

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 51006/2021 (51) Int. Cl.: **H01M 8/18** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 15.12.2021 **C25B 15/08** (2006.01)
(43) Veröffentlicht am: 15.07.2023 **C01G 31/00** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2018108895 A1
WO 2016160028 A1
US 2018102561 A1

(71) Patentanmelder:
Enerox GmbH
2355 Wiener Neudorf (AT)

(72) Erfinder:
Mardilovich Pavel
1040 Wien (AT)
Pokorny Peter
3001 Mauerbach (AT)

(74) Vertreter:
Patentanwälte Pinter & Weiss OG
1040 Wien (AT)

(54) **Reinigungsverfahren für eine Elektrolytflüssigkeit einer Redox-Durchflussbatterie**

(57) Um die Konzentration der Verunreinigungen einer Elektrolytflüssigkeit geeignet für eine Redox-Durchflussbatterie effizient zu verringern ist vorgesehen, dass die Elektrolytflüssigkeit (101) nach dem Durchlaufen der negativen Halbzellen (41) des einen Zellstacks (4) oder der mehreren Zellstacks über eine Verbindungsvorrichtung (10), welche die negativen Halbzellen (41) und die positiven Halbzellen (42) eines Zellstacks miteinander verbindet, ohne Durchlaufen eines zweiten Tanks positive Halbzellen (42) des einen Zellstacks oder der mehreren Zellstacks der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1) durchläuft.

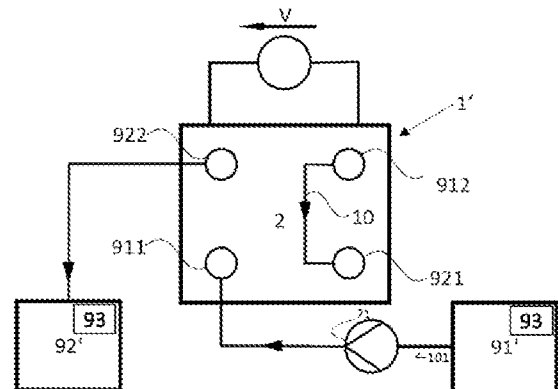


Fig. 3

Zusammenfassung

Um die Konzentration der Verunreinigungen einer Elektrolytflüssigkeit geeignet für eine Redox-Durchflussbatterie effizient zu verringern ist vorgesehen, dass die Elektrolytflüssigkeit (101) nach dem Durchlaufen der negativen Halbzellen (41) des einen Zellstacks (4) oder der mehreren Zellstacks über eine Verbindungsvorrichtung (10), welche die negativen Halbzellen (41) und die positiven Halbzellen (42) eines Zellstacks miteinander verbindet, ohne Durchlaufen eines zweiten Tanks positive Halbzellen (42) des einen Zellstacks oder der mehreren Zellstacks der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1) durchläuft.

10

Fig.3

Reinigungsverfahren für eine Elektrolytflüssigkeit einer Redox-Durchflussbatterie

Die gegenständliche Erfindung beschreibt ein Verfahren zum Verringern von Verunreinigungen einer Elektrolytflüssigkeit geeignet für eine Redox-Durchflussbatterie.

5

Eine Redox-Durchflussbatterie ist ein System zur Energieerzeugung bzw. -speicherung auf elektrochemischer Basis und besteht üblicherweise aus Tanks zur Speicherung positiver und negativer Elektrolytflüssigkeiten, sowie Pumpen und Leitungen zur Umwälzung der Elektrolytflüssigkeiten durch einen oder mehrere Zellstacks, welche wiederum jeweils aus einer Anzahl Zellen bestehen. Die Zellen des Zellstacks werden jeweils durch eine positive Halbzelle und eine negative Halbzelle gebildet, wobei die positive und negative Halbzelle einer Zelle durch eine semipermeable Membran, typischerweise eine Ion-Austauschmembran, voneinander getrennt sind. 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. Bei einer Vanadium-Redox-Durchflussbatterie besteht die positive Elektrolytflüssigkeit im geladenen Zustand aus Vanadium mit der Oxidationszahl +4 (auch als V^{IV} bezeichnet) und Vanadium mit der Oxidationszahl +5 (auch als V^V bezeichnet). Die negative Elektrolytflüssigkeit besteht im geladenen Zustand aus Vanadium mit der Oxidationszahl +2 (auch als V^{II} bezeichnet) und aus Vanadium mit der Oxidationszahl +3 (auch als V^{III} bezeichnet) - womit die negative Elektrolytflüssigkeit „negativer“ als die positive Elektrolytflüssigkeit ist. Die durchschnittliche Oxidationszahl der gesamten Elektrolytflüssigkeit (negative und positive gesamtheitlich betrachtet) beträgt somit +3,5. Sowohl die positive, als auch die negative Elektrolytflüssigkeit können zudem Schwefelsäure und weitere Additive enthalten. Die positiven und negativen Elektroden sind meist als poröse Matten aus Graphit gefertigt, die von der Elektrolytflüssigkeit durchströmt werden können. Zwischen einzelnen benachbarten Zellen des Zellstacks sind bipolare Elektrodenplatten angeordnet, welche meist aus einem Verbundmaterial aus Kohlenstoff und Kunststoff gefertigt werden. Auf den axialen Außenseiten der axial außen liegenden Zellen des Zellstacks befinden sich an den Elektrodenplatten Stromabnehmer, über die ein elektrischer Kontakt nach außen geführt wird, um elektrische Spannung abgreifen zu können (Entladen der Redox-Durchflussbatterie) oder um eine elektrische Spannung anlegen zu können (Laden der Redox-Durchflussbatterie). Der Zellstack wird auf den axialen Außenseiten jeweils von einer negativen Endplatte und einer positiven Endplatte abgeschlossen, durch welche der Zellstack zusammengehalten wird.

Üblicherweise wird das in einer Vanadium-Elektrolytflüssigkeit verwendete Vanadium in chemischer Verbindung mit anderen Elementen vorgefunden. Bei der Produktion von Vanadium-Elektrolytflüssigkeiten ist es wichtig, dass Verunreinigungen, die die Performance der Vanadium-Redox-Batterie beeinflussen, möglichst gering gehalten werden.

- 5 Insbesondere sind Verunreinigungen durch Wasserstoffkatalysatoren, wie z.B. Kupfer (Cu), Silber (Ag), Gold (Au), Arsen (As), Antimon (Sb) und Elemente der Platingruppe in der Elektrolytflüssigkeit möglichst zu reduzieren, da eine übermäßige Wasserstoffentwicklung während des Betriebs den Wirkungsgrad der Vanadium-Redox-Batterie deutlich reduzieren kann. Folglich ist es vorteilhaft eine Elektrolytflüssigkeit von Verunreinigungen zu befreien,
10 bevor sie in einer Redox-Durchflussbatterie für die Speicherung von Energie verwendet wird.

Als Ausgangsmaterial für die Vanadium-Elektrolytflüssigkeit wird meist V^V , z.B.

Vanadiumpentoxid (V_2O_5) oder Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) herangezogen. Da diese Materialien in Minen abgetragen werden, kann die Qualität, d.h. der Grad der

- 15 Verunreinigungen des Ausgangsmaterials, jedoch stark variieren. Vor einer weiteren Behandlung wird das Ausgangsmaterial oftmals chemisch gereinigt, um eine erste Verringerung der Verunreinigungen zu erreichen, wie beispielsweise in der EP 0713257 A1 offenbart. Üblicherweise erfolgt diese Reinigung über eine Einstellung diverser Parameter wie des pH-Werts und der Temperatur. Mit dieser Methode werden Sulphate, Hydroxide oder
20 Oxide selektiv abgeschieden, woraufhin das vorgereinigte Ausgangsmaterial in Schwefelsäure (H_2SO_4) gelöst wird. Im Anschluss wird die Lösung reduziert, wobei eine chemische Reduktion mittels Wasserstoff (H_2), Kohlenmonoxid (CO), Schwefeldioxid (SO_2), etc. erfolgen kann. Im Rahmen dieser Reduktion wird eine Mischung von V^{III} und V^{IV} zu gleichen Anteilen erzeugt, wie es beispielsweise die CN 102354762 A offenbart. Ausgehend
25 von dieser Mischung von V^{III} und V^{IV} kann durch eine weitere chemische Reduktion negative Elektrolytflüssigkeit (V^{II} und V^{III} beinhaltend) oder durch eine chemische Oxidation positive Elektrolytflüssigkeit (V^{IV} und V^V beinhaltend) erzeugt werden. Davor kann zudem, wie in der EP 1406333 A1 offenbart, die vorgereinigte Elektrolytflüssigkeit gefiltert werden, um Partikel zu entfernen. Die EP2576719 A1 zeigt beispielsweise eine Filterreihe, die Chelatharz
30 beinhaltet. Bei Verwendung der zuvor erwähnten Filtermethoden können in der Elektrolytflüssigkeit beispielsweise Elemente der Platingruppe (Ruthenium Ru, Rhodium Rh, Palladium Pd, Osmium Os, Iridium Ir und Platin Pt) auf einen Anteil von unter 4,5 Gewichts-ppm reduziert werden. Da noch niedrigere Konzentrationen an Verunreinigungen vorteilhaft sind, um im Betrieb einer Redox-Durchflussbatterie die aufgrund dieser Verunreinigungen
35 auftretende parasitäre Wasserstoffentwicklung zusätzlich zu reduzieren wurde die Methode gemäß AT 519236 A4 entwickelt, mit der es möglich ist die kritischen, in der Regel

metallischen Verunreinigungen der Elektrolytflüssigkeit auf eine Konzentration von unter 1 Gewichts-ppm reduzieren zu können.

5 Es ist somit eine Aufgabe der gegenständlichen Erfindung eine Methode anzugeben, mit der die Konzentration der Verunreinigungen einer Elektrolytflüssigkeit geeignet für eine Redox-Durchflussbatterie effizient verringert werden können.

Reinigungsverfahren zum Verringern von Verunreinigungen einer Elektrolytflüssigkeit geeignet für eine Redox-Durchflussbatterie, wobei die Elektrolytflüssigkeit aus einer
10 Mischung von negativer und positiver Elektrolytflüssigkeit der Redox-Durchflussbatterie, vorzugsweise im Verhältnis 50:50, besteht und die Elektrolytflüssigkeit von einem ersten Tank durch negative Halbzellen eines Zellstacks oder mehrerer Zellstacks einer Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie umgewälzt wird, wodurch die Elektrolytflüssigkeit die negativen Halbzellen durchläuft, wobei eine Spannung an den Zellstack oder mehrere Zellstacks der
15 Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie angelegt wird und die Elektrolytflüssigkeit in den negativen Halbzellen dabei elektrochemisch reduziert wird, und dass zumindest ein Teil der Verunreinigungen der Elektrolytflüssigkeit dabei auf negative Elektroden der negativen Halbzellen abgeschieden wird, wobei die Elektrolytflüssigkeit nach dem Durchlaufen aller negativen Halbzellen des einen Zellstacks oder der mehreren Zellstacks über eine
20 Verbindungsvorrichtung, welche die negativen Halbzellen und die positiven Halbzellen eines Zellstacks miteinander verbindet, ohne Durchlaufen eines zweiten Tanks positive Halbzellen des einen Zellstacks oder der mehreren Zellstacks der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie durchläuft. Der technische Effekt, der sich dadurch ergibt, ist, dass die Elektrolytflüssigkeit nach einmaligem Durchlaufen der negativen Halbzellen eines oder mehrerer Zellstacks und
25 der positiven Halbzellen eines oder mehrerer Zellstacks von Verunreinigungen befreit werden kann. Mit dieser „Single-Pass-Methode“ kann ein Reinigungsverfahren zum Reinigen von Elektrolytflüssigkeit schneller und energieeffizienter durchgeführt werden. Der Effekt der Abscheidung von Verunreinigungen der Elektrolytflüssigkeit auf negative Elektroden der negativen Halbzellen ist thermodynamisch bedingt und üblicherweise im Normalbetrieb einer
30 Redox-Durchflussbatterie unerwünscht, da die Verunreinigungen durch die Ablagerung auf den in der Regel porösen negativen Elektroden vorhandene Poren verstopfen und weiters als Wasserstoffkatalysatoren dienen. Als Verunreinigungen werden Stoffe bezeichnet, die in der Elektrolytflüssigkeit unerwünscht sind und gegebenenfalls auch den ordnungsgemäßen Betrieb einer Redox-Durchflussbatterie unter Verwendung der verunreinigten
35 Elektrolytflüssigkeit beeinträchtigen können. Erfindungsgemäß wird dieser Effekt jedoch genutzt, um eine Elektrolytflüssigkeit zu reinigen. Als negative (und auch positive) Elektroden können diverse geeignete, elektrochemisch ausreichend stabile elektrisch leitfähige

Materialien verwendet werden - oftmals werden Matten aus Karbon- oder Graphitfasern verwendet. Die positiven Elektroden dienen der Oxidierung der Elektrolytflüssigkeit und sollten sich daher aus einem Material mit einem geringen Überpotential zusammensetzen, womit eine effizientere elektrochemische Reaktion und damit eine schnellere Abscheidung der Verunreinigungen auf die negativen Elektroden ermöglicht wird, da durch das geringe Überpotential höhere elektrische Ströme an die Zellen der Reinigungs-Redox Durchflussbatterie angelegt werden können. Somit werden im Laufe des Reinigungsvorgangs die Verunreinigungen von der Elektrolytflüssigkeit auf die negativen Elektroden der negativen Halbzelle der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie abgeschieden, womit die Elektrolytflüssigkeit von den Verunreinigungen befreit wird. Die derart gereinigte Elektrolytflüssigkeit kann dann für den ordentlichen Betrieb einer Redox-Durchflussbatterie verwendet werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann als Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie eine übliche Redox-Durchflussbatterie verwendet werden. Es kann auch eine üblich verwendete Spannung, die sonst zum Laden der Redox-Durchflussbatterie an den Zellstack angelegt werden - üblicherweise 1,0-1,6 V pro Zelle im jeweiligen Zellstack – verwendet werden, wobei jedoch keine separaten negativen und positiven Elektrolytflüssigkeiten durch die Halbzellen umgewälzt werden, sondern eine Mischung aus negativer und positiver Elektrolytflüssigkeit als zu reinigende Elektrolytflüssigkeit durch die negativen Halbzellen umgewälzt wird. Dabei sollten die (in der Regel vor der Vermischung einzeln vorhandenen) negative und positive Elektrolytflüssigkeit größtenteils ungeladen sein, da ansonsten im Rahmen des Reinigungsvorgangs kein Ladevorgang effizient „simuliert“ werden kann und zudem bei der Vermischung von geladenen negativen und positiven Elektrolytflüssigkeiten zu einer zu reinigenden Elektrolytflüssigkeit eine an sich unerwünschte thermische Reaktion auftritt. Zum Messen des Anteils der aktuell vorhandenen Verunreinigungen in der Elektrolytflüssigkeit können bekannte Methoden, wie z.B. eine periodische Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) verwendet werden, wobei der Anteil der Verunreinigungen in der Elektrolytflüssigkeit in den Tanks oder an anderer beliebiger Stelle des Kreislaufs der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie gemessen werden kann.

Es kann zudem im ersten Tank und/oder im zweiten Tank ein Wärmetauscher vorgesehen sein, der der Abführung von thermischer Energie, die während des Reinigungsvorgangs entsteht, dient.

Nachdem die Verunreinigungen der Elektrolytflüssigkeit auf den gewünschten Grad verringert wurden, kann die Elektrolytflüssigkeit oxidiert und damit auf das gewünschte Redox-Potential angehoben werden, um eine positive Elektrolytflüssigkeit zu erzeugen. Dies kann z.B. durch Verdünnung mit Wasser oder Schwefelsäure erfolgen. Um aus der gereinigten Elektrolytflüssigkeit eine negative Elektrolytflüssigkeit zu erzeugen, kann die gereinigte Elektrolytflüssigkeit chemisch oder elektrochemisch reduziert werden. Verfahren zum Oxidieren und Reduzieren von Elektrolytflüssigkeiten sind hinlänglich bekannt und werden daher an dieser Stelle nicht näher beschrieben.

Um eine Wasserstoffproduktion, welche durch die auf die negativen Elektroden abgeschiedenen Verunreinigungen verursacht wird, sowie eine Rekontamination der Elektrolytflüssigkeit durch ein Lösen der auf die negativen Elektroden abgeschiedenen Verunreinigungen zu verhindern, können während oder nach dem Reinigungsverfahren die negativen Elektroden der negativen Halbzellen der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie einer Reinigung unterzogen werden, um die beschichteten Verunreinigungen zu entfernen. Dies kann also nach der Durchführung des Reinigungsverfahrens der Elektrolytflüssigkeit oder während einer Unterbrechung des Reinigungsverfahrens durchgeführt werden. Diese Reinigung der negativen Elektroden kann chemisch, z.B. unter Verwendung eines Oxidationsstoffes wie, z.B. positiv geladener Elektrolytflüssigkeit, Wasserstoffperoxid H_2O_2 , oder elektrochemisch erfolgen. Dabei muss sich die Reinigungs-Redox-Durchfluss-Batterie im Leerlauf befinden. Wird eine positiv geladene Elektrolytflüssigkeit zur Reinigung der negativen Elektroden verwendet, so nimmt die, vorzugsweise reine, positive Elektrolytflüssigkeit die Verunreinigungen auf. Dies kann nur so lange erfolgen, bis die positive Elektrolytflüssigkeit einen gewissen Grad an Verunreinigungen aufweist, woraufhin die positive Elektrolytflüssigkeit einer Reinigung unterzogen werden, oder auch entsorgt werden, kann.

Mit dem beschriebenen Reinigungsverfahren werden in erster Linie metallische Verunreinigungen entfernt, indem sie auf die negativen Elektroden abgeschieden werden. Das Reinigungsverfahren kann so lange durchgeführt werden, bis der Anteil der Verunreinigungen der Elektrolytflüssigkeit einen oder mehrere der folgenden Grenzwerte erreicht bzw. unterschreitet: 0.5 Massen-ppm Cu; 1 Massen-ppm As, Pb, Sb; 0,1 Massen-ppm Rh, Ru, Au, Ag und andere Elemente der Pt-Gruppe. Als Nebeneffekt werden bei Anwendung des Verfahrens auch andere, jedoch bei Verwendung der Elektrolytflüssigkeit einer Redox-Durchflussbatterie den ordnungsgemäßen Betrieb ebendieser nicht beeinträchtigenden Stoffe, wie Sn, Pb, Bi auf die negativen Elektroden abgeschieden und damit aus der Elektrolytflüssigkeit entfernt.

Es wird allerdings auch der Anteil an Schwefeldioxid SO_2 der Elektrolytflüssigkeit verringert, allerdings nicht durch Abscheidung auf die negativen Elektroden, sondern durch Oxidation, bzw. Reduktion. Schwefeldioxid SO_2 führt in einer Vanadium-Elektrolytflüssigkeit im
 5 laufenden Betrieb ebenso zu einer erhöhten Wasserstoffbildung, weswegen die Verringerung von Schwefeldioxid SO_2 eine vorteilhafte Wirkung darstellt.

Das Reinigungsverfahren kann insbesondere auf eine Vanadium-Elektrolytflüssigkeit angewendet werden. Die Vanadium-Elektrolytflüssigkeit wird also durch die
 10 elektrochemische Reduzierung der Elektrolytflüssigkeit in den negativen Halbzellen als zweiwertiges Vanadium V^{II} gebildet, welches als Indikator für einen erfolgreich initiierten Reinigungsprozess dient. Dabei kann ab Anteilen von 0,001 M V^{II} von einem aktiven Reinigungsprozess ausgegangen werden.

Es können auch andere Elektrolytflüssigkeiten, wie beispielsweise Eisen-Chrom-Elektrolytflüssigkeiten (somit geeignet für eine Eisen-Chrom-Redox-Durchfluss-Batterie) auf die beschriebene Weise gereinigt werden. Wichtig ist, dass die positive und negative Elektrolytflüssigkeit mischbar sind, d.h. chemisch weitgehend ähnlich sind bzw. nur einen anderen Oxidationszustand aufweisen (wie z.B. V^{2+} und V^{3+} , VO^{2+} und VO_2^+ im Falle der
 20 Vanadium-Redox-Durchflussbatterie).

Die gegenständliche Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren 1 bis 4 näher erläutert, die beispielhaft, schematisch und nicht einschränkend vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung zeigen. Dabei zeigt

- 25 Fig.1 eine Redox-Durchflussbatterie mit einem Zellstack,
 Fig.2 einen Schnitt durch den Zellstack,
 Fig.3 eine erste Ausführungsform des Reinigungsverfahrens,
 Fig.4 eine zweite Ausführungsform des Reinigungsverfahrens.

Mit Bezugnahme auf Fig.1 und 2 wird der hinlänglich bekannte Aufbau einer üblichen Redox-Durchflussbatterie 1 nach dem Stand der Technik erläutert. Ein Zellstack 2 einer Redox-Durchflussbatterie 1 umfasst eine Mehrzahl von Zellen 4. Jede Zelle wird aus einer positiven Halbzelle 42 und einer negativen Halbzelle 41 gebildet, es sind also im Zellstack 2 positive Halbzellen 42 und negative Halbzellen 41 abwechselnd angeordnet. Zwischen der positiven
 35 Halbzelle 42 und der negativen Halbzelle 41 einer Zelle 4 ist jeweils eine semipermeable Membran 6, typischerweise eine Ion-Austauschmembran (Kation- und/oder Anion-Austauschmembran, z.B. Nafion®) angeordnet. Zwischen zwei benachbarten Zellen 4 ist

eine Elektrodenplatte 7, z.B. eine bipolare Platte, angeordnet. In den Rahmen 401 der positiven Halbzellen 42 sind jeweils eine positive Elektrode 422 angeordnet, in den Rahmen 401 der negativen Halbzellen 41 sind jeweils negative Elektroden 412 angeordnet. Die positiven Elektroden 422 und negativen Elektroden 412 sind üblicherweise als Matten aus
5 Karbon oder Graphitfasern ausgeführt. Über Ausnehmungen 80 in den Rahmen 401 der positiven Halbzellen 41 und der negativen Halbzellen 42 bzw. Zellen 4 werden im Normalbetrieb anhand der Pumpen 71,72 elektrisch unterschiedlich geladene Elektrolytflüssigkeiten durch die Zellen 4 gepumpt, wobei in einer Zelle 4, bzw. der jeweiligen positiven Halbzelle 42 jeweils die positive Elektrode 422 von der positiven
10 Elektrolytflüssigkeit und die negative Elektrode 412 der negativen Halbzelle 41 von der negativen Elektrolytflüssigkeit durchströmt wird. Bei einigen Typen von Redox-Durchflussbatterien 1, wie z.B. einer Vanadium-Redox-Durchflussbatterie oder einer Vanadium-Polyhalit-Batterie, sind die beiden Elektrolytflüssigkeiten chemisch weitgehend ähnlich bzw. weisen nur einen anderen Oxidationszustand in den Halbzellen auf (z.B. V^{2+}
15 und V^{3+} , VO^{2+} und VO_2^+).

Fig.1 zeigt ebenso die Tanks 91, 92 einer Redox-Durchflussbatterie 1, in welchen üblicherweise die Elektrolytflüssigkeiten für den Betrieb gespeichert sind. Im Normalbetrieb, d.h. im Laufe der Energieerzeugung bzw. Energiespeicherung werden die
20 Elektrolytflüssigkeiten unter Verwendung der Pumpen 71,72 zwischen den negativen Halbzellen 41 bzw. positiven Halbzellen 42 und den negativen bzw. positiven Tanks 91,92 umgewälzt. Die negativen bzw. positiven Tanks 91,92 können räumlich getrennte Behälter sein, können aber auch, beispielsweise als zwei, durch eine Trennwand abgeteilte Abteile in einem gemeinsamen Behälter gebildet sein. Der Zellstack 2 wird an den beiden axialen
25 Enden durch eine negative Endplatte 60 und eine positive Endplatte 61, beispielsweise aus Kunststoff gefertigt, abgeschlossen. Die negative Endplatte 60 und die positive Endplatte 61 werden durch Spannmittel 50, bestehend aus durchreichenden Bolzen 51, Muttern 52, Beilagscheiben 53 und Federn 54, verspannt und pressen somit die Rahmen 401 der negativen Halbzellen 41 und positiven Halbzellen 42 des Zellstacks 2 zusammen. An der
30 negativen Endplatte 60 und der positiven Endplatte 61 kann jeweils ein elektrischer Anschluss 19 vorgesehen sein, über den die Stromabnehmer 3 im Inneren der Redox-Durchflussbatterie 1 an beiden Seiten der Redox-Durchflussbatterie 1 mit einem externen Stromkreis verbunden werden können. Aus Übersichtsgründen ist der elektrische Anschluss 19 nur in Fig. 1 dargestellt, und die Verbindung zwischen Stromabnehmer 3 und
35 elektrischem Anschluss 19 nicht in den Figuren ersichtlich. Weiters sind im gezeigten Ausführungsbeispiel an den Endplatten 60 die Elektrolytflüssigkeitsanschlüsse für die Zu- und Abführung der Elektrolytflüssigkeiten vorgesehen. Dabei dient ein positiver Zufluss 921

um die positiven Halbzellen mit Elektrolytflüssigkeit (im Normalbetrieb also positiver Elektrolytflüssigkeit) zu versorgen und ein positiver Abfluss 922 um die Elektrolytflüssigkeit nach Durchfließen der positiven Halbzellen 42 in den positiven Tank 92 rückzuführen. Analog dient ein negativer Zufluss 911 um die negativen Halbzellen 41 mit

5 Elektrolytflüssigkeit (im Normalbetrieb also negativer Elektrolytflüssigkeit) zu versorgen und ein negativer Abfluss 912 um die Elektrolytflüssigkeit nach Durchfließen der negativen Halbzellen 41 in den negativen Tank 91 rückzuführen. Um ein mögliches Setzen der, beispielsweise elastischen, Rahmen der Zellen 4 durch den Anpressdruck zu verhindern, können zwischen der negativen Endplatte 60 und der positiven Endplatte 61 Abstandshalter

10 8 vorgesehen sein, um einen konstanten Abstand 8' zwischen der negativen Endplatte 60 und der positiven Endplatte 61 sicher zu stellen.

Für den Betrieb der Redox-Durchflussbatterie 1 ist es anzustreben, die Verunreinigungen in der zu reinigenden Elektrolytflüssigkeit nieder zu halten, vorzugsweise unter 1 Gewichts-

15 ppm. Verunreinigungen können As, Pb, Sb, Rh, Ru, Au, Ag, usw. sein. Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren kann durchgeführt werden, bis die Elektrolytflüssigkeit 101 als Verunreinigung 11 weniger als 0.5 Massen-ppm Cu und/oder unter 1 Massen-ppm As, Pb, Sb und/oder jeweils unter 0,1 Massen-ppm Rh, Ru, Au, Ag und/oder anderer Elemente der Platingruppe aufweist. Vorzugsweise kann das

20 erfindungsgemäße Reinigungsverfahren durchgeführt werden, bis die Elektrolytflüssigkeit 101 als Verunreinigung 11 weniger als 0.1 Massen-ppm Cu und/oder unter 0.1 Massen-ppm As, Pb, Sb und/oder jeweils unter 0,01 Massen-ppm Rh, Ru, Au, Ag und/oder anderer Elemente der Platingruppe aufweist. Zur Reinigung der Elektrolytflüssigkeit wird dabei erfindungsgemäß wie folgt vorgegangen.

25 Beispielhaft wird als zu reinigende Elektrolytflüssigkeit 101 eine Vanadium-Elektrolytflüssigkeit verwendet. Die Elektrolytflüssigkeit 101 besteht aus einem Verhältnis von $V^{III}:V^{IV}$ von etwa 50:50, wie sie beispielsweise auch durch Mischen positiver und negativer Elektrolytflüssigkeit einer Vanadium-Redox-Durchflussbatterie wie in Fig.1

30 dargestellt entsteht oder auch durch die im Stand der Technik bekannten Methoden erzeugt werden kann. Es ist in der Elektrolytflüssigkeit 101 also ein gewisser Grad an Verunreinigungen 11 vorhanden, welcher zu verringern ist. Es kann für die Anwendung des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens als Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' eine Redox-Durchflussbatterie 1, wie sie in Fig.1 und Fig.2 beschrieben ist, verwendet werden,

35 wobei eine sonst zum Laden üblicherweise verwendete Spannung V in der Höhe von z.B. 1,6V pro Zelle angelegt werden kann.

Im Verfahren nach Fig. 3 ist die zu reinigende Elektrolytflüssigkeit 101 in einem ersten Tank 91' gespeichert. Der erste Tank 91' kann der Tank einer Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1', d.h. einer handelsüblichen Redox-Durchflussbatterie 1 sein, wie in Fig.1 dargestellt. Die Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' kann mit einem zweiten Tank 92' verbunden sein. Durch entsprechende Anschlüsse kann die im ersten Tank 91' gespeicherte Elektrolytflüssigkeit wie nachfolgend geschildert über die Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' umgewälzt werden. Wird die Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' zum Reinigen von Elektrolytflüssigkeit verwendet, so werden keine positive und negative Elektrolytflüssigkeit einzeln umgewälzt, sondern die zu reinigende Elektrolytflüssigkeit besteht aus einer Mischung aus positiver und negativer Elektrolytflüssigkeit.

Zum Verringern von Verunreinigungen 11 der zu reinigenden Elektrolytflüssigkeit 101 wird die Elektrolytflüssigkeit 101 durch die Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' umgewälzt. Hierbei wird die zu reinigende Elektrolytflüssigkeit 101 von einem ersten Tank 91' durch negative Halbzellen 41 eines Zellstacks 4 oder mehrerer Zellstacks 4 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' umgewälzt, wodurch die Elektrolytflüssigkeit 101 die negativen Halbzellen 41 durchläuft. Dabei wird eine Spannung an den Zellstack 4 oder die mehreren Zellstacks 4 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1') angelegt und die Elektrolytflüssigkeit 101 in den negativen Halbzellen 41 dabei elektrochemisch reduziert. Dabei wird zumindest ein Teil der Verunreinigungen 11 der Elektrolytflüssigkeit 101 auf negative Elektroden 410 der negativen Halbzellen 41 abgeschieden. Nach dem Durchlaufen der negativen Halbzellen 41 des einen Zellstacks 4 oder der mehreren Zellstacks 4 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' durchläuft die zu reinigende Elektrolytflüssigkeit 101 die positiven Halbzellen 42 des einen Zellstacks 4 oder der mehreren Zellstacks 4 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1', ohne dabei einen zweiten Tank zu durchlaufen. Das bedeutet im Wesentlichen, dass die aus den negativen Halbzellen 41 austretende Elektrolytflüssigkeit direkt in die positiven Halbzellen 42 geleitet wird. Zu diesem Zweck ist eine Verbindungsvorrichtung 10 vorgesehen, welche die negativen Halbzellen 41 und die positiven Halbzellen 42 des Zellstacks 4 oder der mehreren Zellstacks 4 miteinander verbindet. Die Verbindungsvorrichtung 10 kann in der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' integriert sein, beispielsweise in den Rahmen 401 der der Halbzellen 41, 42, kann aber auch extern an der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' angeordnet sein.

In der negativen Halbzelle 41 wird in der Elektrolytflüssigkeit 101 V^{IV} zu V^{III} elektrochemisch reduziert, wobei in weiterer Folge ein Teil des V^{III} zu V^{II} elektrochemisch reduziert wird. Dabei wird in der negativen Halbzelle 41 eine Konzentration von mehr als 0,001M an V^{II} erreicht, was einen Indikator für das für die Reinigung notwendige Ambiente darstellt. Somit werden

die, in der Regel metallischen, Verunreinigungen 11 elektrochemisch oder chemisch auf die negativen Elektroden 412 der negativen Halbzellen 41 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' beschichtet, z.B. im Rahmen der Reaktion $2 V^{2+} + Cu^{2+} \leftrightarrow 2 V^{3+} + Cu$. Als rein elektrochemische Reaktion kann beispielsweise $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ erfolgen, wobei diese elektrochemische Reaktion parallel zur üblichen Redox-Reaktion $V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$ abläuft.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, die in Fig.3 dargestellt ist, wird die zu reinigende Elektrolytflüssigkeit 101 über den negativen Zufluss 911 und den negativen Abfluss 912 durch die negativen Halbzellen 41 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' umgewälzt und anschließend, ohne zuvor einen zweiten Tank zu durchlaufen, über den positiven Zufluss 921 und den positiven Abfluss 922 durch die positiven Halbzellen 42 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' umgewälzt und besonders vorzugsweise in einem zweiten Tank 92' gespeichert, der ganz besonders vorzugsweise der Tank einer Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' sein kann. In dieser Ausführung ist die Verbindungsvorrichtung 10 eine Leitung, die den negativen Abfluss 912 und den positiven Zufluss 921 miteinander verbindet.

Es wird die Elektrolytflüssigkeit 101 von einem ersten Tank 91' über den negativen Zufluss 911 durch die negativen Halbzellen 41 des Zellstacks 4 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' gepumpt. Weiter wird die Elektrolytflüssigkeit 101 von den negativen Halbzellen 41 über den negativen Abfluss 912 und über eine Verbindungsvorrichtung 10, ohne Durchlaufen eines zweiten Tanks 92', und über den positiven Zufluss 921 durch die positiven Halbzellen 42 des Zellstacks 4 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' gepumpt. Weiter wird die Elektrolytflüssigkeit 101 von den positiven Halbzellen 42 des ersten Zellstacks 4 über den positiven Abfluss 922 in einen zweiten Tank 92' gepumpt.

Die Verbindungsvorrichtung 10 kann als jegliche Art von Leitung zum Führen der Elektrolytflüssigkeit ausgebildet sein. Vorzugsweise kann die Verbindungsvorrichtung 10 als Schlauch ausgebildet sein, wobei der Schlauch besonders vorzugsweise aus Gummi, Kunststoff, Elastomer, synthetischen Rohstoffen ausgebildet sein kann. Ferner kann die Verbindungsvorrichtung auch als Schlauch, welcher aus einem nachwachsenden Rohstoff, wie beispielsweise Kautschuk, sein kann. Vorzugsweise kann die Verbindungsvorrichtung 10 mittels Tüllen oder Schlauchtüllen mit den Zellstacks verbunden sein.

Die negativen Halbzellen 41 sind mit dem negativen Zufluss 911 und dem negativen Abfluss 912 verbunden, wobei die Elektrolytflüssigkeit 101 über den negativen Zufluss 911 in die negativen Halbzellen 41 gelangen kann und über den negativen Abfluss 912 aus den negativen Halbzellen 41 herausfließen kann. Die positiven Halbzellen 42 sind mit dem positiven Zufluss 921 und dem positiven Abfluss 922 verbunden, wobei die Elektrolytflüssigkeit 101 über den positiven Zufluss 921 in die positiven Halbzellen 42 gelangen kann und über den positiven Abfluss 922 aus den positiven Halbzellen 42 herausfließen kann.

10 Durch den Reinigungsvorgang kann sich der zu reinigende Elektrolyt erwärmen. Diese Erwärmung des Elektrolyten ist nicht erwünscht, wobei während des Reinigungsvorgangs eine Temperatur der Elektrolytflüssigkeit 40°C nicht überschreiten sollte. Daher kann im ersten Tank 91' und/oder im zweiten Tank 92' ein Wärmetauscher 93 zur Abführung von thermischer Energie vorgesehen sein, wie im Ausführungsbeispiel nach Fig. 3a gezeigt.

15 Damit wird bei einer angenommenen Basisbetriebstemperatur von 30°C die angestrebte Maximaltemperatur von 40°C nicht erreicht.

Auch kann es durch die von Verunreinigungen 11 hervorgerufene Wasserstoffbildung in der Elektrolytflüssigkeit 101, d.h. in der negativen Halbzelle 41, dazu kommen, dass in der positiven Halbzelle 42 mehr Vanadium mit der Oxidationszahl +4 entsteht, als die Elektrolytflüssigkeit 101 vor dem Einpumpen in die negative Halbzelle 41 ursprünglich hatte. Damit würde sich also ein Ungleichgewicht im Ladezustand der Elektrolytflüssigkeit 101 ergeben und sich die Oxidationszahl der Elektrolytflüssigkeit 101 von anfänglichen +3,50 in Richtung +4 verschieben, wobei das Ausmaß dieses Effekts von der Dauer der Anwendung des Reinigungsverfahrens und die anfängliche Konzentration der Verunreinigungen 11 in der Elektrolytflüssigkeit 101 abhängt. Die Wasserstoffproduktion ist in erster Linie davon abhängig, wie lange die mit den Verunreinigungen 11 beschichtete negative Elektrode 412 in Kontakt mit der Elektrolytflüssigkeit 101 steht. Daher ist prinzipiell eine noch schnellere Reduktion der Verunreinigungen 11 wünschenswert.

30 In Fig. 4 ist eine zweite bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens dargestellt.

Es wird die Elektrolytflüssigkeit 101 von einem ersten Tank 91' über den negativen Zufluss 911 des ersten Zellstacks 4 durch die negativen Halbzellen 41 des ersten Zellstacks 4 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' gepumpt. Weiter wird die Elektrolytflüssigkeit 101

von den negativen Halbzellen 41 des ersten Zellstacks 4 über den negativen Abfluss 912 des ersten Zellstacks 4 und über den negativen Zufluss 911 des zweiten Zellstacks 5 durch die negativen Halbzellen 41 des zweiten Zellstacks 5 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' gepumpt. Weiter wird die Elektrolytflüssigkeit 101 von den negativen Halbzellen 41 des zweiten Zellstacks 5 über den negativen Abfluss 912 des zweiten Zellstacks 5 über eine Verbindungsvorrichtung 10, ohne Durchlaufen eines zweiten Tanks 92', und über den positiven Zufluss 921 des zweiten Zellstacks 5 durch die positiven Halbzellen 42 des zweiten Zellstacks 5 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' gepumpt. Weiter wird die Elektrolytflüssigkeit 101 von den positiven Halbzellen 42 des zweiten Zellstacks 5 über den positiven Abfluss 922 des zweiten Zellstacks 5 und über den positiven Zufluss 921 des ersten Zellstacks 4 durch die positiven Halbzellen 42 des ersten Zellstacks 4 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' gepumpt. Weiter wird die Elektrolytflüssigkeit 101 von den positiven Halbzellen 42 des ersten Zellstacks 4 über den positiven Abfluss 922 des ersten Zellstacks 4 in einen zweiten Tank 92' gepumpt.

Auch gemäß der in Fig. 4a und 4b dargestellten bevorzugten Ausführungsform kann im ersten Tank 91' und/oder im zweiten Tank 92' ein Wärmetauscher 93 zur Abführung von thermischer Energie vorgesehen sein, um bei einer angenommenen Basisbetriebstemperatur von 30°C die angestrebte Maximaltemperatur von 40°C nicht zu erreichen.

Zudem können während oder nach dem Reinigungsverfahren die negativen Elektroden 410 der negativen Halbzellen 41 der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie 1' einer Reinigung unterzogen werden, um die auf die negativen Elektroden 410 abgeschiedenen Verunreinigungen 11 zu entfernen.

25

Patentansprüche

1. Reinigungsverfahren zum Verringern von Verunreinigungen (11) einer Elektrolytflüssigkeit (101) geeignet für eine Redox-Durchflussbatterie, wobei die Elektrolytflüssigkeit (101) aus
5 einer Mischung von negativer und positiver Elektrolytflüssigkeit der Redox-Durchflussbatterie, vorzugsweise im Verhältnis 50:50, besteht und die Elektrolytflüssigkeit (101) von einem ersten Tank (91') durch negative Halbzellen (41) eines Zellstacks (4) oder mehrerer Zellstacks (4) einer Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1') umgewälzt wird, wodurch die Elektrolytflüssigkeit (101) die negativen Halbzellen (41) durchläuft, wobei eine
10 Spannung an den Zellstack (4) oder mehrere Zellstacks (4) der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1') angelegt wird und die Elektrolytflüssigkeit (101) in den negativen Halbzellen (41) dabei elektrochemisch reduziert wird, und dass zumindest ein Teil der Verunreinigungen (11) der Elektrolytflüssigkeit (101) dabei auf negative Elektroden (410) der negativen Halbzellen (41) abgeschieden wird, **dadurch gekennzeichnet, dass die**
15 Elektrolytflüssigkeit (101) nach dem Durchlaufen der negativen Halbzellen (41) des einen Zellstacks (4) oder der mehreren Zellstacks über eine Verbindungsvorrichtung (10), welche die negativen Halbzellen (41) und die positiven Halbzellen (42) eines Zellstacks miteinander verbindet, ohne Durchlaufen eines zweiten Tanks positive Halbzellen (42) des einen Zellstacks oder der mehreren Zellstacks der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1)
20 durchläuft.

2. Reinigungsverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die negativen Halbzellen (41) mit einem negativen Zufluss (911) und einem negativen Abfluss (912) verbunden sind, wobei die Elektrolytflüssigkeit (101) über den negativen Zufluss (911) in die
25 negativen Halbzellen (41) hineingeführt wird und über den negativen Abfluss (912) aus den negativen Halbzellen (41) herausgeführt wird und die positiven Halbzellen (42) mit einem positiven Zufluss (921) und einem positiven Abfluss (922) verbunden sind, wobei die Elektrolytflüssigkeit (101) über den positiven Zufluss (921) in die positiven Halbzellen (42) hineingeführt wird und über den positiven Abfluss (922) aus den positiven Halbzellen (42)
30 herausgeführt wird, wobei die Verbindungsvorrichtung (10) den negativen Abfluss (912) und den positiven Zufluss (921) miteinander verbindet.

3. Reinigungsverfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass die** Elektrolytflüssigkeit (101) nach dem Durchlaufen positiver Halbzellen (42) des einen
35 Zellstacks (4) oder der mehreren Zellstacks dem zweiten Tank zugeführt wird.

4. Reinigungsverfahren zum Verringern von Verunreinigungen (11) einer Elektrolytflüssigkeit (101) geeignet für eine Redox-Durchflussbatterie, wobei die Elektrolytflüssigkeit (101) aus einer Mischung von negativer und positiver Elektrolytflüssigkeit der Redox-Durchflussbatterie, vorzugsweise im Verhältnis 50:50, besteht und die Elektrolytflüssigkeit (101) von einem ersten Tank (91') durch negative Halbzellen (41) eines ersten Zellstacks (4) einer Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1') umgewälzt wird, wodurch die Elektrolytflüssigkeit (101) die negativen Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (4) durchläuft, wobei die negativen Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (4) mit negativen Halbzellen (41) eines zweiten Zellstacks (5) verbunden sind, wodurch die Elektrolytflüssigkeit (101) die negativen Halbzellen (41) des zweiten Zellstacks (5) durchläuft, wobei eine Spannung an den ersten Zellstack (4) und den zweiten Zellstack (5) der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1') angelegt wird und die Elektrolytflüssigkeit (101) in den negativen Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (4) und des zweiten Zellstacks (5) dabei elektrochemisch reduziert wird, und dass zumindest ein Teil der Verunreinigungen (11) der Elektrolytflüssigkeit (101) dabei auf negative Elektroden (410) der negativen Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (4) und des zweiten Zellstacks (5) abgeschieden wird, wobei die Elektrolytflüssigkeit (101) nach dem Durchlaufen der negativen Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (4) und des zweiten Zellstacks (5) über eine Verbindungsvorrichtung (10), welche die negativen Halbzellen (41) des zweiten Zellstacks (5) und die positiven Halbzellen (41) des zweiten Zellstacks (5) miteinander verbindet, ohne Durchlaufen eines zweiten Tanks die positiven Halbzellen (42) des zweiten Zellstacks (5) der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1) durchläuft.

5. Reinigungsverfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die positiven Halbzellen (41) des zweiten Zellstacks (5) mit positiven Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (4) verbunden sind, wodurch die Elektrolytflüssigkeit (101) die positiven Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (4) durchläuft.

6. Reinigungsverfahren nach Anspruch 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytflüssigkeit (101) nach dem Durchlaufen der positiver Halbzellen (42) des ersten Zellstacks (4) dem zweiten Tank zugeführt wird.

7. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungsvorrichtung (10) vorzugsweise als ein oder mehrere Schläuche ausgebildet ist.

8. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungsvorrichtung (10) eine Länge von 100 Metern nicht überschreitet, besonders vorzugsweise die Verbindungsvorrichtung (10) eine Länge von 10 Metern nicht überschreitet, ganz besonders vorzugsweise die Verbindungsvorrichtung (10) eine Länge von 1 Meter nicht überschreitet und in der am meisten bevorzugten Ausführungsform die
5 Verbindungsvorrichtung (10) eine Länge von 10 cm nicht überschreitet.
9. Reinigungsverfahren nach jeweils Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytflüssigkeit (101) nach Abschluss des Reinigungsverfahrens oxidiert wird.
10
10. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** während oder nach dem Reinigungsverfahren die negativen Elektroden (410) der negativen Halbzellen (41) einer Reinigung unterzogen werden, um die auf die negativen Elektroden (410) abgeschiedenen Verunreinigungen (11) zu entfernen.
15
11. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsverfahren durchgeführt wird, bis die Elektrolytflüssigkeit (101) weniger als 0.5 Massen-ppm Cu als Verunreinigung aufweist.
- 20 12. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsverfahren durchgeführt wird, bis die Elektrolytflüssigkeit (101) unter 1 Massen-ppm As, Pb, Sb als Verunreinigung aufweist.
- 25 13. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsverfahren durchgeführt wird, bis die Elektrolytflüssigkeit (101) jeweils unter 0,1 Massen-ppm der folgenden Elemente aufweist: Rh, Ru, Au, Ag und anderer Elemente der Pt-Gruppe.
- 30 14. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytflüssigkeit (101) eine Vanadium-Elektrolytflüssigkeit darstellt und dass die elektrochemische Reduzierung der Elektrolytflüssigkeit (101) in den negativen Halbzellen (41) durch zweiwertiges Vanadium V" gebildet wird.

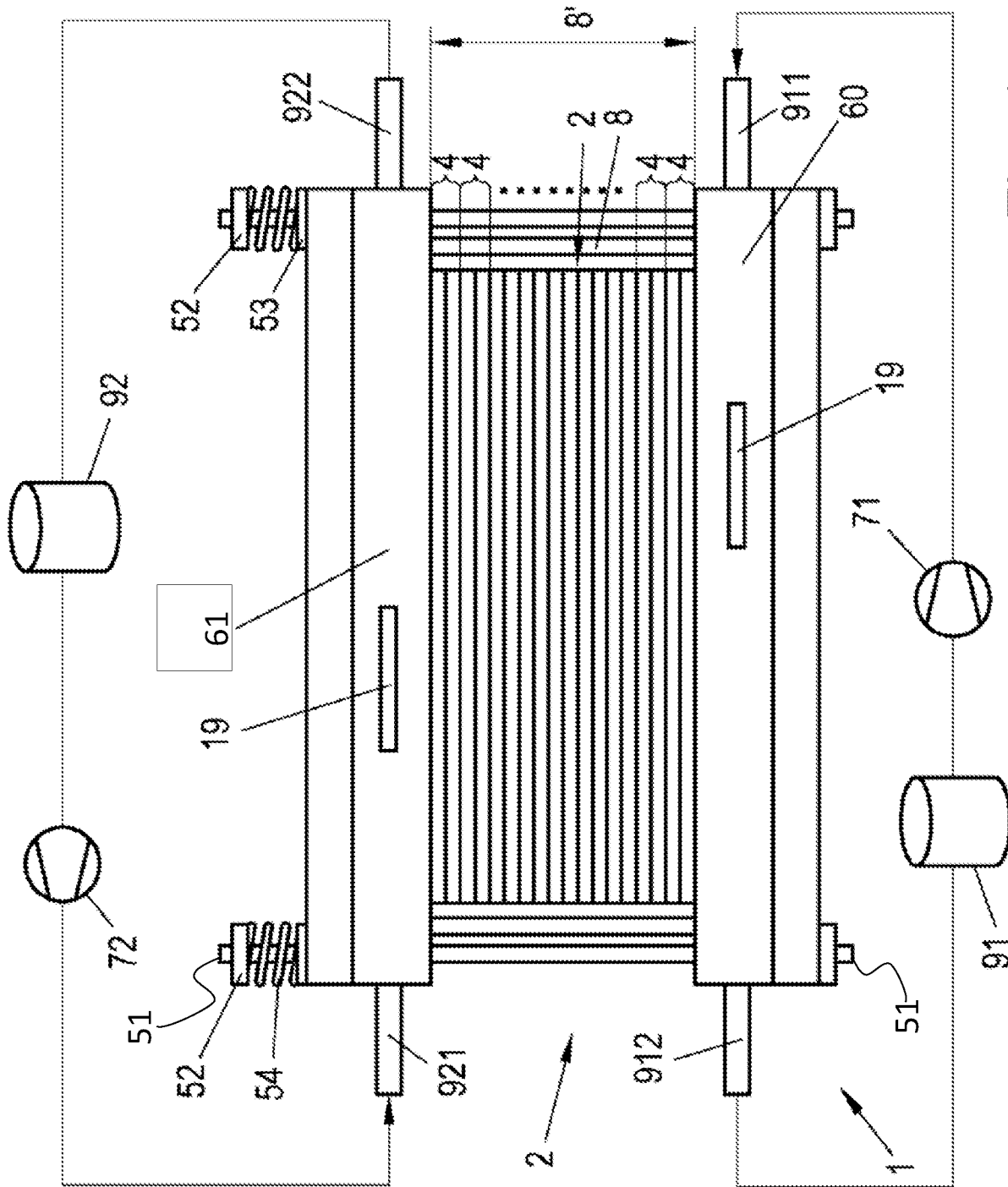


Fig. 1

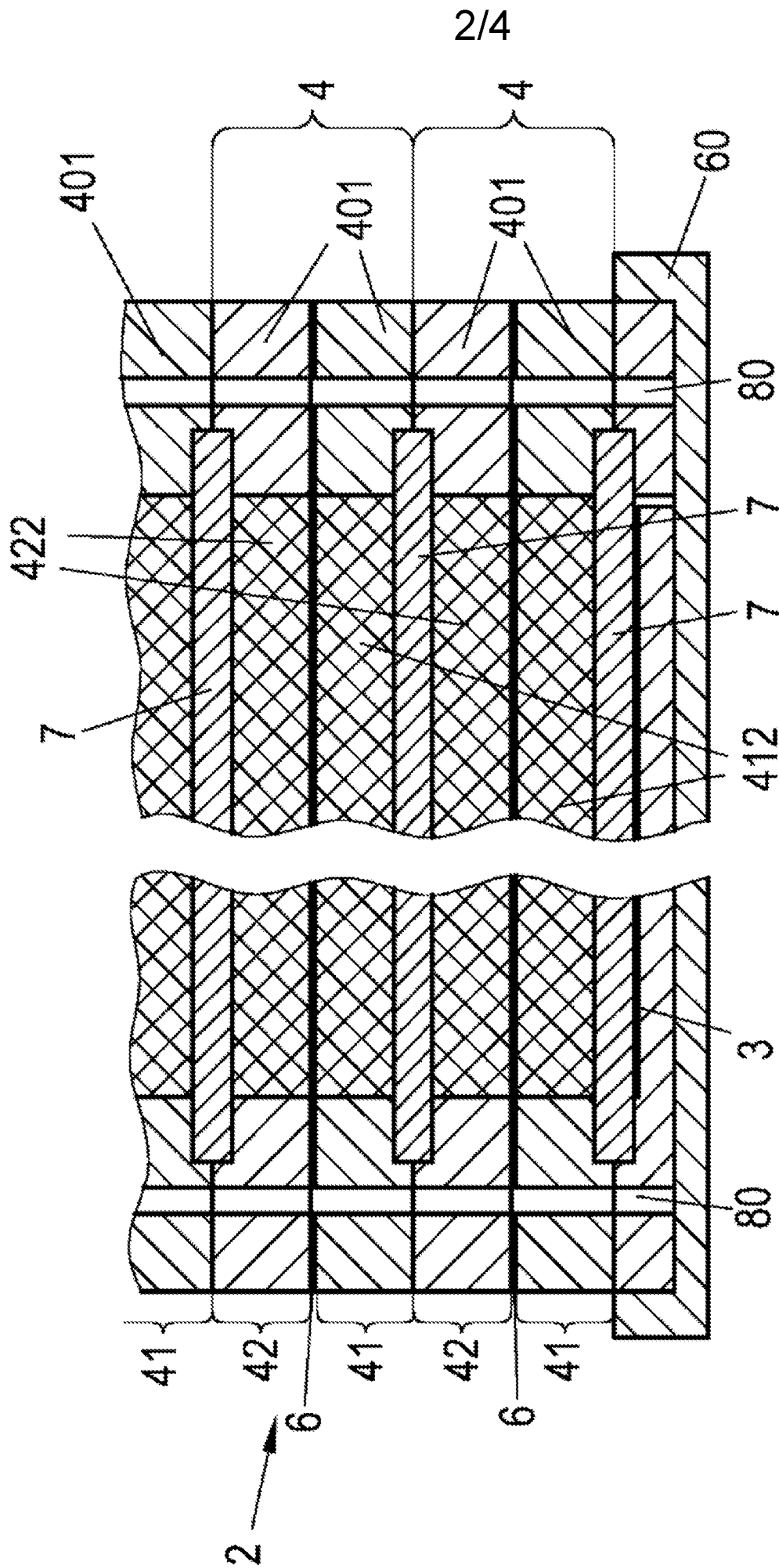


Fig. 2



Fig. 3

4/4

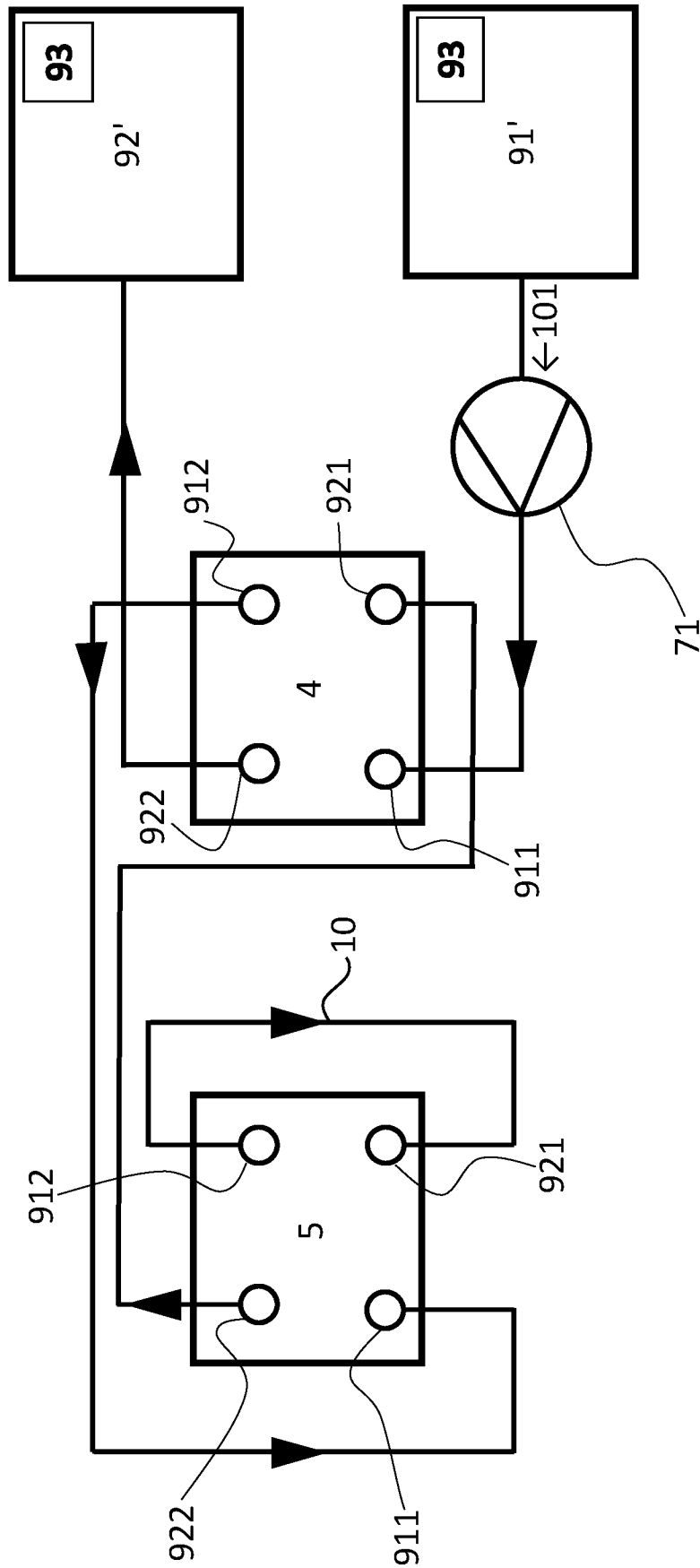


Fig. 4

Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß IPC: H01M 8/18 (2006.01); C25B 15/08 (2006.01); C01G 31/00 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß CPC: H01M 8/188 (2013.01); C25B 15/085 (2021.01); C01G 31/00 (2013.01)		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): H01M, C25B, C01G		
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, WPI, Volltextpatentdatenbanken EN, DE, Nichtpatentliteratur		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 15.12.2021 eingereichten Ansprüchen 1-14 erstellt.		
Kategorie ^{*)}	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	WO 2018108895 A1 (GILDEMEISTER ENERGY STORAGE GMBH [AT]) 21. Juni 2018 (21.06.2018) gesamtes Dokument	1-14
A	WO 2016160028 A1 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 06. Oktober 2016 (06.10.2016) gesamtes Dokument	1-14
A	US 2018102561 A1 (SULLIVAN JOSEPH T [US]) 12. April 2018 (12.04.2018) gesamtes Dokument	1-14
Datum der Beendigung der Recherche: 18.07.2022		Seite 1 von 1
		Prüfer(in): PLESSL Christof
^{*)} Kategorien der angeführten Dokumente: <ul style="list-style-type: none"> X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein „älteres Recht“ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist. 		

Patentansprüche

1. Reinigungsverfahren zum Verringern von Verunreinigungen einer Elektrolytflüssigkeit (101) geeignet für eine Redox-Durchflussbatterie, wobei die Elektrolytflüssigkeit (101) aus
5 einer Mischung von negativer und positiver Elektrolytflüssigkeit der Redox-Durchflussbatterie, vorzugsweise im Verhältnis 50:50, besteht und die Elektrolytflüssigkeit (101) von einem ersten Tank (91') durch negative Halbzellen (41) eines Zellstacks (2) oder mehrerer Zellstacks (4) einer Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1') umgewälzt wird, wodurch die Elektrolytflüssigkeit (101) die negativen Halbzellen (41) durchläuft, wobei eine
10 Spannung an den Zellstack (2) oder mehrere Zellstacks (2) der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1') angelegt wird und die Elektrolytflüssigkeit (101) in den negativen Halbzellen (41) dabei elektrochemisch reduziert wird, und dass zumindest ein Teil der Verunreinigungen der Elektrolytflüssigkeit (101) dabei auf negative Elektroden (412) der negativen Halbzellen (41) abgeschieden wird, **dadurch gekennzeichnet, dass die**
15 Elektrolytflüssigkeit (101) nach dem Durchlaufen der negativen Halbzellen (41) des einen Zellstacks (2) oder der mehreren Zellstacks über eine Verbindungsvorrichtung (10), welche die negativen Halbzellen (41) und die positiven Halbzellen (42) eines Zellstacks (2) miteinander verbindet, ohne Durchlaufen eines zweiten Tanks positive Halbzellen (42) des einen Zellstacks (2) oder der mehreren Zellstacks der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie
20 (1) durchläuft.

2. Reinigungsverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die negativen Halbzellen (41) mit einem negativen Zufluss (911) und einem negativen Abfluss (912) verbunden sind, wobei die Elektrolytflüssigkeit (101) über den negativen Zufluss (911) in die
25 negativen Halbzellen (41) hineingeführt wird und über den negativen Abfluss (912) aus den negativen Halbzellen (41) herausgeführt wird und die positiven Halbzellen (42) mit einem positiven Zufluss (921) und einem positiven Abfluss (922) verbunden sind, wobei die Elektrolytflüssigkeit (101) über den positiven Zufluss (921) in die positiven Halbzellen (42) hineingeführt wird und über den positiven Abfluss (922) aus den positiven Halbzellen (42)
30 herausgeführt wird, wobei die Verbindungsvorrichtung (10) den negativen Abfluss (912) und den positiven Zufluss (921) miteinander verbindet.

3. Reinigungsverfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass die** Elektrolytflüssigkeit (101) nach dem Durchlaufen positiver Halbzellen (42) des einen
35 Zellstacks (2) oder der mehreren Zellstacks dem zweiten Tank zugeführt wird.

4. Reinigungsverfahren zum Verringern von Verunreinigungen einer Elektrolytflüssigkeit (101) geeignet für eine Redox-Durchflussbatterie, wobei die Elektrolytflüssigkeit (101) aus einer Mischung von negativer und positiver Elektrolytflüssigkeit der Redox-Durchflussbatterie, vorzugsweise im Verhältnis 50:50, besteht und die Elektrolytflüssigkeit (101) von einem ersten Tank (91') durch negative Halbzellen (41) eines ersten Zellstacks (2) einer Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1') umgewälzt wird, wodurch die Elektrolytflüssigkeit (101) die negativen Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (2) durchläuft, wobei die negativen Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (2) mit negativen Halbzellen (41) eines zweiten Zellstacks (5) verbunden sind, wodurch die Elektrolytflüssigkeit (101) die negativen Halbzellen (41) des zweiten Zellstacks (5) durchläuft, wobei eine Spannung an den ersten Zellstack (2) und den zweiten Zellstack (5) der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1') angelegt wird und die Elektrolytflüssigkeit (101) in den negativen Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (2) und des zweiten Zellstacks (5) dabei elektrochemisch reduziert wird, und dass zumindest ein Teil der Verunreinigungen der Elektrolytflüssigkeit (101) dabei auf negative Elektroden (412) der negativen Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (2) und des zweiten Zellstacks (5) abgeschieden wird, wobei die Elektrolytflüssigkeit (101) nach dem Durchlaufen der negativen Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (2) und des zweiten Zellstacks (5) über eine Verbindungsvorrichtung (10), welche die negativen Halbzellen (41) des zweiten Zellstacks (5) und die positiven Halbzellen (41) des zweiten Zellstacks (5) miteinander verbindet, ohne Durchlaufen eines zweiten Tanks die positiven Halbzellen (42) des zweiten Zellstacks (5) der Reinigungs-Redox-Durchflussbatterie (1) durchläuft.

5. Reinigungsverfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die positiven Halbzellen (41) des zweiten Zellstacks (5) mit positiven Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (4) verbunden sind, wodurch die Elektrolytflüssigkeit (101) die positiven Halbzellen (41) des ersten Zellstacks (2) durchläuft.

6. Reinigungsverfahren nach Anspruch 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytflüssigkeit (101) nach dem Durchlaufen der positiver Halbzellen (42) des ersten Zellstacks (2) dem zweiten Tank zugeführt wird.

7. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungsvorrichtung (10) vorzugsweise als ein oder mehrere Schläuche ausgebildet ist.

8. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungsvorrichtung (10) eine Länge von 100 Metern nicht überschreitet, besonders vorzugsweise die Verbindungsvorrichtung (10) eine Länge von 10 Metern nicht überschreitet, ganz besonders vorzugsweise die Verbindungsvorrichtung (10) eine Länge von 1 Meter nicht überschreitet und in der am meisten bevorzugten Ausführungsform die Verbindungsvorrichtung (10) eine Länge von 10 cm nicht überschreitet.
9. Reinigungsverfahren nach jeweils Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytflüssigkeit (101) nach Abschluss des Reinigungsverfahrens oxidiert wird.
10. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** während oder nach dem Reinigungsverfahren die negativen Elektroden (412) der negativen Halbzellen (41) einer Reinigung unterzogen werden, um die auf die negativen Elektroden (412) abgeschiedenen Verunreinigungen zu entfernen.
11. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsverfahren durchgeführt wird, bis die Elektrolytflüssigkeit (101) weniger als 0.5 Massen-ppm Cu als Verunreinigung aufweist.
12. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsverfahren durchgeführt wird, bis die Elektrolytflüssigkeit (101) unter 1 Massen-ppm As, Pb, Sb als Verunreinigung aufweist.
13. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsverfahren durchgeführt wird, bis die Elektrolytflüssigkeit (101) jeweils unter 0,1 Massen-ppm der folgenden Elemente aufweist: Rh, Ru, Au, Ag und anderer Elemente der Pt-Gruppe.
14. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytflüssigkeit (101) eine Vanadium-Elektrolytflüssigkeit darstellt und dass die elektrochemische Reduzierung der Elektrolytflüssigkeit (101) in den negativen Halbzellen (41) durch zweiwertiges Vanadium V" gebildet wird.