, oder einer der Elektrodenplatten 14, 15 oder einer der Elektroden gemessen werden. Die auf das Referenzpotential P der Referenzelektrode 21 bezogene elektrische Spannung ist dann ein Maß für das Konzentrationsverhältnis der Redoxelemente in der Elektrolytflüssigkeit 28.

Hierfür ist es aber nicht zwingend erforderlich, dass die Referenzelektrode 21 in dieselbe Elektrolytflüssigkeit eintaucht, dessen Konzentrationspotential bzw. Konzentrationsverhältnis gemessen werden soll. Die Referenzelektrode 21 liefert nur das Referenzpotential P. Eine

Veränderung einer gemessenen Spannung zwischen dem Referenzpotential P und einem elektrischen Potential der Elektrolytflüssigkeit dessen Konzentrationspotential bzw.

Konzentrationsverhältnis gemessen werden soll, ist dann ein Maß für das

Konzentrationspotential bzw. der Veränderung des Konzentrationspotentials. Die

- 5 Referenzelektrode 21 könnte beispielsweise in die negative Elektrolytflüssigkeit eines Vanadium Redox-Durchflussbatterie 1 eintauchen und es könnte das Konzentrationspotential in der positiven Elektrolytflüssigkeit ermittelt werden.

Fig.4 zeigt eine weitere Ausführung einer erfindungsgemäßen Referenzelektrode 21. In

diesem Ausführungsbeispiel ist der Katalysator 33, beispielsweise Platin, als Beschichtung

- 10 auf dem elektrischen Leiter 25, beispielsweise aus Palladium, ausgeführt. Der Katalysator 33 schließt unmittelbar an das Diffusionselement 32 an. Der elektrische Leiter 25 ist in einem Fixiermedium 41 eingelassen, um diesen im Gehäuse 30 zu befestigen. Ein solches Fixiermedium 41 kann beispielsweise Kunststoff oder ein Harz, wie ein Zweikomponenten-Epoxidharz sein. Entstehendes Wasserstoffgas H_2 wird aus dem Reaktionsraum 27 über
- 15 eine Entlüftung 29 in Form eines „pin holes“ abgeleitet und an die Umgebung der Referenzelektrode 21 abgegeben. Das Diffusionselement 32 ist beispielsweise eine hydrophile Fritte, die beispielsweise 5 cm lang ist.

Fig. 5 zeigt das Referenzpotential P einer in einer Elektrolytflüssigkeit 28 angeordneten

erfindungsgemäßen Referenzelektrode 21 gemessen mittels einer Referenzelektrode zweiter

- 20 Art in Form einer Quecksilber/Quecksilbersulfat-Elektrode (MSE) mit einem Potential von +0,650 V bezogen auf eine Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE). Die Elektrolytflüssigkeit 28, in die die Referenzelektrode 21 eingetaucht ist, ist in diesem Beispiel eine negative Elektrolytflüssigkeit einer Vanadium Redox-Durchflussbatterie 1. Das Potential der Referenzelektrode 21 aus Fig.5 bewegt sich zwischen den Lade- und Entladezyklen über die
- 25 Zeit t (in Fig.5 beispielsweise eine Zeitspanne von einer Woche) in einem Bereich von -0.691 und -0.689 V vs. MSE, oder -0.041 and -0.039 V vs. SHE. Die erfindungsgemäße Referenzelektrode 21 zeigt somit ein stabiles Referenzpotential P. Das Referenzpotential P ist unabhängig von der sich ändernden Konzentration an Redoxelementen, hier den Ionen V^{2+} und V^{3+} , in der Elektrolytflüssigkeit 28.

Patentansprüche

1. Referenzelektrode mit einem Gehäuse (30) mit einem Reaktionsraum (27) und einem Diffusionsraum (23), wobei der Reaktionsraum (27) an den Diffusionsraum (23) angrenzt,
5 **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reaktionsraum (27) zumindest teilweise mit einem wässrigen internen Elektrolyten (20) mit einem Redoxpaar bestehend aus einem ersten Redoxelement und einem zweiten Redoxelement mit unterschiedlichen Oxidationszahlen füllbar ist und das Redoxpaar ein elektrochemisches Standardpotential negativer als Wasserstoff hat, **dass** im Reaktionsraum (27) ein elektrischer Leiter (25) mit einem
10 Katalysator (33) angeordnet ist und der Katalysator (33) zumindest teilweise in Kontakt mit dem wässrigen internen Elektrolyten (20) ist, **dass** der Katalysator (33) im internen Elektrolyten (20) eine Redoxreaktion katalysiert, die Hydronium-Ionen des wässrigen internen Elektrolyten (20) reduziert und dabei Wasserstoff bildet und das Redoxpaar oxidiert, **dass** im Diffusionsraum (23) ein Diffusionselement (32) angeordnet ist, das mit dem internen
15 Elektrolyten (20) in Kontakt steht und ausgebildet ist, im internen Elektrolyten (20) über Diffusion des ersten Redoxelements und des zweiten Redoxelements durch das Diffusionselement (32) eine gleichbleibende Konzentration des ersten Redoxelements des Redoxpaares und des zweiten Redoxelements des Redoxpaares im internen Elektrolyten (20) einzustellen, **und dass** sich am elektrischen Leiter (25) während der Redoxreaktion in
20 Abhängigkeit von den über das Diffusionselement (32) eingestellten Konzentrationen des ersten und zweiten Redoxelements im internen Elektrolyten (20) ein elektrisches Potential zwischen dem elektrochemischen Standardpotential von Wasserstoff und dem elektrochemischen Standardpotential des Redoxpaares ausbildet, das als Referenzpotential (P) der Referenzelektrode (21) dient.
- 25 2. Referenzelektrode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Diffusionselement (32) zumindest teilweise eine Außenfläche (34) der Referenzelektrode (21) ausbildet.
3. Referenzelektrode nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** am Reaktionsraum (27) eine Entlüftung (29) vorgesehen ist, um den gebildeten Wasserstoff aus
30 dem Reaktionsraum (27) abzuführen.
4. Referenzelektrode nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Reaktionsraum (27) im Bereich ohne internen Elektrolyten (20) ein Gasraum (24) ausgebildet ist und die Entlüftung (29) in den Gasraum (24) mündet.
5. Referenzelektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,**
35 **dass** der Katalysator (33) aus einem Platinmetall gebildet ist.

6. Referenzelektrode nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der elektrische Leiter (25) zumindest teilweise aus einem Platinmetall gebildet ist und den Katalysator (33) ausbildet.
7. Referenzelektrodenanordnung mit einer Referenzelektrode (21) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Referenzelektrode (21) zumindest teilweise in eine Elektrolytflüssigkeit (28) mit dem Redoxpaar bestehend aus dem ersten Redoxelement und dem zweiten Redoxelement eingetaucht wird, sodass das Diffusionselement (32) der Referenzelektrode (21) in Kontakt mit der Elektrolytflüssigkeit (28) ist und wobei durch die Oxidation des Redoxpaares das erste Redoxelement in das zweite Redoxelement umgewandelt wird und das erste Redoxelement aus der Elektrolytflüssigkeit (28) über das Diffusionselement (32) in den internen Elektrolyten (20) diffundiert und das zweite Redoxelement aus dem internen Elektrolyten (20) über das Diffusionselement (32) in die Elektrolytflüssigkeit (28) diffundiert, sodass sich die gleichbleibenden Konzentrationen des ersten und zweiten Redoxelements im internen Elektrolyten (20) einstellen.
8. Verwendung der Referenzelektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Ermitteln eines elektrischen Konzentrationspotentials einer ersten Elektrolytflüssigkeit (28) mit einem ersten Redoxpaar, wobei die Referenzelektrode (21) in die erste Elektrolytflüssigkeit (28) oder in eine zweite Elektrolytflüssigkeit mit einem zweiten Redoxpaar bestehend aus einem ersten Redoxelement und einem zweiten Redoxelement eingetaucht wird, um ein Referenzpotential (P) am elektrischen Leiter (25) der Referenzelektrode (21) auszubilden, und wobei eine elektrische Spannung zwischen dem elektrischen Leiter (25) der Referenzelektrode (21) und der ersten Elektrolytflüssigkeit (28) gemessen wird, die als Maß für das elektrische Konzentrationspotential verwendet wird.

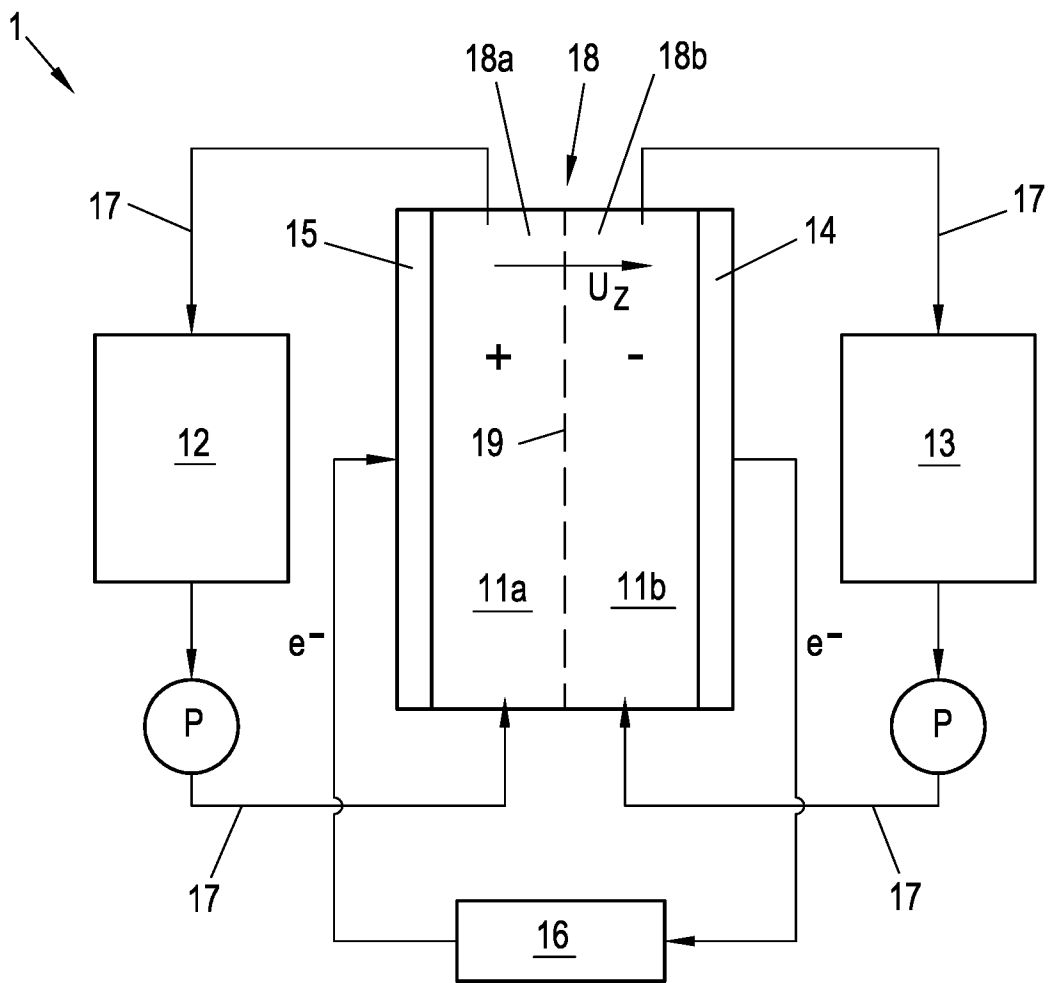


Fig. 1

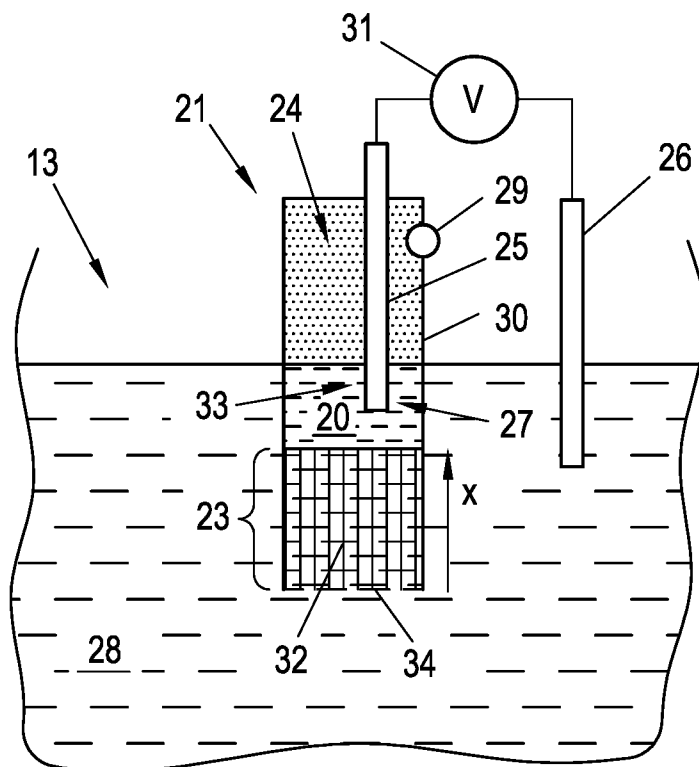


Fig. 3

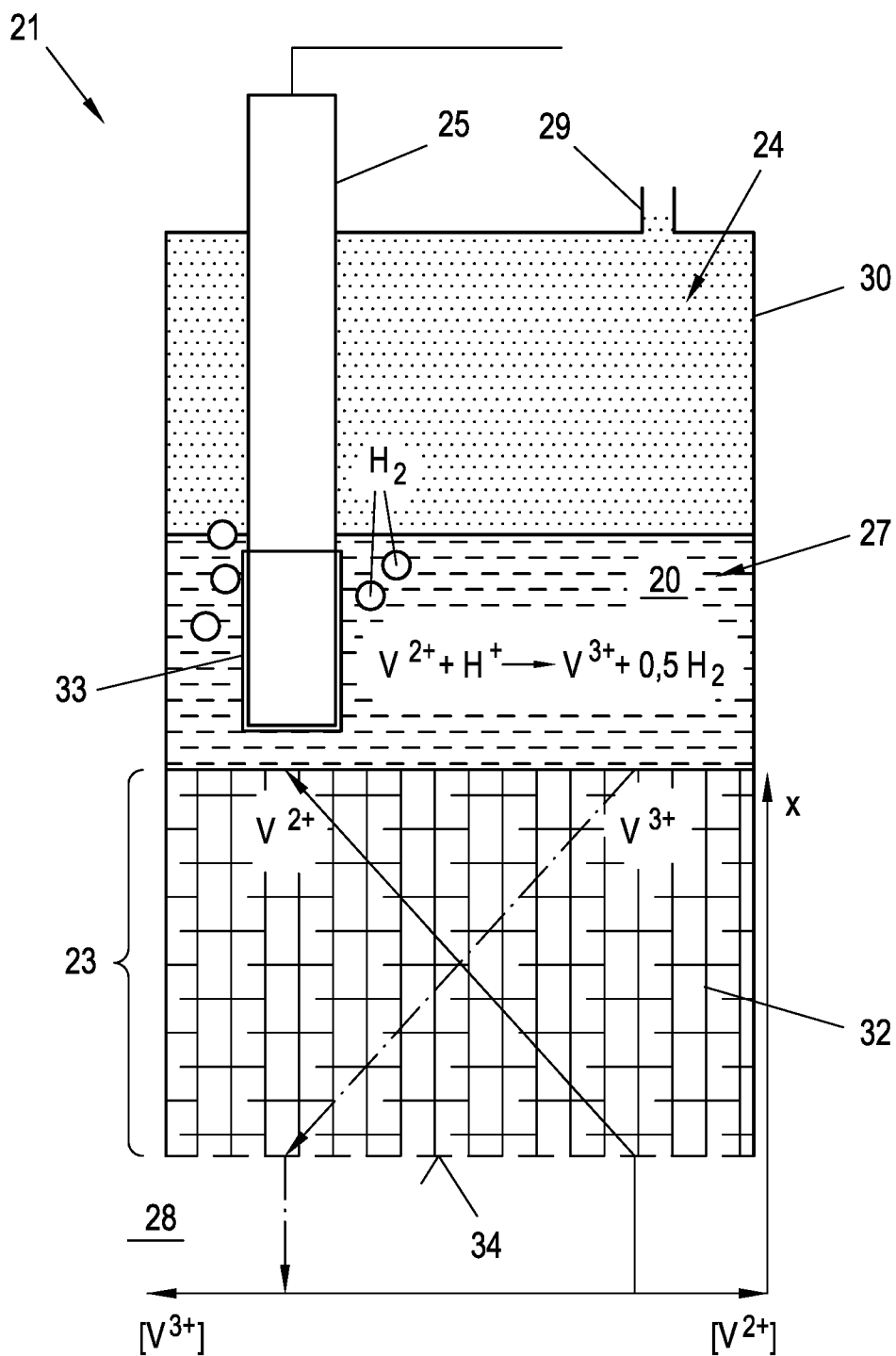


Fig. 2

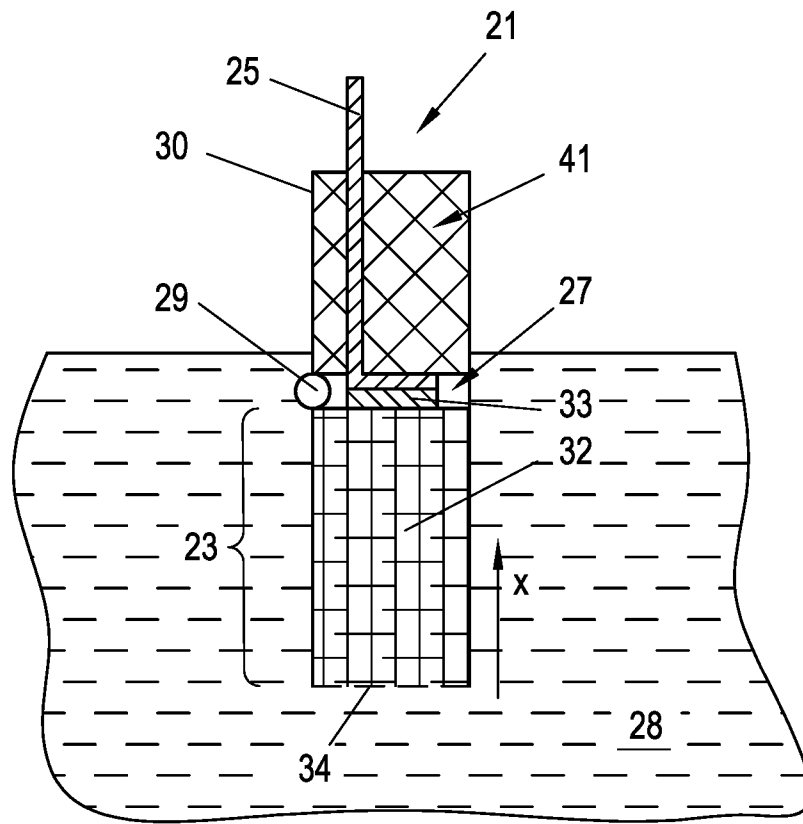


Fig. 4

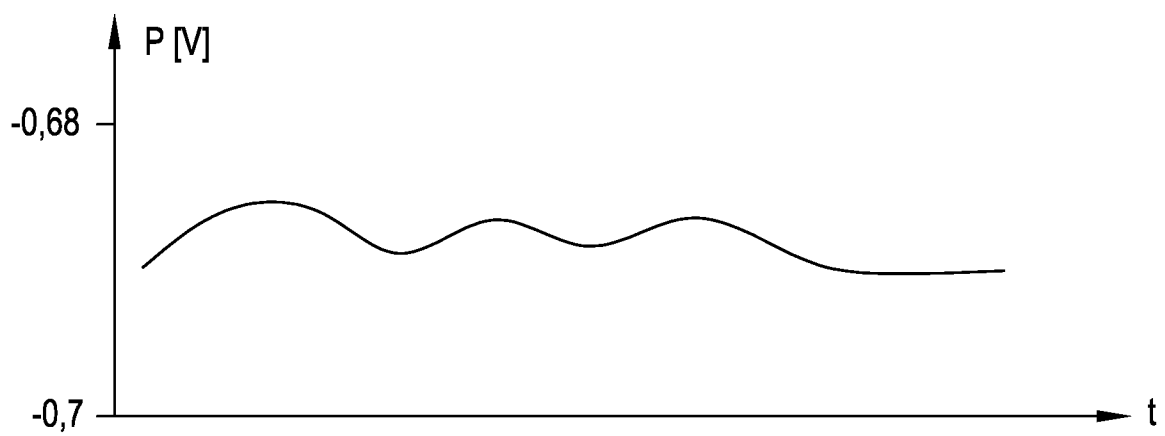


Fig. 5

Patentansprüche

1. Referenzelektrode für eine Redox-Durchflussbatterie (1) mit einem Gehäuse (30) mit einem Reaktionsraum (27) und einem Diffusionsraum (23), wobei der Reaktionsraum (27) an den Diffusionsraum (23) angrenzt, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reaktionsraum (27) zumindest teilweise mit einem wässrigen internen Elektrolyten (20) mit einem Redoxpaar bestehend aus einem ersten Redoxelement und einem zweiten Redoxelement mit unterschiedlichen Oxidationszahlen füllbar ist und das Redoxpaar ein elektrochemisches Standardpotential negativer als Wasserstoff hat, **dass** im Reaktionsraum (27) ein elektrischer Leiter (25) mit einem Katalysator (33) angeordnet ist und der Katalysator (33) zumindest teilweise in Kontakt mit dem wässrigen internen Elektrolyten (20) ist, **dass** der Katalysator (33) im internen Elektrolyten (20) eine Redoxreaktion katalysiert, die Hydronium-Ionen des wässrigen internen Elektrolyten (20) reduziert und dabei Wasserstoff bildet und das Redoxpaar oxidiert, **dass** im Diffusionsraum (23) ein Diffusionselement (32) angeordnet ist, das mit dem internen Elektrolyten (20) in Kontakt steht und ausgebildet ist, im internen Elektrolyten (20) über Diffusion des ersten Redoxelements und des zweiten Redoxelements durch das Diffusionselement (32) eine gleichbleibende Konzentration des ersten Redoxelements des Redoxpaares und des zweiten Redoxelements des Redoxpaares im internen Elektrolyten (20) einzustellen, **und dass** sich am elektrischen Leiter (25) während der Redoxreaktion in Abhängigkeit von den über das Diffusionselement (32) eingestellten Konzentrationen des ersten und zweiten Redoxelements im internen Elektrolyten (20) ein elektrisches Potential zwischen dem elektrochemischen Standardpotential von Wasserstoff und dem elektrochemischen Standardpotential des Redoxpaares ausbildet, das als Referenzpotential (P) der Referenzelektrode (21) dient.
2. Referenzelektrode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Diffusionselement (32) zumindest teilweise eine Außenfläche (34) der Referenzelektrode (21) ausbildet.
3. Referenzelektrode nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** am Reaktionsraum (27) eine Entlüftung (29) vorgesehen ist, um den gebildeten Wasserstoff aus dem Reaktionsraum (27) abzuführen.
4. Referenzelektrode nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Reaktionsraum (27) im Bereich ohne internen Elektrolyten (20) ein Gasraum (24) ausgebildet ist und die Entlüftung (29) in den Gasraum (24) mündet.
5. Referenzelektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Katalysator (33) aus einem Platinmetall gebildet ist.

6. Referenzelektrode nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der elektrische Leiter (25) zumindest teilweise aus einem Platinmetall gebildet ist und den Katalysator (33) ausbildet.
7. Referenzelektrodenanordnung mit einer Referenzelektrode (21) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Referenzelektrode (21) zumindest teilweise in eine Elektrolytflüssigkeit (28) mit dem Redoxpaar bestehend aus dem ersten Redoxelement und dem zweiten Redoxelement eingetaucht wird, sodass das Diffusionselement (32) der Referenzelektrode (21) in Kontakt mit der Elektrolytflüssigkeit (28) ist und wobei durch die Oxidation des Redoxpaares das erste Redoxelement in das zweite Redoxelement umgewandelt wird und das erste Redoxelement aus der Elektrolytflüssigkeit (28) über das Diffusionselement (32) in den internen Elektrolyten (20) diffundiert und das zweite Redoxelement aus dem internen Elektrolyten (20) über das Diffusionselement (32) in die Elektrolytflüssigkeit (28) diffundiert, sodass sich die gleichbleibenden Konzentrationen des ersten und zweiten Redoxelements im internen Elektrolyten (20) einstellen.
8. Verwendung der Referenzelektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Ermitteln eines elektrischen Konzentrationspotentials einer ersten Elektrolytflüssigkeit (28) mit einem ersten Redoxpaar, wobei die Referenzelektrode (21) in die erste Elektrolytflüssigkeit (28) oder in eine zweite Elektrolytflüssigkeit mit einem zweiten Redoxpaar bestehend aus einem ersten Redoxelement und einem zweiten Redoxelement eingetaucht wird, um ein Referenzpotential (P) am elektrischen Leiter (25) der Referenzelektrode (21) auszubilden, und wobei eine elektrische Spannung zwischen dem elektrischen Leiter (25) der Referenzelektrode (21) und der ersten Elektrolytflüssigkeit (28) gemessen wird, die als Maß für das elektrische Konzentrationspotential verwendet wird.