

(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

16. Juni 2016 (16.06.2016)



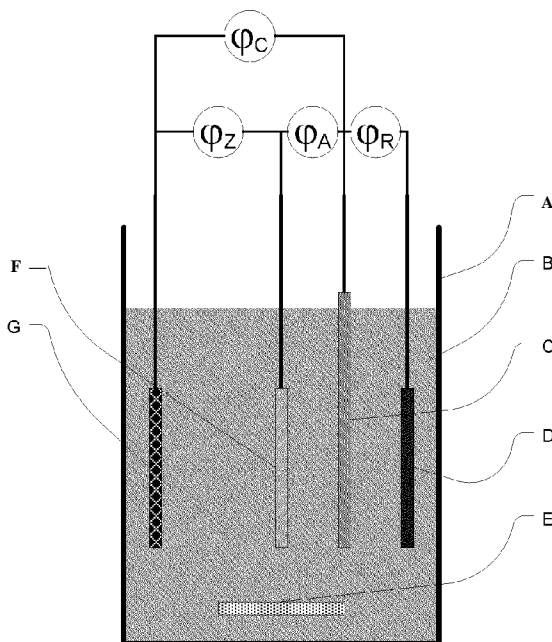
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/092004 AI

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
H01M 8/18 (2006.01) C25B 15/08 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP20 15/079225
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
10. Dezember 2015 (10.12.2015)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2014 225 612.7
11. Dezember 2014 (11.12.2014) DE
- (71) **Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 Munich (DE).
- (72) **Erfinder: NOACK, Jens;** Frankstr. 3, 75172 Pforzheim (DE). **FISCHER, Peter;** Nelkenstr. 17, 76135 Karlsruhe (DE). **TÜBKE, Jens;** Ruhesteinweg 17, 76337 Waldbronn (DE). **PINKWART, Karsten;** Taubenstr. 17, 76327 Pfinztal (DE).
- (74) **Anwälte: MAIWALD PATENTANWALTS GMBH** et al; BERTHOLD, Lux, Elisenstr. 3 / Elisenhof, 80335 Munich (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR REGENERATING THE ELECTROLYTE SOLUTION OF A RECHARGEABLE REDOX FLOW BATTERY

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR REGENERATION DER ELEKTROLYTLÖSUNG EINES REDOX-FLOW-AKKUMULATORS



Figur 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for releasing oxygen from an aqueous electrolyte Solution of a rechargeable redox flow battery, wherein at least two electrodes (E) are in electrically conductive contact with the electrolyte Solution, at least one of the electrodes (E) is connected as an anode and at least one of the said electrodes is connected as a cathode and oxygen (O₂) is formed on the anode, wherein no hydrogen or not more than 1.5 mol of hydrogen (H₂) per 1.0 mol of oxygen (O₂) formed is/are formed on the cathode. The invention further relates to an electrochemical cell comprising at least two electrodes (E), of which at least one is connected as a cathode and at least one is connected as an anode, wherein the electrodes (E) are located in at least one half-cell of a rechargeable redox flow battery and/or there is a fluid connection between the electrochemical cell and at least one half-cell of a rechargeable redox flow battery. The invention further relates to the use of electric current for releasing oxygen from an electrolyte Solution of a rechargeable redox flow battery.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2016/092004 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz V)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sauerstofffreisetzung aus einer wässrigen Elektrolytlösung eines Redox-Flow-Akkumulators, wobei mindestens zwei Elektroden (E) mit der Elektrolytlösung in elektrisch leitendem Kontakt stehen, von den Elektroden (E) ist zumindest eine als Anode und zumindest eine als Kathode geschaltet und an der Anode Sauerstoff (O₂) gebildet wird, wobei an der Kathode kein Wasserstoff oder pro 1,0 mol gebildetem Sauerstoff (O₂) nicht mehr als 1,5 mol Wasserstoff (H₂) gebildet werden. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Elektrochemische Zelle umfassend mindestens zwei Elektroden (E) von denen zumindest eine als Kathode und zumindest eine als Anode geschaltet ist, wobei sich die Elektroden (E) in mindestens einer Halbzelle eines Redox-Flow-Akkumulators befinden und/oder eine Fluidverbindung zwischen der elektrochemischen Zelle und mindestens einer Halbzelle eines Redox-Flow-Akkumulators besteht. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von elektrischem Strom zur Sauerstofffreisetzung aus einer Elektrolytlösung eines Redox-Flow-Akkumulators.

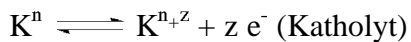
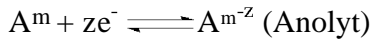
Verfahren zur Regeneration der Elektrolytlösung eines Redox-Flow-Akkumulators

Elektrische Energie kann durch verschiedene Prozesse gespeichert werden. Eine
5 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.

Eine sekundäre Batterie ist eine elektrochemische Zelle, die aus zwei Halbzellen
10 besteht. Die beiden Halbzellen werden meist durch einen ionenleitenden Separator
getrennt. Der Separator sorgt für einen Ladungsausgleich, verhindert aber den
Stoffübergang zwischen den Halbzellen. In der negativen Halbzelle findet während
des Speichervorgangs eine Reduktion des aktiven Materials statt, in der positiven
Halbzelle eine Oxidation. Im Speichervorgang fließen somit Elektronen von der
15 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 beiden Halbzellen als Innenleiter ein flüssiger Stoff oder
Stoffgemisch, als Elektrolyt bezeichnet, notwendig. Die Elektrode ist dabei die
Phasengrenze zwischen elektrischem Leiter und ionischem Leiter. Das aktive
20 Material kann die Elektrode selbst sein, ein im Elektrolyt gelöster Stoff oder in das
Elektrodenmaterial eingelagerte Stoffe.

Besteht das aktive Material aus im Elektrolyt gelösten Stoffen, dann entsteht der Fall,
dass sich bei diesem Typ von Batterie Energiemenge und Leistung unabhängig
voneinander skalieren lassen, da der Elektrolyt aus Vorratsbehältern an den
25 Elektroden vorbeigeführt werden kann. Dieser Typ von elektrochemischem
Energiespeicher wird Redox-Flow-Akkumulator genannt und umfasst einen positiv
geladenen Elektrolytbestandteil (Katholyt) und einen negativ geladenen
Elektrolytbestandteil (Anolyt).

Die allgemeinen Batteriegleichungen für Redox-Flow-Akkumulatoren sind folgende:



Die volle Kapazität des Redox-Flow-Akkumulators steht nur zur Verfügung solange
5 äquivalente Mengen von Anolyt und Katholyt bereitgestellt vorliegen.

Während Transport, Lagerung oder Betrieb des Akkumulators, kann ein
vollständiger Luftausschluss oftmals nicht gewährleistet werden und es können
Oxidationsvorgängen auftreten, so dass die Elyte in Richtung höherer
Oxidationsstufen verschoben werden, was zu einem Kapazitätsverlust führt.

10 Dieses Problem ist im Stand der Technik bekannt und es wurde bislang versucht die
Oxidationsvorgänge durch Inertisierung der Elektrolytlösung zu unterbinden. Dabei
wurden beispielsweise Stickstoff als Inertgas oder inerte organische Flüssigkeiten
mit einer geringeren Dichte als die Elektrolytlösung in den Vorratsbehältern
eingesetzt, um so einen Kontakt der Elektrolytlösung mit Luftsauerstoff zu
15 verhindern. Aufgrund von Umwälzvorgängen oder Diffusionsvorgängen kann so ein
Kontakt der Elektrolytlösung mit Luftsauerstoff allerdings nicht vollständig
unterbunden werden. Es besteht deshalb ein Bedürfnis nach Verfahren bei denen der
beschriebene Kapazitätsverlust resultierend aus der Oxidation der Elyte rückgängig
gemacht werden kann.

20 Diese und weitere Aufgaben werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der
erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle gelöst.

Daher stellt die vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Sauerstofffreisetzung aus
einer wässrigen Elektrolytlösung eines Redox-Flow-Akkumulators zur Verfügung,
wobei

25 mindestens zwei Elektroden (E) mit der Elektrolytlösung in elektrisch leitendem
Kontakt stehen, von den Elektroden (E) ist zumindest eine als Anode und zumindest

eine als Kathode geschaltet und an der Anode Sauerstoff (O_2) gebildet wird, wobei an der Kathode kein Wasserstoff oder pro 1,0 mol gebildetem Sauerstoff (O_2) nicht mehr als 1,5 mol Wasserstoff (H_2) gebildet werden.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die Elektrolytlösung eines Redox-
5 Flow-Akkumulators mittels Elektrolyse regeneriert werden kann. Beispielsweise kann die Regeneration während des Betriebes des Redox-Flow-Akkumulators, beispielsweise während des Ladevorganges erfolgen ohne das Unterbrechungen im Betrieb notwendig sind. Eine Regeneration im Batch-Verfahren, beispielsweise durch Separation eines Teiles der Elektrolytlösung, Sauerstofffreisetzung gemäß dem
10 Verfahren der vorliegenden Erfindung, und anschließende Rückführung in den Redox-Flow-Akkumulator ist ebenfalls möglich. Schließlich kann auch eine Elektrolytlösung vor Zugabe zum Redox-Flow-Akkumulator dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung unterworfen werden.

Anstelle einer vollständigen Elektrolyse von Wasser werden anstelle von H^+ -Ionen
15 die Bestandteile des Elektrolyten reduziert.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Begriff „Redox-Flow-Akkumulator“ in seiner üblichen Bedeutung verwendet. Der prinzipielle Aufbau eines Redox-Flow-Akkumulators, beispielsweise eines Vanadium-Redox-Flow-Akkumulators, ist dem Fachmann bekannt.

20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Begriff „elektrochemische Zelle“ für eine Elektrolysezelle verwendet und betrifft eine Anordnung von Elektroden, die durch einen Elektrolyten leitend verbunden sind. Bei dem Stromdurchgang durch den Elektrolyten wird eine chemische Veränderung hervorgerufen die sich in einer direkten Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie durch
25 Elektrodenreaktionen und Ionen-Wanderung ausdrückt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Begriff „Elektrolyt“ in seiner üblichen Bedeutung verwendet und bezeichnet ionenleitende Medien deren

elektrische Leitfähigkeit durch elektrolytische Dissoziation in Ionen zustande kommt.

Die positive Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators ist der Teil der galvanischen Zelle des Redox-Flow-Akkumulators die den Pluspol des Redox-Flow-
5 Akkumulators, bezogen auf die Stromentnahme darstellt.

Wenn in der vorliegenden Anmeldung der Begriff „Halbzellen“ verwendet wird bezieht sich dieser auf die Halbzellen der galvanischen Zelle des Redox-Flow-Akkumulators, es sei denn es wird explizit auf das Gegenteil verwiesen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „Anolyt“ das
10 Material eines Redox-Flow-Akkumulators das bei dem Entladen in direktem Einfluss der Anode steht. Die entsprechende Halbzelle ist die negative Halbzelle.

Der Begriff „Katholyt“ bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Material eines Redox-Flow-Akkumulators das bei dem Entladen in direktem Einfluss der Kathode steht. Die entsprechende Halbzelle ist die positive Halbzelle.

15 „Kreislauf“ oder „Kreislauf des Redox-Flow-Akkumulators“ etc. bezeichnet einen der zwei getrennten Kreisläufe des Redox-Flow-Akkumulators. Diese Kreisläufe sind in der Galvanischen Zelle des Redox-Flow-Akkumulators durch eine Membran getrennt.

Dementsprechend gibt es den Kreislauf der positiven Halbzelle und den Kreislauf der
20 negativen Halbzelle.

Wie eingangs beschrieben wird die Kapazität eines Redox-Flow-Akkumulators bestimmt durch die Menge an in dem in Elektrolyt gelösten aktiven Materialien und kann nur dann vollständig nutzbar gemacht werden wenn ein äquivalentes Gemisch aus Anolyt und Katholyt vorliegt. Aufgrund von unerwünschten

25 Oxidationsvorgängen wird das äquimolare Gemisch aus Anolyt und Katholyt in

Richtung höherer Oxidationsstufen verschoben was einen Kapazitätsverlust des Akkumulators zur Folge hat.

Im Falle eines Vanadium-Redox-Flow- Akkumulators bedeutet das beispielsweise, dass im vollständig geladenen Zustand im Katholyten ausschließlich V^{5+} vorliegt
5 während im Anolyten ein Gemisch aus V^{2+} und V^{3+} vorliegt.

Im Rahmen dieser Erfindung wurde gefunden, dass es möglich ist die Oxidationsvorgänge an der Elektrolytlösung eines Redox-Flow-Akkumulators durch Elektrolyse umzukehren.

Wie oben ausgeführt stehen mindestens zwei Elektroden (E) mit der Elektrolytlösung
10 in elektrisch leitendem Kontakt, wobei von den Elektroden (E) ist zumindest eine als Anode und zumindest eine als Kathode geschaltet ist und an der Anode Sauerstoff (O_2) gebildet wird.

Die Elektroden (E) können Bestandteil einer Elektrolysezelle sein. Das Verfahren kann im Batchbetrieb oder kontinuierlich erfolgen, vorzugsweise erfolgt es
15 kontinuierlich.

Die Elektroden (E) können außerdem noch ein oder mehrere, üblicherweise eine, Referenzelektrode(n) und/oder eine oder mehrere, üblicherweise eine, Elektrode(n) zur Messungen des Redoxpotentials der Elektrolytlösung enthalten.

Die Elektroden (E) können nur aus Anode(n) und Kathode(n) bestehen. Jedoch sollte
20 das Potentials der Kathode dann nicht zu stark negativ sein um einer Wasserstoffentwicklung vorzubeugen. Sollte dennoch Wasserstoff entstehen, kann dieser mit Sauerstoff wieder zu Wasser umgesetzt werden wie weiter unten ausführlich erläutert.

Mittels einer Referenzelektrode kann das Potential der Kathode geregelt werden.
25 Vorzugsweise ist daher eine Referenzelektrode vorhanden, stärker bevorzugt wird das kathodische Potential derart gewählt, dass kein Wasserstoff entsteht.

Als Referenzelektrode eignet sich beispielsweise eine Hg/Hg₂SO₄-Referenzelektrode Ag/AgCl-Referenzelektrode oder eine Normalwasserstoffelektrode. Die Referenzelektrode wird auch als Bezugslektrode bezeichnet. Beide Begriffe werden in dieser Anmeldung synonym verwendet.

- 5 Mittels der Elektrode zur Messungen des Redoxpotentials der Elektrolytlösung lässt sich der Reaktionsverlauf der Sauerstofffreisetzung verfolgen wie weiter unten ausführlich erläutert.

Als Elektrode zur Messungen des Redoxpotentials der Elektrolytlösung kann jede Elektrode eingesetzt werden die sich zur Bestimmung des Redoxpotentials der
10 Elektrolytlösung eignet und wird vom Fachmann entsprechend ausgewählt, üblicherweise werden inerte Elektroden wie beispielsweise kohlenstoffbasierte Elektroden, Platin oder Goldelektroden, vorzugsweise wird eine Glaskohlenstoffelektrode, eingesetzt.

Vorzugsweise bestehen die Elektroden (E) aus

- 15
- einer oder mehreren Anode(n),
 - einer oder mehreren Kathode(n),
 - optional einer oder mehreren Referenzelektrode(n)
 - optional einer oder mehreren, üblicherweise 1 oder 2 Elektrode(n) zur Messungen des Redoxpotentials.
- 20 Zur Bestimmung des Redoxpotentials kann beispielsweise eine Einstabmesskette verwendet werden, die normalerweise zwei Elektroden beinhaltet. Alternativ können zwei Elektroden verwendet werden, die nicht zu einer Einstabmesskette verbunden sind, beispielsweise zwei separate Elektroden.

Das Redoxpotential kann auch gegenüber der Referenzelektrode bestimmt werden,
25 sofern vorhanden. Üblicherweise enthalten die Elektroden (E) dann, vorzugsweise bestehen aus, nur eine(r) Elektrode zur Messungen des Redoxpotentials.

Üblicherweise wird eine Einstabmesskette verwendet oder das Redoxpotential wird gegenüber der Referenzelektrode bestimmt.

Sollte die Referenzelektrode zur Messung des Redoxpotentials verwendet werden wird sie nicht zu den Elektroden zur Messungen des Redoxpotentials dazu gezählt.

- 5 Üblicherweise wird eine Anode und eine Kathode verwendet. Alternativ können mehrere Kathoden und/oder Anoden verwendet werden. Die Verwendung von mehreren Kathoden und mehreren Anoden kann beispielsweise vorteilhaft sein, falls höhere Leistungen erwünscht sind. Sollten mehrere Anoden und/oder Kathoden verwendet werden, so bezieht sich die oben genannten Mengenangaben von
- 10 gebildetem Sauerstoff und gebildetem Wasserstoff auf die jeweilige Gesamtmenge an gebildetem Sauerstoff und gebildetem Wasserstoff.

Es ist ebenfalls möglich, dass die Sauerstofffreisetzung an mehreren Stellen im Redox-Flow-Akkumulator gleichzeitig oder nacheinander durchgeführt wird. In diesem Fall wird das Verfahren der vorliegenden Erfindung mehrmals gleichzeitig

15 oder nacheinander durchgeführt.

Falls vorhanden, ist üblicherweise nur eine Referenzelektrode vorhanden.

Falls vorhanden, ist üblicherweise nur eine oder zwei Elektrode(n) zur Messungen des Redoxpotentials vorhanden. Wie oben ausgeführt kann die Bestimmung des Redoxpotentials mittels Einstabmesskette, üblicherweise enthaltend zwei Elektroden,

20 zwei separaten Elektroden oder mittels einer Elektrode gegenüber der Referenzelektrode bestimmt werden.

Besonders bevorzugt bestehen die Elektroden (E) aus

- einer Anode,
- einer Kathode,
- 25 - optional einer Referenzelektrode

- optional einer oder zwei Elektrode(n) zur Messungen des Redoxpotentials, beispielsweise zwei Elektroden in Form einer Einstabmesskette.

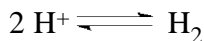
Vorzugsweise sind die Elektroden (E) nicht die Elektroden die zur Stromentnahme aus dem Redox-Flow- Akkumulator verwendet werden. In dieser bevorzugten Ausführungsform umfassen die Elektroden (E) alle Elektroden die nicht die Elektroden sind die zur Stromentnahme aus dem Redox-Flow- Akkumulator verwendet werden. Mit anderen Worten in dieser bevorzugten Ausführungsform enthält der Redox-Flow- Akkumulator nur die Elektroden die zur Stromentnahme aus dem Redox-Flow- Akkumulator verwendet werden und die Elektroden (E).

10 Die Effizienz der Sauerstofffreisetzung kann gesteigert werden wenn die Anode(n) der Elektroden (E) einen Katalysator aufweist, der die Oxidation von H_2O zu O_2 erleichtert. In einer Ausführungsform umfasst/umfassen die Anode(n) der Elektroden (E) einen Katalysator ausgewählt aus (i) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt, (ii) Legierungen von Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt, (iii) Oxide von Fe, 15 Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt, vorzugsweise ausgewählt aus (i) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt, (ii) Legierungen von Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt, (iii) Oxide von Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht/bestehen die Anode(n) aus Ir.

Es kann auch eine dimensionsstabile Elektrode (DSA) als Anode(n) der Elektroden 20 (E) eingesetzt werden. Dimensionsstabile Elektroden sind hinsichtlich ihrer Mikrostruktur, ihrer Phasenzusammensetzung und auch ihrer Oberfläche nicht homogen aufgebaut. Als Dimensionsstabile Elektroden werden allgemein Titan-Elektroden bezeichnet, die mit einer Mischoxid-Beschichtung aus Titanoxid mit einem oder mehreren Edelmetalloxiden vom Rutil-Typ (z. B. $Ru_xTi_{1-x}O_2$) versehen 25 sind. In einer Ausführungsform ist/sind die Anode(n) der Elektroden (E) aufgebaut aus einer Beschichtung aus einem Mischoxid der Edelmetalle Pt, Ir, Rh, Pd, Ru und Os mit den Elementen Mn, Pb, Cr, Co, Fe, Ti, Ta, Zr und Si die auf einer Träger-

Anode aus Ti, Ta, Zr, Nb oder deren Legierungen aufgebracht ist. Besonders bevorzugte dimensionsstabile Elektrode(n) (DSA) als Anode(n) der Elektroden (E) umfasst/umfassen einen Titanträger und eine Beschichtung aus TiO_2 - RuO_2 oder TiO_2 - RuO_2 .

- 5 An der Kathode der Elektroden (E) findet während der Sauerstofffreisetzung die Reduktion des Elektrolyten statt. Beispielsweise im Falle eines Vanadium-Redox-Flow-Akkumulators die Reduktion von VO_2^+ zu niedrigeren Oxidationsstufen statt. Das Potential der Kathode der Elektroden (E) sollte möglichst niedrig sein, um eine effiziente Reduktion sicherzustellen, wobei das Potential der Kathode begrenzt durch
- 10 das Potential bei dem Wasserstoff durch die elektrolytische Zersetzung der wässrigen Lösung gebildet wird.



- Das elektrochemische Potentialfenster in einer wässrigen Lösung, d. h. der Spannungsbereich dem für die gewünschte Reaktion benötigtem Potential und der
- 15 Zersetzung von Wasser ist vom Material der Elektrode abhängig. Metallische Elektroden weisen meist ein relativ kleines Potentialfenster auf oder bilden passivierende Schichten. Ein großes elektrochemisches Potentialfenster kann durch eine hohe Wasserstoff-Überspannung erreicht werden. In wässrigen Systemen besitzt Kohlenstoff in seinen Modifikationen Diamant (dotiert), Graphit sowie
- 20 Glaskohlenstoff, Blei, Zink, Cadmium und Quecksilber eine hohe Wasserstoff-Überspannung.

- Vorzugsweise umfasst/umfassen die Kathode(n) der Elektroden (E) ein Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glaskohlenstoff, Graphit und Diamant. Vorzugsweise besteht/bestehen die Kathode(n) der Elektroden (E) aus einem
- 25 Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glaskohlenstoff, Graphit und Diamant (dotiert). Besonders bevorzugt ist eine Graphitelektrode.

Wie oben ausgeführt wird an der Kathode kein Wasserstoff oder pro 1,0 mol gebildetem Sauerstoff (O_2) nicht mehr als 1,5 mol Wasserstoff (H_2) gebildet. Sollte Wasserstoff gebildet werden, so wird vorzugsweise pro 1,0 mol gebildetem Sauerstoff (O_2) nicht mehr als 1,0 mol Wasserstoff (H_2) gebildet, stärker bevorzugt
5 nicht mehr als 0,5 mol Wasserstoff (H_2) gebildet. In einer bevorzugten Ausführungsform wird nicht mehr als 0,1 mol Wasserstoff (H_2) gebildet.

Sollte Wasserstoff gebildet werden, wird der gebildete Wasserstoff mit Sauerstoff, vorzugsweise mit dem an der Anode gebildetem Sauerstoff, an einem oder mehreren Katalysator(en) zu Wasser umgesetzt wird. Das so gebildete Wasser wird
10 vorzugsweise wieder der Elektrolytlösung zugeführt.

Als Katalysator(en) zur Umsetzung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser sind Katalysatoren geeignet, die auch zur Sauerstoffentstehung verwendet werden können. Beispielsweise sind die oben genannten Katalysatoren zur Sauerstoffentstehung geeignet.

15 Vorzugsweise werden die Katalysator(en) zur Umsetzung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt, (ii) Legierungen von Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt, (iii) Oxide von Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt, vorzugsweise ausgewählt aus (i) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt, (ii) Legierungen von
20 Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt, (iii) Oxide von Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht/bestehen die Katalysatoren aus Ir oder Platin.

Es kann auch ein dimensionsstabiler Katalysator verwendet werden. Als Dimensionsstabile Katalysatoren werden allgemein Titan-Katalysatoren bezeichnet,
25 die mit einer Mischoxid-Beschichtung aus Titanoxid mit einem oder mehreren Edelmetalloxiden vom Rutil-Typ (z. B. $Ru_xTi_{1-x}O_2$) versehen sind. In einer Ausführungsform ist der/sind die Katalysator(en) aufgebaut aus einer Beschichtung

aus einem Mischoxid der Edelmetalle Pt, Ir, Rh, Pd, Ru und Os mit den Elementen Mn, Pb, Cr, Co, Fe, Ti, Ta, Zr und Si die auf einem Träger aus Ti, Ta, Zr, Nb oder deren Legierungen aufgebracht ist. Besonders bevorzugte dimensionsstabile Katalysator(en) umfasst/umfassen einen Titanträger und eine Beschichtung aus TiO_2 - RuO_2 oder TiO_2 - RuO_2 .

Üblicherweise erfolgt die Umsetzung des gebildeten Wasserstoffs mit Sauerstoff, vorzugsweise mit dem an der Anode gebildetem Sauerstoffs, in einer Rekombinationseinheit normalerweise enthaltend einen Katalysator, vorzugsweise den oben genannten Katalysator, zur Umwandlung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, die so mit der elektrochemischen Zelle verbunden ist, dass sowohl der während der Elektrolyse gebildete Wasserstoff, als auch der während der Elektrolyse gebildete Sauerstoff in die Rekombinationseinheit eingeleitet werden kann.

Am stärksten bevorzugt wird an der Kathode kein Wasserstoff gebildet.

Der Kapazitätsverlust in Amperestunden (Ah) ist proportional zur von der Redox-Flow-Batterie aufgenommenen Sauerstoffmenge. Beispielsweise entspricht ein Kapazitätsverlust von einer Amperestunde der Aufnahme von 9,33 mmol Sauerstoff (O_2). Die Berechnung erfolgt über das 1. Faradaysches Gesetz: $Q = n \cdot z \cdot F$ mit $F = 96485 \text{ As/mol}$ oder $26,8 \text{ Ah/mol}$: $n = 1 \text{ Ah} / (4 \cdot 26,8)$ da es sich um einen Vierelektronenübergang handelt.

Folglich kann anhand der Menge an freigesetztem Sauerstoff und, gegebenenfalls Wasserstoff bestimmt werden, wie weit die Regeneration der Elektrolytlösung fortgeschritten ist.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren beendet wenn die Netto-Menge an freigesetztem Sauerstoff 90 % des theoretisch freisetzbaren Sauerstoffs entspricht, vorzugsweise 95 % des theoretisch freisetzbaren Sauerstoffs entspricht und am stärksten bevorzugt 99 % des theoretisch freisetzbaren Sauerstoffs entspricht.

„Netto-Menge an freigesetztem Sauerstoff“ entspricht der Gesamtmenge an freigesetztem Sauerstoff abzüglich der Sauerstoffmenge die, sofern Wasserstoff freigesetzt wird, mit diesem freigesetzten Wasserstoff zu Wasser rekombiniert werden kann. Die „Netto-Menge an freigesetztem Sauerstoff“ entspricht somit:

- 5 Gesamtmenge freigesetzter Sauerstoff (in Mol) minus 0.5 mal der Gesamtmenge an freigesetztem Wasserstoff in (Mol).

Der „theoretisch freisetzbare Sauerstoff“ ist die Menge an Sauerstoff die sich wie oben beschrieben aus dem Kapazitätsverlust mittels folgender Gleichung berechnet.

$$\frac{6,24 \cdot 10^{18}}{4 \cdot \text{As}} \cdot \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \cdot \text{KV} = \text{O}_2(\text{theoretisch})$$

- 10 KV ist der Kapazitätsverlust in [As]
 $\text{O}_2(\text{theoretisch})$ ist der theoretisch freisetzbare Sauerstoff in mol

Alternativ kann die Sauerstofffreisetzung wie folgt durchgeführt werden.

Hierzu werden zunächst folgende Gleichungen angegeben.

- 15 Reaktionen der Batterie in Richtung Ladevorgang:



Definition des Ladegrades α (SOC):

- 20 Konzentration des Reaktionsproduktes geteilt durch die Gesamtkonzentrationen an Edukt und Produkt

$$\alpha_A = \frac{c_{A^{m-z}}}{c_{A^{m-z}} + c_{A^m}} \quad (4)$$

$$\alpha_K = \frac{c_{K^{n+z}}}{c_{K^{n+z}} + c_{K^n}} \quad (5)$$

wobei α_A der Ladezustand des Anolyten und α_K der Ladezustand des Katholyten ist,

$c_{A^{m-z}}$ die Konzentration der Spezies A^{m-z} ist

5 c_{A^m} die Konzentration der Spezies A^m ist

$c_{K^{n+z}}$ die Konzentration der Spezies K^{n+z} ist

c_{K^n} die Konzentration der Spezies K^n ist

wobei A^{m-z} , A^m , K^{n+z} und K^n verschieden sind.

Im Falle das der Redox-Flow-Akkumulator keinen Kapazitätsverlust aufweist, d.h.

10 die Kapazität am höchsten ist, ist $\alpha_A = \alpha_K$.

Infolge von Oxidation des Elektrolyten durch beispielsweise Luftsauerstoff wird die Konzentration an oxidierten Spezies, insbesondere A^m , erhöht ohne dass eine korrespondierende reduzierte Spezies erzeugt wird. Dadurch wird α_A kleiner als α_K , da bei einem Ladezustand von $\alpha_K = 1$ im korrespondierenden Anolyten nicht

15 ausschließlich reduzierte Spezies A^{m-z} sondern noch unreduzierte Spezies A^m vorliegt.

Die Potentiale in Abhängigkeit des Ladegrades ergeben sich wie folgt:

Anolyt:

$$\varphi_A = \varphi_A^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A} \right) \quad (6)$$

20 Katholyt:

$$\phi_{\kappa} = \phi_{\kappa}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\alpha_{\kappa}}{1 - \alpha_{\kappa}} \right) \quad (?)$$

Zelle:

$$\phi_Z = \phi_{\kappa}^0 - \phi_A^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \left[\ln \left(\frac{\alpha_{\kappa}}{1 - \alpha_{\kappa}} \right) + \ln \left(\frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A} \right) \right] \quad (8)$$

wobei

5 z aus Gleichung (1) und (2) zu entnehmen ist

R Universelle Gaskonstante, $R = 8,31447 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

F Faraday-Konstante, $F = 96485,34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

T ist die Temperatur

α_A und α_{κ} sind aus den Gleichungen (4) und (5) zu entnehmen

10 ϕ_{κ}^0 und ϕ_A^0 sind das jeweilige Standardpotential

ϕ_{κ} , ϕ_A und ϕ_{ζ} sind die aktuellen Potentiale des Katholyten, Anolyten bzw, des Redox-Flow-Akkumulators.

Normalerweise liegen in einem Redox-Flow-Akkumulator in dem Katholyten und dem Anolyten unterschiedliche Protonenkonzentrationen vor. Diese führen

15 normalerweise zu einem Membranpotential ϕ_M .

$$\phi_M = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \left(\frac{c_{H^+}^+}{c_{H^+}^-} \right) \quad (9)$$

wobei

R, T, F wie oben definiert sind;

20 $c_{H^+}^+$ die Protonenkonzentration im Katholyten; und

$c_{H^+}^-$ die Protonenkonzentration im Anolyten;

ist.

Dieses Membranpotential wird in Gleichung (8) wie folgt berücksichtigt.

$$\varphi_Z = \varphi_K^0 - \varphi_A^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \left[\ln \left(\frac{\alpha_K}{1 - \alpha_K} \right) + \ln \left(\frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A} \right) \right] + \varphi_M \quad (10)$$

- 5 Sofern zwei der drei Werte ϕ_K , φ_A und φ_Z vorliegen kann der dritte Wert gemäß Gleichung (10) berechnet werden. Üblicherweise werden ϕ_K und φ_Z gemessen und φ_A berechnet.

Wenn ϕ_K gemessen wird kann mittels Gleichung (7) kann α_K aus ϕ_K berechnet werden. α_A ergibt sich dann aus Gleichung (10) und φ_A folglich aus Gleichung (6).

- 10 Der Kapazitätsverlust lässt sich dann aus α_A und α_K berechnen. Hieraus ergibt sich ein relativer Kapazitätsverlust. Der absolute Wert lässt sich über das Volumen der jeweiligen Lösungen berechnen.

a_A ergibt sich dann aus Gleichung (9) und φ_A folglich aus Gleichung (6).

- 15 In einer ersten Ausführungsform befinden sich die Elektroden (E) in der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators und/oder es besteht eine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators während der Sauerstofffreisetzung.

Im Folgenden werden bevorzugte Merkmale der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschrieben.

- 20 Fluidverbindung bedeutet in diesem Zusammenhang, dass ein Austausch von Fluid inklusive darin enthaltener Ionen möglich ist. Insbesondere befindet sich in dieser Ausführungsform keine Membran zwischen den Elektroden (E) und den Elektroden der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators.

Vorzugsweise besteht eine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators während der Sauerstofffreisetzung .

5 Üblicherweise wird der Elektrolyt im Verfahren gemäß der ersten Ausführungsform während der Sauerstofffreisetzung zirkuliert. Mit anderen Worten, üblicherweise wird eine kontinuierliche Sauerstofffreisetzung durchgeführt.

Die Sauerstofffreisetzung erfolgt vorzugsweise in einer elektrochemischen Zelle die sich im Kreislauf des Elektrolyten befindet. Die elektrochemische Zelle kann Bestandteil des Kreislaufes des Elektrolyten sein während keine
10 Sauerstofffreisetzung stattfindet und die Sauerstofffreisetzung kann bei Bedarf erfolgen. Alternativ kann zur Sauerstofffreisetzung zumindest ein Teil des Elektrolyten aus dem Kreislauf abgezweigt werden, durch die elektrochemische Zelle geleitet, und anschließend wieder dem Kreislauf zugeführt werden. Für die Abzweigung benötigte Ventile sind aus dem Stand der Technik bekannt und werden
15 daher nicht näher erläutert.

In dieser ersten Ausführungsform kann die Sauerstofffreisetzung im Betrieb des Redox-Flow-Akkumulators erfolgen, d.h. der Redox-Flow-Akkumulator kann während der Sauerstofffreisetzung geladen oder entladen oder weder geladen noch entladen werden. Vorzugsweise wird der Redox-Flow-Akkumulators während der
20 Sauerstofffreisetzung nicht entladen.

Kapazitätsveränderungen des Redox-Flow-Akkumulators durch die Sauerstofffreisetzung werden nicht als Laden oder Entladen des Redox-Flow-Akkumulators bezeichnet.

25 α_K vor Beginn der Sauerstofffreisetzung beträgt vorzugsweise 0 bis 100, stärker bevorzugt sind 50 bis 100, insbesondere bevorzugt sind 70 bis 90. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt α_K vor Beginn der Sauerstofffreisetzung 80 bis 90.

In einer Variante dieser Ausführungsform wird der Redox-Flow-Akkumulator während der Sauerstofffreisetzung weder geladen noch entladen und die Sauerstofffreisetzung wird üblicherweise im Katholyten durchgeführt. Durch die Sauerstofffreisetzung wird der Ladegrad α_K gesenkt, da Sauerstoffionen O^{2-} zu
5 elementarem Sauerstoff oxidiert werden und dementsprechend der Elektrolyt selbst reduziert wird. Der Ladegrad des Anolyten α_A ändert sich während der Sauerstofffreisetzung nicht.

Wenn der Ladegrad α_K wieder gleich α_A ist hat der Redoxflow-Akkumulator wieder seine volle Kapazität erreicht und die Sauerstofffreisetzung kann beendet werden.

10 In dieser Variante wird der Redox-Flow-Akkumulator während der Sauerstofffreisetzung nicht geladen und die Sauerstofffreisetzung wird durchgeführt bis $\alpha_K = \alpha_A \pm 5\%$, vorzugsweise bis $\alpha_K = \alpha_A \pm 2\%$, stärker bevorzugt bis $\alpha_K = \alpha_A \pm 1\%$, am meisten bevorzugt bis $\alpha_K = \alpha_A$ ist. In dieser Variante ist α_K vor Beginn der Sauerstofffreisetzung vorzugsweise zwischen 50 und 100, stärker bevorzugt sind 70
15 bis 90, insbesondere bevorzugt 80 bis 90. α_K kann während der Sauerstofffreisetzung durch Messen von ϕ_K und Gleichung (7) bestimmt werden. Ein Messen von ϕ_A und ϕ_Z ist dann nicht notwendig.

Es kann, wie oben ausgeführt, eine Überkompensation durchgeführt werden, d.h. dass nach beendeter Sauerstofffreisetzung $\alpha_K < \alpha_A$ ist. Es ist dann zwar zunächst
20 nicht die volle Kapazität verfügbar, jedoch durchläuft der Redox-Flow-Akkumulator während der Oxidation der Elektrolytlösungen den Bereich der maximalen Kapazität bis, diese wieder abfällt.

In einer weiteren Variante dieser Ausführungsform wird der Redox-Flow-Akkumulator während der Sauerstofffreisetzung geladen und die
25 Sauerstofffreisetzung wird üblicherweise im Katholyten durchgeführt.

In dieser Variante steigt α_A durch den Ladevorgang an. Bezüglich α_K ergeben sich folgende gegenläufige Effekte.

- durch den Ladevorgang als solchen wird α_K erhöht
- durch die Sauerstofffreisetzung als solche wird α_K erniedrigt.

Je nachdem welcher Effekt überwiegt, wird α_K erhöht, gesenkt oder bleibt konstant.

Selbst wenn α_K erhöht wird steigt α_K langsamer als α_A und es kommt folglich zu
5 einer Annäherung von α_K und α_A .

In dieser weiteren Variante wird der Redox-Flow-Akkumulator während der Sauerstofffreisetzung geladen und die Sauerstofffreisetzung wird durchgeführt bis $\alpha_K = \alpha_A \pm 5\%$, vorzugsweise bis $\alpha_K = \alpha_A \pm 2\%$, stärker bevorzugt bis $\alpha_K = \alpha_A \pm 1\%$, am meisten bevorzugt bis $\alpha_K = \alpha_A$ ist. In dieser Variante ist α_K vor Beginn der
10 Sauerstofffreisetzung vorzugsweise zwischen 50 und 100, stärker bevorzugt sind 70 bis 90, insbesondere bevorzugt 80 bis 90.

Es kann, wie oben ausgeführt, eine Überkompensation durchgeführt werden, d.h. dass nach beendeter Sauerstofffreisetzung $\alpha_K < \alpha_A$ ist. Es ist dann zwar zunächst nicht die volle Kapazität verfügbar, jedoch durchläuft der Redox-Flow-Akkumulator
15 während der Oxidation der Elektrolytlösungen den Bereich der maximalen Kapazität bis, diese wieder abfällt.

Die Oxidation von Sauerstoff und der Bestandteile des Elektrolyten können je nach jeweiligem Redoxpotential der Bestandteile des Elektrolyten Konkurrenzreaktionen darstellen. D.h. neben einer Oxidation von $2 O^{2-}$ zu O_2 kann es nebenbei zu einer
20 Oxidation der Elektrolytbestandteile kommen. Daher wäre es allein bezüglich der Sauerstofffreisetzung vorteilhaft, wenn sich in der Elektrolytlösung keine Ionen befinden, die in einer Konkurrenzreaktion oxidiert werden können. Jedoch müsste dazu der Akkumulator in der Regel zunächst vollständig geladen werden und anschließend die Sauerstofffreisetzung durchgeführt werden, was zu einer
25 Unterbrechung im Akkumulatorbetrieb führt, was aus wirtschaftlichen Gründen nicht bevorzugt ist.

In einer anderen Variante der ersten Ausführungsform befinden sich die Elektroden (E) in der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators und/oder es besteht eine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators während der Sauerstofffreisetzung und die
5 Elektrolytlösung wird während der Sauerstofffreisetzung zirkuliert. In dieser Variante wird die Spannung des Redox-Flow-Akkumulators, üblicherweise Klemmspannung genannt, vor Beginn der Sauerstofffreisetzung gemessen und während der Sauerstofffreisetzung konstant gehalten. Dies kann beispielsweise durch eine externe Stromquelle, üblicherweise einen Potentiostaten, erfolgen. Ein
10 derartiges Verfahren wird auch als potentiostatisches Laden bezeichnet.

Durch die Sauerstofffreisetzung wird der Ladegrad α_K gesenkt, da Sauerstoffionen O^{2-} zu elementarem Sauerstoff oxidiert werden und dementsprechend der Elektrolyt selbst reduziert wird. Der Ladegrad des Anolyten α_A ändert sich zunächst nicht.

Durch Absenkung von α_K und folglich ϕ_K sinkt die Klemmspannung des Redox-
15 Flow-Akkumulators. Da die Klemmspannung konstant gehalten wird, wird der Redox-Flow-Akkumulator geladen, d.h. α_A steigt. Als Folge nähern sich α_A und α_K demselben Wert an, nämlich dem Mittelwert aus α_A und α_K vor Beginn der Sauerstofffreisetzung .

In dieser Variante wird die Klemmspannung des Redox-Flow-Akkumulators vor
20 Beginn der Sauerstofffreisetzung gemessen und während der Sauerstofffreisetzung konstant gehalten, zudem wird vorzugsweise die Sauerstofffreisetzung in dieser Variante durchgeführt bis $\alpha_K = \alpha_A \pm 5\%$, vorzugsweise bis $\alpha_K = \alpha_A \pm 2\%$, stärker bevorzugt bis $\alpha_K = \alpha_A \pm 1\%$, am meisten bevorzugt bis $\alpha_K = \alpha_A$ ist. In dieser
25 Variante ist α_K vor Beginn der Sauerstofffreisetzung vorzugsweise zwischen 50 und 100, stärker bevorzugt sind 70 bis 90, insbesondere bevorzugt 80 bis 90. α_K während der Sauerstofffreisetzung kann durch Messen von ϕ_K und Gleichung (7) bestimmt werden. Ein Messen von ϕ_A und ϕ_Z ist dann nicht notwendig.

Der Verlauf der Stromdichte des Redox-Flow- Akkumulators in dieser Variante ist in Figur 6 gezeigt.

ii ist die Diffusionsstromdichte, die technisch bedingt normalerweise nicht vermeidbar ist;

- 5 Zu Beginn der Sauerstofffreisetzung steigt die Stromdichte an, da Geschwindigkeit und Effizienz der Elektrolyse am Anfang am höchsten ist. Je stärker sich α_K und α_A annähern desto geringer wird die Stromdichte.

Die Stromdichte ist bezogen auf die Membranfläche des Redox-Flow- Akkumulators.

- 10 In einer Alternative der oben genannten Variante wird die Klemmspannung des Redox-Flow- Akkumulators vor Beginn der Sauerstofffreisetzung gemessen und während der Sauerstofffreisetzung konstant gehalten, zudem wird vorzugsweise die Sauerstofffreisetzung in dieser Variante durchgeführt bis die folgende Ungleichung erfüllt ist

$$- di/dt < 0,010 \text{ A/(cm}^2\text{-s)},$$

- 15 vorzugsweise bis

$$- di/dt < 0,005 \text{ A/(cm}^2\text{-s)}$$

und am stärksten bevorzugt bis

$$- di/dt < 0,001 \text{ A/(cm}^2\text{-s)},$$

- 20 wobei di/dt die Änderung der Stromdichte bezogen auf die Membranfläche des Redox-Flow- Akkumulators über die Zeit ist. In dieser Alternative ist α_K vor Beginn der Sauerstofffreisetzung vorzugsweise zwischen 50 und 100, stärker bevorzugt sind 70 bis 90, insbesondere bevorzugt 80 bis 90.

In dieser Alternative ist die Bestimmung von Redoxpotentialen während der Sauerstofffreisetzung nicht erforderlich.

Unter idealen Bedingungen erfolgt kein Stromfluss mehr, wenn die Sauerstofffreisetzung abgeschlossen ist. Technisch lässt sich jedoch ein geringer Stromfluss (Diffusionsstrom) normalerweise nicht vermeiden. Daher wird die Sauerstofffreisetzung üblicherweise beendet wenn sich der Stromfluss nicht mehr
5 oder nur noch geringfügig ändert.

In einer zweiten Ausführungsform besteht während der Sauerstofffreisetzung keine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und den Halbzellen des Redox-Flow-Akkumulators und nach der Sauerstofffreisetzung wird eine Fluidverbindung hergestellt oder die Elektrolytlösung wird nach der Sauerstofffreisetzung dem
10 Redox-Flow-Akkumulator, vorzugsweise der positiven Halbzelle, zugeführt.

Im Verfahren gemäß der zweiten Ausführungsform, wird die Elektrolytlösung vorzugsweise dem Redox-Flow-Akkumulator entnommen, die Sauerstofffreisetzung mittels der Elektroden (E) durchgeführt und die Elektrolytlösung wird nach der Sauerstofffreisetzung dem Redox-Flow-Akkumulator wieder zugeführt.

15 Beispielsweise kann die Elektrolytlösung aus dem Kreislauf des Redox-Flow-Akkumulators abgezweigt, in einen separaten Behälter geleitet werden in dem sich die Elektroden (E) befinden und die Sauerstofffreisetzung durchgeführt werden. Nach erfolgter Sauerstofffreisetzung wird die Elektrolytlösung wieder dem Kreislauf des Redox-Flow-Akkumulators zugeführt. Während der Sauerstofffreisetzung
20 besteht keine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und den Halbzellen des Redox-Flow-Akkumulators.

Vorzugsweise wird die Elektrolytlösung dem Kreislauf der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators entnommen.

Alternativ kann die Sauerstofffreisetzung auch in dem oder den Tanks des Kreislaufs
25 des Redox-Flow-Akkumulators durchgeführt werden, nachdem die Fluidverbindung zu der bzw. den Halbzellen des Redox-Flow-Akkumulators unterbrochen wurde.

Vorzugsweise sind der oder die Tanks Bestandteil des Kreislaufs der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators (Katholyt).

In der zweiten Ausführungsform beträgt α_K vor Beginn der Sauerstofffreisetzung vorzugsweise 0 bis 100, stärker bevorzugt sind 50 bis 100, noch stärker bevorzugt sind 70 bis 90, insbesondere bevorzugt 80 bis 90.

In dieser Ausführungsform, wird die Sauerstofffreisetzung üblicherweise im Katholyten durchgeführt. Hierdurch wird der Ladegrad α_K gesenkt, da Sauerstoffionen O^{2-} zu elementarem Sauerstoff oxidiert werden und dementsprechend der Elektrolyt selbst reduziert wird. Der Ladegrad des Anolyten α_A ändert sich während der Sauerstofffreisetzung nicht.

Wenn der Ladegrad α_K wieder gleich α_A ist hat der Redoxflow-Akkumulator wieder seine volle Kapazität erreicht und die Sauerstofffreisetzung kann beendet werden.

Die Sauerstofffreisetzung wird vorzugsweise durchgeführt bis $\alpha_K = \alpha_A \pm 5\%$, vorzugsweise bis $\alpha_K = \alpha_A \pm 2\%$, stärker bevorzugt bis $\alpha_K = \alpha_A \pm 1\%$, am meisten bevorzugt bis $\alpha_K = \alpha_A$ ist. α_K während der Sauerstofffreisetzung kann durch Messen von ϕ_K und Gleichung (7) bestimmt werden. Ein Messen von ϕ_A und φ_Z ist dann nicht notwendig.

Es kann, wie oben ausgeführt, eine Überkompensation durchgeführt werden, d.h. dass nach beendeter Sauerstofffreisetzung $\alpha_K < \alpha_A$ ist. Es ist dann zwar zunächst nicht die volle Kapazität verfügbar, jedoch durchläuft der Redox-Flow-Akkumulator während der Oxidation der Elektrolytlösungen den Bereich der maximalen Kapazität bis, diese wieder abfällt.

Im Folgenden werden bevorzugte Merkmale aller Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben, es sei denn es wird explizit auf das Gegenteil verwiesen.

Vorzugsweise ist eine Referenzelektrode vorhanden und das Potential der Anode zu Beginn der Sauerstofffreisetzung wird auf mindestens 1,230 V vs Normalwasserstoffelektrode (NHE) gegenüber der Referenzelektrode eingestellt, bevorzugt auf mindestens 1,500 V vs NHE, weiter bevorzugt auf mindestens 2,000 V vs NHE, noch weiter bevorzugt auf mindestens 2,500 V vs NHE, bezogen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode. Üblicherweise beträgt das Potential der Anode zu Beginn der Sauerstofffreisetzung 10 V vs NHE oder weniger.

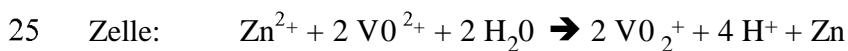
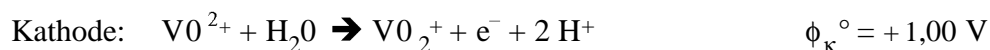
Vorzugsweise ist eine Referenzelektrode vorhanden und das Potential der Kathode zu Beginn der Sauerstofffreisetzung wird auf einen Bereich von -0,800 bis + 0,300 V vs NHE gegenüber der Referenzelektrode eingestellt, bevorzugt auf einen Bereich von -0,500 bis 0,000 V, weiter bevorzugt auf einen Bereich von - 0,500 bis -0,200 V vs NHE.

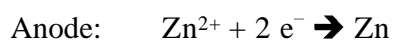
Wenn das Potential der Kathode eingestellt wird, so ergibt sich das Potential der Anode automatisch und umgekehrt. Wenn ein Potential eingestellt wird, so wird entweder das Potential der Kathode oder das Potential der Anode eingestellt.

Zur Einstellung des Potentials der Anode oder Kathode wird eine Referenzelektrode verwendet wie oben erläutert.

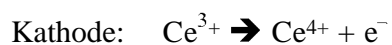
Das Verfahren der vorliegenden Erfindung eignet sich für alle Arten von Redox-Flow-Akkumulatoren, inklusive Hybrid-Flow-Batterien.

Geeignete Batteriesysteme sind insbesondere die Folgenden.

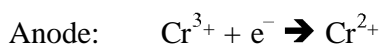
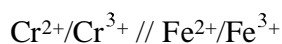
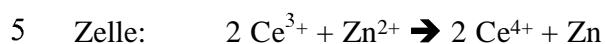




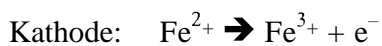
$$\phi_{\text{A}}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$$



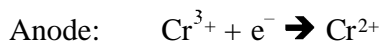
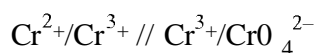
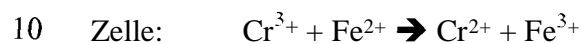
$$\phi_{\text{K}}^{\circ} = +1,28 \text{ bis } 1,72 \text{ V}$$



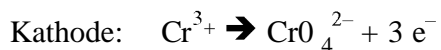
$$\phi_{\text{A}}^{\circ} = -0,42 \text{ V}$$



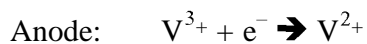
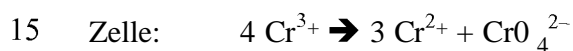
$$\phi_{\text{K}}^{\circ} = +0,77$$



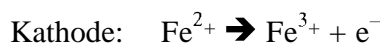
$$\phi_{\text{A}}^{\circ} = -0,42 \text{ V}$$



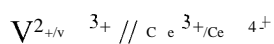
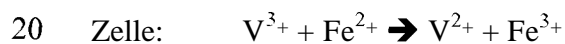
$$\phi_{\text{K}}^{\circ} = +1,35$$

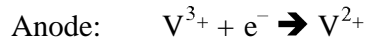


$$\phi_{\text{A}}^{\circ} = -0,25 \text{ V}$$

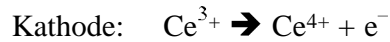


$$\phi_{\text{K}}^{\circ} = +0,77$$

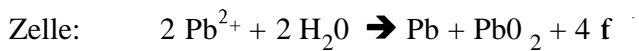
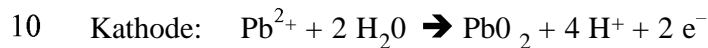
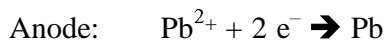
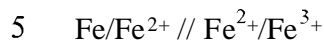




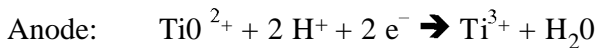
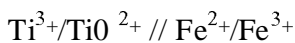
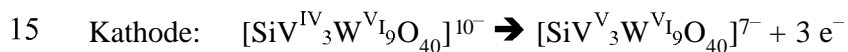
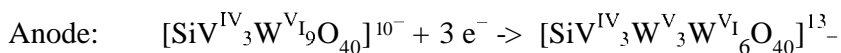
$$\phi_A^{\circ} = -0,25 \text{ V}$$



$$\phi_K^{\circ} = +1,28 \text{ bis } 1,72 \text{ V}$$



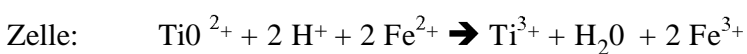
Polypxometallate

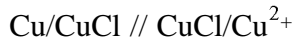


$$\phi_A^{\circ} = + 0,04 \text{ V}$$

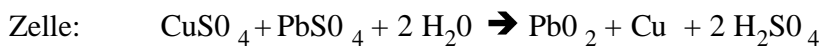
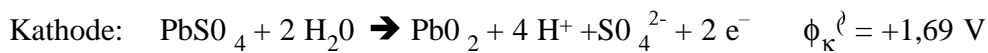
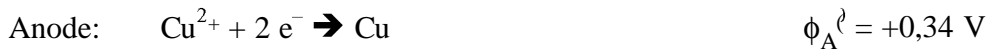
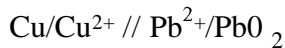


$$\phi_K^{\circ} = + 0,77 \text{ V}$$





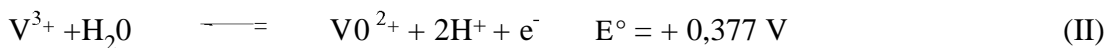
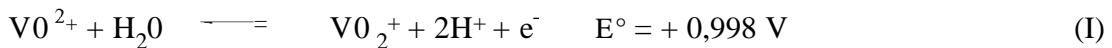
5



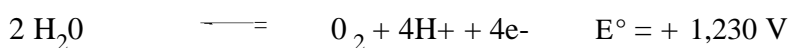
10

Besonders bevorzugt ist der Redox-Flow-Akkumulator ein Vanadium-Redox-Flow-Akkumulator. Im Folgenden werden bevorzugte Merkmale des Vanadium-Redox-Flow-Akkumulators beschrieben sofern nicht explizit auf das Gegenteil verwiesen wird.

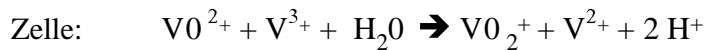
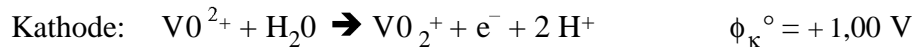
15 In einem Vanadium-Redox-Flow-Akkumulator liegt Vanadium in den oxidationsstufen (+III) bis (+V) vor. Die entsprechenden Oxidationsteilgleichungen lauten wie folgt.



Die Oxidationsteilgleichung zur Sauerstoffentstehung lautet wie folgt.



Die Anoden und Kathodengleichungen lauten also wie folgt.



- Aufgrund der Potentiale wird angenommen, dass in einer vanadiumhaltigen
- 5 Elektrolytlösung eine V(+II), V(+III) und V(+IV)-Verbindung, sofern enthaltend, zunächst zu V(+V) oxidiert wird bevor die Sauerstofffreisetzung einsetzt, d.h. die Reaktionen gemäß Gleichungen (I) bis (III) zunächst ablaufen.

Während der Sauerstofffreisetzung finden dann folgende Reaktionen statt

- (i) Oxidation von H_2O zu O_2 an der Anode,
- 10 (ii) Reduktion von VO_2^{+} zu geringeren Oxidationsstufen an der Kathode,
- Theoretisch erfolgt an der Kathode eine Reduktion zu V^{2+} . Das entstandene V^{2+} symproportioniert mit in der Lösung vorhandenen V(+IV) und V(+V)-Verbindungen. Sofern V(+V)-Verbindungen vorhanden sind, symproportioniert V^{2+} mit V(+V) üblicherweise zu V(+IV)-Verbindungen. Erst wenn keine V(+V)-
- 15 Verbindungen mehr vorhanden sind symproportioniert V^{2+} mit V(+IV)-Verbindungen zu V(+III)-Verbindungen.

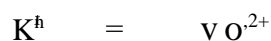
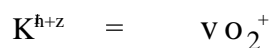
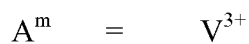
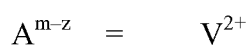
Im Verlauf der Sauerstofffreisetzung wird folglich die mittlere Oxidationsstufe der Elektrolyten gesenkt. Als Folge sinkt das Redoxpotential der Elektrolytlösung.

- D.h. es liegen anteilig weniger V(+V) in der Lösung vor, d.h. die Zahl an zunächst zu
- 20 oxidierenden Vanadiumverbindungen steigt und die Effizienz der Sauerstofffreisetzung sinkt.

- Die Effizienz der Elektrolyse ist unmittelbar vom Redoxpotential der Elektrolytlösung abhängig. Die Kinetik der neben der Oxidation von Sauerstoff gleichzeitig an der Anode ablaufenden Oxidation von Vanadium nimmt mit höher
- 25 werdenden Redoxpotential ab. Je höher der Anteil von Vanadiumionen mit hoher

- Oxidationsstufe, desto höher das Redoxpotential der Elektrolytlösung, desto effizienter die Elektrolyse. Es ist deshalb vorteilhaft wenn der Anteil an oxidationsfähigen Vanadiumionen zu Beginn der Elektrolyse möglichst gering ist. Je höher der Anteil an VO_2^+ , desto geringer der Anteil an oxidationsfähigen Vanadiumionen, da diese nicht weiter oxidiert werden können. Es deshalb zweckmäßig nicht unmittelbar eine Elektrolytlösung enthaltend ein Gemisch aus V^{3+} und VO_2^+ der Elektrolyse zu unterwerfen, sondern eine Elektrolytlösung mit einem möglichst hohen Anteil an VO_2^+ . So nimmt der Anteil an VO_2^+ erst im Verlauf der Elektrolyse zu.
- 5
- 10 Vor Beginn der Sauerstofffreisetzung weist die Elektrolytlösung vorzugsweise keine V(+II)-Verbindungen auf, stärker bevorzugt keine V(+II)- und V(+III)-Verbindungen, noch stärker bevorzugt beträgt das molare Verhältnis von V(+V)-Verbindungen zu V(+IV)-Verbindungen jeweils bezogen auf Vanadiumionen zwischen 50 und 100, noch stärker bevorzugt zwischen 70 und 90 und insbesondere
- 15 bevorzugt zwischen 80 und 90.

- Aufgrund der fortschreitenden Sauerstofffreisetzung und der damit einhergehenden Senkung der mittleren Oxidationsstufe des Elektrolyten wird die Effizienz der Sauerstofffreisetzung vermindert. Vorzugsweise wird daher die Sauerstofffreisetzung beendet bevor die Effizienz unter einen bestimmten Wert fällt. Dieser Endpunkt kann
- 20 wie oben allgemein beschrieben bestimmt werden wobei



- 25 ist.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Elektrochemische Zelle umfassend mindestens zwei Elektroden (E) von denen zumindest eine als Kathode und zumindest eine als Anode geschaltet ist, wobei sich die Elektrochemische Zelle in mindestens einer Halbzelle eines Redox-Flow-Akkumulators befinden und/oder
5 eine Fluidverbindung zwischen der elektrochemische Zelle und mindestens einer Halbzelle eines Redox-Flow-Akkumulators besteht.

Bevorzugte Merkmale der elektrochemischen Zelle der vorliegenden Erfindung sind auch bevorzugte Merkmale des Verfahrens der vorliegenden Erfindung inklusive aller bevorzugten Ausführungsformen und umgekehrt.

10 Vorzugsweise befindet sich die Elektrochemische Zelle in der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators und/oder es besteht eine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung von elektrischem Strom zur Sauerstofffreisetzung aus einer Elektrolytlösung eines Redox-Flow-
15 Akkumulators .

Üblicherweise wird pro 1,0 mol gebildetem Sauerstoff (O_2) nicht mehr als 1,5 mol Wasserstoff (H_2) gebildet.

Bevorzugte Merkmale der elektrochemischen Zelle der vorliegenden Erfindung und bevorzugte Merkmale des Verfahrens der vorliegenden Erfindung inklusive aller
20 bevorzugten Ausführungsformen sind auch bevorzugte Merkmale der Verwendung der vorliegenden Erfindung und umgekehrt.

Figuren

In Figur 1 ist die elektrochemische Zelle des Beispiels dargestellt.

Bezugszeichenliste :

25 A : Becherglas

B : Elektrolytlösung

C: Bezugs elektrode (Hg/Hg₂SO₄-Elektrode)

D: Messelektrode (Glaskohlenstoff-Elektrode)

E: Magnet rührer

F: Gegenelektrode (Iridium-Elektrode), Kathode

5 G: Arbeitselektrode (Graphitfilz-Elektrode), Anode

ϕ_{ζ} : Zellspannung

ϕ_C : Kathodenpotential

ϕ_A : Anodenpotential

ϕ_R : Redoxpotential

10

In Figur 2 sind die Potentiale und Zellspannung vor der Elektrolyse einer 1,6 M VO₂⁺ in 2 M H₂SO₄ gezeigt.

15 In Figur 3 sind die Potentiale, elektrischer Strom und Zellspannung während der Elektrolyse einer 1,6 M VO₂⁺-Lösung in 2 M H₂SO₄ dargestellt.

In Figur 4 sind das Redoxpotential und elektrischer Strom während der Elektrolyse einer 1,6 M VO₂⁺-Lösung in 2 M H₂SO₄ dargestellt.

20 In Figur 5 sind die Potentiale und Zellspannung nach der Elektrolyse einer 1,6 M VO₂⁺ in 2 M H₂SO₄ dargestellt.

In Figur 6 ist der Verlauf der Stromdichte des Redox-Flow-Akkumulators bei konstanter Klemmspannung (potentiostatisches Laden) gezeigt wobei

- ii ist die Diffusionsstromdichte, die technisch bedingt normalerweise nicht vermeidbar ist;

In den folgenden Punkten wird die Erfindung weiter beschrieben:

- 5 1. Verfahren zur Sauerstofffreisetzung aus einer wässrigen Elektrolytlösung eines Redox-Flow-Akkumulators, wobei
mindestens zwei Elektroden (E) mit der Elektrolytlösung in elektrisch leitendem Kontakt stehen,
von den Elektroden (E) ist zumindest eine als Anode und zumindest eine als Kathode
10 geschaltet und an der Anode Sauerstoff (O_2) gebildet wird, wobei an der Kathode kein Wasserstoff oder pro 1,0 mol gebildetem Sauerstoff (O_2) nicht mehr als 1,5 mol Wasserstoff (H_2) gebildet werden.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, wobei die Elektroden (E) nicht die Elektroden sind die zur Stromentnahme aus dem Redox-Flow-Akkumulator verwendet werden.
- 15 3. Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Punkte, wobei der gebildete Wasserstoff mit Sauerstoff, vorzugsweise mit dem an der Anode gebildetem Sauerstoff, an einem Katalysator zu Wasser umgesetzt wird.
4. Verfahren gemäß Punkt 3, wobei das Wasser wieder der Elektrolytlösung zugeführt wird.
- 20 5. Verfahren gemäß Punkt 1 wobei an der Kathode kein Wasserstoff gebildet wird.
6. Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Punkte, wobei sich die Elektroden (E) in der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators befinden und/oder eine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und der positiven
25 Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators während der Sauerstofffreisetzung besteht.

7. Verfahren gemäß Punkt 6, wobei die Klemmspannung des Redox-Flow-Akkumulators vor Beginn der Sauerstofffreisetzung gemessen und während der Sauerstofffreisetzung konstant gehalten wird.
8. Verfahren gemäß Punkt 6, wobei der Redox-Flow-Akkumulator während der Sauerstofffreisetzung geladen wird.
9. Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Punkte 1 bis 5, wobei während der Sauerstofffreisetzung keine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und den Halbzellen des Redox-Flow-Akkumulators besteht und nach der Sauerstofffreisetzung eine Fluidverbindung hergestellt wird oder die Elektrolytlösung nach der Sauerstofffreisetzung dem Redox-Flow-Akkumulator, vorzugsweise der positiven Halbzelle, zugeführt wird.
10. Verfahren gemäß Punkt 9, wobei die Elektrolytlösung dem Redox-Flow-Akkumulator entnommen wird, die Sauerstofffreisetzung mittels der Elektroden (E) durchgeführt wird und die Elektrolytlösung nach der Sauerstofffreisetzung dem Redox-Flow-Akkumulator wieder zugeführt wird.
11. Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Punkte, wobei der Redox-Flow-Akkumulator ein Vanadium-Redox-Flow-Akkumulator ist.
12. Elektrochemische Zelle umfassend mindestens zwei Elektroden (E) von denen zumindest eine als Kathode und zumindest eine als Anode geschaltet ist, wobei sich die Elektroden (E) in mindestens einer Halbzelle eines Redox-Flow-Akkumulators befinden und/oder eine Fluidverbindung zwischen der elektrochemischen Zelle und mindestens einer Halbzelle eines Redox-Flow-Akkumulators besteht.
13. Elektrochemische Zelle gemäß Punkt 12, wobei sich die Elektroden (E) in der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators befinden und/oder eine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators besteht.

14. Verwendung von elektrischem Strom zur Sauerstofffreisetzung aus einer Elektrolytlösung eines Redox-Flow- Akkumulators.

5

Beispiel

400 mL einer 1,6 molaren VO_2^+ -Lösung in 2 molarer H_2SO_4 wird in ein Becherglas gefüllt. Als erste Elektrode wird ein Iridiumblech mit einer Oberfläche von 16 cm^2 (Heraeus, Deutschland) eingesetzt. Als zweite Elektrode wird ein thermisch aktivierter (lh, 400°C) Graphitfilz mit einer Oberfläche von 40 cm^2 (GFA5 der SGL-Carbon, Deutschland) eingesetzt. Als dritte Elektrode wird eine $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4^-$ Elektrode eingesetzt. Als vierte Elektrode wird eine Glaskohlenstoff-Elektrode eingesetzt. Mit einem Potentiostaten (Modulab +20A Booster, Solatron Analytical, U.S.A.) wird das Potential der zweiten Elektrode geregelt und der Strom zwischen der ersten und der zweiten Elektrode gemessen. Über drei zusätzliche

10 Spannungsmesseingänge wird die Zellspannung ($\phi\zeta$), das Anodenpotential (ϕ_A) und das Redoxpotential (cpR) der Elektrolytlösung bestimmt. Unmittelbar nach Zugabe der Elektrolytlösung werden für eine Zeit von 60 s alle Spannungen und Potentiale gemessen (Abbildung 2). Anschließend wird das Kathodenpotential für einen

15 Zeitraum von 120 min auf einen Wert von $-0,90 \text{ V}$ gegen die $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4^-$ -Elektrode eingestellt und damit die Elektrolyse gestartet (Abbildung 3). Danach werden die

20 einzelnen Potentiale für 300 s erneut stromlos gemessen (Abbildung 4).

Von der Elektrolytlösung werden vor Beginn der Elektrolyse sowie nach beendeter Elektrolyse Proben genommen und mittels potentiometrischer Titration die Vanadiumkonzentration und Oxidationsstufenanteile ermittelt.

25 In den Diagrammen wurden alle Potentiale gegen die Normal- Wasserstoff-Elektrode angegeben.

Wie aus Figur 2 ersichtlich liegt das Redoxpotential der VO_2^+ -Lösung vor Beginn der Elektrolyse bei 1,23 V. Das Kathodenpotential hat dabei den gleichen Wert wie das Anodenpotential, so dass sich eine Zellspannung von 0 V ergibt.

In Abbildung 3 sind die Potentiale, elektrischer Strom und die Zellspannung während der Elektrolyse der 1,6 M VO_2^+ -Lösung in 2 M H_2SO_4 dargestellt. Das Kathodenpotential wurde auf einen Wert von -0,90 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (-0,25 V vs. NHE) geregelt und änderte sich während der Elektrolysedauer nicht. Das Kathodenpotential entsprach einem Wert von ca. 200 - 250 mV unter dem Potential einer signifikanten Wasserstoffentstehung an Kohlenstoffelektroden. Die Wahl des Potentials bildete einen Kompromiss zwischen unerwünschter Wasserstoffentstehung und Triebkraft für die Sauerstoffentstehungsreaktion. Zwischen Arbeitselektrode (Anode) und Gegenelektrode stellte sich ein elektrischer Strom mit einer Stromdichte von ca. 0,25 - 0,20 A/cm^2 ein, der während der Reaktionszeit kontinuierlich abnahm. Mit dem Beginn der Elektrolyse zeigte sich an der Anode eine starke Gasentwicklung, die bis zum Ende des Versuches anhielt. Die umgesetzte Strommenge war das Integral der Stromdichtekurve und betrug 7,3 Ah.

Das Anodenpotential erhöhte sich mit dem Beginn der Elektrolyse durch Polarisation auf einen Wert von 2,46 V und fiel kontinuierlich auf ca. 2,2 V nach 120 min Elektrolysedauer ab. Der Wert lag deutlich über dem Standardelektrodenpotential der Sauerstoffentstehungsreaktion und ermöglichte dadurch die Sauerstoffentwicklung an der Anode. Die Differenz zwischen Anoden- und Kathodenpotential war die gemessene Zellspannung von 2,7 - 2,5 V, die während der Elektrolyse die gleiche Tendenz hatte wie das Anodenpotential, da das Kathodenpotential auf einem konstanten Potential gehalten wurde. Das Abfallen des Anodenpotentials und damit der Zellspannung kann mit einer Zunahme an vierwertigen Vanadylkationen (VO^{2+}) in der Lösung mit fortschreitender Sauerstofffreisetzung und damit einer Mischpotentialbildung (parallele Oxidationsreaktion von V^{4+} zu V^{5+}) erklärt werden.

- Mit fortschreitender Reaktion sollte sich das Redoxpotential der Elektrolytlösung durch eine Erhöhung der Menge an vierwertigem VO^{2+} erniedrigen. In Abbildung 4 ist das Redoxpotential der Elektrolytlösung und der elektrische Strom während der Elektrolyse dargestellt. Zu Beginn der Elektrolyse entspricht das Redoxpotential dem Wert des stromlosen Zustands entsprechen und im weiteren Verlauf abnehmen. Der Wert des Redoxpotentials war mit einem Wert von 1,23 V gleich dem Wert im stromlosen Zustand und verringerte sich im weiteren Verlauf der Messung mit einem typischen Verhalten gemäß der Nernst-Gleichung mit logarithmischem Konzentrationseinfluss.
- 10 In Figur 5 ist der Verlauf der Potentiale und der Zellspannung nach der Elektrolyse einer 1,6 M VO_2^+ -Lösung in 2 M H_2SO_4 innerhalb von 5 Minuten dargestellt. Aufgrund von Polarisierungseffekten der vordem stromdurchflossenen Elektroden, unterschieden sich Anoden- und Kathodenpotentiale von dem des Redoxpotentials. Erst im weiteren Verlauf glichen sich die Potentiale dem des Redoxpotentials mit
- 15 einem Wert von 1,09 V an. Damit war das Redoxpotential der Lösung 114 mV niedriger als vor der Elektrolyse, was auf eine Zunahme an VO^{2+} -Ionen zurückzuführen war.

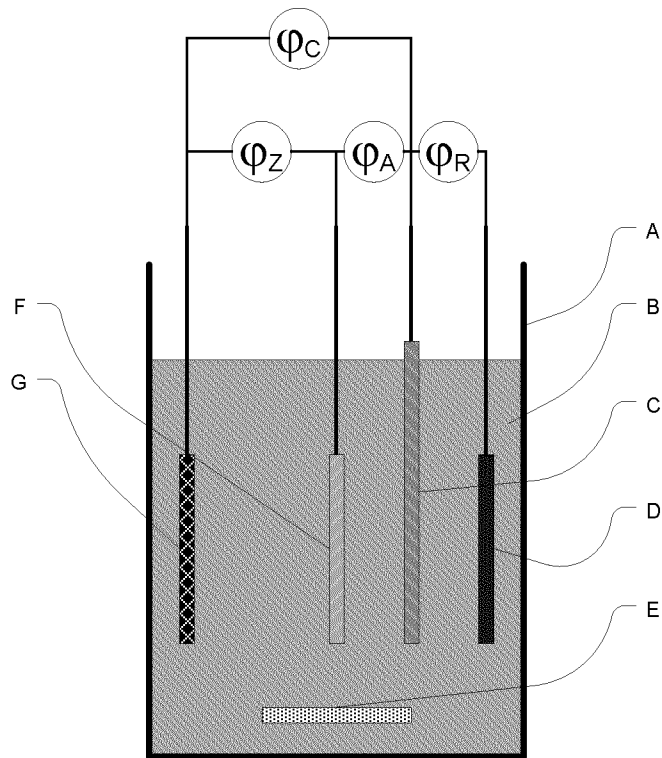
A n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Sauerstofffreisetzung aus einer wässrigen Elektrolytlösung eines Redox-Flow-Akkumulators, wobei
5 mindestens zwei Elektroden (E) mit der Elektrolytlösung in elektrisch leitendem Kontakt stehen,
 von den Elektroden (E) ist zumindest eine als Anode und zumindest eine als Kathode geschaltet und an der Anode Sauerstoff (O_2) gebildet wird, wobei an der Kathode kein Wasserstoff oder pro 1,0 mol gebildetem Sauerstoff (O_2)
10 nicht mehr als 1,5 mol Wasserstoff (H_2) gebildet werden,
 wobei sich die Elektroden (E) in der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators befinden und/oder eine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators während der Sauerstofffreisetzung besteht
15 oder
 wobei während der Sauerstofffreisetzung keine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und den Halbzellen des Redox-Flow-Akkumulators besteht und nach der Sauerstofffreisetzung eine Fluidverbindung hergestellt wird.
20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Elektroden (E) nicht die Elektroden sind die zur Stromentnahme aus dem Redox-Flow-Akkumulator verwendet werden.
 3. Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei der gebildete Wasserstoff mit Sauerstoff, vorzugsweise mit dem an der Anode
25 gebildetem Sauerstoff, an einem Katalysator zu Wasser umgesetzt wird.

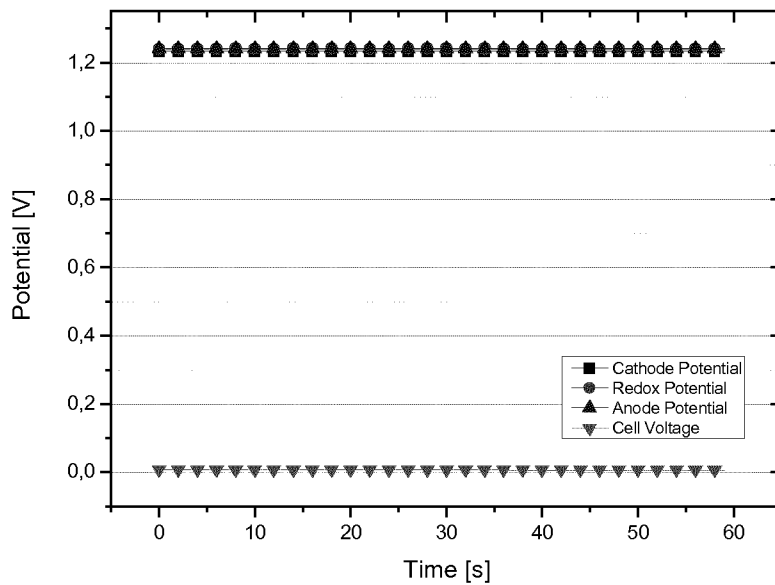
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei das Wasser wieder der Elektrolytlösung zugeführt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1 wobei an der Kathode kein Wasserstoff gebildet wird.
- 5 6. Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei sich die Elektroden (E) in der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators befinden und/oder eine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators während der Sauerstofffreisetzung besteht und wobei die Klemmspannung des Redox-
10 Flow-Akkumulators vor Beginn der Sauerstofffreisetzung gemessen und während der Sauerstofffreisetzung konstant gehalten wird.
7. Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei sich die Elektroden (E) in der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators befinden und/oder eine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und der
15 positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators während der Sauerstofffreisetzung besteht und wobei der Redox-Flow-Akkumulator während der Sauerstofffreisetzung geladen wird.
8. Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 5, wobei während der Sauerstofffreisetzung keine Fluidverbindung zwischen den
20 Elektroden (E) und den Halbzellen des Redox-Flow-Akkumulators besteht und nach der Sauerstofffreisetzung eine Fluidverbindung hergestellt wird und wobei die Elektrolytlösung dem Redox-Flow-Akkumulator entnommen wird, die Sauerstofffreisetzung mittels der Elektroden (E) durchgeführt wird und die Elektrolytlösung nach der Sauerstofffreisetzung dem Redox-Flow-
25 Akkumulator wieder zugeführt wird.
9. Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei der Redox-Flow-Akkumulator ein Vanadium-Redox-Flow-Akkumulator ist.

10. Elektrochemische Zelle umfassend mindestens zwei Elektroden (E) von denen zumindest eine als Kathode und zumindest eine als Anode geschaltet ist, wobei sich die Elektroden (E) in mindestens einer Halbzelle eines Redox-Flow-Akkumulators befinden und/oder eine Fluidverbindung zwischen der elektrochemische Zelle und mindestens einer Halbzelle eines Redox-Flow-Akkumulators besteht.
5
11. Elektrochemische Zelle gemäß Anspruch 10, wobei sich die Elektroden (E) in der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators befinden und/oder eine Fluidverbindung zwischen den Elektroden (E) und der positiven Halbzelle des Redox-Flow-Akkumulators besteht.
10
12. Verwendung von elektrischem Strom zur Sauerstofffreisetzung aus einer Elektrolytlösung eines Redox-Flow-Akkumulators.

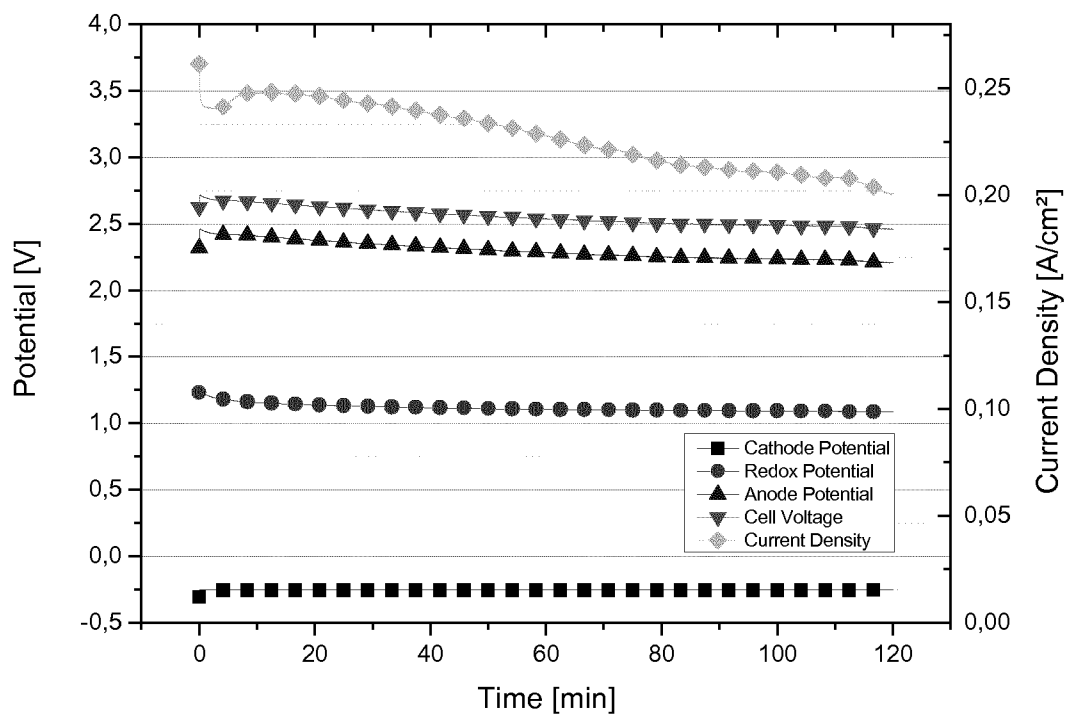
Figuren



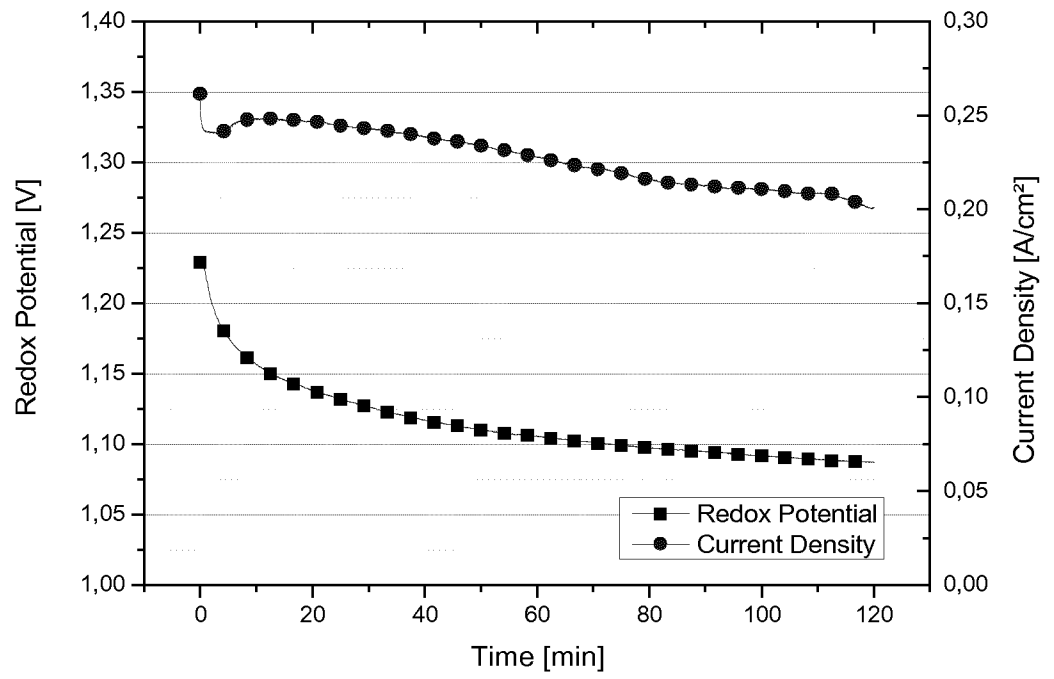
Figur 1



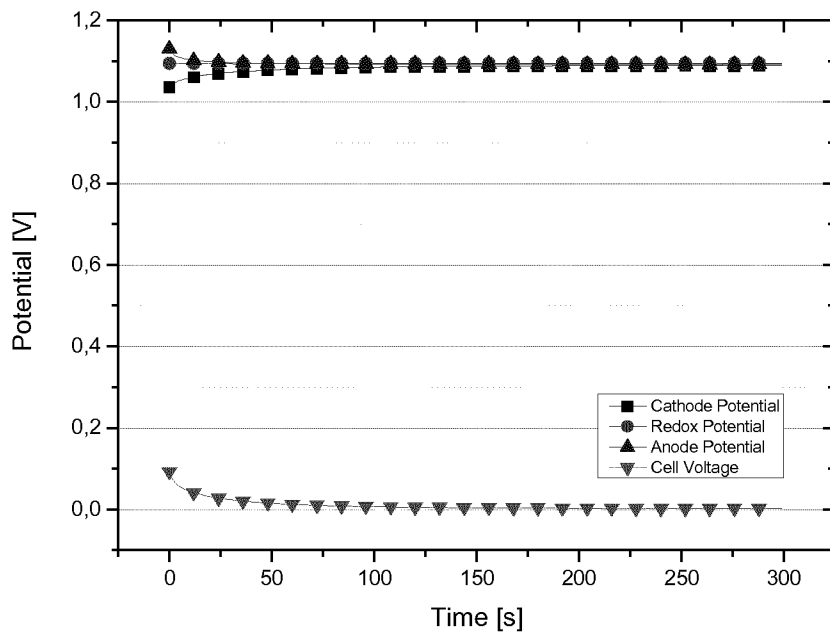
Figur 2



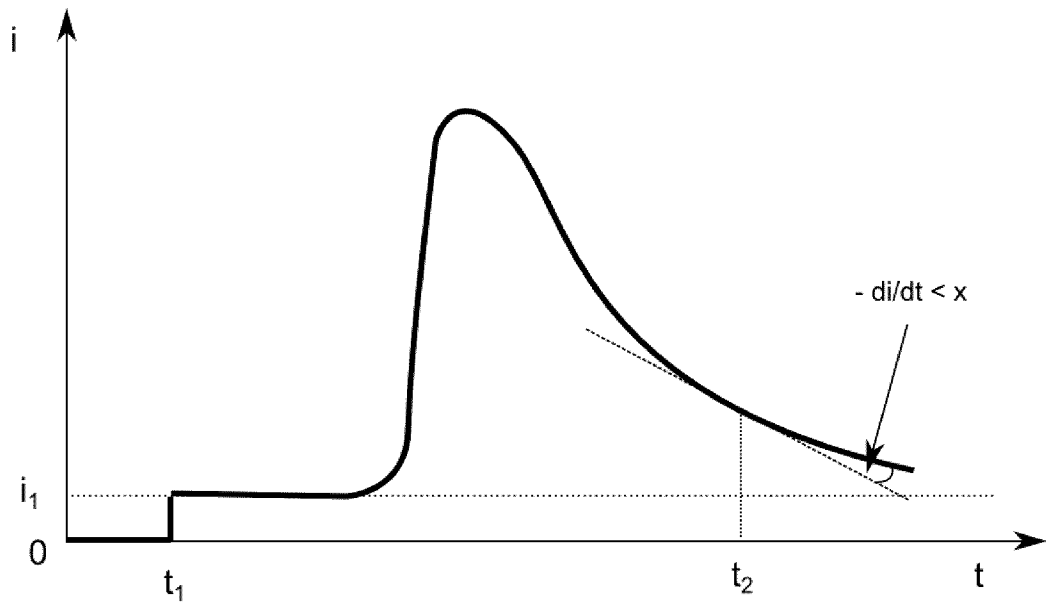
Figur 3



Figur 4



Figur 5



Figur 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/079225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M8/18 C25B15/08
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)
H01M C25B

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal , PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	JP S62 90875 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 25 April 1987 (1987-04-25)	10, 11
Y	abstract; figure 1	10, 11
A	-----	1-9 , 12
Y	wo 02/15317 AI (SQUIRREL HOLDINGS LTD [GB] ; PELLEGRINI ALBERTO [IT] ; BROMAN BARRY MICHAEL) 21 February 2002 (2002-02-21)	10, 11
A	page 16, line 17 - page 19, line 23	1-9 , 12
A	-----	
A	DE 10 2007 011311 AI (MTU CFC SOLUTIONS GMBH [DE]) 26 June 2008 (2008-06-26)	1-12
	Paragraph [0008] - paragraph [0030]	

Further documents are listed in the continuation of Box C. 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
4 April 2016	12/04/2016

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 Wiedemann, Eric
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2015/079225
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP S6290875	A	25-04-1987	NONE
WO 0215317	AI	21-02-2002	AU 6724900 A 25-02-2002
			BR 0017317 A 15-07-2003
			CA 2420014 AI 21-02-2002
			CN 1502141 A 02-06-2004
			EP 1310008 AI 14-05-2003
			JP 2004519814 A 02-07-2004
			KR 20030034146 A 01-05-2003
			MX PA03001330 A 13-12-2004
			NZ 523752 A 28-10-2005
			TR 200300178 T2 22-01-2007
			TW 531934 B 11-05-2003
			WO 0215317 AI 21-02-2002
DE 102007011311	AI	26-06-2008	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/079225

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. H01M8/18 C25B15/08
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchiertes Mindestprüfverfahren (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 H01M C25B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfverfahren 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, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP S62 90875 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 25. April 1987 (1987-04-25)	10, 11
Y	Zusammenfassung; Abbildung 1	10, 11
A	-----	1-9, 12
Y	wo 02/15317 AI (SQUIRREL HOLDINGS LTD [GB]; PELLEGRINI ALBERTO [IT]; BROMAN BARRY MICHAEL) 21. Februar 2002 (2002-02-21)	10, 11
A	Seite 16, Zeile 17 - Seite 19, Zeile 23	1-9, 12
A	-----	
A	DE 10 2007 011311 AI (MTU CFC SOLUTIONS GMBH [DE]) 26. Juni 2008 (2008-06-26)	1-12
	Absatz [0008] - Absatz [0030]	

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. April 2016	12/04/2016

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 Wiedemann, Eric
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/079225

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP S6290875	A	25-04-1987	KEINE

WO 0215317	A I	21-02-2002	AU 6724900 A 25-02-2002
			BR 0017317 A 15-07-2003
			CA 2420014 A I 21-02-2002
			CN 1502141 A 02-06-2004
			EP 1310008 A I 14-05-2003
			JP 2004519814 A 02-07-2004
			KR 20030034146 A 01-05-2003
			MX PA03001330 A 13-12-2004
			NZ 523752 A 28-10-2005
			TR 200300178 T2 22-01-2007
			TW 531934 B 11-05-2003
			WO 0215317 A I 21-02-2002

DE 102007011311	A I	26-06-2008	KEINE
