



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2009 009 357.5

(51) Int Cl.⁸: **H01M 8/18** (2006.01)

(22) Anmelddatag: 18.02.2009

(43) Offenlegungstag: 02.09.2010

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 03.03.2011

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(74) Vertreter:

**Maiwald Patentanwaltsgeellschaft mbH, 80335
München**

(72) Erfinder:

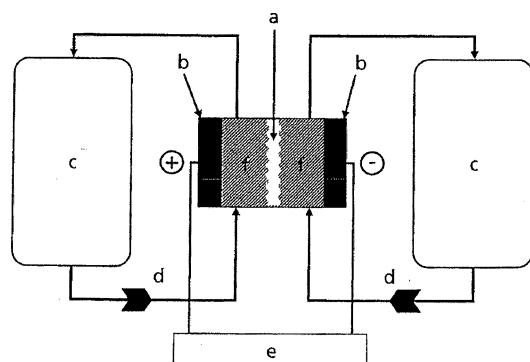
**Noack, Jens, 76327 Pfinztal, DE; Tübke, Jens,
Dr., 76337 Waldbonn, DE; Pinkwart, Karsten, Dr.,
76327 Pfinztal, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	100 61 959	A1
US	2008/00 70 076	A1
US	2006/02 34 113	A1
EP	07 29 648	B1
EP	17 93 389	A1

(54) Bezeichnung: **Redox-Flow-Batterie zur Speicherung von elektrischer Energie in ionischen Flüssigkeiten**

(57) Hauptanspruch: Redox-Flow-Batterie, umfassend einen
Elektrolyt, der zumindest eine ionische Flüssigkeit enthält,
wobei der Elektrolyt zu mindestens 80 Gew.-% aus der/den
ionischen Flüssigkeit/en besteht.



Beschreibung

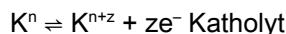
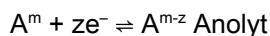
[0001] Elektrische Energie kann durch verschiedene Prozesse gespeichert werden. Eine Möglichkeit ist die Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie durch chemische Reaktionen an Elektrodenoberflächen durch elektrischen Strom. Diese Art der Energiespeicherung wird in sekundären Batterien (Akkumulatoren) in großem Umfang technisch genutzt.

[0002] Eine sekundäre Batterie ist eine elektrochemische Zelle, die aus zwei Halbzellen besteht, die wiederum durch einen innenleitenden Separator getrennt sind. Der Separator sorgt für einen Ladungsausgleich, verhindert aber den Stoffübergang zwischen den Halbzellen. In der negativen Halbzelle findet während des Speichervorgangs eine Reduktion des aktiven Stoffes statt, in der positiven Halbzelle eine Oxidation. Im Speichervorgang fließen somit Elektronen von der positiven Halbzelle in die negative Halbzelle, im Entladevorgang in umgekehrter Richtung.

[0003] Um einen Ausgleich der Ladung und eine Bewegung der Ionen zu ermöglichen, ist in beiden Halbzellen als Innenleiter ein flüssiger Stoff oder Stoffgemisch, als Elektrolyt bezeichnet, notwendig. Die Elektrode ist dabei die Phasengrenze zwischen elektrischem Leiter und ionischem Leiter. Das aktive Material kann die Elektrode selbst sein, ein im Elektrolyt gelöster Stoff oder in das Elektrodenmaterial eingelagerte Stoffe.

[0004] Besteht das aktive Material von negativem Elektrolyt (Anolyt) und positivem Elektrolyt (Katholyt) aus im Elektrolyt gelösten Stoffen, dann entsteht der Fall, dass sich bei diesem Typ von Batterie Energie menge und Leistung unabhängig voneinander skalieren lassen, da der Elektrolyt aus Vorratsbehältern an den Elektroden vorbeigeführt werden kann. Dieser Typ von elektrochemischem Energiespeicher wird Redox-Flow-Batterie genannt.

[0005] Die allgemeinen chemischen Reaktionen sind folgende:

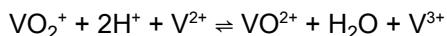


[0006] Der Elektrolyt von Redox-Flow-Batterien besteht typischerweise aus in Wasser gelösten Mineralsäuren oder organischen Säuren. Durch die Verwendung von Wasser als Bestandteil des Elektrolyts ist ein Potentialfenster von ca. -0,5 V bis 1,2 V mit Graphitelektroden gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode möglich. Jenseits dieser als Potentialfenster bezeichneten Grenzen setzt eine Zersetzung von Wasser und damit die Zerstörung des wasser-

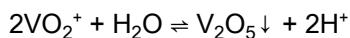
basierten Elektrolyts, Gasentwicklung und Wirkungsgradverlust ein. Die Gesamtspannung einer wasserbasierten Redox-Flow-Batterie mit Graphitelektroden ist damit auf max. 1,7 V begrenzt.

[0007] Es existieren jedoch Kombinationen aus Redoxpaaren, bei der sich eine höhere Spannung als 1,7 V einstellt. Um diese Kombinationen von Redoxpaaren als elektrochemischen Energiespeicher nutzen zu können, müssen nichtwässrige Elektrolyte eingesetzt werden, so wie es mit organischen Säuren möglich ist oder neue Elektrodenmaterialien mit höherem Potentialfenster gefunden werden. Einhergehend mit der Erhöhung der Spannung ist durch $P = U \cdot I$ eine steigende Leistungsdichte und durch $W = U \cdot I \cdot t$ eine steigende Energiedichte möglich.

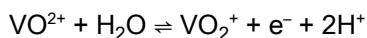
[0008] Die Energiedichte von Redox-Flow-Batterien ist abhängig von der Löslichkeit der Redoxpaare. Für eine möglichst hohe Energiedichte befinden sich die Redoxpaare an der Grenze der Löslichkeit im Elektrolyt. Ein Typ von Redox-Flow-Batterie ist die Vanadium-Redox-Flow-Batterie. Die Reaktionsgleichung einer solchen Vanadium-Redox-Flow-Batterie lautet wie folgt:



[0009] Bei diesem elektrochemischen Energiespeicher wird Vanadium in unterschiedlichen Oxidationsstufen im positiven (Katholyt) sowie im negativen (Anolyt) Elektrolyt verwendet. Bei Verwendung von wässriger Schwefelsäure als Lösungsmittel ist die Konzentration des Vanadium auf ca. 1,6 mol/L begrenzt. Der Grund hierfür liegt in der begrenzten Löslichkeit von Divanadyl-Kationen (VO_2^+) in wässriger Schwefelsäure. Bei Temperaturen oberhalb von 40°C bildet sich nach der Gleichung in Abhängigkeit von der Zeit und dem Verhältnis an Vanadyl-/Divanadyl-Kationen (VO^{2+}/NO_2^+) aus gelösten Divanadyl-Kationen (VO_2^+) festes Vanadiumpentoxid (V_2O_5) im Katholyt, das für die chemischen Reaktionen nicht mehr zur Verfügung steht, dadurch Leistung und Kapazität des Speichers verringert und einen Druckanstieg im Katholyt durch die filtrierende Wirkung des Graphitfilzes in der positiven Halbzelle bewirkt.



[0010] Divanadyl-Kationen (VO_2^+) entstehen in einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie während des Ladevorgangs nach folgender Reaktionsgleichung:



[0011] In wässrigen Systemen besitzt Kohlenstoff in seinen Modifikationen Diamant, Graphit sowie Glas Kohlenstoff ein großes elektrochemisches Potentialfenster. Elektrodenmaterialien mit vergleichbarem Potentialfenster dürfen keine passivierenden Schich-

ten oder Nebenreaktionen eingehen. Aus diesem Grund werden in Redox-Flow-Batterien üblicherweise Graphitelektroden eingesetzt, um eine Zersetzung von Wasser zu verhindern. Andererseits werden organische Säuren, wie z. B. Methansulfonsäure, als Elektrolytbestandteil eingesetzt, um Redoxpaar-Kombinationen jenseits der Grenze von 1,7 V einzusetzen zu können.

[0012] Das elektrochemische Potentialfenster, d. h. der Spannungsbereich zwischen Bildung von Sauerstoff und Wasserstoff, d. h. der Zersetzung (Elektrolyse) von Wasser in Bezug zur Standardwasserstoffelektrode, ist vom Material der Elektrode abhängig. Metallische Elektroden weisen meist ein wesentlich niedrigeres Potentialfenster auf als kohlenstoffbasierte Elektroden aus Graphit oder bilden passivierende, d. h. leistungsmindernde Schichten. Da jedoch ein möglichst breites elektrochemisches Potentialfenster zu Verwendung der Redoxpaare benötigt wird, greift man, wie oben bereits erläutert, auf Kohlenstoff in seinen Modifikationen Diamant, Graphit sowie Glaskohlenstoff zurück. Reine Graphitelektroden besitzen gegenüber Metallen eine wesentlich geringere Festigkeit und elektrische Leitfähigkeit. Zur Erhöhung der Stabilität werden Kompositmaterialien aus Graphit/Polymergemischen genutzt. Die Verwendung von Polymeren führt aber wiederum zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit und damit zu Leistungseinbußen durch Widerstandsverluste.

[0013] Generell hängt die Energiedichte einer Redox-Flow-Batterie unmittelbar von der Löslichkeit der Redoxpaare in dem Elektrolyt ab. Um die Löslichkeit zu erhöhen, werden Säuren oder Basen als Bestandteile des Elektrolyts in höheren Konzentrationen eingesetzt oder Stabilisierungsmittel zugegeben.

[0014] Wie oben bereits diskutiert, stellt die Ausfällung von Vanadiumpentoxid bei Vanadium-Redox-Flow-Batterien ein Problem dar. Um solche Ausfällungen von Vanadiumpentoxid zu verhindern, werden im Stand der Technik üblicherweise vier Maßnahmen angewendet.

1. Die Arbeitstemperatur des Batteriesystems wird zwischen $0^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$ festgelegt. Bei $T < 0^\circ\text{C}$ beginnt der wässrige Elektrolyt in den festen Aggregatzustand überzugehen, wobei die Viskosität des Elektrolyts vom Arbeitsbereich mit sinkender Temperatur zunimmt. Ein Gefrieren des Elektrolyts bewirkt eine Zerstörung der Batterie. Bei Temperaturen über 40°C entstehen irreversible Ausfällungen von festem Vanadiumpentoxid. Eine Einschränkung der Temperatur in diesem Arbeitsbereich bedeutet eine Temperaturüberwachung und -regelung der Anlage. Einerseits muss durch z. B. Heizung gewährleistet werden, dass der Elektrolyt nicht einfriert und damit die Anlage zerstört wird und andererseits darf die Temperatur im Reaktionsraum nicht über 40°C anstei-

gen. Dies muss gegebenenfalls durch Kühlung gewährleistet werden.

2. Die Ausfällung von festem Vanadiumpentoxid ist von dem Verhältnis an Vanadyl-/Divanadyl-Kationen abhängig. Je höher die Konzentration an Divanadyl-Kationen ist, die beim Ladevorgang zunimmt, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit des Ausfallens von festem Vanadiumpentoxid auch innerhalb der Temperaturgrenzen von $0^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$. Aus diesem Grund wird bei einer Vanadiumkonzentration $> 1,6 \text{ mol/L}$ im Ladevorgang nur bis zu ca. 80% der Vanadyl-Kationen zu Divanadyl-Kationen umgesetzt, entsprechend einem Ladungszustand von 80%.

3. Die standardmäßige Konzentration des Vanadiumelektrolyts ist $1,6 \text{ mol/L}$ in 3 M Schwefelsäure (H_2SO_4). Dies bildet einen Kompromiss zwischen erhöhter Viskosität bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen (erhöhter Energieaufwand für Pumpen, damit Wirkungsgradverlust) und Energiedichte. In den Temperaturgrenzen wird das Ausfallen von Vanadiumpentoxid durch ca. $0,05 \text{ mol/L}$ Phosphorsäure verhindert.

4. Durch eine Erhöhung der Konzentration an Schwefelsäure im Elektrolyt ist eine geringfügig höhere Löslichkeit an Vanadyl-/Divanadyl-Kationen möglich. Die Grenzen hierbei liegen bei ca. 2 M Vanadium in 4–5 M Schwefelsäure.

[0015] Die oben geschilderten Maßnahmen führen daher zu Beeinträchtigungen beim Betrieb einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie.

[0016] In diesem Zusammenhang ist auch zu berücksichtigen, dass gemäß der VAN'T HOFFSCHEN REGEL (RGT-Regel) bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 K die Reaktionsgeschwindigkeit von chemischen Reaktionen auf etwa das Doppelte ansteigt. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist mit einer Erhöhung der Leistungsdichte verbunden. Bei Redox-Flow-Batterien arbeitet man soweit möglich bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur. Bei der Vanadium-Redox-Flow-Batterie ist man durch die Ausfällung von Vanadiumpentoxid auf eine Temperatur von maximal 40°C beschränkt.

[0017] Generell ist die Arbeitstemperatur auf weit unterhalb der Siedetemperatur des Elektrolyts begrenzt, da durch den rasch ansteigenden Partialdruck des Elektrolyts ein Druckaufbau im gesamten System einsetzt, was zu Leckagen führen kann und der Elektrolyt nicht mehr an der Reaktion teilhaben kann. Daraus können die derzeit üblichen Redox-Flow-Batterien nur in einem recht begrenzten Temperaturbereich betrieben werden.

[0018] US 2006/0234113 A1 beschreibt eine elektrochemische Brennstoffzelle mit einem Bereich für den Elektrolyt und mit Kathoden- und Anodenelementen,

wobei der Elektrolytbereich eine ionische Flüssigkeit enthält.

[0019] US 2008/0070076 A1 beschreibt eine Brennstoffzelle mit einer Brennstoffelektrode und einer Sauerstoffelektrode.

[0020] EP 1 793 389 A1 beschreibt einen Protonenleiter, der ein Salz einer Brönsted-Base und einer Brönsted-Säure sowie ein Polymer enthält.

[0021] DE 100 61 959 A1 beschreibt eine kationen-/protonenleitende Membran, die einen Verbundwerkstoff auf der Basis eines stoffdurchlässigen Trägers aufweist, wobei die Membran in den Hohlräumen eine ionische Flüssigkeit aufweist.

[0022] EP 0 729 648 B1 beschreibt eine Vanadium-Redox-Flow-Batterie, deren Elektrolytlösung ein spezifisches Stabilisierungsmittel aufweist.

[0023] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung einer Redox-Flow-Batterie, bei der die oben beschriebenen Nachteile möglichst vermieden werden und eine verbesserte Variabilität bei der Auswahl der Betriebsparameter, wie z. B. Betriebstemperatur oder Wahl des Elektrodenmaterials, ermöglicht wird.

[0024] Gelöst wird diese Aufgabe gemäß der vorliegenden Erfindung durch die Bereitstellung einer Redox-Flow-Batterie, die einen Elektrolyt umfasst, der zumindest eine ionische Flüssigkeit enthält, wobei der Elektrolyt zu mindestens 80 Gew.-% aus der/den ionischen Flüssigkeiten besteht.

[0025] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Begriff „Redox-Flow-Batterie“ in seiner üblichen Bedeutung verwendet. Der prinzipielle Aufbau einer Redox-Flow-Batterie ist dem Fachmann bekannt.

[0026] Die Redox-Flow-Batterie speichert elektrische Energie in chemischen Verbindungen und ist daher mit den Akkumulatoren verwandt. Im Unterschied zu klassischen Akkumulatoren zirkulieren die zwei energiespeichernden Elektrolyte in zwei getrennten Kreisläufen, zwischen denen in der Batterie mittels einer Membran bzw. eines Separators ein Ladungsaustausch möglich wird. Die Elektrolyte werden außerhalb der Batterie in getrennten Behältern bzw. Tanks gelagert, wodurch die gespeicherte Energie nicht mehr von der Größe der Zelle abhängt, somit Energie und Leistung separat skaliert werden können.

[0027] In Übereinstimmung mit einer herkömmlichen Redox-Flow-Batterie weist die erfindungsgemäße Redox-Flow-Batterie daher eine positive Halbzelle, eine negative Halbzelle, einen die beiden Halbzellen trennenden Separator, zwei Elektroden, sowie

zwei außerhalb der Zellen befindliche Elektrolytbehälter auf.

[0028] Wie bereits oben diskutiert, sorgt der Separator für einen Ladungsausgleich, verhindert aber den Stoffübergang zwischen den Halbzellen. In der negativen Halbzelle findet während des Speichervorgangs eine Reduktion des aktiven Stoffes statt, in der positiven Halbzelle eine Oxidation. Im Speichervorgang fließen somit Elektronen von der positiven Halbzelle in die negative Halbzelle, im Entladevorgang in umgekehrter Richtung.

[0029] Beispielhaft zeigt [Fig. 1](#) den prinzipiellen Aufbau einer Redox-Flow-Batterie mit (a) einem ionenleitenden Separator, (b) Elektroden, (c) Elektrolytbehältern, (d) Elektrolytpumpen, (e) elektrischer Quelle/Senke und (f) positiver bzw. negativer Halbzelle.

[0030] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Begriff „ionische Flüssigkeit“ in seiner üblichen Bedeutung verwendet, d. h. unter ionischen Flüssigkeiten werden organische, ionische Verbindungen verstanden, die sich aus einem organischen oder anorganischen Anion und einem voluminösen organischen Kation zusammensetzen. Liegt die ionische Flüssigkeit unter 100°C schmelzflüssig vor, spricht man von RTILs (Room Temperature Ionic Liquids).

[0031] Typische Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten sind

- hohe chemische Stabilität,
- weites Potentialfenster (hohe elektrochemische Stabilität),
- hohe ionische Leitfähigkeit,
- geringer Dampfdruck,
- nicht brennbar,
- hohe thermische Stabilität.

[0032] Die große Variationsbreite der organischen Substituenten und die Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten von Anionen und Kationen erlauben es, die physikalisch-chemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten in einem weiten Bereich zu beeinflussen bzw. gezielt an Anwendungen anzupassen.

[0033] Bevorzugt enthalten beide (d. h. die positive und negative) Halbzellen der Redox-Flow-Batterie eine ionische Flüssigkeit, wobei die ionischen Flüssigkeiten gleich oder verschieden sein können.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Elektrolyt weniger als 0,05 Gew.-% Wasser, bevorzugter weniger als 0,02 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 0,01 Gew.-% Wasser.

[0035] Bevorzugt ist der Elektrolyt wasserfrei.

[0036] Durch die Verwendung von wasserfreien Elektrolyten ist ein größeres elektrochemisches Po-

tentialfenster als bei wasserbasierten Redox-Flow-Batterien realisierbar. Mit Erhöhung der Spannung erhöhen sich die Leistung und die Energiedichte des Systems.

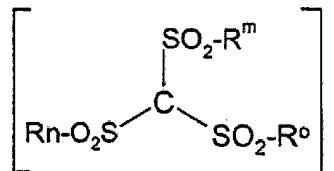
[0037] Der Elektrolyt der erfindungsgemäßen Redox-Flow-Batterie besteht zu mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, noch bevorzugter zu mindestens 100 Gew.-% aus der/den ionischen Flüssigkeit/en.

[0038] Bevorzugt wird das Anion der ionischen Flüssigkeit(en) aus Halogenid, Phosphat wie z. B. Hexafluorophosphat, Arsenat, Antimonat, Nitrit, Nitrat, Sulfat wie z. B. Alkylsulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphonat, Phosphinat, Borat wie z. B. Tetrafluoroborat, Sulfonat wie z. B. Tosylat oder Methansulfonat, Carboxylat wie z. B. Formiat, Imid wie z. B. bis(Trifluormethylsulfonyl)imid, Methid, oder deren Gemischen ausgewählt.

[0039] Als bevorzugte Anionen können beispielhaft genannt werden: Fluorid, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat, Hexafluoroantimonat, Trifluorarsenat, Nitrit, Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Vinylphosphonat, Dicyanamid, Bis(pentafluoroethyl)phosphinat, Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat, Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat, Bis[oxalato(2-)]borat, Bis[salicylato(2-)]borat, Bis[1,2-benzoldiolato(2-)O,O']borat, Tetracyanoborat, tetrasubstituiertes Borat der allgemeinen Formel $[BR_aR_bR_cR_d]^-$, wobei R_a bis R_d unabhängig voneinander für Fluor oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen, organisches Sulfonat der allgemeinen Formel $[R_eSO_3]^-$, wobei R_e für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht, Carboxylat der allgemeinen Formel $[R_fCOO]^-$, wobei R_f für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht, (Fluoralkyl)fluorophosphat,

Imid der allgemeinen Formeln $[R_g-SO_2-N-SO_2-R_h]^-$, $[R_i-SO_2-N-CO-R_j]^-$ oder $[R_k-CO-N-CO-R_l]^-$, wobei R_g bis R_l unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

Methid der allgemeinen Formel



wobei R_m bis R_o unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen; organisches Sulfat der allgemeinen Formel $[R_pO-SO_3]^-$, wobei R für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht.

[0040] Bevorzugt wird das Kation der ionischen Flüssigkeit(en) aus Imidazolium, Pyridinium, Pyrazolium, Chinolinium, Thiazolium, Triazinium, Pyrrolidinium, Phosphonium, Ammonium, Sulfonium, oder deren Gemischen ausgewählt.

[0041] Als bevorzugte Kationen der ionischen Flüssigkeit können beispielhaft genannt werden: Quartäre Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel $[NR_1R_2R_3R_4]^+$,

wobei R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , die gleich oder unterschiedlich sein können, C_{1-12} -Alkyl oder Phenyl- C_{1-4} -Alkyl bedeuten, und/oder R_1 und R_2 zusammen für einen substituierten oder unsubstituierten C_{4-5} -Alkenylenrest stehen;

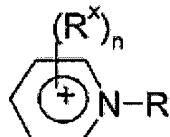
quartäre Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel $[PR_1R_2R_3R_4]^+$,

wobei R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , die gleich oder unterschiedlich sein können, C_{1-12} -Alkyl oder Phenyl- C_{1-4} -Alkyl bedeuten, und/oder R_1 und R_2 zusammen für einen substituierten oder unsubstituierten C_{4-5} -Alkenylenrest stehen;

Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel



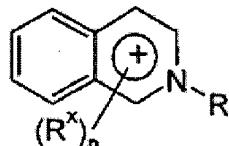
Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel



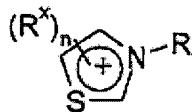
Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel



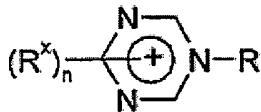
Chinolinium-Kationen der allgemeinen Formel



Thiazolium-Kationen der allgemeinen Formel



Triazinium-Kationen der allgemeinen Formel



wobei n, R und R^x die folgende Bedeutung haben:
n ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

R ist Wasserstoff, C₁₋₁₂-Alkyl oder Phenyl-C₁₋₄-alkyl;
R^x ist C₁₋₆-Alkyl, Halogen, Amino, Cyan, C₁₋₄-Alkoxy, Carboxylat oder Sulfonat.

[0042] Ionische Flüssigkeiten bieten die Möglichkeit, Redox-Paare zu lösen und als Elektrolyt in Redox-Flow-Batterien zu nutzen.

[0043] Bevorzugt wird für die positive Halbzelle das Redox-Paar aus V⁴⁺/N⁵⁺, F₂/F⁻, O₂/O²⁻, O₃/O₂, Ag²⁺/Ag⁺, Co³⁺/Co²⁺, N₂O/N₂, Ce⁴⁺/Ce³⁺, Au⁺/Au, Mn⁷⁺/Mn⁴⁺, Ni⁴⁺/Ni²⁺, Mn³⁺/Mn²⁺, Pb⁴⁺/Pb²⁺, Au³⁺/Au⁺, Cl⁻/Cl²⁻, Ti³⁺/Ti²⁺, Mn⁴⁺/Mn²⁺, Cu²⁺/Cu⁺, Pu⁵⁺/Pu⁴⁺, Br₂/Br⁻, I⁵⁺/I⁻, Fe³⁺/Fe²⁺, Pu⁴⁺/Pu³⁺, Hg²⁺/Hg₂²⁺, Hg²⁺/Hg, U⁵⁺/U⁴⁺, Ag²⁺/Ag⁺, V⁴⁺/V³⁺, Ru³⁺/Ru²⁺, Sn⁴⁺/Sn²⁺, Cl₂/Cl⁻, I⁻ ausgewählt.

[0044] Bevorzugt wird für die negative Halbzelle das Redox-Paar aus V³⁺/V²⁺, Np⁴⁺/Np³⁺, Sn⁴⁺/Sn²⁺, Sr²⁺/Sr, Ba²⁺/Ba, Ce³⁺/Ce, Zn²⁺/Zn, As⁵⁺/As³⁺, U⁴⁺/U³⁺, Sb⁵⁺/Sb³⁺, S⁴⁺/S²⁺, Ti⁴⁺/Ti²⁺, In³⁺/In²⁺, Ni⁴⁺/Ni²⁺, S/S²⁻, Cr³⁺/Cr²⁺, In²⁺/In⁺, Ti³⁺/Ti²⁺, Eu³⁺/Eu²⁺, Pb²⁺/Pb, Ti¹⁺/Ti, Ti⁴⁺/Ti³⁺, Na⁺/Na, Li⁺/Li, K⁺/K, Mg⁺/Mg, Mg²⁺/Mg, Ca⁺/Ca, Ca²⁺/Ca, Sr⁺/Sr, Be²⁺/Be ausgewählt.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Redox-Flow-Batterie um eine Vanadium-Redox-Flow-Batterie, d. h. für die positive Halbzelle wird V⁴⁺/V⁵⁺ als Redox-Paar und für die negative Halbzelle V³⁺/N²⁺ als Redox-Paar verwendet.

[0046] In weiteren bevorzugten Ausführungsformen lassen sich beispielhaft folgende Redox-Flow-Batterien nennen:

- Eisen-Chrom-Redox-Flow-Batterie
Positive Halbzelle: Fe²⁺/Fe³⁺; negative Halbzelle: Cr²⁺/Cr³⁺
- Cer-Vanadium-Redox-Flow-Batterie
Positive Halbzelle: Ce³⁺/Ce⁴⁺; negative Halbzelle: V²⁺/V³⁺
- Eisen-Titan-Redox-Flow-Batterie
Positive Halbzelle: Fe²⁺/Fe³⁺; negative Halbzelle: Ti³⁺/Ti⁴⁺
- Polysulfid-Bromid-Redox-Flow-Batterie
Positive Halbzelle: Br₂/Br⁻; negative Halbzelle: S₄²⁻/S₂²⁻
- Vanadium-Bromid-Redox-Flow-Batterie
Positive Halbzelle: Br₂/Br⁻; negative Halbzelle: V²⁺/V³⁺
- Zink-Brom-Redox-Flow-Batterie
Positive Halbzelle: Zn/Zn²⁺; negative Halbzelle: Br₂/Br⁻

[0047] In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Vanadium-Redox-Flow-Batterie eine Betriebstemperatur im Bereich von -30°C bis 400°C, bevorzugter im Bereich von -20°C bis 200°C auf. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Betriebstemperatur der Vanadium-Redox-Flow-Batterie oberhalb von 40°C, noch bevorzugter oberhalb von 50°C.

[0048] Bevorzugt liegt in der Vanadium-Redox-Flow-Batterie die Konzentration der Vanadium-Ionen im Elektrolyt im Bereich von 0,1 mol/L bis 10 mol/L, noch bevorzugter im Bereich von 0,1 mol/L bis 5 mol/L. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Konzentration der Vanadium-Ionen im Elektrolyt oberhalb von 2 mol/L, noch bevorzugter oberhalb von 3 mol/L.

[0049] Wie bereits oben diskutiert, kommt es bei der herkömmlichen Vanadium-Redox-Flow-Batterie zur Bildung von festem Vanadiumpentoxid bei Temperaturen über 40°C und Konzentrationen an Vanadium über 1,6 mol/L. Durch den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten; bevorzugt wasserfreien ionischen Flüssigkeiten, findet die Bildung von festem

Vanadiumpentoxid nicht statt. Damit können höhere Konzentrationen an Vanadium im Elektrolyt erreicht werden. Dies führt zu höheren Energiedichten bei einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie. Weiterhin kann der Arbeitsbereich der Batterie über 40°C ausgedehnt werden, was zu einer höheren Leistungsdichte führt.

[0050] Ionische Flüssigkeiten besitzen andere Schmelz- und Siedepunkte als Wasser und in Wasser gelöste Säuren und Basen. Damit ergeben sich andere Arbeitsbereiche, die mit wässrigen Elektrolyten nicht erreicht werden können. So können Betriebstemperaturen weit über dem Siedepunkt von Wasser (100°C), damit einhergehend höhere Leistungsdichten erzielt werden. Eventuelle Kühlungs- und Überwachungsvorrichtungen können entfallen. Ebenso können mit ionischen Flüssigkeiten Betriebstemperaturen unterhalb des Gefrierpunktes von Wasser (0°C) erreicht werden. Damit kann eine eventuelle Heizung der Anlage entfallen.

[0051] In einer bevorzugten Ausführungsform wird in zumindest einer Halbzelle, bevorzugter in beiden Halbzellen der Redox-Flow-Batterie, das Redox-Paar von der ionischen Flüssigkeit gebildet.

[0052] Ionische Flüssigkeiten können selbst die Redox-Paare bilden. Dadurch ist es nicht mehr notwendig, Stoffe als Redox-Paare bis an die Grenze ihrer Löslichkeit in einer Flüssigkeit zu lösen, sondern das Lösungsmittel selbst als Elektrolyt und Redox-Paar zu nutzen.

[0053] Das bietet den Vorteil, dass die Energiedichte des Systems nicht mehr von der Löslichkeit der Redox-Paare im Elektrolyt und der Spannung abhängt, sondern von der molaren Masse der ionischen Flüssigkeiten und der sich einstellenden Spannung. Damit können wesentlich höhere Energiedichten erzielt werden als in jetzigen Systemen mit wässrigen Elektrolyten.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Redox-Flow-Batterie metallische Elektroden auf. Bevorzugt wird das Metall aus Eisen, Eisenlegierungen, Kupfer, Kupferlegierungen, Nickel, Nickellegierungen, Zink, Zinklegierungen, Silber, Silberlegierungen, Aluminium, Aluminiumlegierungen ausgewählt.

[0055] Durch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten mit sehr geringem Wassergehalt oder wasserfreien ionischen Flüssigkeiten kann die Zersetzung von Wasser vollständig oder zumindest weitgehend vermieden werden. Damit lassen sich im Gegensatz zu wässrigen Elektrolyten metallische Elektroden verwenden.

[0056] Alternativ besteht die Elektrode in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform aus Diamant oder Indium-Zinn-Oxid (ITO). Diese Elektrodenmaterialien sind chemisch inert gegenüber einer Vielzahl von Stoffen und mechanisch stabil.

[0057] Die Elektroden werden entweder mittels bekannter Beschichtungsverfahren (z. B. CVD, PVD) auf ein geeignetes Substrat aufgebracht oder gesondert hergestellt und mit dem Substrat verpresst. Die letztgenannte Variante wird dann eingesetzt, wenn für das gewünschte Substrat keine Beschichtungsverfahren zur Verfügung stehen.

[0058] Elektroden aus Diamant sind zur Einstellung der gewünschten elektrischen Leitfähigkeit bevorzugt mit Bor, Stickstoff und/oder Phosphor dotiert. Durch die Wahl des Dotierungsmittels und den Dotierungsgrad kann die elektrische Leitfähigkeit angepasst werden.

[0059] In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Elektrolyt der erfindungsgemäßen Redox-Flow-Batterie keinen Zusatz von Stabilisierungsmitteln und/oder Säuren bzw. Basen auf.

[0060] Redox-Paare weisen in ionischen Flüssigkeiten andere Löslichkeiten auf als in wässrigen Systemen. Zudem unterscheiden sich die Löslichkeiten auch sehr stark von den ionischen Flüssigkeiten untereinander. Redox-Paare können in ionischen Flüssigkeiten eine höhere Löslichkeit aufweisen, als dies in wässrigen Systemen möglich wäre. Stabilisierungsmittel oder der Zusatz von Säuren oder Basen können entfallen.

[0061] Bevorzugt wird der Separator zwischen den beiden Halbzellen ausgewählt aus NAFION®, Fumasep® FAP, FAD, FAB, FKE, FKS, FKB, FTCM-A, FTCM-E, FKL, FAA, FTAM-E, FTAM-A, FAS, FBM; mikroporöse Separaturen.

[0062] Gemäß eines weiteren Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Elektrolyts, der eine ionische Flüssigkeit enthält, in einer Redox-Flow-Batterie.

[0063] Bezuglich der bevorzugten Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit, des Elektrolyts und der Redox-Flow-Batterie kann auf die obigen Ausführungen verwiesen werden.

[0064] Durch die nachfolgend beschriebenen Beispiele wird die vorliegende Erfindung eingehender erläutert.

Beispiele

[0065] In dem nachfolgend beschriebenen Beispiel wurde 2-Hydroxyethylformiat als ionische Flüssigkeit

und Lösungsmittel für anorganische Salze in einer Redox-Flow-Batterie verwendet.

[0066] Je 0,5 mol Vanadium(III)-chlorid (VCl_3) wurden in 2×50 ml 2-Hydroxyethylammoniumformiat gelöst. In den beiden Lösungen wurde das dreiwertige Vanadium mittels einer Durchflusszelle an Kohlenstoffelektroden elektrolytisch zu V^{2+} und V^{4+} reduziert bzw. oxidiert. Eine weitere Lösung von 0,5 mol VCl_3 in 50 ml 2-Hydroxyethylammoniumformiat diente mit der elektrolytisch hergestellten V^{4+} -Lösung als Ausgangselektrolyt für die Versuche zur Energiespeicherung bzw. Energieentnahme.

[0067] Die V^{3+} -Lösung diente als Anolyt und wurde mittels einer Pumpe in die negative Halbzelle einer elektrochemischen Durchflusszelle gefüllt. Die V^{4+} -Lösung diente als Katholyt und wurde in die positive Halbzelle der Durchflusszelle gefüllt. Die Lösungen wurden weiter nicht durch die Zelle im Kreislauf gepumpt. Mittels eines Batterietestsystems wurde die Zelle statisch mit einer max. Stromdichte von 5 mA/cm² in den Grenzen von 0,5 V–1,65 V geladen und entladen. Dabei wurden nahezu 9000 Zyklen absolviert. In [Fig. 2](#) ist der Spannungsverlauf der ersten 10 Lade- und Entladezyklen aufgetragen.

[0068] In [Fig. 3](#) ist der Verlauf der Entladekapazität, bezogen auf die erste Entladekapazität, der ersten 5000 Lade- und Entladezyklen dargestellt.

[0069] [Fig. 2](#) zeigt die ersten zehn Lade- und Entladekurven einer stationären Vanadium-Redox-Flow-Batterie mit 2-Hydroxyethylammoniumformiat als Lösungsmittel. Die Zelle wurde galvanostatisch mit einem konstanten Strom von 0,25 A bis zu einer Spannung von 1,65 V geladen. Danach erfolgte die Umschaltung zum potentiostatischen Laden bei einer Spannung von 1,65 V bis zu einer Stromstärke von 0,15 A. Anschließend erfolgte sofort der Entladevorgang. Bei einer Stromstärke von 0,25 A wurde die Batterie bis zu einer Spannung von 0,5 V galvanostatisch entladen. Danach erfolgte die potentiostatische Entladung bei einer Spannung von 0,5 V bis zum Erreichen einer unteren Stromgrenze von 0,15 A. Nach dem Entladevorgang erfolgte ein Schritt mit der Messung der Klemmspannung für 60 Sekunden ohne Belastung. In diesem Schritt steigt die Spannung der Batterie auf ca. 0,7 V. Diese Lade-/Entladezyklen wurden wie in [Fig. 3](#) dargestellt 5000 mal durchgeführt. Dabei ist in [Fig. 3](#) die aus den Strom-, Spannungs-, und Zeitmessungen berechnete Kapazität bezogen auf die erste Entladekapazität dargestellt. Die Entladekapazität des ersten Entladevorgangs in Amperestunden (Ah) wurde als 1 gesetzt und die Entladekapazität der folgenden Zyklen auf den ersten Wert bezogen. Während der ersten 1000 Zyklen ist ein starkes Abfallen der Kapazität zu erkennen, die sich jedoch nachfolgend kurzzeitig über den Ausgangswert erholt. Auch nach 5000 Zyklen ist

noch eine Kapazität von ca. 20% der Ausgangskapazität messbar.

Patentansprüche

1. Redox-Flow-Batterie, umfassend einen Elektrolyt, der zumindest eine ionische Flüssigkeit enthält, wobei der Elektrolyt zu mindestens 80 Gew.-% aus der/den ionischen Flüssigkeit/en besteht.
2. Redox-Flow Batterie gemäß Anspruch 1, wobei beide Halbzellen der Redox-Flow-Batterie eine ionische Flüssigkeit enthalten und die ionischen Flüssigkeiten gleich oder verschieden sein können.
3. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Elektrolyt weniger als 0,02 Gew.-% Wasser enthält, bevorzugt wasserfrei ist.
4. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Anion der ionischen Flüssigkeit(en) aus Halogenid, Phosphat, Arsenat, Antimonat, Nitrit, Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphonat, Phosphinat, Borat, Sulfonat, Carboxylat, Imid, Methid, oder deren Gemischen ausgewählt ist.
5. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Kation der ionischen Flüssigkeit(en) aus Imidazolium, Pyridinium, Pyrazolium, Chinolinium, Thiazolium, Triazinium, Pyrrolidinium, Phosphonium, Ammonium, Sulfonium, oder deren Gemischen ausgewählt ist.
6. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei für die positive Halbzelle das Redox-Paar aus $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, F_2/F^- , O_2/O^{2-} , O_3/O_2 , $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, Au^+/Au , $\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$, Cl_2/Cl^- , $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $\text{Pu}^{5+}/\text{Pu}^{4+}$, Br_2/Br^- , I^{5+}/I^- , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$, $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$, Hg^{2+}/Hg , $\text{U}^{5+}/\text{U}^{4+}$, $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$, $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, Cl_2/Cl^- oder I_2/I^- ausgewählt ist.
7. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei für die negative Halbzelle das Redox-Paar aus $\text{V}^{3+}/\text{N}^{2+}$, $\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, Sr^{2+}/Sr , Ba^{2+}/Ba , Ce^{3+}/Ce , Zn^{2+}/Zn , $\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$, $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$, $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$, $\text{S}^{4+}/\text{S}^{2+}$, $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{2+}$, $\text{In}^{3+}/\text{In}^{2+}$, $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$, S/S^{2-} , $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, $\text{In}^{2+}/\text{In}^+$, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$, $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, Pb^{2+}/Pb , Ti^+/Ti , $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, Na^+/Na , Li^+/Li , K^+/K , Mg^+/Mg , Mg^{2+}/Mg , Ca^+/Ca , Ca^{2+}/Ca , Sr^+/Sr oder Be^{2+}/Be ausgewählt ist.
8. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die positive Halbzelle $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ als Redox-Paar und die negative Halbzelle $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ als Redox-Paar umfasst.

9. Redox-Flow-Batterie gemäß Anspruch 8, wobei die Betriebstemperatur im Bereich von -30°C bis 400°C liegt.

10. Redox-Flow-Batterie gemäß Anspruch 8 oder 9, wobei die Konzentration der Vanadium-Ionen im Elektrolyt im Bereich von 0,1 mol/L bis 10 mol/L liegt.

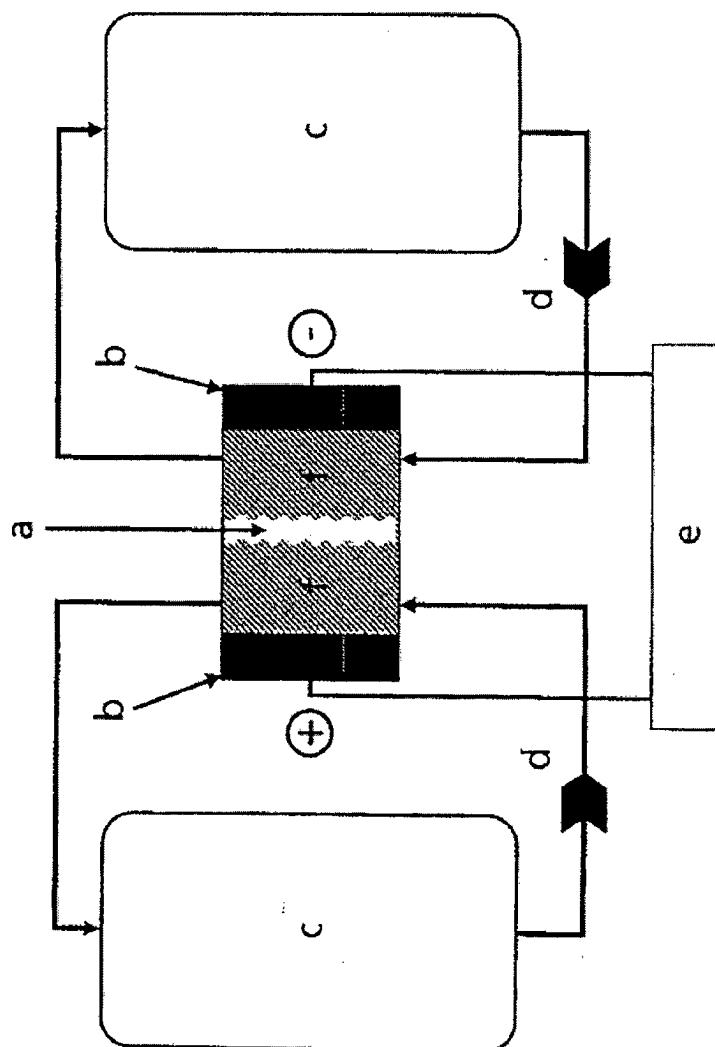
11. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der Ansprüche 1–5, wobei in zumindest einer Halbzelle, bevorzugter in beiden Halbzellen der Redox-Flow-Batterie die ionische Flüssigkeit das Redox-Paar ist.

12. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Elektroden aus metallischen Elektroden, Diamant-Elektroden, oder Indium-Zinn-Oxid-Elektroden ausgewählt sind.

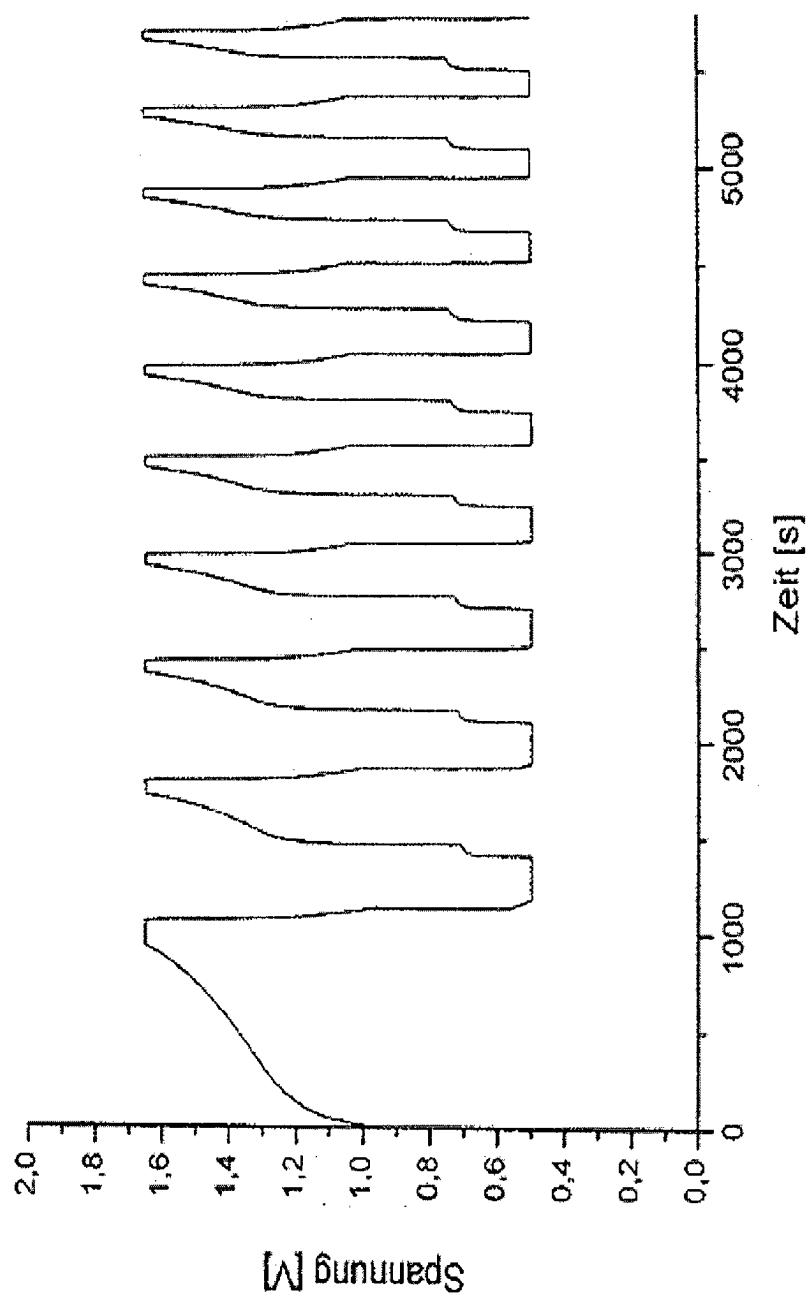
13. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Elektrolyt keinen Zusatz von Stabilisierungsmitteln und/oder Säuren oder Basen enthält.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

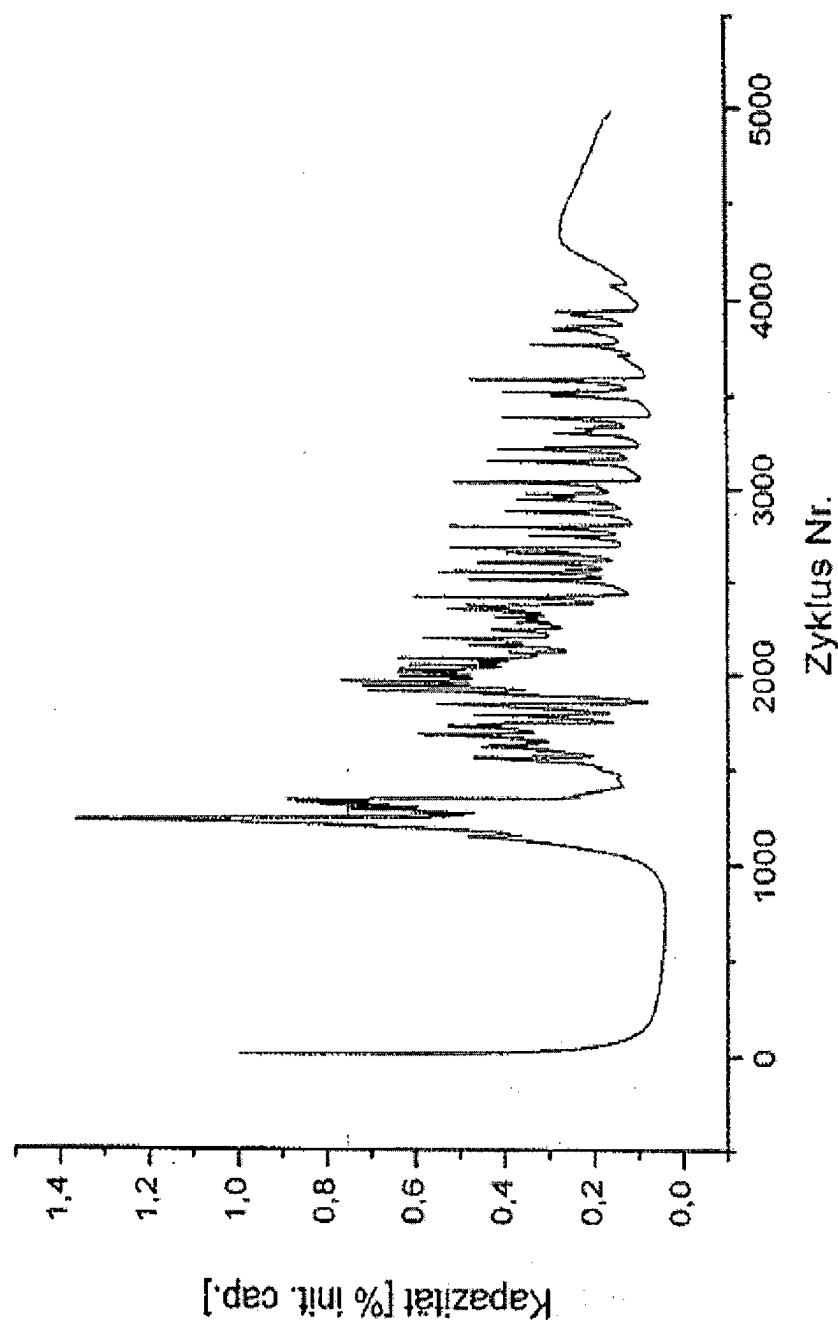
Anhängende Zeichnungen



Figur 1



Figur 2



Figur 3