

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. August 2010 (26.08.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/094657 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**H01M 8/18 (2006.01)**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP20 10/05 1872

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Februar 2010 (15.02.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2009 009 357.5  
18. Februar 2009 (18.02.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; HansasträÙe 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NOACK, Jens** [DE/DE]; Reißweg 14, 76327 Pfinztal (DE). **TÜBKE, Jens** [DE/DE]; Ruhesteinweg 17, 76337 Waldbronn (DE). **PINKWART, Karsten** [DE/DE]; Taubenstr. 17, 76327 Pfinztal (DE).

(74) Anwalt: **HAGGENMÜLLER, Christian**; Maiwald Patentanwalts GmbH, Elisenstr. 3 / Elisenhof, 80335 München (DE).

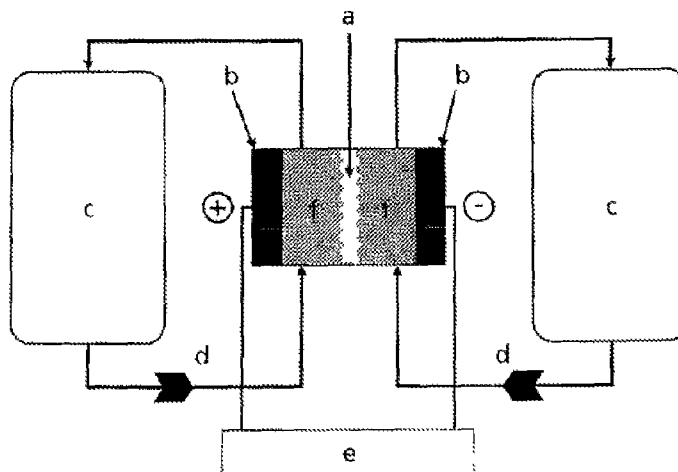
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR STORING ELECTRICAL ENERGY IN IONIC LIQUIDS

(54) Bezeichnung : METHODE ZUR SPEICHERUNG VON ELEKTRISCHER ENERGIE IN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN



Figur 1

(57) Abstract: The present invention relates to a redox flow battery that comprises an electrolyte that contains at least one ionic liquid.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Redox-Flow-Batterie, welche einen Elektrolyten aufweist, der zumindest eine ionische Flüssigkeit enthält.

WO 2010/094657 A1



**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

5

10

---

Methode zur Speicherung von elektrischer Energie in ionischen Flüssigkeiten

---

15 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.

20

Eine sekundäre Batterie ist eine elektrochemische Zelle, die aus zwei Halbzellen besteht, die wiederum durch einen ionenleitenden Separator getrennt sind. Der Separator sorgt für einen Ladungsausgleich, verhindert aber den Stoffübergang zwischen den Halbzellen. In der negativen Halbzelle findet während des

25 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.

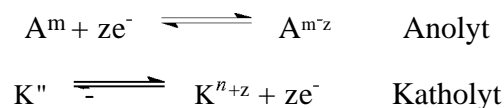
Um einen Ausgleich der Ladung und eine Bewegung der Ionen zu ermöglichen, ist in  
30 beiden Halbzellen als Ionenleiter ein flüssiger Stoff oder Stoffgemisch, als Elektrolyt bezeichnet, notwendig. Die Elektrode ist dabei die Phasengrenze zwischen elektrischem Leiter und ionischem Leiter. Das aktive Material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

- 2 -

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 Energiemenge und Leistung unabhängig  
 5 voneinander skalieren lassen, da der Elektrolyt aus Vorratsbehältern an den Elektroden vorbeigeführt werden kann. Dieser Typ von elektrochemischem Energiespeicher wird Redox-Flow-Batterie genannt.

Die allgemeinen chemischen Reaktionen sind folgende:

10

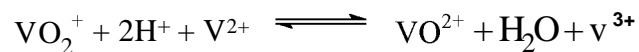


Der Elektrolyt von Redox-Flow-Batterien besteht typischerweise aus in Wasser  
 15 gelösten Mineralsäuren oder organischen Säuren. Durch die Verwendung von Wasser als Bestandteil des Elektrolyts ist ein Potentialfenster von ca. -0,5 V bis 1,2 V mit Graphitelektroden gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode möglich. Jenseits dieser als Potentialfenster bezeichneten Grenzen setzt eine Zersetzung von Wasser und damit die Zerstörung des wasserbasierten Elektrolyten, Gasentwicklung  
 20 und Wirkungsgradverlust ein. Die Gesamtspannung einer wasserbasierten Redox-Flow-Batterie mit Graphitelektroden ist damit auf max. 1,7 V begrenzt.

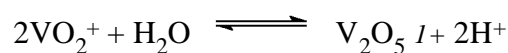
Es existieren jedoch Kombinationen aus Redoxpaaren, bei der sich eine höhere Spannung als 1,7 V einstellt. Um diese Kombinationen von Redoxpaaren als  
 25 elektrochemischen Energiespeicher nutzen zu können, müssen nichtwässrige Elektrolyte eingesetzt werden, so wie es mit organischen Säuren möglich 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.

- 3 -

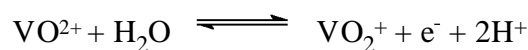
Die Energiedichte von Redox-Flow-Batterien ist abhängig von der Löslichkeit der Redoxpaare. Für eine möglichst hohe Energiedichte befinden sich die Redoxpaare an der Grenze der Löslichkeit im Elektrolyt. Ein Typ von Redox-Flow-Batterie ist die  
 5 Vanadium-Redox-Flow-Batterie. Die Reaktionsgleichung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



- 10 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 ( $\text{VO}_2^+$ ) in wässriger  
 15 Schwefelsäure. Bei Temperaturen oberhalb von 40°C bildet sich nach der Gleichung in Abhängigkeit von der Zeit und dem Verhältnis an Vanadyl-/Divanadyl-Kationen ( $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ ) aus gelösten Divanadyl-Kationen ( $\text{VO}_2^+$ ) festes Vanadiumpentoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) im Katholyt, das für die chemischen Reaktionen nicht mehr zur Verfügung steht, dadurch Leistung und Kapazität des Speichers verringert und einen  
 20 Druckanstieg im Katholyten durch die filtrierende Wirkung des Graphitfilzes in der positiven Halbzelle bewirkt.



- 25 Divanadyl-Kationen ( $\text{VO}_2^+$ ) entstehen in einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie während des Ladevorgangs nach folgender Reaktionsgleichung:



- In wässrigen Systemen besitzt Kohlenstoff in seinen Modifikationen Diamant, Graphit sowie Glaskohlenstoff ein großes elektrochemisches Potentialfenster. Elektrodenmaterialien mit vergleichbarem Potentialfenster dürfen keine passivierenden Schichten 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 einsetzen zu können.
- 5
- 10 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.
- 15 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
- 20 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.
- 25 Generell hängt die Energiedichte einer Redox-Flow-Batterie unmittelbar von der Löslichkeit der Redoxpaare in dem Elektrolyten ab. Um die Löslichkeit zu erhöhen, werden Säuren oder Basen als Bestandteile des Elektrolyten in höheren Konzentrationen eingesetzt oder Stabilisierungsmittel zugegeben.

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.

5

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  $40^{\circ}\text{C}$  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  $40^{\circ}\text{C}$  ansteigen. Dies muss gegebenenfalls durch Kühlung gewährleistet werden.

10

15

20

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  $> 1,6$  mol/L im Ladevorgang nur bis zu ca. 80% der Vanadyl-Kationen zu Divanadyl-Kationen umgesetzt, entsprechend einem Ladungszustand von 80%.

25

3. Die standardmäßige Konzentration des Vanadiumelektrolyts ist 1,6 mol/L in 3 M Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). 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 mol/L Phosphorsäure verhindert.

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

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

10

In diesem Zusammenhang ist auch zu berücksichtigen, dass gemäß der *VAWT HOFFSCHENREGEL* (RGT-Regel) bei einer Erhöhung der Temperatur um 10K die Reaktionsgeschwindigkeit von chemischen Reaktionen um etwa das Doppelte ansteigt. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist mit einer Erhöhung der  
15 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<sup>0</sup>C beschränkt.

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

- 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  
30 z.B. Betriebstemperatur oder Wahl des Elektrodenmaterials ermöglicht wird.



- 7 -

Gelöst wird diese Aufgabe gemäß der vorliegenden Erfindung durch die Bereitstellung einer Redox-Flow-Batterie, die einen Elektrolyten umfasst, der zumindest eine ionische Flüssigkeit enthält.

5

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.

- 10 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
- 15 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.

- In Übereinstimmung mit einer herkömmlichen Redox-Flow-Batterie weist die
- 20 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.

- Wie bereits oben diskutiert, sorgt der Separator für einen Ladungsausgleich,
- 25 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.

30

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

5

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 Kationen zusammensetzen. Liegt die Ionische Flüssigkeit unter 100 °C schmelzflüssig vor, spricht man von RTILs (Room Temperature Ionic Liquids).

10

Typische Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten sind

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

15

20

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.

25

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.

- 9 -

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.

5 Bevorzugt ist der Elektrolyt wasserfrei.

Durch die Verwendung von wasserfreien Elektrolyten ist ein größeres elektrochemisches Potentialfenster als bei wasserbasierten Redox-Flow-Batterien realisierbar. Mit Erhöhung der Spannung erhöhen sich die Leistung und die

10 Energiedichte des Systems.

Der Gehalt an ionischer Flüssigkeit im Elektrolyten kann über einen weiten Bereich variiert werden und liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 100 Gew.-%. Bevorzugt besteht der Elektrolyt der erfindungsgemäßen Redox-Flow-Batterie zu mindestens 80

15 Gew.-%, bevorzugter zu mindestens 90 Gew.-%, noch bevorzugter zu mindestens 100 Gew.-% aus der/den ionischen Flüssigkeit/en.

Bevorzugt wird das Anion der ionischen Flüssigkeit(en) aus Halogenid, Phosphat wie z.B. Hexafluorophosphat, Arsenat, Antimonat, Nitrit, Nitrat, Sulfat wie z.B.

20 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.

25 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(heptafluoro-

- 10 -

propyl)trifluorophosphat, Bis[oxalato (2-)]borat, Bis[salicylato (2-)]borat, Bis[1,2-benzoldiolato (2-)-O, O']borat, Tetracyanoborat,

5 tetrasubstituiertes Borat der allgemeinen Formel  $[BRaRbR_cR_d]^-$ , wobei Ra bis Rd 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,

10

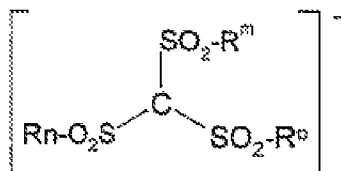
organisches Sulfonat der allgemeinen Formel  $[R_e-SO_3]^-$ , wobei  $R_e$  für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch  
15 eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht,

Carboxylat der allgemeinen Formel  $[R_f-COO]^-$ , 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  
20 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht,

(Fluoralkyl)fluorphosphat,

25 Imid der allgemeinen Formeln  $[R_g-SO_2-N-SO_2-Rh]^-$ ,  $[R_i-SO_2-N-CO-R_j]^-$  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  
30 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
- 5 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 ;
- 10 organisches Sulfat der allgemeinen Formel  $[\text{RpO-SOs}]^-$ , wobei Rp 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.
- 15 Bevorzugt wird das Kation der ionischen Flüssigkeit(en) aus Imidazolium, Pyridinium, Pyrazolium, Chinolinium, Thiazolium, Triazinium, Pyrrolidinium, Phosphonium, Ammonium, Sulfonium, oder deren Gemischen ausgewählt.
- 20 Als bevorzugte Kationen der ionischen Flüssigkeit können beispielhaft genannt werden:
- Quartäre Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel  $[\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4]^+$ , wobei  $R_1, R_2, R_3, R_4$ , die gleich oder unterschiedlich sein können,  $\text{C}_{1-2}$ -Alkyl oder
- 25 Phenyl- $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl bedeuten, und/oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen für einen substituierten oder unsubstituierten  $\text{C}_{4-5}$ -Alkenylenrest stehen;

- 12 -

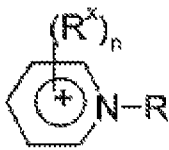
quartäre Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel  $[\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4]^+$ ,  
wobei  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ , die gleich oder unterschiedlich sein können,  $\text{C}_{1-12}$ -Alkyl oder  
Phenyl- $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl bedeuten, und/oder  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  zusammen für einen substituierten  
oder unsubstituierten  $\text{C}_{4-5}$ -Alkenylenrest stehen;

5

Imidazolium- Kationen der allgemeinen Formel

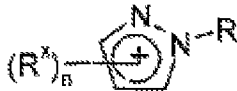


Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel

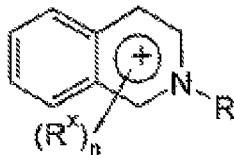


10

Pyrazolium- Kationen der allgemeinen Formel



Chinolinium- Kationen der allgemeinen Formel



15

Thiazolium- Kationen der allgemeinen Formel



Triazinium-Kationen der allgemeinen Formel



wobei n, R und R<sup>x</sup> die folgende Bedeutung haben:

- 5 n ist 0, 1, 2, 3 oder 4;  
 R ist Wasserstoff, C<sub>1-12</sub>-Alkyl oder Phenyl-C<sub>1-4</sub>-alkyl;  
 R<sup>x</sup> ist d<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen, Amino, Cyan, Ci<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxylat oder Sulfonat.

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

- Bevorzugt wird für die positive Halbzelle das Redox-Paar aus V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup>, F<sub>2</sub>/F<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>/O<sup>2-</sup>, (VO<sub>2</sub>, Ag<sup>2+</sup>/Ag<sup>+</sup>, Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>, N<sub>2</sub>OAN<sub>2</sub>, Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>, Au<sup>+</sup>/Au, Mn<sup>7+</sup>/Mn<sup>4+</sup>, Ni<sup>4+</sup>/Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup>/Pb<sup>2+</sup>, Au<sup>3+</sup>/Au<sup>+</sup>, Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>, Tl<sup>3+</sup>/Tl<sup>2+</sup>, Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>, Pu<sup>5+</sup>/Pu<sup>4+</sup>, Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>, I<sup>5+</sup>/I<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, Pu<sup>4+</sup>/Pu<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup>/AHg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>/AHg, U<sup>5+</sup>/U<sup>4+</sup>, Ag<sup>2+</sup>/Ag<sup>+</sup>, V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup>, Ru<sup>3+</sup>/Ru<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup>, Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>, I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> ausgewählt.
- 15

- Bevorzugt wird für die negative Halbzelle das Redox-Paar aus V<sup>3+</sup>/V<sup>2+</sup>, Np<sup>4+</sup>/Np<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>/Sr, Ba<sup>2+</sup>/Ba, Ce<sup>3+</sup>/Ce, Zn<sup>2+</sup>/Zn, As<sup>5+</sup>/As<sup>3+</sup>, U<sup>4+</sup>/U<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>/Sb<sup>3+</sup>, S<sup>4+</sup>/S<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>/In<sup>2+</sup>, Ni<sup>4+</sup>/Ni<sup>2+</sup>, S/S<sup>2-</sup>, Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>2+</sup>, In<sup>2+</sup>/In<sup>+</sup>, Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>/Pb, Tl<sup>+</sup>/Tl, Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>/Na, Li<sup>+</sup>/Li, K<sup>+</sup>/K, Mg<sup>+</sup>/Mg, Mg<sup>2+</sup>/Mg, Ca<sup>+</sup>/Ca, Ca<sup>2+</sup>/Ca, Sr<sup>+</sup>/Sr, Be<sup>2+</sup>/Be ausgewählt.
- 20

- 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 V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> als Redox-Paar und für die negative Halbzelle V<sup>3+</sup>/V<sup>2+</sup> als Redox-Paar verwendet.
- 25

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

- Eisen-Chrom-Redox-Flow-Batterie  
Positive Halbzelle:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ; negative Halbzelle:  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$
- 5
- Cer-Vanadium-Redox-Flow-Batterie  
Positive Halbzelle:  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ; negative Halbzelle:  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$
- Eisen-Titan-Redox-Flow-Batterie  
10 Positive Halbzelle:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ; negative Halbzelle:  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$
- Polysulfid-Bromid-Redox-Flow-Batterie  
Positive Halbzelle:  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ ; negative Halbzelle:  $\text{S}_4^{2-}/\text{S}_2^{2-}$
- 15 - Vanadium-Bromid-Redox-Flow-Batterie  
Positive Halbzelle:  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ ; negative Halbzelle:  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$
- Zink-Brom-Redox-Flow-Batterie  
Positive Halbzelle:  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ ; negative Halbzelle:  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$
- 20

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Vanadium-Redox-Flow-Batterie eine Betriebstemperatur im Bereich von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , bevorzugter im Bereich von  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $200\text{ }^\circ\text{C}$  auf. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Betriebstemperatur der Vanadium-Redox-Flow-Batterie oberhalb von  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , noch  
25 bevorzugter oberhalb von  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

Bevorzugt liegt in der Vanadium-Redox-Flow-Batterie die Konzentration der Vanadium-Ionen im Elektrolyten im Bereich von  $0,1\text{ mol/L}$  bis  $10\text{ mol/L}$ , noch bevorzugter im Bereich von  $0,1\text{ mol/L}$  bis  $5\text{ mol/L}$ . In einer bevorzugten



Ausführungsform liegt die Konzentration der Vanadium-Ionen im Elektrolyten oberhalb von 2 mol/L, noch bevorzugter oberhalb von 3 mol/L.

Wie bereits oben diskutiert, kommt es bei der herkömmlichen Vanadium-Redox-  
5 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  
10 Energiedichten bei einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie. Weiterhin kann der  
Arbeitsbereich der Batterie über 40°C ausgedehnt werden, was zu einer höheren  
Leistungsdichte führt.

Ionische Flüssigkeiten besitzen andere Schmelz- und Siedepunkte als Wasser und in  
15 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  
20 Flüssigkeiten Betriebstemperaturen unterhalb des Gefrierpunktes von Wasser (0°C)  
erreicht werden. Damit kann eine eventuelle Heizung der Anlage entfallen.

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

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  
30 zu nutzen.

- 16 -

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.

5 Damit können wesentlich höhere Energiedichten erzielt werden als in jetzigen Systemen mit wässrigen Elektrolyten.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Redox-Flow-Batterie metallische Elektroden auf. Bevorzugt wird das Metall aus Eisen,

10 Eisenlegierungen, Kupfer, Kupferlegierungen, Nickel, Nickellegierungen, Zink, Zinklegierungen, Silber, Silberlegierungen, Aluminium, Aluminiumlegierungen ausgewählt.

Durch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten mit sehr geringem Wassergehalt  
15 oder wasserfreien ionischen Flüssigkeiten kann die Zersetzung von Wasser vollständig oder zumindest weitgehend vermieden werden. Das Potentialfenster befindet sich innerhalb der Zersetzung der ionischen Flüssigkeiten. Damit lassen sich im Gegensatz zu wässrigen Elektrolyten metallische Elektroden verwenden.

20 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, mechanisch stabil.

Die Elektroden werden entweder mittels bekannter Beschichtungsverfahren (z.B.  
25 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.

Elektroden aus Diamant sind zur Einstellung der gewünschten elektrischen  
30 Leitfähigkeit bevorzugt mit Bor, Stickstoff und/oder Phosphor dotiert. Durch die

- 17 -

Wahl des Dotierungsmittels und den Dotierungsgrad kann die elektrische Leitfähigkeit angepasst werden.

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

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.

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

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

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

Durch die nachfolgend beschriebenen Beispiele wird die vorliegende Erfindung eingehender erläutert.

### **Beispiele**

30

In dem nachfolgend beschriebenen Beispiel wurde 2-Hydroxyethylformiat als ionische Flüssigkeit und Lösungsmittel für anorganische Salze in einer Redox-Flow-Batterie verwendet.

- 5 Je 0,5 mol Vanadium(III)-chlorid ( $VCl_3$ ) wurden in 2 x 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  
10 hergestellten  $V^{4+}$ -Lösung als Ausgangselektrolyt für die Versuche zu Energiespeicherung bzw. Energieentnahme.

- 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  
15 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  $mA/cm^2$  in den Grenzen von 0,5V - 1,65V geladen und entladen. Dabei wurden nahezu 9000 Zyklen absolviert. In Figur 2 ist der Spannungsverlauf der ersten 10  
20 Lade- und Entladezyklen aufgetragen.

In Figur 3 ist der Verlauf der Entladekapazität, bezogen auf die erste Entladekapazität, der ersten 5000 Lade- und Entladezyklen dargestellt.

- 25 Figur 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 potentiostatischem Laden bei einer Spannung von 1,65 V bis zu einer Stromstärke  
30 von 0,15 A. Anschließend erfolgte sofort der Entladevorgang. Bei einer Stromstärke

- 19 -

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  
5 Sekunden ohne Belastung. In diesem Schritt steigt die Spannung der Batterie auf ca. 0,7 V. Diese Lade-/Entladezyklen wurden wie in Figur 3 dargestellt 5000 mal durchgeführt. Dabei ist in Figur 3 die aus den Strom-, Spannungs-, und Zeitmessungen berechnete Kapazität bezogen auf die erste Entladekapazität dargestellt. Die Entladekapazität des ersten Entladevorgangs in Amperestunden (Ah)  
10 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.

15

### Ansprüche

1. Redox-Flow-Batterie, umfassend einen Elektrolyten, der zumindest eine ionische Flüssigkeit enthält.
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 der Elektrolyt zu mindestens 0,1 Gew.-% aus der/den ionischen Flüssigkeit/en besteht.
5. 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 wird.
6. 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 wird.
7. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei für die positive Halbzelle das Redox-Paar aus  $V^{4+}/V^{5+}$ ,  $F_2ZF$ ,  $O_2ZO^{2-}$ ,  $O_3/O_2$ ,  $Ag^2VAg^+$ ,  $Co^{3+}/Co^{2+}$ ,  $N_2OZN_2$ ,  $Ce^{4+}ZCe^{3+}$ ,  $Au^+ZAu$ ,  $Mn^{7+}ZMn^{4+}$ ,  $Ni^{4+}ZNi^{2+}$ ,  $Mn^{3+}ZMn^{2+}$ ,  $Pb^{4+}ZPb^{2+}$ ,  $Au^{3+}ZAu^+$ ,  $Cl_2ZCl^-$ ,  $Tl^{3+}ZTl^{2+}$ ,  $Mn^{4+}ZMn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}ZCu^+$ ,

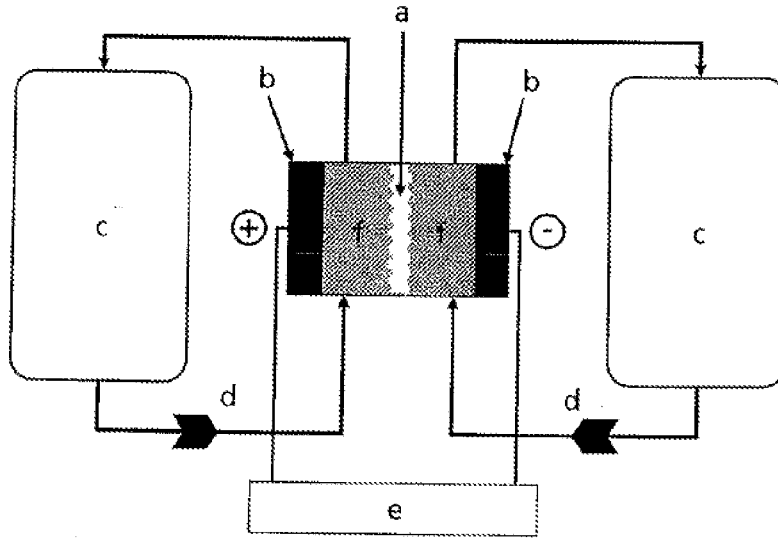
$\text{Pu}^{5+}/\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^{5+}/\text{I}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$ ,  $\text{U}^{5+}/\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^2\text{VAg}^+$ ,  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^4\text{VSn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  oder  $\text{I}_2/\text{I}^-$  ausgewählt wird.

8. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei für die negative Halbzelle das Redox-Paar aus  $\text{Y}^{3+}/\text{Y}^{2+}$ ,  $\text{Np}^4\text{VNp}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^4\text{VSn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^2\text{VSr}$ ,  $\text{Ba}^2\text{VBa}$ ,  $\text{Ce}^3\text{VCe}$ ,  $\text{Zn}^2\text{VZn}$ ,  $\text{As}^5\text{VAs}^{3+}$ ,  $\text{U}^{4+}\text{U}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^5\text{VSb}^{3+}$ ,  $\text{S}^4\text{VS}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}/\text{In}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{S}/\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{In}^{2+}/\text{In}^+$ ,  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^2\text{VPb}$ ,  $\text{TlVTL}$ ,  $\text{Ti}^4\text{VTi}^{3+}$ ,  $\text{NaVNa}$ ,  $\text{LiVLi}$ ,  $\text{K}^+/\text{K}$ ,  $\text{MgVMg}$ ,  $\text{Mg}^2\text{VMg}$ ,  $\text{CaVCa}$ ,  $\text{Ca}^2\text{VCa}$ ,  $\text{SrVSr}$  oder  $\text{Be}^2\text{VBe}$  ausgewählt wird.
9. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei für die positive Halbzelle  $\text{Y}^{4+}\text{Y}^{5+}$  als Redox-Paar und für die negative Halbzelle  $\text{Y}^{3+}\text{Y}^{2+}$  als Redox-Paar verwendet wird.
10. Redox-Flow-Batterie gemäß Anspruch 9, wobei die Betriebstemperatur im Bereich von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $400\text{ }^\circ\text{C}$  liegt.
11. Redox-Flow-Batterie gemäß Anspruch 9 oder 10, wobei die Konzentration der Vanadium-Ionen im Elektrolyten im Bereich von  $0,1\text{ mol/L}$  bis  $10\text{ mol/L}$  liegt.
12. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der Ansprüche 1-6, wobei in zumindest einer Halbzelle, bevorzugter in beiden Halbzellen der Redox-Flow-Batterie das Redox-Paar von der ionischen Flüssigkeit gebildet wird.
13. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Elektroden aus metallischen Elektroden, Diamant-Elektroden, oder Indium-Zinn-Oxid-Elektroden ausgewählt werden.

14. Redox-Flow-Batterie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Elektrolyt keinen Zusatz von Stabilisierungsmitteln und/oder Säuren bzw. Basen enthält.
- 5 15. Verwendung eines Elektrolyten, der eine ionische Flüssigkeit enthält, in einer Redox-Flow-Batterie.

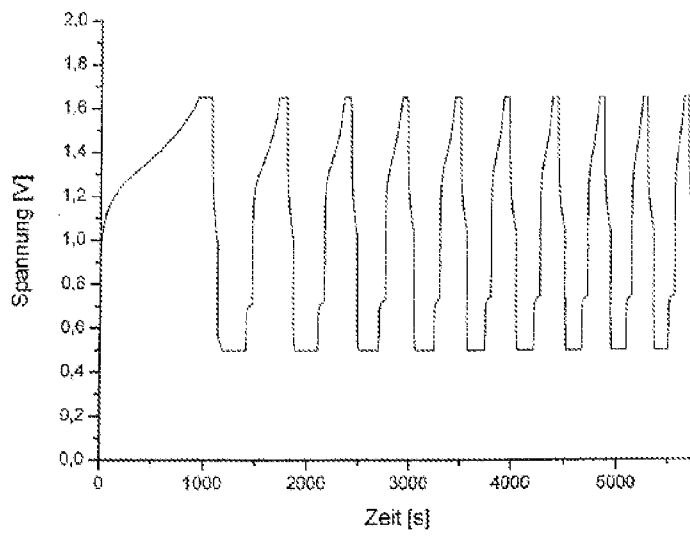


Figuren



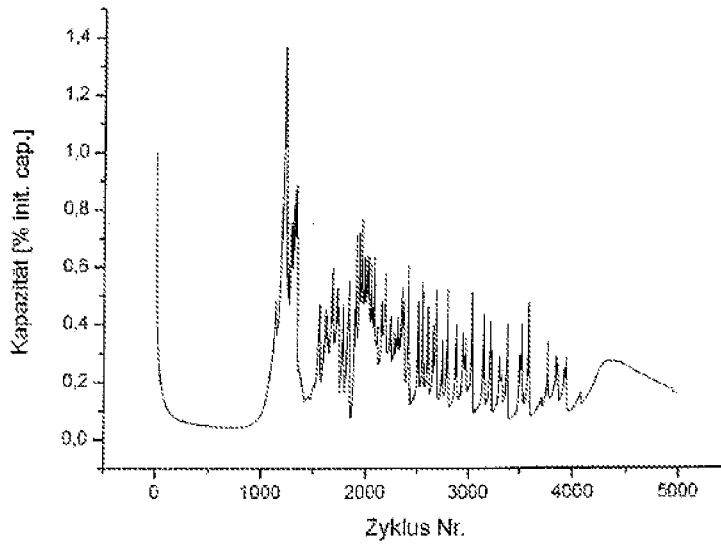
5

Figur 1



10

Figur 2



Figur 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/051872

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01M8/18 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols) HOIM		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal , WPI Data		
<b>C DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X	<b>KATAYAMA Y ET AL: "Redox reaction in 1-ethyl-3-methylimidazolium-iron Chlorides molten salt System for battery application"</b> <b>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH LNKD- D01:10.1016/S0378-7753(02)00077-0, vol. 109, no. 2, 1 July 2002 (2002-07-01), pages 327-332, XP004361545 ISSN: 0378-7753 page 327 - left-hand column page 328, right-hand column, paragrafi 3</b> -----	1-10, 14, 15
X	<b>US 4 786 567 A (SKYLLAS-KAZACOS MARIA [AU] ET AL) 22 November 1988 (1988-11-22) column 6, line 20 - line 23; Claims 1, 8</b> -----	1, 2, 5-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex
* Special categories of cited documents 'A' document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure use exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive Step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive Step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art '&' document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search  11 June 2010	Date of mailing of the international search report  24/06/2010	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Koessler, Jean-Luc	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/051872

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4786567	A	22-11-1988	NONE

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/051872

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. H01M8/18  
 ADD.  
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B RECHERCHIERTE GEBIETE**  
 Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 HOIM

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl verwendete Suchbegriffe)  
 EPO-Internal , WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr Anspruch Nr
X	<b>KATAYAMA Y ET AL: "Redox reaction in 1-ethyl-3-methylimidazolium-iron chlorides molten salt system for battery application"</b> <b>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH</b> <b>LNKD- DOI:10.1016/S0378-7753(02)00077-0,</b> <b>Bd. 109, Nr. 2, 1. Juli 2002 (2002-07-01),</b> <b>Seiten 327-332, XP004361545</b> <b>ISSN: 0378-7753</b> <b>Seite 327 - linke Spalte</b> <b>Seite 328, rechte Spalte, Absatz 3</b> -----	1-10,14, 15
X	<b>US 4 786 567 A (SKYLLAS-KAZACOS MARIA [AU] ET AL) 22. November 1988 (1988-11-22)</b> <b>Spalte 6, Zeile 20 - Zeile 23; Ansprüche 1, 8</b> -----	1,2,5-15

**D** Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
11. Juni 2010	24/06/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV RIJSWIJK Tel (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Koessler, Jean-Luc
---	---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/051872

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4786567	A	22-11-1988	KEINE