

# **Elektrokatalyse in der Vanadium-Redox-Fluss-Batterie und Kopplung der Redox-Fluss-Batterie mit der Brennstoffzelle**

**Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes**

**von  
Diplom-Chemikerin  
Anette Beata Britz**

**Saarbrücken  
2015**

Tag des Kolloquiums: 08.01.2016

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr. Rolf Hempelmann  
Prof. Dr. Michael Springborg

Vorsitz: Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler

Akad. Mitarbeiter: Dr. Dr.-Ing. Anne Jung

## Kurzfassung

In den Redox-Fluss-Batterien (RFB) bilden die Funktionskomponenten: Elektrode, Membran und Elektrolyt die limitierenden Faktoren für die Leistung der Batterie. Als Elektrodenmaterial werden kohlenstoffbasierte Materialien verwendet. Durch geeignete Modifizierung dieser Elektroden kann die Stromdichte sowie die Energieeffizienz verbessert werden. Die richtige Wahl der Membran kann einem Kapazitätsverlust während der Lade- und Entladezyklen entgegenwirken.

In dieser Arbeit wurden die Funktionskomponenten Membran und Elektrode untersucht beziehungsweise entwickelt. Kationen- und Anionenaustauschermembranen wurden von der Firma FuMATech bereitgestellt und getestet, dabei stellte sich die Kationenaustauschermembran F-1850 als geeignetste Membran für das wässrige System (+ 3 M Schwefelsäure) heraus. Das Elektrodenmaterial wurde auf elektrochemischem und chemischem Weg durch Abscheidung von Metall / Metalloxiden modifiziert und diese auf Eigenschaften und Wirkung in der Redox-Fluss Einzelzelle getestet. Besonders durch die Modifizierung mit  $\text{WO}_3$  wird eine Steigerung der Energieeffizienz von 7,8 % im Vergleich zum oxidierten Filz bei einer Stromdichte von  $50 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  erreicht. Zur Wiederherstellung des Elektrolyten zu je einer Ionensorte wird die Kopplung der Brennstoffzelle mit der RFB verwendet. Dabei wurden die modifizierten Elektrodenmaterialien ebenfalls eingesetzt. Zur Wiederherstellung von  $\text{VO}_2^+$  und  $\text{V}^{2+}$  eignet sich das in dieser Arbeit  $\text{WO}_3$ -modifizierte Elektrodenmaterial.

## Abstract

Nowadays, the functional components: electrode, electrolyte and membrane of the Redox-Flow-Battery (RFB) are the limiting factors for the power of the battery. Carbon-based materials are predominantly used as the electrode material. Through appropriate modification of these electrodes, it is possible to improve the power density and the energy efficiency. The right choice of the membrane can counteract a loss of capacity during the charge and discharge cycles

In this work the functional components membrane and electrode have been further investigated or developed. Cation and anion exchange membranes are provided by the company FuMATech and examined, thereby the cation exchange membrane F-1850 turns out as the most suitable membrane for the aqueous system (+ 3 M sulfuric acid). The electrode material was modified on electrochemical and chemical way by deposition of metal / metal oxides and their properties as the effect in redox flow single cell were tested. In particular, the modification with  $\text{WO}_3$  resulted in an increase in energy efficiency by 7,8 % compared to the oxidized felt at a current density of  $50 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ . The coupling of the fuel cell with the RFB was used to restore electrolyte to form an ion species. The modified electrode materials have also been used. To restore  $\text{VO}_2^+$  and  $\text{V}^{2+}$ , the  $\text{WO}_3$  modified electrode was suited, in this work.

# I. Inhaltsverzeichnis

<b>II. Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>IV</b>
<b>III. Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>X</b>
<b>IV. Abkürzungen.....</b>	<b>XI</b>
<b>1. Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Energiespeicherung .....</b>	<b>4</b>
2.1. Warum sind Energiespeichersysteme nötig? .....	4
2.2. Welche Speichertechnologien gibt es? .....	5
<b>3. Arten und Funktionsweise von Redox-Fluss-Batterien.....</b>	<b>7</b>
3.1. Vanadium-Redox-Fluss-Batterie (VRFB).....	10
3.2. weitere Redox-Fluss-Batterien .....	12
• Zink-Brom Fluss Batterie (ZBB).....	12
• Polysulfid Bromid Batterie (PSB) .....	13
• Vanadium-Sauerstoff-Redox-Fluss-Batterie (VOFB).....	14
• Regenerative Wasserstoff Vanadium Brennstoffzelle (RHVFC).....	15
<b>4. Charakterisierungsmethoden.....</b>	<b>17</b>
4.1. Analysemethoden .....	17
• Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	17
• Induktiv gekoppeltes Plasma optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) .....	18
• UV-VIS-Spektroskopie .....	19
• Röntgenbeugung (XRD, X-ray diffraction).....	22
4.2. Elektrochemische Messmethoden .....	24
• Cyclovoltammetrie .....	24
• Chronoamperometrie (CA).....	27
• Impedanzspektroskopie .....	28
4.3. Batterie Charakterisierungsmethoden .....	30
• Lade-/Entladetests .....	30
• Strom-Spannungskennlinien.....	31



---

<b>5. Einzelzelle</b> .....	<b>36</b>
5.1. Zelltests.....	36
• Experimente.....	36
• Ergebnisse und Diskussion.....	38
• Fazit.....	39
<b>6. Membranen</b> .....	<b>41</b>
6.1. Membranen für die Vanadium-Redox-Fluss-Batterie.....	41
• Porengefüllte Membranen.....	41
• Perfluorierte Membranen.....	42
• Nicht-fluorierte Membranen.....	43
• Anionenaustauschermembranen (AAM).....	43
• Amphotere Ionenaustauschermembranen (AIM).....	44
• Untersuchte Membranen.....	44
6.2. Experimente.....	46
6.3. Ergebnisse und Diskussion: Membranen.....	50
6.3.1. Durchlässigkeit der Membranen gegenüber Vanadiumionen.....	50
6.3.2. Open circuit Voltage Test (OCV).....	57
6.3.3. Ex-situ chemische Stabilitätstests in $\text{VO}_2^+$ .....	58
6.3.4. Fortgeschrittene Zelltests.....	60
6.4. Fazit.....	70
<b>7. Elektrodenmaterial</b> .....	<b>72</b>
7.1. Modifizierungen des Elektrodenmaterials.....	74
7.2. Experimente.....	77
7.3. Ergebnisse und Diskussion.....	82
7.3.1. Elektrodenmodifikationen.....	82
7.4. Fazit.....	109
<b>8. Ladezustand (State of Charge SoC)</b> .....	<b>112</b>
8.1. Experimente.....	114
8.2. Ergebnisse und Diskussion.....	115
8.3. Fazit.....	122

---

<b>9. Kopplung Redox Fluss Batterie-Brennstoffzelle .....</b>	<b>123</b>
9.1. Experimente.....	124
9.2. Ergebnisse und Diskussion.....	127
9.2.1. Kopplung mit der O <sub>2</sub> -Seite der BZ.....	127
9.2.2. Kopplung mit der H <sub>2</sub> -Seite der BZ.....	132
9.3. Fazit .....	133
<b>10. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>135</b>
<b>11. Anhang.....</b>	<b>138</b>
11.1. Literatur .....	138
11.2. Modellzeichnungen und Bilder der Zelle .....	151
11.3. Materialien.....	152
11.4. Messtabellen .....	152
11.5. Verwendete Geräte und Chemikalien.....	156
11.6. Veröffentlichungen.....	157
11.7. Danksagung .....	161
11.8. Eidesstattliche Erklärung.....	163

## II. **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1: Brutto-Stromerzeugung 2013 in Deutschland [2] .....	1
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Lastverschiebung [8] .....	4
Abbildung 3: Energiespeichersysteme in Abhängigkeit der Entladezeit bei ihrer jeweiligen Nenn- und Systemleistung [12] .....	6
Abbildung 4: Standard-Potentiale der Redoxpaare gegen die Standard-Wasserstoff-Elektrode [8] .....	8
Abbildung 5: Entwicklung der RFB ab 1970 [13] .....	9
Abbildung 6: Vanadium-Redox-Fluss-Batterie .....	10
Abbildung 7: Zink-Brom Redox-Fluss-Batterie .....	12
Abbildung 8: Schematische Darstellung des RHVFC [39] .....	16
Abbildung 9: Signale zur Oberflächenuntersuchung .....	17
Abbildung 10: Absorption und Emission zwischen zwei Energieebenen .....	20
Abbildung 11: vereinfachte Darstellung eines Spektralphotometers (M: Monochromator, D: Detektor) .....	20
Abbildung 12: Elektronendichteverteilung der d-Orbitale .....	22
Abbildung 13: d-Orbitalenergien ohne und mit oktaedrisch angeordneten Liganden .....	22
Abbildung 14: Beugung von Röntgenstrahlen .....	23
Abbildung 15: Cyclovoltammogramm von 1 M NaCl und 0,001 M Fe(III)(CN) <sub>6</sub> .....	25
Abbildung 16: Cyclovoltammogramm: blau: reversibel; rot: quasireversibel; schwarz: irreversibel ....	26
Abbildung 17: Potential-Zeit Profil für einen Potentialschritt bei der Chronoamperometrie und der resultierende Stromverlauf .....	28
Abbildung 18: Impedanzvektor in der komplexen Ebene .....	29
Abbildung 19: Nyquist Impedanzspektren mit jeweiligen Ersatzschaltbildern a) ohne Stofftransport und Adsorption b) mit Warburg Diffusion .....	30
Abbildung 20: Polarisationskurve einer Vanadium-Redox-Fluss-Batterie mit Verlustbereichen .....	31
Abbildung 21: Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung .....	33
Abbildung 22: Nernst'sche Diffusionsschicht .....	34
Abbildung 23: Modellzeichnung der Redox-Fluss-Zelle .....	36
Abbildung 24: links: unbehandelte, rechts: geschmirgelte Bipolarplatte mit Vertiefungen .....	37
Abbildung 25: Lade-Entladezyklen: a) unbehandelte Komponenten, b) behandelt: Bipolarplatte, c) behandelt: Bipolarplatte und Filz, d) behandelte Komponenten .....	39
Abbildung 26: Zyklus 3 der jeweiligen Lade-/Entlademessungen im Vergleich .....	40
Abbildung 27: Schematische Darstellung der Diffusionsuntersuchung von Vanadiumionen .....	46
Abbildung 28: Versuchsaufbau OCV-Test .....	47

Abbildung 29: Temperaturprofil der Veraschung der Membranen .....	48
Abbildung 30: UV-VIS Absorptionsspektrum der Vanadiumspezies $\text{VO}_2^+$ , $\text{VO}^{2+}$ , $\text{V}^{3+}$ und $\text{V}^{2+}$ .....	50
Abbildung 31: a) Wellenlängenbereich der $\text{VO}^{2+}$ -Spezies; b) Kalibriergerade $\text{VO}^{2+}$ .....	51
Abbildung 32: $\ln(cAcA - cB)$ gegen t für Kationenaustauschermembranen für $\text{VO}^{2+}$ .....	53
Abbildung 33: $\ln(cAcA - cB)$ gegen t für Anionenaustauschermembranen für $\text{VO}^{2+}$ .....	54
Abbildung 34: Diffusionsbestimmung von $\text{VO}^{2+}$ a) KAM b) AAM; $\text{V}^{3+}$ c) KAM d) AAM; $\text{V}^{2+}$ e) KAM f) AAM; $\text{VO}_2^+$ e) KAM f) AAM .....	56
Abbildung 35: OCV mit a) KAM und b) AAM.....	57
Abbildung 36: Membranen links in 0,1 M $\text{VO}_2^+$ , rechts in 2 M $\text{VO}_2^+$ , a) VX-20, b)FAP-420, c) FAP-5, d) FAP-450, e) FAP-0, f) FAP-PP-475, g) F-1850, h)FX-7050, i) Nafion-115, j)F9120 .....	59
Abbildung 37: a) Wasserstoffbrückenbindungen an $\text{VO}_2^+$ zur Sulfonsäuregruppe des Nafions, b) Kovalente Bindung zwischen $\text{VO}_2^+$ und der Sulfonsäuregruppe des Nafions [98] ....	60
Abbildung 38: Ladepolarisationskurven der AAM bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten .....	61
Abbildung 39: Ladepolarisationskurven der KAM bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten .....	63
Abbildung 40: Entladepolarisationskurven der AAM bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten .....	65
Abbildung 41: Entladepolarisationskurven der KAM bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten .....	66
Abbildung 42: Vergleich VX-20 (46 mL/min) 5. Zyklus bei 20, 40, 60 mA/cm <sup>2</sup> .....	67
Abbildung 43: bei 20 mA/cm <sup>2</sup> a) Vergleich der CE der KAM und AAM, b)Vergleich der VE der KAM und AAM.....	68
Abbildung 44: Energiedichten der KAM a) und AAM c)mit niedrigen Flussgeschwindigkeiten, Energiedichten der KAM b) und AAM d) mit hohen Flussgeschwindigkeiten bei 0,02; 0,04 und 0,06 A/cm <sup>2</sup> .....	69
Abbildung 45: a) poröse 3D Elektrode, b) flow-by Elektrode.....	73
Abbildung 46: Modifiziertes Graphitfilz mit –OH Gruppe für das Redoxpaar $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ und $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ .....	74
Abbildung 47: Herstellung des GONPs [112].....	75
Abbildung 48: Mechanismus der Umwandlung $\text{VO}_2^+$ zu $\text{VO}^{2+}$ an Hydroxyd MWCNT .....	75
Abbildung 49: M:CuPt <sub>3</sub> auf Graphen mit –OH Gruppen zur Umwandlung $\text{VO}_2^+$ zu $\text{VO}^{2+}$ [120] .....	76
Abbildung 50: Schematischer Aufbau für Pt/RuO <sub>2</sub> Abscheidung .....	78
Abbildung 51: Potentialmessung der Bezugselektrode in 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Platin= AE, Glaskohlenstoff= GE.....	82
Abbildung 52: a) unbehandelter Filz b) elektrochemisch oxidiertes Filz c) Ofen oxidiertes Filz .....	83
Abbildung 53: Cylovoltammogramme ( $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ ): a) unbehandelter Filz	

b) Ofenoxidiertes Filz c) elektrochemisch oxidiertes Filz, in 0,2 M $\text{VOSO}_4$ /3M $\text{H}_2\text{SO}_4$ im Bereich 0,5-1,7 V gegen NHE .....	84
Abbildung 54: EIS der unbehandelten und elektrochemisch oxidierten Graphitelektrode in 0,2 M $\text{VOSO}_4/3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei a) GFD 0,65 V; elektrochemisch oxidiertes Filz 0,67 V und b) GFD 0,2 V; elektrochemisch oxidiertes Filz 0,22 V gegen $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ .....	85
Abbildung 55: Impedanzschaltbild .....	85
Abbildung 56: Cyclovoltammogramm: unbehandeltes Filz (schwarz), a) elektrochemisch oxidiertes Filz (rot) 50 mV/s; b) $\text{Pt/RuO}_2$ modifiziertes Filz (rot) 10 mV/s in 0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	86
Abbildung 57: REM: links: mit $\text{RuCl}_3$ ; rechts: mit $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ und $\text{RuCl}_3$ .....	87
Abbildung 58: a) Querschnitt der modifizierten Probe mit $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ und $\text{RuCl}_3$ b) Mapping der Elemente b) Kohlenstoff (rot), c) Sauerstoff (grün), d) Platin (gelb), e) Ruthenium (blau) von Abbildung a) .....	88
Abbildung 59: XRD: unbehandeltes Filz (---), elektromodifiziertes Filz mit $\text{Pt/RuO}_2$ (—).....	89
Abbildung 60: Cylovoltammogramme ( $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ ): a) ohne Fritte, b) mit Fritte.....	89
Abbildung 61: EIS GFD modifiziert mit $\text{Pt/RuO}_2$ in 0,2 M $\text{VOSO}_4/ 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei (mit Fritte) a) 0,62 V; b) 0,256 V gegen $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ .....	90
Abbildung 62: REM a) in $\text{IrCl}_3$ eingetaucht b) $\text{IrO}_x$ 100 Zyklen; c) $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ .....	91
Abbildung 63: a) Querschnitt der modifizierten Probe mit $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ; Mapping der Elemente b) Kohlenstoff (rot), c) Iridium (gelb) d) Sauerstoff (grün), von Abbildung a).....	91
Abbildung 64: XRD: unbehandeltes Filz (---), elektromodifiziertes Filz mit $\text{IrO}_2$ (—) aus der elektrochemischer Abscheidung aus der $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ -Lösung .....	92
Abbildung 65: Cylovoltammogramme ( $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ ): a) eingelegt in $\text{IrCl}_3$ , b) CA mit $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ , c) 100 Zyklen in $\text{IrO}_x$ -Lösung .....	93
Abbildung 66: Cylovoltammogramme ( $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ ): a) eingelegt in $\text{IrCl}_3$ , b) CA mit $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ , c) 100 Zyklen in $\text{IrO}_x$ -Lösung .....	94
Abbildung 67: EIS GFD modifiziert mit $\text{IrO}_2$ in 0,2 M $\text{VOSO}_4/ 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei a) 0,614 V; b) 0,24 V gegen $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ .....	95
Abbildung 68: REM a) $\text{WO}_3$ elektrochemisch modifiziert (-0,5 V; -0,2 V), b) $\text{WO}_3$ chemisch modifiziert .....	95
Abbildung 69: a) Querschnitt der modifizierten Probe mit $\text{WO}_3$ (elektrochemisch, -0,5 V; -0,2 V); Mapping der Elemente b) Kohlenstoff (rot), c) Sauerstoff (grün), d) Wolfram (blau) von Abbildung a) .....	96
Abbildung 70: XRD: unbehandeltes Filz (---), links: elektromodifizierter (-0,5 V; -0,2 V) Filz mit	

WO <sub>3</sub> (–), rechts: chemisch oxidiertes Filz mit WO <sub>3</sub> (–).....	96
Abbildung 71: Cylovoltammogramme (VO <sup>2+</sup> /VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ): elektrochemisch oxidiert: a) -0,5 V, -0,2V; b) chemisch oxidiertes Filz mit WO <sub>3</sub> .....	97
Abbildung 72: Cylovoltammogramme (V <sup>2+</sup> /V <sup>3+</sup> ): a) elektrochemisch oxidiertes Filz (-0,5 V, -0,2V), b) chemisch oxidiertes Filz mit WO <sub>3</sub> .....	97
Abbildung 73: EIS elektrochemisch und chemisch WO <sub>3</sub> modifiziertes Filz in 0,2 M VOSO <sub>4</sub> / 3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bei a) 0,67 V, b) GFD 0,22 V gegen Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	98
Abbildung 74: REM a) MoO <sub>3</sub> elektrochemisch modifiziert (-0,5V; -0,2V), b) MoO <sub>3</sub> chemisch modifiziert .....	98
Abbildung 75: XRD: unbehandelter Filz (---), links: elektromodifiziertes Filz mit MoO <sub>3</sub> (–), rechts: chemisch oxidiertes Filz mit MoO <sub>3</sub> (–).....	99
Abbildung 76: Cylovoltammogramme (VO <sup>2+</sup> /VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ): elektrochemisch oxidiert (-0,5 V, -0,2V), a) -0,5 V, -0,2V; b) chemisch oxidiertes Filz mit MoO <sub>3</sub> .....	99
Abbildung 77: Cylovoltammogramme (V <sup>2+</sup> /V <sup>3+</sup> ): a) elektrochemisch oxidiertes Filz (-0,5 V, -0,2V), b) chemisch oxidiertes Filz mit MoO <sub>3</sub> .....	100
Abbildung 78: EIS elektrochemisch und chemisch MoO <sub>3</sub> modifiziertes Filz in 0,2 M VOSO <sub>4</sub> / 3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bei a) 0,55 V, b) GFD 0,33 V gegen Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	100
Abbildung 79: a) Ausschnitt der modifizierten Proben nach CV b) Mapping der Elemente Kohlenstoff (rot), Sauerstoff (grün), Molybdän (blau) und Sauerstoff (grün) von der jeweiligen Abbildung a); 1) elektrochemisch oxidiertes Filz mit MoO <sub>3</sub> , 2) 0,2 M VOSO <sub>4</sub> + 3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mit 10 mM Mo, 3) mit 0,1 mM Mo, 4) mit 1 mM Mo.....	101
Abbildung 80: Cylovoltammogramme (VO <sup>2+</sup> /VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ): elektrochemisch oxidiert: a) +0,1 mM Mo; b) +1 mM Mo; c) +10 mM Mo in 0,2 M VOSO <sub>4</sub> + 3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	102
Abbildung 81: EIS elektrochemisch oxidierte Graphitelektrode in 0,2 M VOSO <sub>4</sub> / 3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + x M Mo a) 0,1 mM Mo 0,61 V; 1 mM Mo 0,59 V; 10 mM 0,65 V; b) 0,01 mM Mo 0,22 V; 1 mM Mo 0,256 V; 10 mM 0,23 V gegen Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	103
Abbildung 82: Ladepolarisations- und Leistungskurven mit modifiziertem Filz auf der VO <sup>2+</sup> /VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Seite .....	104
Abbildung 83: Entladepolarisations- und Leistungskurven mit modifiziertem Filz auf der VO <sup>2+</sup> /VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Seite .....	105
Abbildung 84: Ladepolarisations- und Leistungskurven mit modifiziertem Filz auf beiden Seiten ....	106
Abbildung 85: Entladepolarisations- und Leistungskurven mit modifiziertem Filz auf beiden Seiten.....	107
Abbildung 86: Bestimmung der Effizienzen nach 50 Zyklen a) VO <sup>2+</sup> /VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Seite mit modifiziertem	

Filz ersetzt in der RFB; b) beide Seiten der RFB mit modifiziertem Filz ersetzt .....	108
Abbildung 87: Lade- /Entladekurven (5 Zyklus): Oxidierter Filz auf der $V^{2+}/V^{3+}$ -Seite, modifizierter Filz auf der $VO^{2+}/VO_2^+$ -Seite .....	109
Abbildung 88: Randles-Sevcik Plot aus den CV-Daten.....	110
Abbildung 89: Balkendiagramm der Ladungsdurchtrittswiderstände der modifizierten Filze in 0,2 M $VOSO_4+3M H_2SO_4$ links: $VO^{2+}$ zu $VO_2^+$ , rechts: $VO_2^+$ zu $VO^{2+}$ .....	111
Abbildung 90: a) E vs t für $VO^{2+}/VO_2^+$ , b) E vs t für $V^{2+}/V^{3+}$ , c) IR Sensormessung: blau $V^{2+}/V^{3+}$ , rot $VO^{2+}/VO_2^+$ [139].....	113
Abbildung 91: Aufbau der SoC-Zelle .....	114
Abbildung 92: Schematische Versuchsaufbau .....	115
Abbildung 93: a) Potential [NHE] gegen SoC für 2 M $VO^{2+}/VO_2^+$ in 3 M $H_2SO_4$ , b) Potential [NHE] gegen SoC für 2 M $V^{3+}/V^{2+}$ in 3 M $H_2SO_4$ .....	117
Abbildung 94: a) Potential [NHE] gegen SoC für 1,6 M $VO^{2+}/VO_2^+$ in 4 M $H_2SO_4$ , b) Potential [NHE] gegen SoC für 1,6 M $V^{3+}/V^{2+}$ in 4 M $H_2SO_4$ .....	118
Abbildung 95: Sensorzelle; a) Ladeversuch mit Sensorzellen (vs $Hg/Hg_2SO_4$ ); b) d) OCV für den Analyten und Katalyten (vs NHE); c) e) SoC Ermittlung .....	119
Abbildung 96: a) Lade-/Entladekurven, b) Potentialaufnahme von $VO^{2+}/VO_2^+$ , c) Potentialaufnahme von $VO^{2+}/VO_2^+$ gegen SoC.....	120
Abbildung 97: a) Lade-/Entladekurven, b) Potentialaufnahme von $VO^{2+}/VO_2^+$ , c) Potentialaufnahme von $V^{3+}/V^{2+}$ .....	121
Abbildung 98: a) Potential $VO^{2+}/VO_2^+$ mit SoC, b) Potential $V^{3+}/V^{2+}$ mit SoC.....	121
Abbildung 99: Aufbau der Kopplung RFB mit BZ.....	124
Abbildung 100: Aufbau der Kopplung RFB mit BZ a) PVC-Platte, Stromkollektor, Strömungskanäle; b) MEA (Membrane Electrone Assembly), Teflondichtrahmen; c) GFD-Filz, Viton Rahmen.....	125
Abbildung 101: a) Sensorzelle zur SoC Bestimmung , b) Messaufbau .....	126
Abbildung 102: Kopplung mit der $O_2$ -Seite der Brennstoffzelle bei verschiedenen Stromstärken, a) unbehandelter Filz (10 mL/min $O_2$ ), b) Ofenoxidierter Filz (10 mL/min $O_2$ ), c) Ofenoxidierter Filz (20 mL/min $O_2$ ) .....	127
Abbildung 103: Ladekurven: Unterschiedliche Vanadiumflussgeschwindigkeiten 11 und 16,5 mL/min a) bei 4 mA/cm <sup>2</sup> , b) 6 mA/cm <sup>2</sup> , c) 4 mA/cm <sup>2</sup> und 20 mL/min $O_2$ , d) 10, 20 mL/min $O_2$ und 50 mL/min syn. Luft.....	128
Abbildung 104: Laden zu $VO_2^+$ , Ladezustandsanalyse a) gegen $Hg/Hg_2SO_4$ , b) gegen NHE, c) mit SoC.....	130

---

Abbildung 105: a) Ladekurven mit modifizierten Filzen, b) Ladezustandsanalyse gegen Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , c) mit SoC Ermittlung.....	131
Abbildung 106: a) Ladekurven mit modifizierten Filzen, b) Ladezustandsanalyse gegen Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , c) mit SoC Ermittlung.....	133
Abbildung 107: Lade-/Entladekurve der VRFB (schwarz), Ladekurve Kopplung BZ mit VRFB (VO <sup>2+</sup> zu VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) .....	134
Abbildung 108: Aufbau der VRFB .....	151
Abbildung 109: Modell der SoC-Zelle (Querschnitt) .....	151
Abbildung 110: Modell der CV-Zelle (Querschnitt).....	151



### III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Technische Daten im Vergleich verschiedener RFB .....	16
Tabelle 2: Absorbierte Farbe und deren Komplementärfarbe [44] .....	19
Tabelle 3: Kriterien für Cyclovoltammogramme [49] .....	27
Tabelle 4: Messdaten der Zelltests .....	40
Tabelle 5: KAM und AAM .....	45
Tabelle 6: Stabilitätstest $\text{VO}_2^+$ -Gehalt in den Membranen .....	59
Tabelle 7: Diffusionskoeffizienten der vier Vanadiumoxidationsstufen bei den verschiedenen Membranen.....	70
Tabelle 8: Zusammenfassung der Membrantests.....	71
Tabelle 9: Spektrallinien für ICP-OES Messung .....	80
Tabelle 10: Potentiale beim 0-Durchgang beim Rücklauf .....	82
Tabelle 11: GFD 5 EA (SGL) .....	152
Tabelle 12: BBP 4 (Eisenhut).....	152
Tabelle 13: Effizienzen der AAM bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten und Stromdichten .	152
Tabelle 14: Effizienzen der KAM bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten und Stromdichten .	153
Tabelle 15: EIS der modifizierten Graphitelektroden in 0,2 M $\text{VO}_2^+$ + 3 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ bei $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ .....	154
Tabelle 16: EIS der modifizierten Graphitelektroden in 0,2 M $\text{VO}_2^+$ + 3 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ bei $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ .....	154
Tabelle 17: Effizienzen der RFB mit modifiziertem Filz auf der $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Seite.....	155
Tabelle 18: Effizienzen der RFB mit modifizierten Filzen auf beiden Seiten .....	155
Tabelle 19: Messdaten BZ $\text{O}_2$ -Seite Laden $\text{VO}^{2+}$ zu $\text{VO}_2^+$ .....	155
Tabelle 20: Brennstoffzelle $\text{O}_2$ -Seite mit RFB $\text{VO}^{2+}$ zu $\text{VO}_2^+$ .....	156
Tabelle 21: Geräteliste .....	156
Tabelle 22: Chemikalienliste.....	157

## IV. Abkürzungen

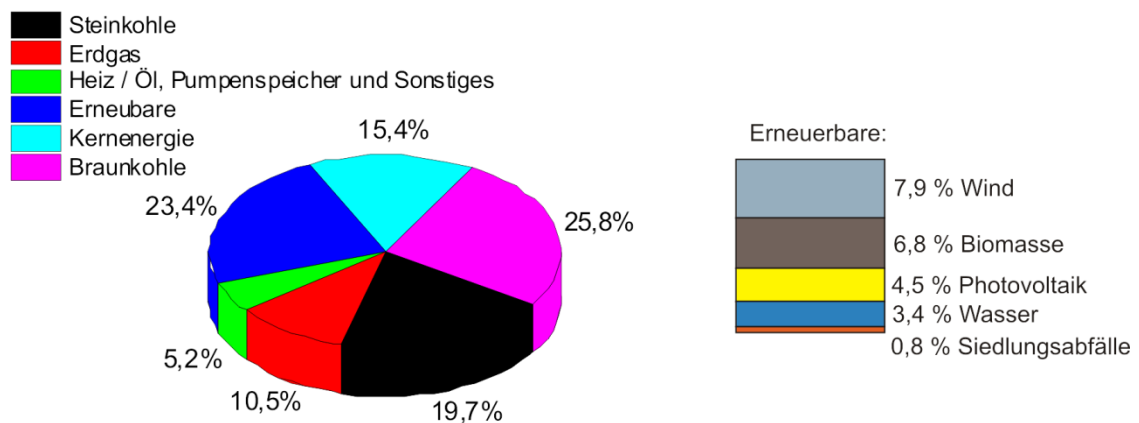
### Abkürzungen

<b>AAM</b>	Anionenaustauschermembran	
<b>AE</b>	Arbeitselektrode	
<b>BDEW</b>	Bundesverband für Energie- und Wasserwirtschaft	
<b>BZ</b>	Brennstoffzelle	
<b>CAES</b>	Compressed Air Energy Storage	
<b>CE</b>	Coulombeffizienz	%
<b>EE</b>	Energieeffizienz	%
<b>EE</b>	Erneuerbare Energien	
<b>EEG</b>	Erneuerbaren Energien Gesetz	
<b>EES</b>	Erneuerbaren Energien System	
<b>GE</b>	Gegenelektrode	
<b>GDL</b>	Gas Diffusions Layer	
<b>GW</b>	Giga Watt	
<b>h</b>	Stunde	
<b>HESS</b>	Hybrid Energy Storage Systeme	
<b>ICP-OES</b>	Induktiv gekoppeltes Plasma optische Emissionsspektrometrie	
<b>KAM</b>	Kationenaustauschermembran	
<b>MW</b>	Mega Watt	
<b>NASA</b>	National Aeronautics and Space Administration	
<b>OCV</b>	Open Circuit Voltage	
<b>OER</b>	Sauerstoffentwicklungsreaktion	
<b>ORR</b>	Sauerstoffreduktionsreaktion	
<b>PAN</b>	Polyacrylnitril	
<b>PEM</b>	Proton Exchange Membran	
<b>PSB</b>	Polysulfide Bromide Batterie	
<b>PSW</b>	Pumpenspeicherkraftwerk	
<b>RE</b>	Referenzelektrode	
<b>RFB</b>	Redox-Fluss-Batterie	
<b>RT</b>	Raumtemperatur	25 °C
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie	

<b>SMES</b>	Supraleitende Magnetische Energiespeicher	
<b>SoC</b>	State of Charge	
<b>UNSW</b>	University New South Wales	
<b>VE</b>	Spannungseffizienz	%
<b>VRFB</b>	Vanadium Redox Fluss Batterie	
<b>XRD</b>	Röntgenbeugung	
<b>ZBB</b>	Zink-Bromid Batterie	
<b>ZEBRA</b>	Zero Emission Battery Research Activities (Natrium-Nickelchlorid-Zelle)	

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Nach der Reaktorkatastrophe in Fukushima (Japan) im März 2011 trat in Deutschland eine Energiewende in Kraft, die den Ausstieg aus der Atomenergie bis 2022 einleitet. Die Energiewende beinhaltet die nachhaltige Energieversorgung in den Bereichen Strom, Mobilität und Wärme. Durch erneuerbare Energien, wie Windenergie, Sonnenenergie, Bioenergie und Wasserkraft, sollen ebenfalls die fossilen Energieträger (Öl, Kohle und Erdgas) ersetzt werden [1]. In Abbildung 1 sind die Energieerzeuger für Strom in Deutschland prozentual vom Bundesverband für Energie- und Wasserwirtschaft (BDEW) dargestellt. 45,5% des Stromanteils wurden im Jahr 2013 aus Kohlekraftwerken gewonnen und 23,4% aus erneuerbaren Energien [2].



Brutto-Stromerzeugung nach Energieerträgen 2013  
Quelle: BDEW, AG Energiebilanzen Stand 12/2013

**Abbildung 1: Brutto-Stromerzeugung 2013 in Deutschland [2]**

Im EEG (Erneuerbaren Energie Gesetz) wird die stufenweise Realisierung des Ausbaus der erneuerbaren Energien festgehalten und zielt auf 80 % der Stromerzeugung aus diesen bis 2050 [3]. Des Weiteren steigt die Anzahl der Erdbevölkerung, die den Bedarf an Energie steigern lässt und somit eine höhere Umweltbelastung verursacht [4].

Um eine nachhaltige Energieversorgung über erneuerbare Energien zu gewährleisten, sind zuverlässige, langlebige, leistungsstarke und wirtschaftliche Energiespeichersysteme von Nöten. Die Nutzung aus erneuerbaren Energiequellen ist aus den naturgegebenen Bedingungen nicht immer vorhanden. Daher stellen die Energiespeichersysteme eine Pufferfunktion dar, die ein zuverlässiges Energieangebot gewährleistet. Eine der

elektrochemischen Speichertechnologien, im stationären Bereich stellen die Redox-Fluss-Batterien (RFB) dar. Diese Batterien sind in der Lage, große Mengen an Energie im flüssigen Elektrolyten in separaten Tanks zu speichern, die abhängig von der Elektrolytmenge und der Konzentration einstellbar sind. Die Leistung der Batterie hingegen ist über die Größe der Elektroden und die Zellenanzahl einstellbar. Diese unabhängigen Einstellungsmöglichkeiten machen die RFB einzigartig. Durch ihre Flexibilität, moderaten Kosten, Transportfähigkeit und die einfache Aufbauart zeigt die RFB einige Vorteile im Gegensatz zu anderen Speichertechnologien [5]. Diese stationäre Speicherbatterie kann Systemleistungen im Bereich von 10 kW bis 10 MW aufbringen. Der Wirkungsgrad liegt bei 80-85%.

Die Arbeit beschäftigt sich mit der Vanadium-Redox-Fluss-Batterie (VRFB) und gliedert sich in drei Abschnitte:

- Untersuchung unterschiedlicher Ionomermembranen der Firma FuMA-Tech
- Modifizierung des Elektrodenmaterials
- Kopplung der RFB mit der BZ (Brennstoffzelle)

Die bereitgestellten Membranen (Anionen- und Kationenaustauschermembranen) der Firma FuMA-Tech werden auf ihre chemische Stabilität, Durchlässigkeit der Vanadiumionen, Ladungserhaltungszustand und ihren Effizienzen in der VRFB-Einzelzelle untersucht. Die geeignetste Membran wird für die weiteren Zelltests verwendet. Die Hauptfunktionen der Membran liegen im Ladungsausgleich und als Separator für die beiden Zellhälften, die die Kapazität der Batterie beeinflussen.

Durch geeignete Modifizierung des Elektrodenmaterials kann die Stromdichte und die Energieeffizienz verbessert werden. Das Redoxpaar  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  (positive Elektroden-seite) zeigt eine kinetische Hemmung, aufgrund von Umlagerungen der Koordinationsstruktur zu einer Vielzahl an Zwischenkomplexen [6]. Durch die Oberflächenfunktionalisierung und die Anlagerung von Metallen beziehungsweise Metalloxiden wird die Oberfläche der Elektrode und die elektrochemische Aktivität erhöht. Die Modifizierung erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird der Graphitfilz elektrochemisch oder im Ofen oxidiert, sodass Oberflächenfunktionsgruppen am Graphit entstehen (C-OH, C-OOH). An diese binden die Metall beziehungsweise Metalloxide, die über den elektrochemischen Weg an den Filz gelangen oder der Filz in der jeweiligen Metalllösung getränkt wird. Ihr elektrochemisches Verhalten wird über Cyclische Voltammetrie, Impedanzspektroskopie, Polarisationskurven und Lade-Entladetests in der Einzelzelle untersucht. Über Analysemethoden wie

Röntgenbeugung (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) können die Kristallstrukturen und die Morphologie der Metalloxide ermittelt werden.

Durch die Kopplung der BZ mit der VRFB soll eine alternative Route erstellt werden, um die jeweiligen Redoxpaare vollständig und so rein wie möglich herzustellen. Für die Herstellung des  $\text{VO}_2^+$  wird die RFB-Seite als Kathode und die BZ-Seite, die Sauerstoff zu Wasser reduziert, als Anode geschaltet. Die Herstellung des  $\text{V}^{2+}$  Elektrolyten erfolgt, wenn die BZ-Seite  $\text{H}_2$  als Kathode und die RFB als Anode geschaltet wird. Das Elektrodenmaterial auf der VRFB-Seite wird ebenfalls mit den modifizierten Filzen untersucht. Der Vorteil dieser Elektrolytherstellung liegt darin, dass der Elektrolyt rein vorliegt, das heißt, dass kein Durchmischen verschiedener Vanadiumionen durch die Membran (in der Zelle) stattfinden kann und die Ladezeit geringer als beim Laden der VRFB ist.

Ziel der Arbeit ist eine geeignete Membran des Herstellers FuMATech für die weiteren Messungen zu wählen, die chemisch stabil ist und eine geringe Vanadium-Durchlässigkeit aufweist. Des Weiteren das Elektrodenmaterial durch gezielte Modifizierung zu verbessern, da das Redoxpaar  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  durch die Umlagerung von Zwischenkomplexen gehemmt ist und somit die Energieeffizienz der Batterie beeinflusst. Dies wurde mittels der Metalloxide  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{WO}_3$  in der folgenden Arbeit über elektrochemische Analysemethoden und Lade-/Entladetests bewiesen. Ein weiteres Ziel der Arbeit ist die Kopplung der RFB mit der BZ zur Erhaltung einer je reinen einwertigen Elektrolytlösung. Diese kommt wieder zum Einsatz in der VRFB, um weitere Lade-/Entladezyklen zu durchlaufen. Denn mit der Zeit wandern die Vanadiumionen auch durch die Membran und senken somit die Effizienzen der Batterie. Die Kopplung mit der BZ bietet ein alternatives Reinigen des Vanadiumelektrolyten.

## 2. Energiespeicherung

### 2.1. Warum sind Energiespeichersysteme nötig?

Zu jeder Zeit müssen das Angebot und der Bedarf an Energie ausgeglichen sein. Energiespeicher dienen dazu, den Überschuss an Energie zwischenspeichern und bei Mehrverbrauch Energie abzugeben. Der Einsatz von Speichertechnologien spielt sich in verschiedenen Bereichen ab. Zum einen dienen sie zur Netzunterstützung, wenn der Verbrauch an Energie von den Prognosen abweicht oder wenn ein Kraftwerk außerplanmäßig vom Netz genommen wird. Zum anderen fungieren sie als Absicherung beim Verbraucher gegen Stromausfälle oder Schwankungen bei der Versorgungsqualität. Sobald große Mengen an Energie aus erneuerbaren Energiequellen ins Netz eingegliedert werden, spielen Speichertechnologien eine sehr wichtige Rolle. Besteht ein hoher Überschuss an Energie, der über Tage anhält, können diese über Speicheranlagen aufgenommen werden. Besonders die Windkraftenergie, die an den Küsten angelagert ist, führt dort zu lokalen Überkapazitäten. Um diesen entgegen zu wirken, müssen die Windräder abgestellt, Netzkapazitäten ausgebaut oder die Energie gespeichert werden [8]. Abbildung 2 verdeutlicht die Sachlage über einen Tag gesehen. Um die Netze über den Tag zu entlasten, kann die gespeicherte Energie aufgewendet werden.

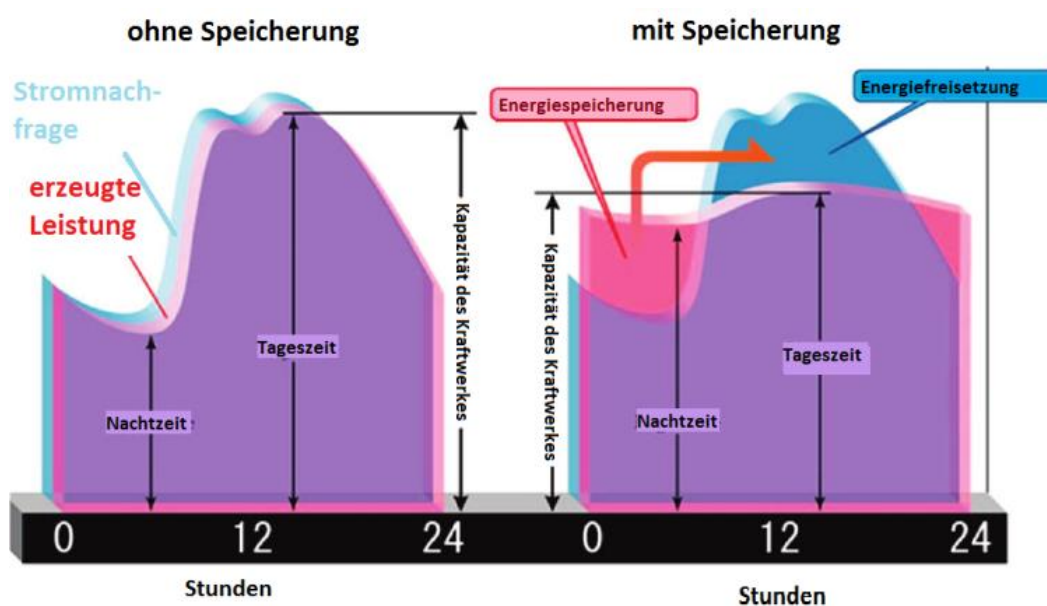


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Lastverschiebung [8]

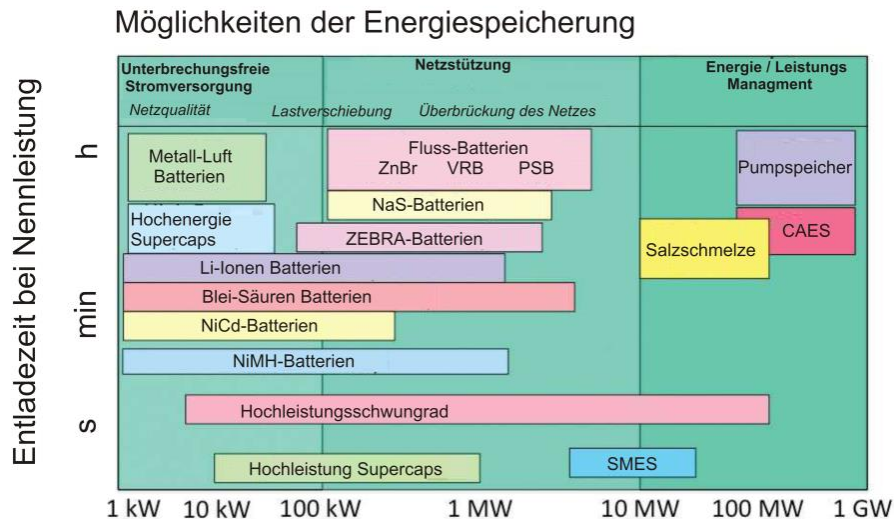
Die fortschreitende Ressourcenknappheit und die stetig anwachsende Nachfrage an Strom macht die Weiterentwicklung regenerativer Energiequellen und deren Speicherung essentiell notwendig [9]. Der Ausbau der erneuerbaren Energie (EE) trat schon 1990 mit dem „Gesetz über die Einspeisung von Strom aus EE in das öffentliche Netz“ ein und wurde im Jahr 2000 vom EEG ersetzt. Dabei wird die Energiewende hin zu den erneuerbaren Energien angestrebt. Unter EE werden Stromerzeugungsanlagen verstanden wie die Photovoltaik, Wind, Biomasse, Lauf- und Pumpspeicherkraftwerke. Bis 2035 sollen 55-60 % der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energiequellen bezogen werden, um dem Treibhauseffekt entgegen zu wirken [10]. Schon 1929 haben Versorgungsunternehmen die Wichtigkeit flexibler Energiespeicher erkannt und ein Pumpspeicherkraftwerk (PSW) als stationäre Energiespeicherung errichtet. Jedoch ist das Interesse an Speichertechnologien erst in den letzten Jahren richtig aufgekeimt. Bis zum Jahr 2005 kamen mehr als 100 Pumpspeicherkraftanlagen zum Einsatz, die eine Erzeugungskapazität von 100 GW aufweisen. Durch den Bau von PSW wird jedoch die Ökologie angegriffen. Die zunehmende Abhängigkeit von Elektrizität durch die Industrie, den Haushalt oder der Versorgungssicherheit macht es erforderlich, Energiespeichersysteme einzusetzen und daran zu forschen, um das Best mögliche aus ihnen herauszuholen oder neue Technologien zu entwickeln. Der Einsatz von elektrischen Energiespeichern (EES) kann die Herausforderungen, die die EE hervorrufen, reduzieren bzw. das Energiemanagement, die Überbrückungsleistung, die Leistungsqualität und Zuverlässigkeit absichern [11].

## 2.2. Welche Speichertechnologien gibt es?

Die Klassifizierung der Speichertechnologien kann über ihre physikalische Energiespeicherung eingeordnet werden. Diese sind nach mechanischen (PSW, Schwungradspeicherung, Druckluftspeicher), elektrochemischen (Bleibatterie, Nickel-Cadmium Batterie, Natrium-Schwefel Batterie, Lithium-Ionen Batterie, Fluss-Batterien (VRB, ZBB, PSB), wasserstoffbasierte Energiespeichersysteme (HESS)) und elektromagnetische Speicherformen (Superkondensator Energiespeichersysteme, Supraleitende magnetische Energiespeichersysteme (SMES)) unterteilt [8].

Die Speichertechnologien werden in Hochleistungsspeicher, die für kurze Zeit sehr hohe Leistungen abgeben und in Hochenergiespeicher, die Energie für längere Zeit abgeben können, eingeordnet. In Abbildung 3 sind mögliche Speichertechnologien in Abhängigkeit von ihrer Entladezeit, Systemleistung und mit ihrem jeweiligen Einsatzbereich aufgetragen.





**Abbildung 3: Energiespeichersysteme in Abhängigkeit der Entladezeit bei ihrer jeweiligen Nenn- und Systemleistung [12]**

Die elektrochemischen Speichertechnologien lassen sich in interne und externe Speicher einteilen. Bei den internen Speichern handelt es sich um Batterien, die eine räumliche Trennung von der Speicherung und Energieumwandlung aufweisen. Die Energiemenge ist direkt an die Energieleistung gebunden. Dazu zählen:

- Niedrigtemperatur-Batterien: Blei, Li-Ionen, Ni-Cd und NiMH
- Hochtemperatur-Batterien: NaNiCl und NaS

Zu den externen Energiespeichersystemen zählen die Batterien, deren Energiespeichermedium extern gelagert werden kann.

- BZ/Elektrolyseure (PEM BZ/ Alkaline Hochtemperatur)
- Redox-Fluss-Batterien: PSB, ZBB, VRB

Im Gegensatz zu den mechanischen Speichertechnologien bieten Batteriespeicher eine schnellere Ansprechzeit, da die chemische Energie in elektrische Energie direkt umgewandelt wird und diese unabhängig vom Standort ist. Sie sind einsetzbar bei Stromschwankungen von ms bis einige Stunden, während Stromausfällen, für Spannungsregelungen, als Reserveleistung und bei Stromspitzen.

Kein Speichersystem erfüllt alle Voraussetzungen für eine ideale EES, die eine lange Lebensdauer, niedrige Kosten, hohe Leistungs- und Energiedichte und Umweltfreundlichkeit erfordert.

### 3. Arten und Funktionsweise von Redox-Fluss-Batterien

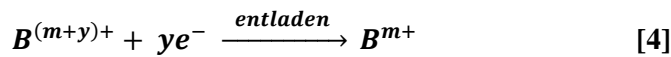
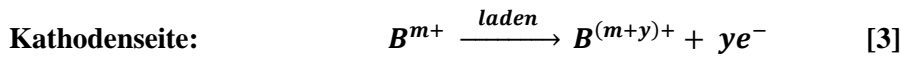
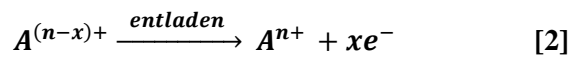
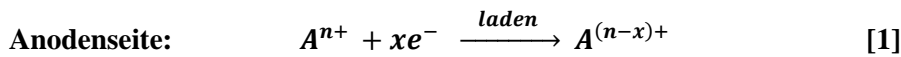
Die RFB ist im Gegensatz zu anderen konventionellen Batterien eine elektrische Speichertechnologie, die die Energie im flüssigen Elektrolyten speichert. Die Vorteile dieser Batterieart sind [5] [13]:

- Flexibilität (unabhängige Skalierbarkeit von Energie und Leistung)
- Moderate Kosten (einfacher Aufbau)
- kein Memory Effekt
- sehr geringe Selbstentladung (da sich die aktive Masse in externen Tanks befindet)
- Transportierbarkeit
- Sicherheitsvorteile gegenüber Li-Ionen und NaS Batterien
- flexibler Betrieb (an jedem Ladezustand kann entladen bzw. entladen werden)

Während des Prozesses verändern sich die verwendeten Elektroden weder chemisch noch physikalisch. Auf Grund dessen, besitzt diese Speichertechnologie eine hohe Zyklen-Stabilität. Die Besonderheit dieser Batterie liegt darin, dass die Energie (MWh) und die Leistung (MW) variabel einstellbar sind. Somit kann der Strom- und Energiebedarf für spezifische Anwendungen eingestellt werden. Die Energie ist über das Volumen und die Konzentration des Elektrolyten definiert. Die Leistung ist abhängig von der Größe und der Anzahl der Zellelektroden. Weitere Vorteile der RFB sind die hohen Effizienzen und die schnelle Ansprechzeit [5] [14]. Für technische Anwendungen werden einzelne Zellen zu einem Stack (mehrere Zellen) zusammengeschaltet. Die momentane Anwendung beschränkt sich auf den stationären Bereich, um die Sonnen- und Windenergie zu speichern. In abgelegenen Gegenden, in denen die Stromversorgung gewährleistet und stabilisiert werden muss, wird dieses Speichersystem benötigt, zum Beispiel auf Inseln in Japan [15]. Die Nachteile dieser Batterie liegen in der geringen Energiedichte ( $<70$  kWh/kg), der geringen Leistungsdichte ( $<10$  W/L) und dem zusätzlichen Energieverbrauch von Pumpen [16]. Zurzeit eignet sich die RFB vor allem nur als stationärer Speicher.

Die Konstruktion einer RFB ähnelt einer PEM-BZ. Die RFB besteht aus zwei Halbzellen, die durch eine Ionenaustauschermembran voneinander getrennt sind. Diese verhindert das Durchmischen der Elektrolyte, lässt jedoch bestimmte Anionen oder Kationen durch. Der Elektrolyt befindet sich in zwei Tanks, in denen sich eine oder mehrere gelöste elektroaktive Spezies befinden. Dieser wandelt die chemische Energie in elektrische Energie um und fließt

dabei mit Hilfe von Pumpen durch die Zellen, in denen an den Elektroden die reversiblen Reaktionen stattfinden:



Für eine RFB können unterschiedliche Redoxpaare eingesetzt werden (siehe Abbildung 4). Dabei sollten diese bestimmte Bedingungen erfüllen:

- Redoxpaare sollten in Lösung bleiben
- Potentialfenster zwischen den beiden Redoxpaaren sollte groß sein -> größtmögliche Leerlaufspannung zu erhalten
- Verwendung umweltverträglicher Reaktanten
- preisgünstig und leicht erhältlich
- Diffusionseffekte so gering wie möglich halten
- schnelle Kinetik des Redoxpaares
- Nebenreaktionen wie  $H_2$  und  $O_2$ -Bildung vermeiden

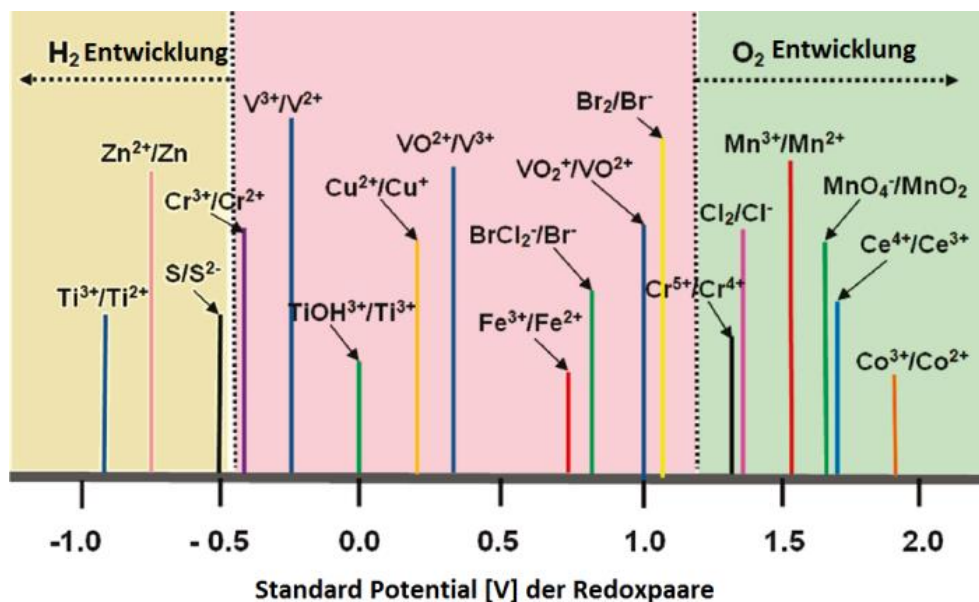


Abbildung 4: Standard-Potentiale der Redoxpaare gegen die Standard-Wasserstoff-Elektrode [8]

Vor mehr als 130 Jahren entwickelte Charles Renard ein Zink/Chlor System, das fähig war, einen Propeller des Luftschiffes „La France“ anzutreiben [17]. 1962 entwickelte Kangro ein elektrisches Energiespeichersystem, in dessen Flüssigkeit die Energie gelagert werden konnte, wie zum Beispiel mit Ti(IV)-Chlorid/Fe(II)-Chlorid und Ti(IV)-Sulfat/Fe(II)-Sulfat Batterien [18]. In den 1970-iger Jahren beschäftigte sich die NASA (National Aeronautics and Space Administration) mit der RFB. Lawrence Thaller entwickelte die Fe/Ti und später die Fe/Cr RFB in Salzsäurelösung, die als Zwischenspeicher für Solaranlagen auf dem Mond dienen sollten [19] [20]. Diese RFB weisen jedoch entscheidende Nachteile auf:

- elektrochemische Reaktionen bei hohen Temperaturen und hohen Drücken
- Reagenzien: teilweise sehr giftig
- Cr zeigt schlechte elektrochemische Reversibilität
- Kreuzkontamination der aktiven Spezies

Das Fe/Cr System ist seit kurzem als Demonstrationsanlage von der Firma EnerVault in Kalifornien errichtet worden und kann 1 MWh Energie aus einem 250 kW-Akku für 4 Stunden bereitstellen [21]. In den 80-igern entwickelte Maria Skyllas-Kazacos an der Universität New South Wales in Australien erfolgreich die VRFB. Ab dem Jahr 2000 entstanden mehrere verschiedene RFB die in Abbildung 5 in einer Zeit Linie aufgeführt sind.

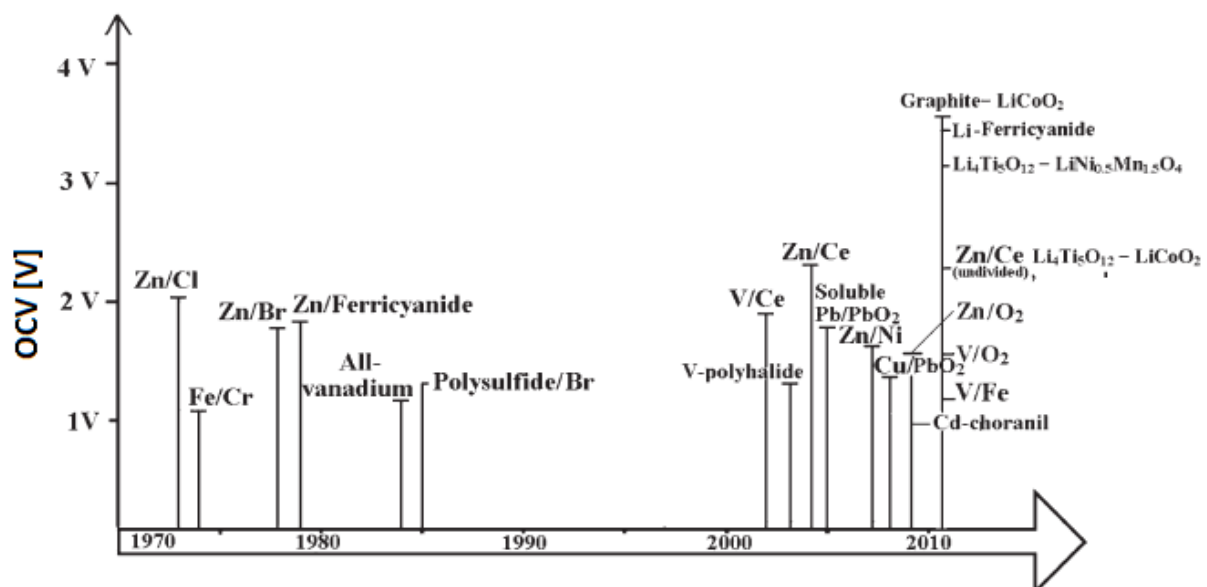


Abbildung 5: Entwicklung der RFB ab 1970 [13]

### 3.1. Vanadium-Redox-Fluss-Batterie (VRFB)

Die VRFB ist eine konventionelle RFB. Das besondere dieser RFB ist die Verwendung des gleichen Elementes auf beiden Seiten. Das Element Vanadium besitzt in Verbindungen vier stabile Oxidationsstufen: 2+ (violett), 3+ (grün), 4+ (blau) und 5+ (gelb), die charakteristische Färbungen aufweisen, die den Ladezustand der Batterie kennzeichnen [22]. Die Energie ist in den Redoxpaaren  $V^{2+}/V^{3+}$  (negative Halbzelle) und  $VO^{2+}/VO_2^+$  (positive Halbzelle) in schwefelsauerer Lösung gespeichert, die sich in Tanks befindet. Nur ein aktives Element (Vanadium) wird als Analyt und Kathalyt verwendet. Dies hat den Vorteil, dass eine Kreuzkontamination verschiedener Elemente nicht zu Stande kommt und die Batterie dabei nicht geschädigt wird, wie es bei anderen Systemen der Fall ist (Eisen-Chrom, Zink-Brom- und Zink-Cer RFB). Protonen sorgen für das elektrische Gleichgewicht über die Migration durch die Membran. In den beiden Halbzellen finden die elektrochemischen Reaktionen an dem inerten Elektrodenmaterial statt, von denen aus der Strom zum Kollektor weiter abgeleitet wird. Das Schema der VRFB wird in Abbildung 6 veranschaulicht.

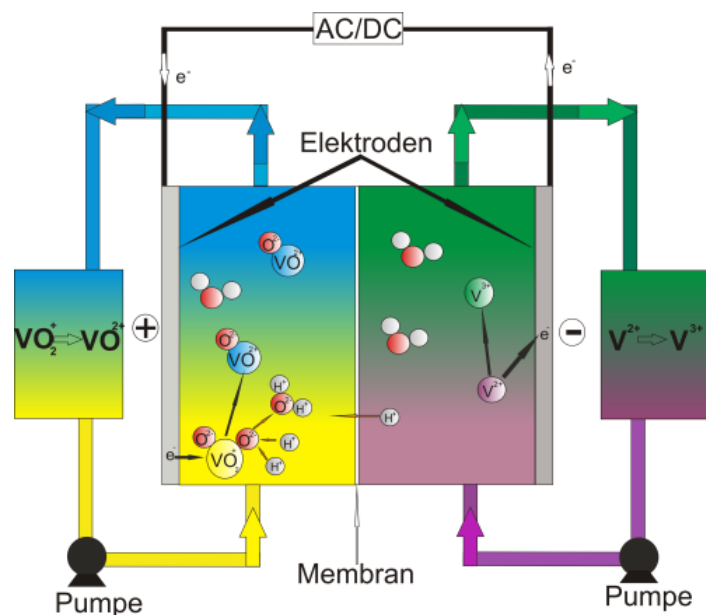
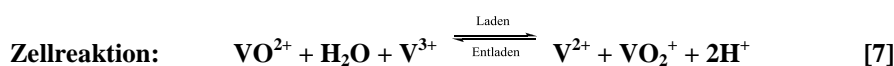
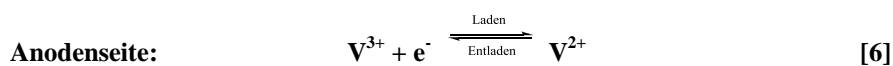
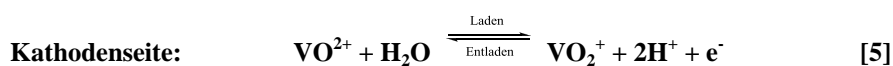


Abbildung 6: Vanadium-Redox-Fluss-Batterie



Die Energiedichte liegt bei etwa 25 Wh/kg [23], was für die Verwendung im mobilen Bereich (Elektroautos) nicht ausreicht. Dennoch konnte an der UNSW ein Golf Cart mit 40 L einer 1,85 M Vanadium Elektrolytlösung, eine Strecke von 17 km mittels einer VRFB zurücklegen [24]. Im Folgenden wird ein geschichtlicher Überblick über installierte Vanadium-Redox-Fluss-Batterien gegeben [25] [26] [27]:

1996:

- 200 kW/800 kWh installiert von Mitsubishi Chemicals, Japan, zur Lastnivellierung.
- 450 kW/900 kWh installiert von Sumitomo Electric Industries (SEI) am Tasumi Umspannungswerk, Kansai Electric, Japan, für die Spitzenabdeckung.

2000:

- 200 kW/1.6 MWh installiert von SEI an Kansai Electric, Japan, für die Spitzenabdeckung.

2001:

- 170 kW/1 MW installiert von SEI an Hokkaido Electric Power Windpark, Japan, zur Windkraftstabilisierung.
- 1.5 MW/1.5 MWh installiert von SEI in einer Halbleiterproduktionsanlage bei Tottori Sanyo Electric, Japan, für Spitzenlast und Notfall-Backup-Strom.
- 250 kW/500 kWh installiert von VRB Power an der Stellenbosch Universität für die ESKOM Power Corporation, Süd Afrika, für Spitzenlast und USV (Unterbrechungsfreie Strom Versorgung) Notstrom.
- 500 kW/5 MWh installiert von SEI an der Gwansei Gakuin Universität, Japan, zur Spitzenlast.
- 45 kW/90 kWh installiert von SEI bei CESI, Milan, Italien, für Forschung und Entwicklung über verteilte Stromversorgungssysteme.

2003:

- 500 kW/2 MWh installiert von SEI in einer High-Tech Fabrik in Japan für USV/Spitzenlast.
- 250 kW/1 MWh installiert von Pinnacle VRB für Hydro Tasmania bei Huxley Hill Windpark auf King Island für Windenergiespeicher und Diesel-Ersatz.

2004:

- 250 kW/2 MWh installiert von PacificCorp VRB Power at Castle Valley, Moab, US-UT, zur Spannungsstützung und ländliche Zubringervergrößerung.

2005:

- 4 MW/6 MWh installiert von SEI für Electric Power Development Co, Ltd in Tomamae, Hokkaido, Japan, für Windenergiespeicher und Windkraftstabilisierung.

2010:

- 100 kWh erstellt 18 kW Stack in Vierakker, Niederlande, von der Cellstrom GmbH, Österreich.

2013:

- 5MW, 10 MWH (20 MWH) System am Woniushi Windpark wurde verbunden mit Liaoning Power Grid, China [28].

### 3.2. weitere Redox-Fluss-Batterien

- **Zink-Brom-Fluss-Batterie (ZBB)**

Die Zink-Brom Batterie wird als „Hybrid“ Redox-Fluss-Batterie bezeichnet. Der Grund liegt in der Zinkabscheidung während des Ladevorganges. Ab diesem Zeitpunkt wird das Flussprinzip unterbrochen. Die Energiedichte ist bei diesem System abhängig vom Volumen der sich abscheidenden Zinkschicht.

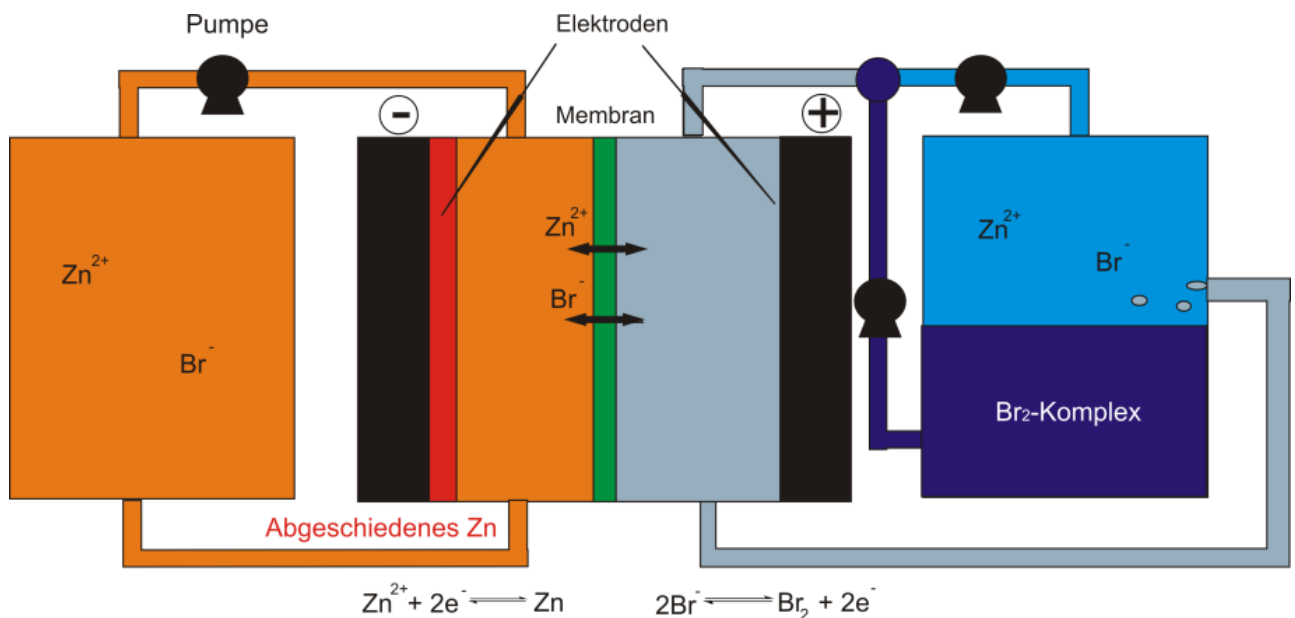
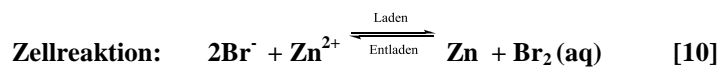
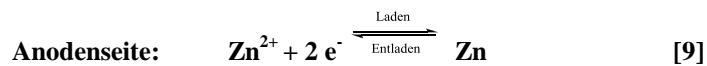
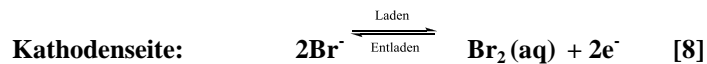


Abbildung 7: Zink-Brom Redox-Fluss-Batterie



Die wässrige Lösung des Zinkbromids zirkuliert durch die Zelle in zwei separate Tanks. Die hohe Konzentration der  $\text{Br}^-$  und  $\text{Br}_2$  sorgt für eine hohe Kinetik und Energiedichte, die jedoch in Komplexen (mit Ammoniumverbindungen) gelagert werden müssen [29]. Das Brom und das wässrige Zinkbromid müssen getrennt voneinander zirkulieren, um einer Selbstentladung, die durch die Kombination von Zink und Bromid zustande kommt, entgegen zu wirken (Abbildung 7). Als Membran wird ein mikroporöser Separator verwendet. Die ZBB zeichnet sich durch ihre exzellente Energiedichte von 80-85 Wh/kg und einer Lebenszeit von 11-14 Jahren aus [30]. Jedoch, durch die dritte Pumpe für die Rezirkulation des Bromkomplexes, nimmt die Leistung der Batterie im Vergleich zu den anderen Systemen ab [31].

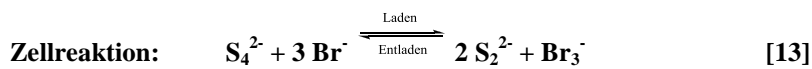
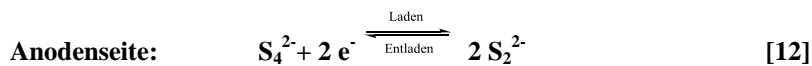
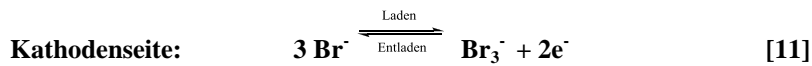
Installierte ZBB Batterien [32]:

- ZBB Energy Corporation verkaufen ZESS Power<sup>TM</sup> Module, 250 kW Leistung und 400 kWh Speicherkapazität ([www.Zbbenergy.com](http://www.Zbbenergy.com))
- Sun Power und ZBB Energy Corp. verknüpft die Paarung von 500 kWh Systemen mit Photovoltaik-Solarzellen
- Premium Power baut Power Block<sup>®</sup> 150 and TransFlow 2000, Zink-Bromid Zinc Flow<sup>®</sup> Technologien, 100 kW oder 500 kW Leistung und 150 kWh oder mit 2,8 MWh Speicherkapazität ([www.premiumpower.com](http://www.premiumpower.com))
- RedFlow, 200 kW Leistung und 400 kWh Kapazität ([www.redflow.com.au](http://www.redflow.com.au))
- Primus Power mit DOE's Smart Grid Demonstrationsprogramm einer 25 MW Leistung und 75 MWh Kapazitätssystemen in Kalifornien ([www.primuspower.com](http://www.primuspower.com)) ([www.energystorageexchange.org](http://www.energystorageexchange.org))

- **Polysulfid-Bromid Batterie (PSB)**

Die PSB wurde 1984 von Remick patentiert [33]. Dieses System basiert auf elektrochemischen Reaktionen zwischen Natriumbromid ( $\text{NaBr}$ ) und Natriumpolysulfid ( $\text{NaS}$ ). Die Chemikalien kommen häufig vor und sind gut löslich in Wasser. Die Standardzellspannung von 1,36 V resultiert aus folgenden Reaktionen.

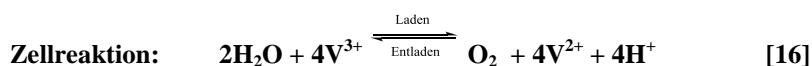
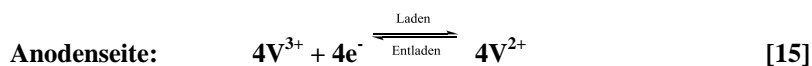
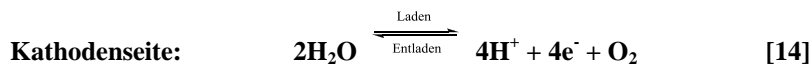




Die Elektrolyte sind durch eine Kationenaustauschermembran voneinander getrennt, die für Na<sup>+</sup>-Ionen durchlässig ist. Die technische Herausforderung besteht in der Vermeidung der Kreuzkontamination des Elektrolyten und der Aufrechterhaltung des Elektrolytgleichgewichtes [5] [34]. Regenesys Technologies baute ein 120 MWh mit 15 MW Energiespeicherkraftwerk in Little Barford, Großbritannien. Eine zweite Demonstrationsanlage befindet sich in Tennessee Valley Authority (TVA) in Columbus, Mississippi (USA) mit 12 MW und 120 MWh Kapazität [11].

- **Vanadium-Sauerstoff-Redox-Fluss-Batterie (VOFB)**

1992 patentierten Hiroko et al. die VOFB [35]. Auf der Kathodenseite wird das Redoxpaar VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> gegen O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ausgetauscht. Dadurch, dass VO<sub>2</sub><sup>+</sup> entfällt, kann der Temperaturbereich höher gewählt (V(V) stabil im Temperaturbereich von 0-40°C) und die Konzentration auf der Anodenseite erhöht werden. Somit kann eine Erhöhung der Energiedichte erreicht werden [16] [36].

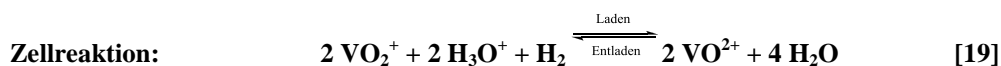
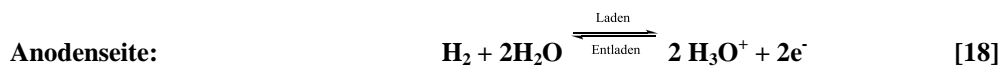
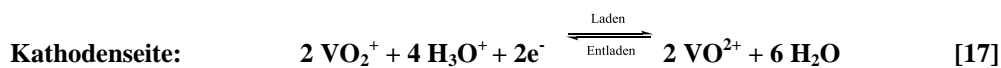


Hooseiny et al. erzielten mit der Vanadium-Luft-Batterie eine Spannungseffizienz (VE) von 46 % und eine Energieeffizienz (EE) von 45,7 %, bei 80 °C. Diese Effizienzen liegen deutlich unter der VRFB, jedoch weist diese Batterieart eine doppelte spezifische Speicherkapazität auf. Zum Laden wird eine Membranelektrodeneinheiten (MEA) mit einem Katalysator (Pt: 70%, Ir: 30%) und einen Ti-Netz eingesetzt, beim Entladen eine titangesinterte poröse Elektrode mit der MEA und Katalysatorbeladung wie beim Laden. Die niedrige Spannungseffizienz wird auf den unzureichenden Massentransport, niedrige Katalysatoraktivität, dem hohen Innenwiderstand und der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit durch die Membran zurückgeführt [37]. In einer weiteren Arbeit konnte eine VE von 49,5 % und eine

EE von 41,7 % bei Raumtemperatur erreicht werden. Durch das Einsetzen eines modifizierten Graphitfilzes mit IrO<sub>2</sub> und einer GDL (gas diffusion layer / Gasdiffusionsschicht) mit Pt auf der Sauerstoffseite werden Lade- und Entladevorgänge durchgeführt. Die OER (oxygen evolution reaction/Sauerstoffentwicklungsreaktion) und ORR (oxygen reduction reaction/Sauerstoffreduktionreaktion) sind kinetisch begrenzt. Durch die Kreuzkontamination wird der Leistungsabfall von Zyklus zu Zyklus größer [38]. Aufgrund der geringen Lebensdauer und Spannungseffizienzen ist noch ein großer Forschungsbedarf vorhanden, bis diese Batterie für den Automobilen Einsatz verwendet werden kann.

- **Regenerative Wasserstoff Vanadium Brennstoffzelle (RHVFC)**

In dieser Zelle wird die Wasserstoffentwicklung gegen den Anodenprozess in der VRFB ersetzt. Der Kathalyt enthält das Redoxpaar VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Die jeweiligen Reaktionen während des Lade- und des Entladevorganges werden in den folgenden Reaktionen näher beschrieben.



Während eines Lade-/Entladetests konnte eine maximale Coulombeffizienz (CE) von 69 %, VE von 87 % und eine EE von 60 % bei 40 mA/cm<sup>2</sup> und einer Vanadiumflussrate von 100 mL/min erzielt werden. In Abbildung 8 ist die RHVFC schematisch dargestellt [39].

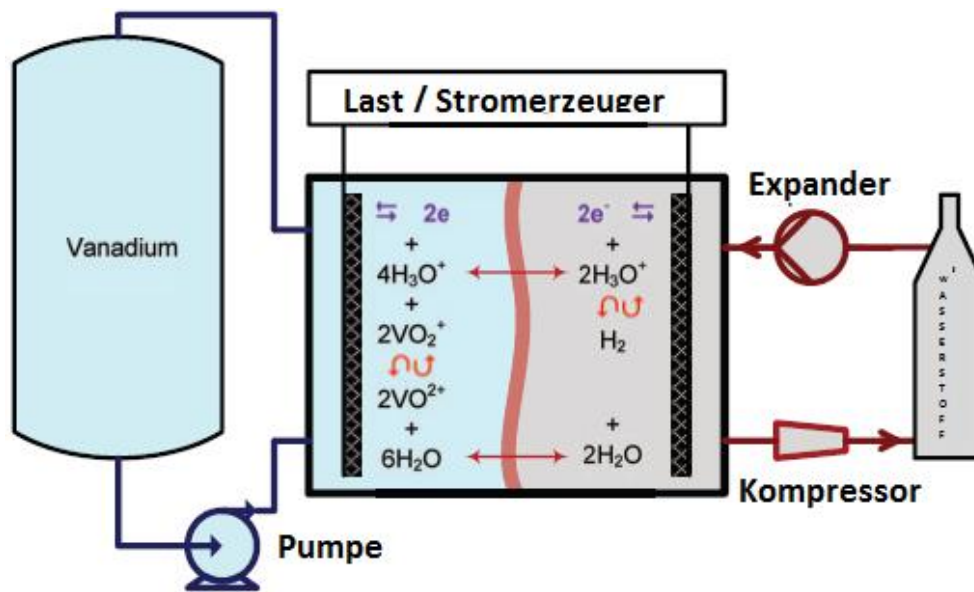


Abbildung 8: Schematische Darstellung des RHVFC [39]

In Tabelle 1 werden die technischen Daten verschiedener Redox-Fluss-Zellen miteinander verglichen. Die Hybrid-Systeme zeigen noch geringe EE, die sich auf Grund des unzureichenden Massentransportes, niedriger Katalysatoraktivität und dem hohen Innenwiderstand bemerkbar machen. Ihr Einsatz für den mobilen Betrieb benötigt weiteren Forschungsbedarf. Die längste Zyklen-Lebensdauer und größte Energieeffizienz weist die VRFB auf. Jedoch kann durch geeignete Funktionsmaterialien die Energieeffizienz noch erhöht werden.

Tabelle 1: Technische Daten im Vergleich verschiedener RFB

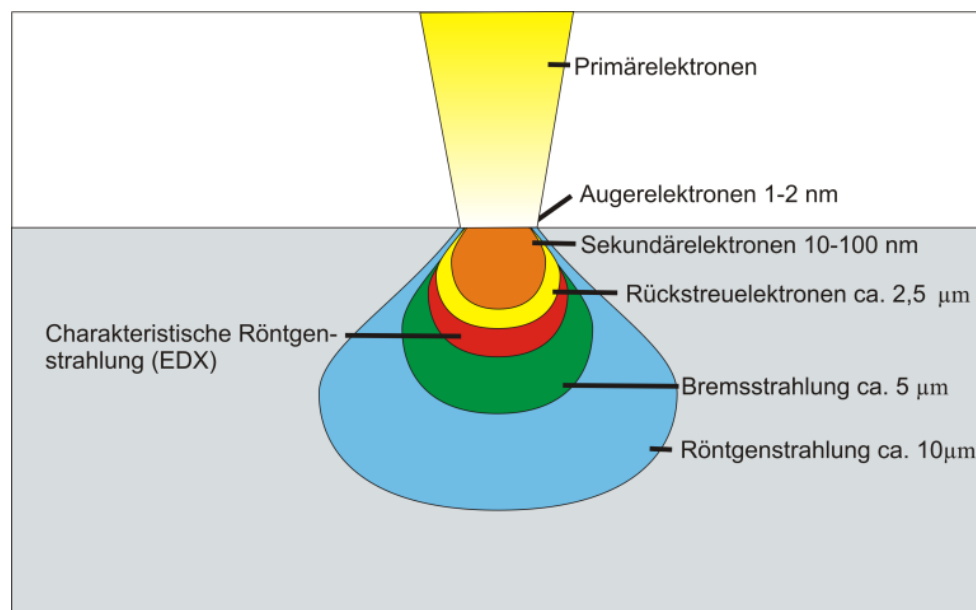
Typ	Leerlaufspannung [V]	Spezifische Energie [Wh/kg]	Zyklen Lebensdauer	Betriebstemperatur [°C]	Energieeffizienz [%]
VRFB [31] [5]	1,4	10-30	>12000	30	78-80
PSB [40] [31] [5]	1,5	15-30	>2000	35	60-75
ZBB [30]	1,8	80-85	>2000	50	60-75
VOFC [37]	1,49	41	-	80	45,66
RHVFC [39]	0,99	-	-	22 ± 3	43

## 4. Charakterisierungsmethoden

### 4.1. Analysemethoden

- **Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Die REM dient zur plastischen Abbildung der Probenoberfläche, deren optische Abbildung im Nanometerbereich liegt. Für die Bildgebung der Oberfläche wird ein punktförmig fokussierter Elektronenstrahl über die Probe gerastert. Die dabei detektierbaren elektromagnetischen Wellen und Elektronen aus den verschiedenen Eindringtiefen der Probe, die mit dem Primärelektronenstrahl erzeugt wurden, sind Sekundärelektronen, Augerelektronen, Kathodenlumineszenz, Rückstreuelektronen, Röntgenstrahlung und Bremsstrahlung (siehe Abbildung 9) [41].



**Abbildung 9: Signale zur Oberflächenuntersuchung**

Der Primärelektronenstrahl wird aus einem erhitzten Wolframdraht (Kathode) erzeugt, über magnetische Linsen fokussiert, durch eine Anode beschleunigt und auf die Probe gestrahlt. Die emittierten Elektronen werden vom Detektor erfasst. Die Sekundärelektronen erzeugen in den Szintillatoren Zähler Photonen, die über einen Photomultiplier verstärkt und in ein elektrisches Signal umgewandelt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden nur die Detektionen von Sekundär- und Rückstreuelektronen bei den Messungen genutzt. Die Abbildung der Topographie entsteht über Kontraste, die abhängig von der Stellung der Probe zum Detektor sind. Trifft der

Primärstrahl senkrecht auf die Probe, werden wenige Sekundärelektronen erzeugt und dieser Punkt erscheint dunkel in der Abbildung. Bei einer Parallelstellung werden dagegen viele Sekundärelektronen projiziert und es entsteht eine helle Fläche [42]. Die rückgestreuten Elektronen sind Elektronen aus dem Primärstrahl, die elastisch von der Probe gestreut werden. Da die Intensität des Signals der Rückstreuung von der mittleren Ordnungszahl der Probenatome abhängig ist, erscheinen schwere Elemente heller. Die Methode wird im Hochvakuum betrieben, da ansonsten Luftmoleküle in Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl kollidieren und somit eine Abbildung der Oberfläche nicht mehr möglich ist. Der Nachteil der REM ist, dass die Proben trocken und leitfähig sein müssen, andernfalls können keine Sekundärelektronen entstehen. Nicht leitfähige Proben müssen mit Gold besputtert werden.

Bei EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)/Elementmapping wird über den Primärelektronenstrahl Atome in der Probe angeregt, diese senden über Röntgenstrahlung Energien aus, die Element spezifisch sind. Dies ermöglicht einen Aufschluss der Elementzusammensetzung der zu untersuchenden Probe. Damit können Elementverteilungsbilder (Mapping) der Probe angefertigt werden.

- **Induktiv gekoppeltes Plasma optische Emissionspektrometrie (ICP-OES)**

Die ICP-OES ist eine instrumentelle Elementanalytiktechnik, deren Plasma die zu untersuchenden Proben in Atome dissoziiert. Über die hohe Energiezufuhr werden freie Elektronen aus den Elektronenhüllen herausgerissen, dabei werden die Elemente atomisiert. Metalle liegen als Ionen vor, wobei Nichtmetalle und Metalloide nur zum Teil ionisiert werden. Nach der Anregung erfolgt der Rücksprung in ein niedrigeres Energieniveau. Dabei werden elektromagnetische Wellen emittiert, die charakteristisch für jedes Element sind. Die spektrale Zerlegung der Wellenlängen wird zur Bestimmung des Elementes genutzt und die Intensität als Maß für die Konzentration [43]. Das Plasma besteht aus Ionen und Elektronen, die das Gas zum elektrischen Leiter macht. Das verwendete Trägergas (Argon) wird über Elektronen ionisiert, die in einem starken elektromagnetischen Wechselfeld (in Induktionsspulen erzeugt) beschleunigt werden. Die zu analysierende Probe wird durch den Argon Gasstrom zerstäubt und im Plasma atomisiert, ionisiert bzw. in einen angeregten Zustand überführt [41]. Argon ist ein chemisch inertes Gas, das eine große Ionisierungsenergie und fehlende Bandspektren aufweist. Die Rückkehr zum Grundzustand bzw. die Rekombination ionisierter Atome mit Elektronen emittiert eine Strahlung, die

quantitativ eine Aussage über die Analytkonzentration geben kann sowie qualitativ über die Wellenlänge, um welches Element es sich dabei handelt. Über ein Spiegelsystem und ein Prisma gelangt das emittierte Licht zu dem CCD Detektor und wird in ein elektrisches Signal umgewandelt. Für die quantitative Analyse muss eine integrale Auswertung der Strahlungsintensität durchgeführt werden. Der Abgleich mit der Kalibriergeraden gibt die Konzentration der Probe an. Wichtig dabei ist, dass die Kalibrierlösungen die gleichen Zusammensetzungen aufweisen wie der Analyt, da sonst eine quantitative Bestimmung falsche Analyseergebnisse liefern.

- **UV-VIS-Spektroskopie**

Die Spektroskopie mit ultraviolettem und sichtbarem Licht nutzt die Wechselwirkungen zwischen Strahlungen und beweglichen Elektronen eines Moleküls, was zur Absorption von Strahlung führt. Das ultraviolette Licht lässt sich in drei Bereiche einteilen: UV-A (400-320 nm), UV-B (320-280 nm), UV-C (280-10 nm). Das sichtbare Licht liegt im nm-Bereich von 750-400 nm. Farbige Substanzen absorbieren aus dem weißen Licht bestimmte Bereiche, dabei wird die zur absorbierten Farbe komplementäre Farbe beobachtet.

**Tabelle 2: Absorbierte Farbe und deren Komplementärfarbe [44]**

Wellenlänge [nm]	Absorbierte Farbe	Komplementärfarbe
750-605	rot	blaugrün
605-595	orange	grünblau
595-580	gelb	blau
580-560	gelbgrün	violett
560-500	grün	purpur
500-490	blaugrün	rot
490-480	grünblau	orange
480-435	blau	Gelb
435-400	violette	gelbgrün

Die Charakterisierung der elektromagnetischen Strahlung erfolgt über die Frequenz  $\nu$  oder die Wellenlänge  $\lambda$ . Die Bohrsche Frequenzbedingung gibt Aufschluss über die Energie  $h\nu$  der absorbierten bzw. emittierten Photonen [45].

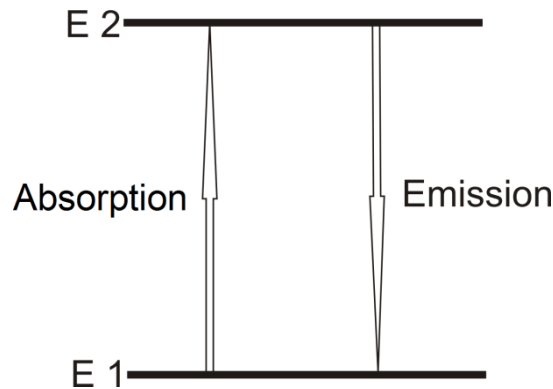


Abbildung 10: Absorption und Emission zwischen zwei Energieebenen

Über die Bestrahlung der Probe werden bestimmte Frequenzen selektiv durch Absorption herausgefiltert. Die Strahlung überträgt die Energie in das Molekül, in dem ein oder mehrere energiereichere angeregte Zustände (LUMO=Lowest Unoccupied Molecular Orbital) aus dem Grundzustand angeregt werden. Die Absorption entspricht der Energiedifferenz zwischen angeregtem- und Grundzustand, wenn die Energie des angeregten Photons entspricht.

$$\Delta E = E_2 - E_1 \Rightarrow \Delta E = h \cdot \nu \Rightarrow \Delta E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

$\Delta E$ : Energie [ $\frac{J}{mol}$ ]

$\lambda$ : Wellenlänge [nm]

$\nu$ :  $\frac{c}{\lambda}$ , Frequenz [Hz =  $\frac{1}{s}$ ]

$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ , Wellenzahl [ $\frac{1}{cm}$ ]

$h$ : Plancksches Wirkungsquantum  $6,63 \cdot 10^{-34}$  Js

$c$ : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $2,998 \cdot 10^{10} \frac{cm}{s}$

Die monochromatische Strahlung strahlt mit einer Intensität  $I_0$  durch die Probe mit einem Durchmesser  $d$ . Das dabei austretende Licht besitzt die Intensität  $I$ . Die Intensität verändert sich, da die Probe (mit der Konzentration  $c$  [mol/L]) Licht absorbiert.

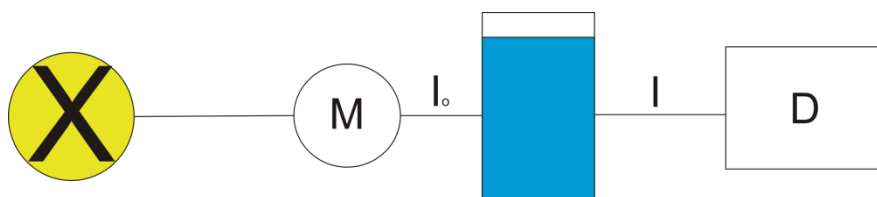


Abbildung 11: vereinfachte Darstellung eines Spektralphotometers (M: Monochromator, D: Detektor)

Für die Absorption von verdünnten Lösungen und der Verwendung von monochromatischem Licht kann das Lambert-Beersche-Gesetz [46] verwendet werden.

$$\begin{aligned}
 I &= I_0 - I_{\text{Abs}} \\
 dI &= -\alpha \cdot I dx \\
 \int_{I_0}^I \frac{dI}{I} &= - \int_0^d \alpha dx \\
 \ln(I) - \ln(I_0) &= -\alpha \cdot d \\
 \ln \frac{I}{I_0} &= -\alpha \cdot d \\
 I &= I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \\
 A = \log \frac{I_0}{I} &= \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2)
 \end{aligned}$$

$I_0$ : Intensität des einfallenden Lichtes [ $\frac{W}{m^2}$ ]

$I$ : Intensität des transmittierten Lichtes [ $\frac{W}{m^2}$ ]

$\alpha$ : Absorptionskoeffizient [ $\frac{1}{cm}$ ]

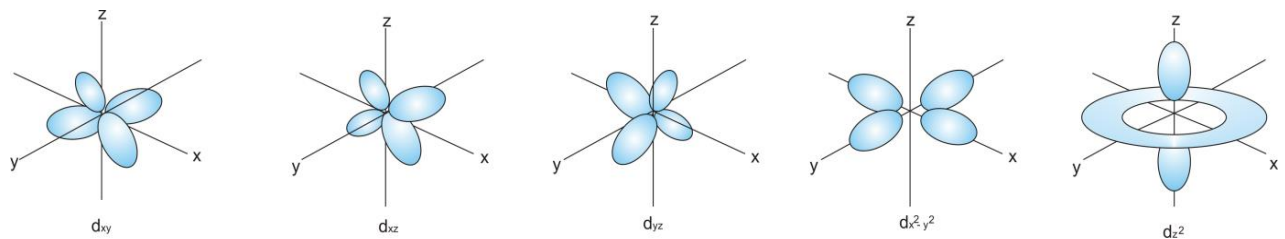
$d$ : Schichtdicke der Küvette [cm]

$\varepsilon$ : Extinktionskoeffizient  $\frac{L}{mol \cdot cm}$

$A$ : Extinktion

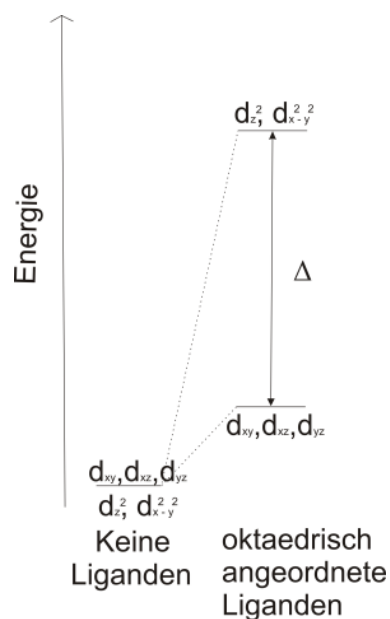
Die Absorption von Elementen der Übergangsreihe zeigt die Tendenz, dass diese in ihren Oxidationszuständen unterschiedlich absorbieren. Oft sind ihre Absorptionsbanden breit und von der chemischen Umgebung abhängig. Übergangsmetalle besitzen d-Orbitale, deren elektronische Übergänge für die spektralen Eigenschaften verantwortlich sind. Über die Kristallfeldtheorie und die Molekülorbitaltheorie lassen sich die Farben der Übergangsmetalle erklären. Beide Theorien stützen sich darauf, dass bei den Übergangsmetallen die d-Orbitale in Lösung nicht gleich sind. Des Weiteren muss für die Absorption ein Elektron eines d-Orbitals niedrigerer Energie in ein höheres Orbital überführt werden. Die d-Orbitalenergien werden in  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$  unterteilt sobald sich Komplexe bilden [41].





**Abbildung 12: Elektronendichteverteilung der d-Orbitale**

Beispielsweise ergibt ein Zentralatom mit sechs Wasseratomen eine oktaedrische Anordnung. Die negativen Enden der Wasserdipole besitzen eine abstoßende Wirkung auf das Metallion. Da diese auch zum Metallion gerichtet sind, hebt sich die Energie an und die Orbitale werden destabilisiert. Die Orbitale befinden sich in verschiedenen Niveaus, d.h. dass sich ihre Energie um  $\Delta E$  unterscheidet (siehe Abbildung 13). Die Änderung ist abhängig vom Valenzzustand und der Ligandenfeldstärke (Art und Platzierung).



**Abbildung 13: d-Orbitalenergien ohne und mit oktaedrisch angeordneten Liganden**

- **Röntgenbeugung (XRD, X-ray diffraction)**

Für eine Strukturaufklärung werden Röntgenstrahlen auf die Probe bestrahlt und die Beugung analysiert. Eine Beugung kann dann auftreten, wenn der Abstand der Gitterlinien des Beugungsgitters in den Wellenlängen der reflektierten Wellen liegt. Die Röntgenstrahlung befindet sich im Wellenlängenbereich von 10-1000 pm [47] und wird an der Elektronenhülle der Atome, die bestrahlt werden, gebeugt. Dabei treten bei der Streuung konstruktive und

destruktive Interferenzen auf, die aufgrund der Abstände der Atome zu Stande kommen. Sobald ein Röntgenstrahl im Winkel  $\vartheta$  auf die Oberfläche der Probe auftritt, wird an der Atomlage des Röntgenstrahls gestreut.

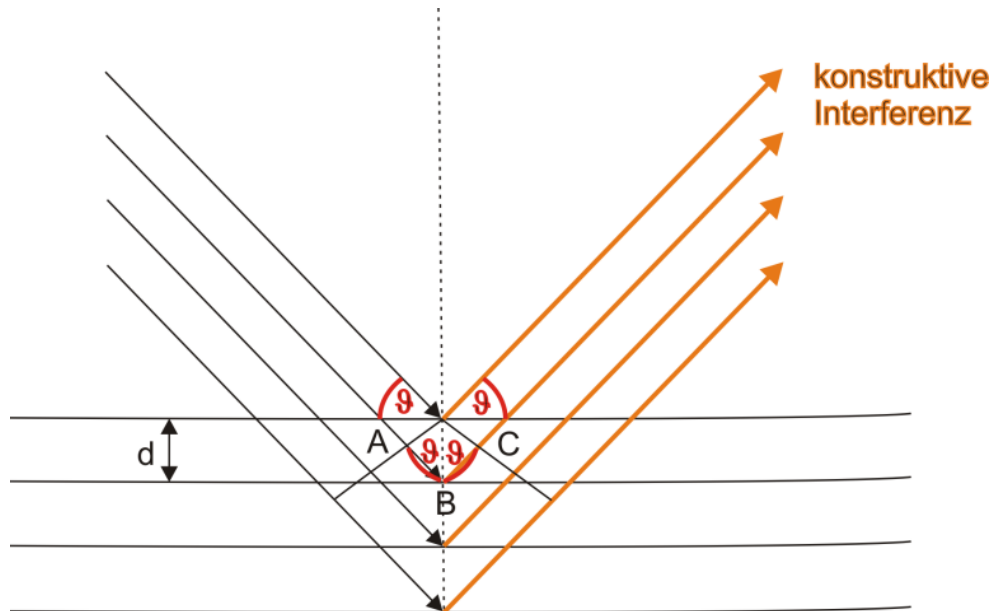


Abbildung 14: Beugung von Röntgenstrahlen

Aus den daraus resultierenden Streuungen entsteht die Beugung. 1912 entwickelte William Lawrence Bragg die Röntgenbeugung (Abbildung 14). Für konstruktive Interferenzen (verstärkte Amplituden) muss die Bedingung aus Gleichung 3 für den Einfallswinkel erfüllt sein, d. h., wenn  $AB + BC$  gleich einem ganzzahligen Vielfachen der eingestrahlenen Wellenlänge ist. Dieser Winkel ist charakteristisch für die Kristallstruktur.

$$\sin \vartheta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (3) \text{ Braggsche Bedingung}$$

$\vartheta$ : Einfallswinkel [°]

$n$ : Ordnungszahl des gebeugten Strahls

$\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung [pm]

$d$ : Netzebenenabstand [pm]

Aus den Messergebnissen verschiedener Einfallswinkel und deren resultierenden Intensität kann ein Diffraktogramm der Probe erstellt werden. Dabei entstehen Röntgenreflexe, die eine Bestimmung der Kristallstruktur ermöglichen und mit Hilfe der Datenbanken eine Zusammensetzung der Probe ermöglicht [41] [48].

## 4.2. Elektrochemische Messmethoden

- **Cyclovoltammetrie (CV)**

Die CV ist eine elektrochemische Untersuchungsmethode für die interessierende Arbeitselektrode, an der durch Anlegen einer Dreiecksspannung ein Strom-Potential-Diagramm resultiert [49]. Als Arbeitselektrode (AE) wird die Elektrode geschaltet, an der die Redoxreaktionen stattfinden. Eine weitere inerte Elektrode dient als Gegenelektrode (GE) und als Referenzelektrode (RE) wird eine Elektrode 2. Art verwendet, deren Potential sich während des Prozesses nicht verändert. Über die gemessene Potentialdifferenz zwischen AE und RE kann das Potential der AE errechnet werden. In der vorliegenden Arbeit sind die Potentiale der AE auf den Wert der Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) umgerechnet (siehe 7.3.1.).

Das angelegte Potential wird linear mit einer konstanten Scangeschwindigkeit  $v$  [mV/s] zwischen einer Potentialober- und Potentialuntergrenze verändert.

$$v = \frac{\Delta E}{\Delta t} \quad (4)$$

Die Grenzen werden so gewählt, dass sich die AE-Potentiale zwischen der Wasserreduktion und Wasseroxidation befinden. Der erzeugte Strom wird zwischen der GE und AE gemessen und in einem Cyclovoltammogramm dargestellt. Aus diesen Messungen können Rückschlüsse auf die Reaktion, Elektrodengröße, Reaktionsmechanismus und Diffusionskoeffizienten erhalten werden. Die dabei entstehenden oxidative Reaktionen liegen im anodischen Bereich, die reduktiven im kathodischen. Wird eine Messung in einem Elektrolyten durchgeführt der keine elektrochemischen Stoffe beinhaltet, werden nur Wasserstoff- und Sauerstoffchemisorptionsschichten aufgezeichnet (Deckschichtdiagramme). Für die Erfassung des Diffusionskoeffizienten muss die Untersuchung eine redoxaktive Substanz enthalten, deren Strommaxima untersucht wird. Diese entstehen nach dem Erreichen eines Reaktionspotentials, das eine Verarmung der reaktiven Spezies an der Oberfläche nach sich zieht. Abbildung 15 zeigt ein Cyclovoltammogramm des Übergangsmetallkomplexes Hexacyanoferrat(III). Bei 0,84 V (a) wird die Messung gestartet und läuft weiter in den negativen Potentialbereich (b). Im negativen Potentialbereich findet die Reduktion des  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  statt bis zu dem Stromminimum. An diesem Punkt ist die Konzentration des  $\text{Fe}^{3+}$  auf der Elektrodenoberfläche auf null gesunken. Nur durch Diffusion können weitere  $\text{Fe}^{3+}$  an die

Elektrodenoberfläche nachgeliefert werden, das zu einem leichten Ansteigen der Kurve führt (d). Bei 0,09 V (e) wird die Potentialrichtung gedreht, jedoch ist das Potential noch ausreichend negativ genug um weiter  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zu reduzieren. Ab dem Punkt (f) erfolgt die Oxidation des  $\text{Fe}^{2+}$  und es fließt ein anodischer Strom. Das Strommaximum wird bei ca. 0,56 V (g) erreicht. Danach verarmt die Oberfläche wieder an der zu oxidierenden Substanz, was zum Sinken des Stromverlaufs führt (h).

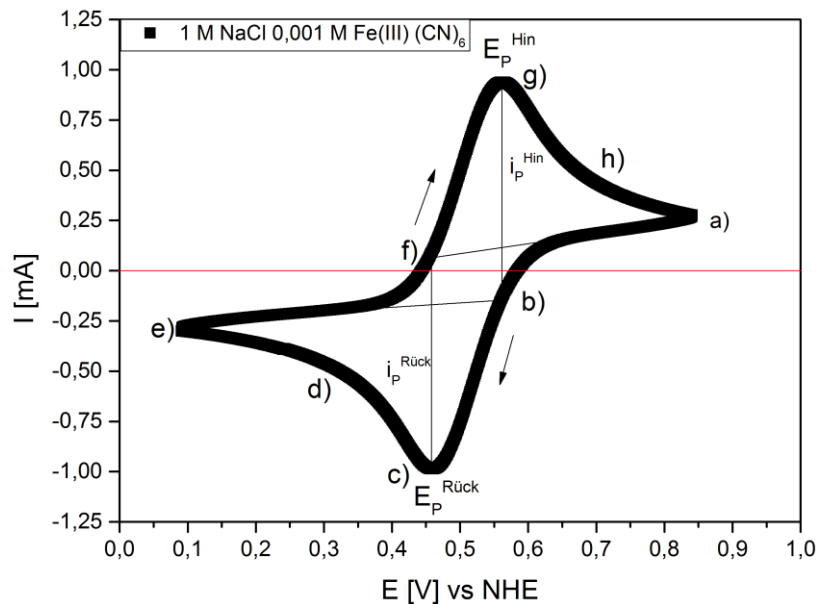


Abbildung 15: Cyclovoltammogramm von 1 M NaCl und 0,001 M  $\text{Fe(III)(CN)}_6$

An der AE können verschiedene Prozesse ablaufen, die sich im Cyclovoltammogramm widerspiegeln und mathematisch unterschiedlich behandelt werden müssen. Dabei wird unterschieden in reversible (blau), irreversible (schwarz) und quasireversible (rot) Prozesse (Abbildung 16). Beim reversiblen Prozess ist die Elektrodenkinetik sehr schnell, d. h. es werden schnelle Gleichgewichtseinstellungen an der Elektrode erreicht. Der Strom ist für eine diffusionskontrollierte Reaktion proportional zur Quadratwurzel der Scangeschwindigkeit. Für den Peakstrom im oxidativen Bereich gilt die Randles-Sevcik-Gleichung.

$$\text{Reversibler Fall: } I = 2,69 \cdot 10^5 \sqrt{n^3} \text{ A } \sqrt{D} [\text{O}]_0 \sqrt{v} \quad (5)$$

I: Stromminimum [A]

n: Anzahl der Elektronen, die am Prozess beteiligt sind

A: Elektrodenoberfläche [ $\text{cm}^2$ ]

Konstante:  $2,69 \cdot 10^5 \left[ \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol} \cdot \sqrt{\text{mV}}} \right]$

D: Diffusionskoeffizient [ $\frac{cm^2}{s}$ ]

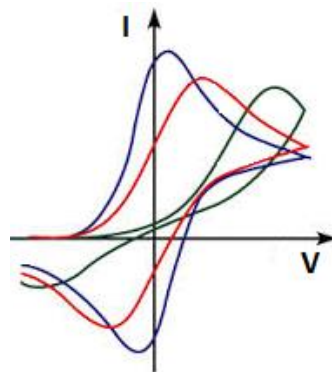
[O]<sub>0</sub>: Konzentration der oxidativen Spezies [ $\frac{mol}{cm^3}$ ]

v: Scangeschwindigkeit [ $\frac{mV}{s}$ ]

Zwischen dem Oxidations- und Reduktionspeak liegt eine Differenz von  $59/n$  mV. Für den Adsorption kontrollierten Fall ist der Strom proportional zur Scangeschwindigkeit und beide Peaks liegen beim gleichen Elektrodenpotential. Verläuft die Kurve immer flacher ist die Durchtrittsreaktion gehemmt. Spielt dann noch der Elektronentransfer eine Rolle entspricht dies einem quasireversiblen Prozess ( $\Delta E > 59/n$  mV). Entfällt ein Peak oder ist der Potentialabstand zwischen anodischen und kathodischen Peak sehr groß, handelt sich um eine irreversible Reaktion, bei der der Ladungstransfer an den Elektroden sehr langsam verläuft.

$$\text{Irreversibler Fall: } I = 2,99 \cdot 10^5 \text{ A } [O]_0 \sqrt{\alpha D v} \quad (6) [50]$$

$\alpha$ : Durchtrittsfaktor



**Abbildung 16: Cyclovoltammogramm: blau: reversibel; rot: quasireversibel; schwarz: irreversibel**

In Tabelle 3 werden die Kriterien der Cyclovoltammogramme zusammengefasst. Bei dem EC-Mechanismus (Elektronentransfer-chemische Reaktion) handelt es sich hierbei um eine chemische Reaktion, die nachgelagert ist. Diese Folgereaktion kann irreversibel oder reversible sein. Beim CE-Mechanismus (chemische-Elektronentransfer Reaktion) ist eine irreversible chemische Reaktion der elektrochemischen vorgelagert [49].

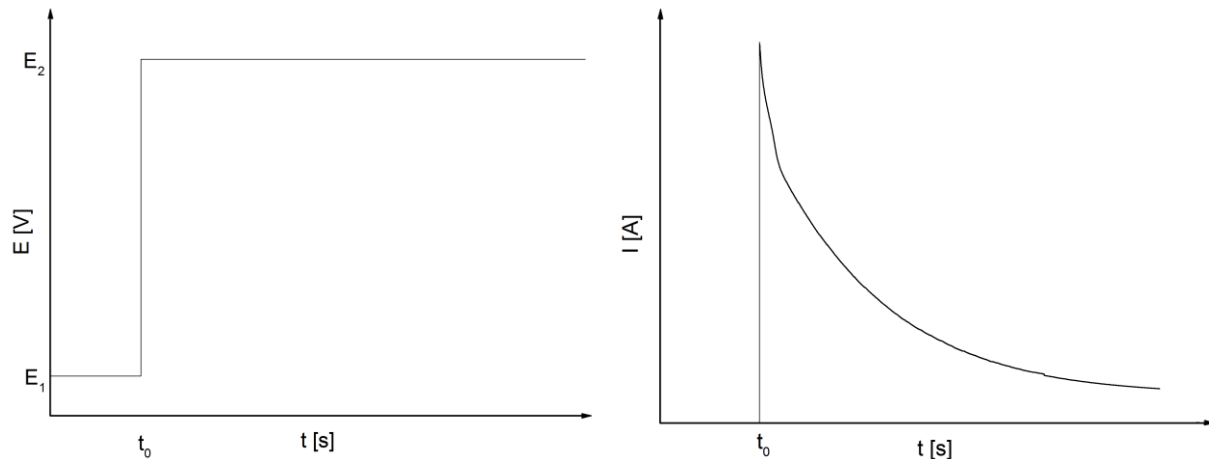
Tabelle 3: Kriterien für Cyclovoltammogramme [49]

Mechanismus	Verschiebung des $\Delta E_P^{hin}$ in Potentialrichtung bei steigender $v$	$\Delta E_P$	$\frac{j_P^{hin}}{\sqrt{v}}$	$\frac{j_P^{rück}}{j_P^{hin}}$	Bemerkung
a) Ungehemmter Ladungsaustausch	Keine	$\frac{59}{n}$ mV	konstant	1	Diffusionskontrolle
b) Gehemmter Ladungsaustausch	Ja	$\frac{59}{n}$ mV nimmt mit $v$ zu	konstant	1 ( $\alpha = 0,5$ )	Durchtrittskontrolle
c) Ladungsdurchtritt ist umkehrbarer chemischer Schritt nachgelagert	Ja	-	konstant	1, nimmt mit größere $v$ zu	EC-Mechanismus
d) Wie c) aber chemischer Schritt nicht umkehrbar	Ja	Rücklaufpeak fehlt	konstant	>1, nimmt steigender $v$ gegen 1 an	EC-Mechanismus
e) Umkehrbare chemische Reaktion ist dem Durchtritt vorgelagert	Gegen Potentialanstiegsrichtung	-	Nimmt mit $v$ ab	1 für kleine $v$ , mit steigender $v > 1$	CE-Mechanismus

- **Chronoamperometrie (CA)**

Bei der CA handelt es sich um eine Relaxationsmethode, bei der ein Potentialsprung ausgelöst und der zeitlich konstant gehalten wird. Dabei wird der sich veränderte Strom aufgezeichnet. Zu Beginn wird ein Startpotential an die Arbeitselektrode angelegt. Die elektroaktiven Spezies sind gleichmäßig auf der Elektrodenoberfläche verteilt. Durch die sprunghafte Änderung des Potentials zum Zeitpunkt  $t_0$  erfolgen die Oxidations- oder

Reduktionsreaktionen, bei der der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion ist. Die angelegte Spannung ist so groß, dass ein Elektronentransfer zwischen Elektrode und Elektrolyt stattfindet. Der gemessene Strom besitzt bei  $t_0$  einen Maximalwert und fällt danach ab (siehe Abbildung 17). Die Abnahme des Stromes resultiert aus der Konzentrationsabnahme der aktiven Spezies.



**Abbildung 17: Potential-Zeit Profil für einen Potentialschritt bei der Chronoamperometrie und der resultierende Stromverlauf**

Der Verlauf des Stromes wird über die Cottrell-Gleichung beschrieben. Wenn es sich um planare Diffusion handelt wird Gleichung 7 verwendet. Dabei fällt der Strom bis zur Null ab [51].

$$I = \frac{nFcA\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (7)$$

- **Impedanzspektroskopie**

Bei der Impedanzspektroskopie handelt es sich um eine Messung, die über einen bestimmten Frequenzbereich verläuft und damit die Wechselstromwiderstände eines Systems ermittelt. Die EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) kann bei verschiedenen Studien, wie bei Grenzflächenprozessen (Redoxreaktionen an den Elektroden, Adsorption und Elektrosorption), bei geometrischen Effekten (linearer, sphärischer oder zylindrischer Massentransport, Bestimmung des Lösungswiderstandes) und bei Stromquellen wie Brennstoffzellen, Batterien oder Supercaps (Korrosion, elektrokatalytische Reaktionen, Sensoren,...) Messdaten zum besseren Verständnis liefern [52]. In einem elektrochemischen Prozess sind viele Teilschritte für die Gesamtüberspannung maßgebend, zu denen der Stofftransport, die Adsorption an die Elektrode, der Elektronentransport, die chemischen

Teilschritte und der Elektronendurchtritt dazu gehören. Überspannungen treten auf, sobald chemische Umsetzungen an den Elektroden erfolgen und sich die Zelle nicht mehr im Gleichgewicht befindet. Das Elektrodenpotential verändert sich und ist kinetisch bedingt. Für die Untersuchungen auftretender Widerstände und Durchtrittsreaktionen eines elektrochemischen Systems können durch das Anlegen einer Wechselspannung oder –strom Wechselstromfrequenzen angelegt werden. Dabei werden kleine sinusförmige Amplituden des Wechselstromes bzw. der Wechselspannung angelegt, damit die Strom-Spannungscharakteristik ein verhältnismäßiges Verhalten aufweist. Frequenzunabhängige Widerstände sind der Elektrolytwiderstand  $R_E$  und der Durchtrittswiderstand  $R_D$ . Dagegen sind die wechselstromabhängigen Widerstände, die Impedanz  $Z$  und die Doppelschichtkapazität  $C_D$ . Bei der Impedanz  $Z$  handelt sich um einen komplexen Widerstand (Gleichung 8), der in die Vektordarstellung übertragen wird. Über die Bestimmung der Amplitude  $|Z|$  und der Phasenverschiebung  $\alpha$  aus dem Antwortsignal gegenüber dem Eingangssignals kann die Impedanz  $Z$  erhalten werden.

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{\text{Re}} - \mathbf{i} \cdot \mathbf{Z}_{\text{Im}} \quad |\mathbf{Z}| = \sqrt{\mathbf{Z}_{\text{Re}}^2 + \mathbf{Z}_{\text{Im}}^2} \quad \mathbf{Z}_{\text{Re}} = |\mathbf{Z}| \cdot \cos\alpha \quad \mathbf{Z}_{\text{Im}} = |\mathbf{Z}| \cdot \sin\alpha \quad (8)$$

$Z$ : frequenzabhängige Impedanz [ $\Omega$ ]

$Z_{\text{Re}}$ : Realteil [ $\Omega$ ]

$Z_{\text{Im}}$ : Imaginärteil [ $\Omega$ ]

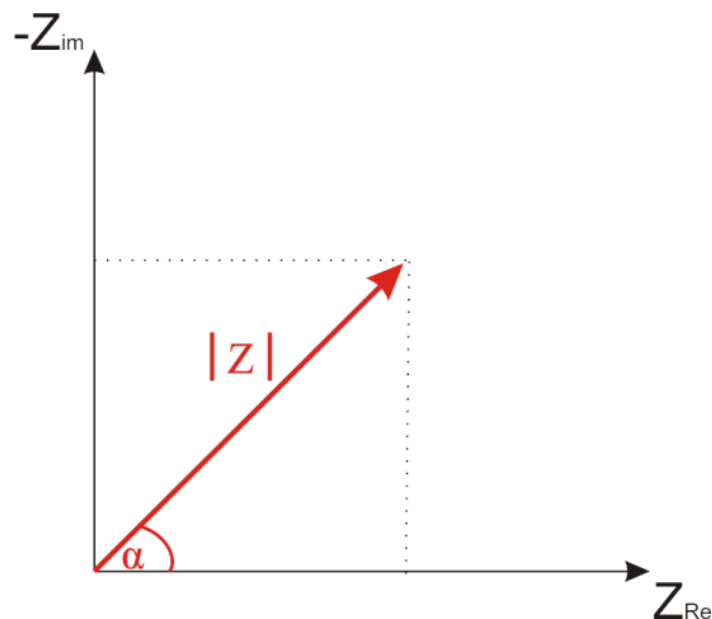
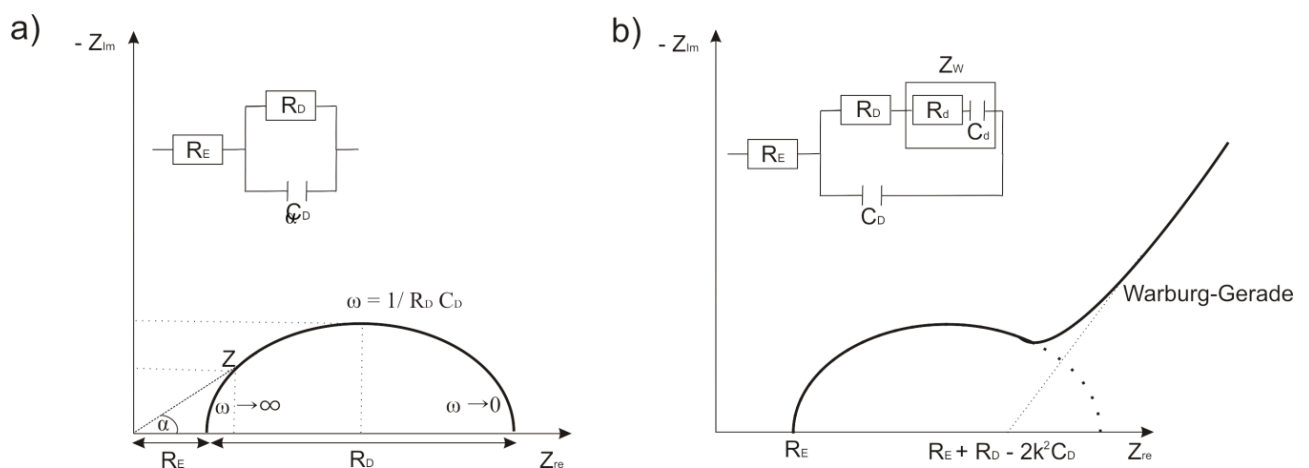


Abbildung 18: Impedanzvektor in der komplexen Ebene



Die Darstellung der Impedanz erfolgt in dieser Arbeit über den Nyquist-Plot, in dem der Imaginär- gegen den Realteil aufgetragen wird. Bei einer durchtrittsbestimmten Reaktion ergibt sich das Impedanzspektrum der Abbildung 19 a).  $R_E$ ,  $C_D$  und  $R_D$  sind vom Elektrodenmaterial abhängig. Tritt zusätzlich ein Diffusionsprozess auf, beruht dieser auf eine sinusförmigen Wechselfspannung einer Konzentrationsschwingung der redoxaktiven Spezies im Elektrolyten, die einen Diffusionswiderstand  $R_d$  beinhaltet (Warburg-Impedanz  $Z_W$ : Serienschaltung  $R_d$  mit Diffusionskapazität  $C_d$ ), der mit dem Durchtrittswiderstand in Reihe geschaltet ist. Die Konzentrationsschwingungen haben eine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom zur Folge. Bei hohen Frequenzen ist bei beiden Spektren ein Halbkreis zu erkennen, der von der Durchtrittsreaktion abhängig ist. In Abbildung 19 b) erfolgt bei niedrigeren Frequenzen eine Warburg-Gerade, die auf Grund der steigenden Diffusionshemmung auftritt.



**Abbildung 19:** Nyquist Impedanzspektren mit jeweiligen Ersatzschaltbildern a) ohne Stofftransport und Adsorption b) mit Warburg Diffusion

### 4.3. Batterie Charakterisierungsmethoden

- **Lade-/Entladetests**

Zur Leistungsbewertung einer Fluss-Batterie werden am häufigsten Lade-/Entladetests verwendet, die über die galvanostatische Technik untersucht wurden. Diese geben Aufschluss über die CE (Coulombeffizienz), die VE (Voltage Efficiency/Spannungseffizienz) und die EE (Energieeffizienz)[53].

Die Coulombeffizienz ist ein Maß für das Verhältnis von Entlademenge zu Lademenge.

$$CE = \frac{Q_{Entlade}}{Q_{Lade}} = \frac{\int I_{Entlade} \cdot dt}{\int I_{Lade} \cdot dt} \quad (9)$$

Durch Nebenreaktionen wie Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung, die während des Ladens auftreten können, kann die CE erniedrigt werden. Weitere Verluste können über die Durchmischung des Elektrolyten durch die Membran auftreten sowie durch unsymmetrische Strömungsraten des Elektrolyten.

Die Spannungseffizienz ist ein Maß für die Ohmschen- und Polarisationsverluste während der Zyklen. Sie kann durch geeignete Elektroden, die eine hohe elektrokatalytische Eigenschaft aufweisen, erhöht werden. Die Spannungseffizienz ist das Verhältnis aus Entladespannung und Ladespannung.

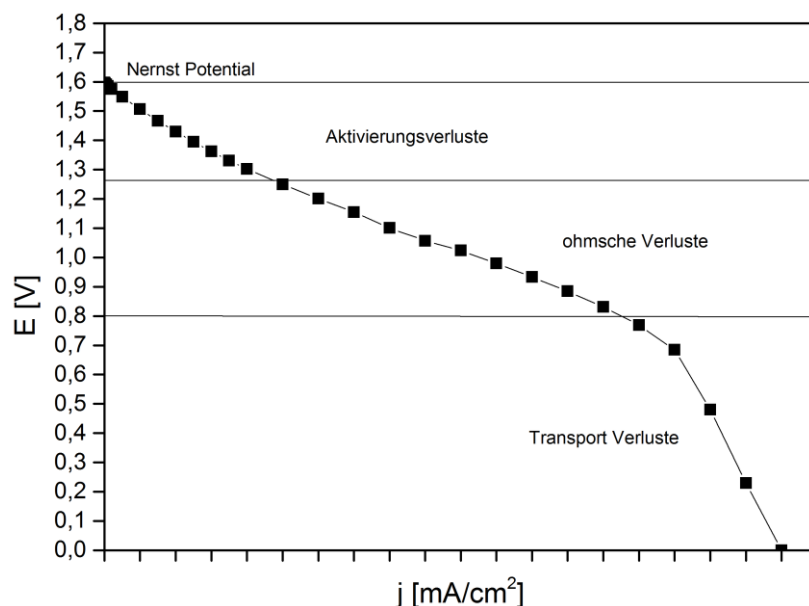
$$VE = \frac{V_{Entlade}}{V_{Lade}} \quad (10)$$

Die Energieeffizienz setzt sich zusammen aus Spannungseffizienz und Coulombeffizienz.

$$EE = VE \cdot CE \quad (11)$$

- **Strom-Spannungskennlinien**

Strom-Spannungskennlinien werden gewöhnlich bei Brennstoffzellen zur Analyse der Verluste in der Zelle verwendet, die die Einschränkungen in der Leistung identifizieren können.



**Abbildung 20: Polarisationskurve einer Vanadium-Redox-Fluss-Batterie mit Verlustbereichen**

Auch in der RFB werden diese Kennlinien zur Bewertung der Leistung genutzt [54] [55] [56]. Über die Polarisationskurven werden die Ausgangsspannungen bei den angegebenen Stromdichten untersucht. Je höher die Stromdichte desto niedriger die Ausgangsspannung. Dabei werden die Spannungsverluste identifiziert. Die Leistungsdichtekennlinie ergibt sich aus der Ausgangsspannung und der entsprechenden Stromdichte [57].

Der Verlauf der Polarisationskurve ist in Abbildung 20 veranschaulicht, die durch Polarisationsverluste, die mit steigender Stromdichte zunehmen, entsteht. Diese Verluste werden über die folgenden Faktoren [58] hervorgerufen:

- Aktivierungsverluste: Auf Grund von langsamen Ladetransferreaktionen zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten werden Aktivierungsverluste verursacht. Sie treten bei geringen Stromdichten auf. Die daraus resultierende Aktivierungs-/ Durchtrittsüberspannung ist von der Geschwindigkeit der Elektrodenkinetik abhängig. Sowohl an der Anode als auch an der Kathode treten diese Verluste auf. Die deutliche Abnahme des Elektrodenpotentials tritt auf Grund der Elektrodenkinetik auf, die über Katalysatoren beeinflussbar ist. Diese kinetische Hemmung kommt durch die sich in Lösung befindlichen Ionen zu Stande, deren Solvathülle erst abgestreift werden muss um an der Oberfläche reagieren zu können. Dabei tritt die Durchtrittsüberspannung auf, die zur Folge hat, dass Reaktionen erst bei höheren Potentialen (Aktivierungspotential) ablaufen. Der Widerstand ist dabei von verschiedenen Faktoren, wie der Elektrodenstruktur, dem Elektrolyten und dem Reaktanden abhängig. Durch die Butler-Volmer-Gleichung wird der Einfluss der Durchtrittsüberspannung auf den Stromverlauf beschrieben [49].

$$\mathbf{j}_D = \mathbf{j}_A + \mathbf{j}_K = \mathbf{j}_0 \cdot \left\{ e^{\frac{\alpha n F \eta_D}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta_D}{RT}} \right\} \quad (12)$$

$\mathbf{j}_D$ : Gesamtstromdichte [ $\frac{A}{cm^2}$ ]

$\mathbf{j}_K, \mathbf{j}_A$ : katodische bzw. anodische Teilstromdichte [ $\frac{A}{cm^2}$ ]

$\mathbf{j}_0$ : Austauschstromdichte [ $\frac{A}{cm^2}$ ]

$\alpha$ : Durchtrittsfaktor

$n$ : Elektronenanzahl

$\eta_D$ : Durchtrittsüberspannung [V]

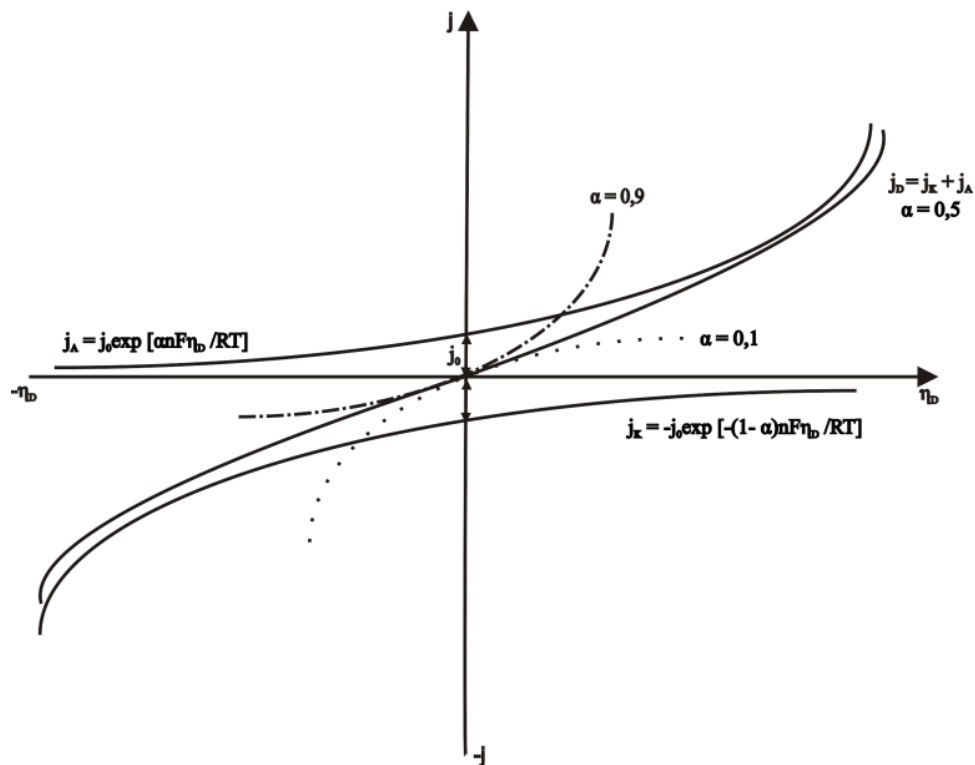


Abbildung 21: Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung

Eine Vereinfachung der Gleichung ist die Tafel-Gleichung, sobald die Rückreaktion vernachlässigbar wird.

$$j_D = j_0 \cdot e^{\frac{\alpha n F \eta_D}{RT}} \quad (13)$$

Herrschen an der Kathode hohe negative Überspannungen, so ist der kathodische Term der Butler Volmer Gleichung dominant.

$$\Delta V_{Akt,K} = \eta_{D,K} = \frac{R \cdot T}{F \cdot \alpha_K} \ln\left(\frac{j_K}{j_{0,K}}\right) \quad (14)$$

Herrschen positive Überspannungen an der Anode, ist der anodische Teil der Butler Volmer Gleichung dominant.

$$\Delta V_{Akt,A} = \eta_{D,A} = \frac{R \cdot T}{F \cdot \alpha_A} \ln\left(\frac{j_A}{j_{0,A}}\right) \quad (15)$$

- Ohmsche Verluste: Der lineare Verlauf der Strom-Spannungskurve resultiert aus den Ohmschen Verlusten der Zelle.

$$\Delta V_{\text{Ohm}} = I \cdot R_i \quad (16) \text{ Ohm'sches Gesetz}$$

$R_i$ : gesamter Zellwiderstand [ $\Omega$ ]

$R_i$  entspricht dem gesamten Zellwiderstand, der sich zusammenstellt aus: Elektrolytwiderstand, elektronischer Widerstand (Kabel, Kontakte) und Kontaktwiderstände (leitende Komponenten der Zelle). Um diesen Verlust zu reduzieren sind leitfähige Elektroden, ein geringer Kontaktwiderstand zwischen den Zellkomponenten und eine dünne Membran von Nöten.

- Konzentrationsverluste (Transportverluste): Dieser Verlust wird hervorgerufen, wenn der Stofftransport der Spezies behindert wird. Dabei müssen die Diffusionsvorgänge betrachtet werden. Mittels der Nernst-Gleichung können die Konzentrationsgradienten zwischen Edukt und Produkt bestimmt werden.

$$\Delta V_{\text{Konzentration}} = E^{\text{Elektrode}} - E^{\text{Lösung}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^{\text{Elektrode}}}{c^{\text{Lösung}}} \quad (17)$$

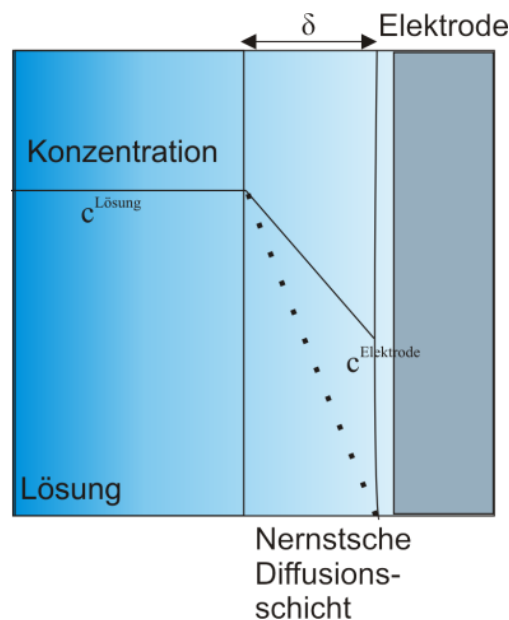


Abbildung 22: Nernst'sche Diffusionsschicht

Die Stromdichte  $j$  der Ionen zur Elektrode kann mit dem Fickschen Diffusionsgesetz bestimmt werden.

$$\mathbf{j} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{D} \cdot \frac{c^{\text{Lösung}} - c^{\text{Elektrode}}}{\delta} \quad (18)$$

D: Diffusionskoeffizient [ $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ ]

$\delta$ : Schichtdicke [cm]

Verläuft die Konzentration an der Elektrode gegen Null, so ist die maximale Stromdichte erreicht. Diese Stromdichte wird unter anderem auch als Grenzstromdichte bezeichnet.

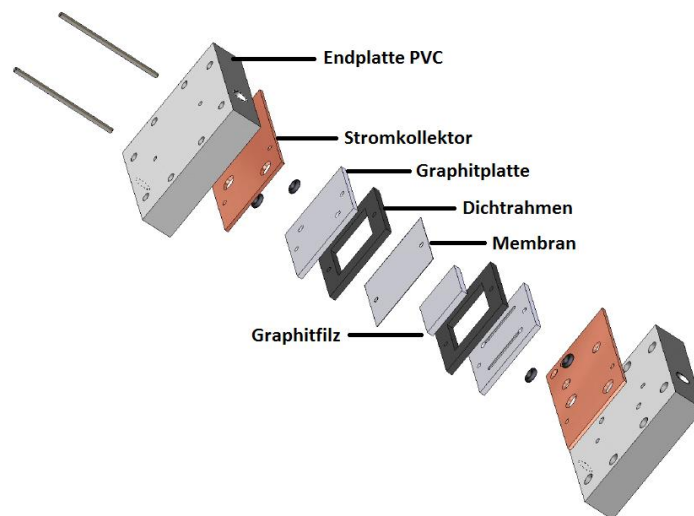
## 5. Einzelzelle

### 5.1. Zelltests

Um die bestmögliche Performance der konstruierten Einzelzelle ( $50 \text{ cm}^2$ ) mit den verwendeten Komponenten festzustellen, wurden in der Zelle drei Komponenten modifiziert bzw. behandelt. Durch die Änderung bzw. Modifizierung einzelner Funktionsmaterialien können bei den Lade- und Entlademessungen verbesserte Effizienzen festgestellt werden, die ein genaueres Bild geben sollen, welche Komponente auf welche Effizienz einen Einfluss hat. Dazu wurden vier Versuchsdurchgänge vollzogen, die eine schrittweise Verbesserung der Einzelzelle zur Folge haben.

- **Experimente**

Abbildung 23 zeigt den Aufbau der RFB, mit der die folgenden Zelluntersuchungen durchgeführt wurden.

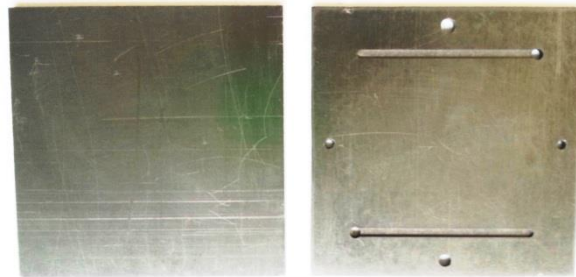


**Abbildung 23: Modellzeichnung der Redox-Fluss-Zelle**

Die Endplatten der Zelle bestehen aus Polyvinylchlorid (PVC), das dem korrosiven Elektrolyten standhält und die Zelle zusammenhält. Es folgen die vergoldeten Kupfer-Stromkollektorplatten, die für die Stromaufnahme und -abgabe verantwortlich sind. Die nächste Komponente ist die Graphitplatte, die in einem Stackbau als Bipolarplatte fungiert und die Elektronen an die Kollektorplatten weiterleitet. Die Graphitfilze, an denen die chemischen Reaktionen stattfinden, werden in 4 mm dicke Vitondichtrahmen eingelegt und

beim Zusammenbau der Zelle um ca. 20 % komprimiert. Die beiden Zellhälften werden durch eine Membran voneinander getrennt. Mit diesem Zellaufbau wird die Versuchsreihe gestartet:

- Im ersten Messdurchgang befinden sich die Funktionsmaterialien im unbehandelten Zustand. Die Membran F-1850, die Bipolarplatte BBP 4 und der Graphitfilz GFD 5 EA (11.3.) werden unbehandelt in die RFB Zelle eingebaut.
- Die Bipolarplatten werden geschmirgelt und eine Einkerbung für eine bessere Elektrolytverteilung eingefräst (Abbildung 24).



**Abbildung 24: links: unbehandelte, rechts: geschmirgelte Bipolarplatte mit Vertiefungen**

- Es folgt eine zusätzliche Modifizierung des Graphitfilzes. Dieser wird 5 h in konzentrierter Schwefelsäure eingelegt, mit destilliertem Wasser gespült und für 30 h bei 400 °C in den Ofen gegeben. Dabei bilden sich an der Oberfläche des Filzes funktionelle Gruppen (C-OH, C-OOH).
- Im letzten Zellversuch wird die Membran vorbehandelt. Die Membran wird ca. 1 h in 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Schwefelsäure) eingelegt.

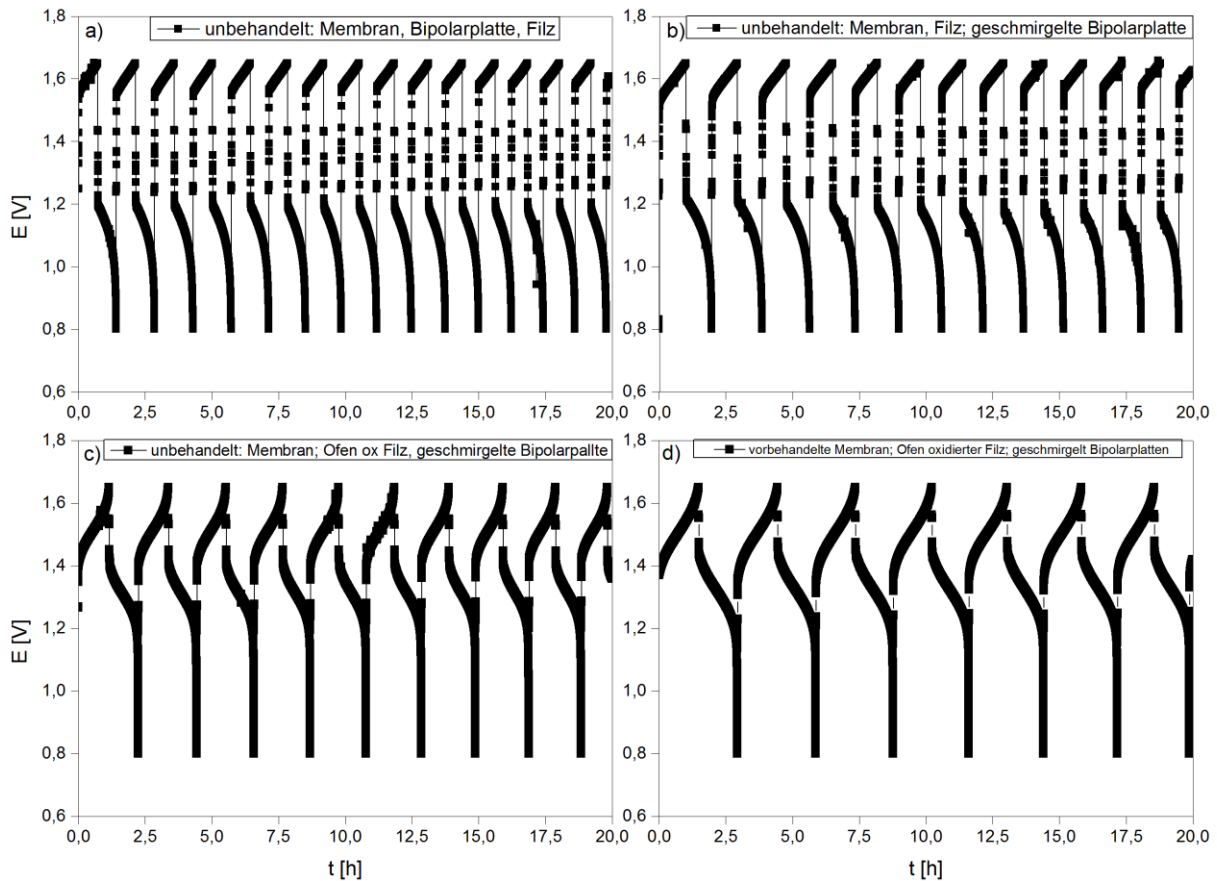
Die Lade-/Entladeversuche verlaufen über 50 Zyklen, bei einer Stromstärke von 20 mA/cm<sup>2</sup>, einer Ladeobergrenze von 1,65 V und einer Entladeuntergrenze von 0,8V. Nach jedem Laden und Entladen der Zelle wird 1 min ein OCV-Messung (open circuit voltage) zwischengeschaltet. Bei der OCV-Messung wird stromlos die Spannung gemessen und dabei die Nennspannung der Zelle erfasst. Auf jeder Seite befinden sich 50 mL des Elektrolyten, auf der positiven Seite 2 M VO<sup>2+</sup> und auf der negativen Seite 2 M V<sup>3+</sup> in 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der Elektrolytfluss beträgt ca. 50  $\frac{mL}{min}$ . Die negative Elektrolytseite wird über den Versuchsverlauf mit Stickstoff geflutet.



- **Ergebnisse und Diskussion**

**Lade-/Entladetests**

In Abbildung 25 sind die jeweiligen Messdaten der Versuchsreihe dargestellt. Durch die Behandlung bzw. Modifizierung der Komponenten konnten höhere Effizienzen erzielt werden (Tabelle 4). Dies spiegelt sich auch in den Lade-/Entladezyklen wieder. Die Messung der unbehandelten Komponenten zeigt deutlich verkürzte Lade- und Entladezyklen und eine hohe Differenz zwischen Lade- und Entladespannung auf. Das Abschmiegeln der Bipolarplatte trägt dazu bei, dass die Leitfähigkeit zwischen Elektrode und Stromkollektor zur Bipolarplatte zunimmt. Die Bipolarplatten werden über das Spritzgussverfahren hergestellt. Auf der Oberfläche der Bipolarplatten befindet sich somit ein Polymer, das die Leitfähigkeit der Platte herabsetzt. Durch das Abschmiegeln der Oberfläche wird die VE positiv verändert. Durch die Modifizierung des Filzes erfolgt eine weitere deutlich höhere VE. Die funktionellen Gruppen erhöhen die Oberflächenhydrophilie der Elektrode und führen zu einer Reduktion des Überpotentials für das Redoxpaar  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  [59]. Dies spiegelt sich besonders in der durchschnittlichen Entladespannung wieder, die bei 1,3 V liegt im Vergleich zu Abbildung 25 b) 1,1 V. Die zusätzliche Vorbehandlung der Membran zeigt eine 4 %-ige Erhöhung in der VE. Durch die Aktivierung wurde die Protonenleitfähigkeit der Membran erhöht.



**Abbildung 25: Lade-Entladezyklen: a) unbehandelte Komponenten, b) behandelt: Bipolarplatte, c) behandelt: Bipolarplatte und Filz, d) behandelte Komponenten**

- **Fazit**

Durch die Modifizierung bzw. Vorbehandlung einzelner Funktionsmaterialien der Zelle konnte eine Steigerung der Effizienzen erzielt werden, die sich merklich in der VE verzeichnen lassen. Abbildung 26 zeigt einen Vergleich des 3. Zyklus der jeweiligen Messungen. Die Entladespannung steigt von ca. 1,1 V auf ca. 1,3 V an. Das bedeutet, dass der Zellwiderstand deutlich verringert wurde [60].

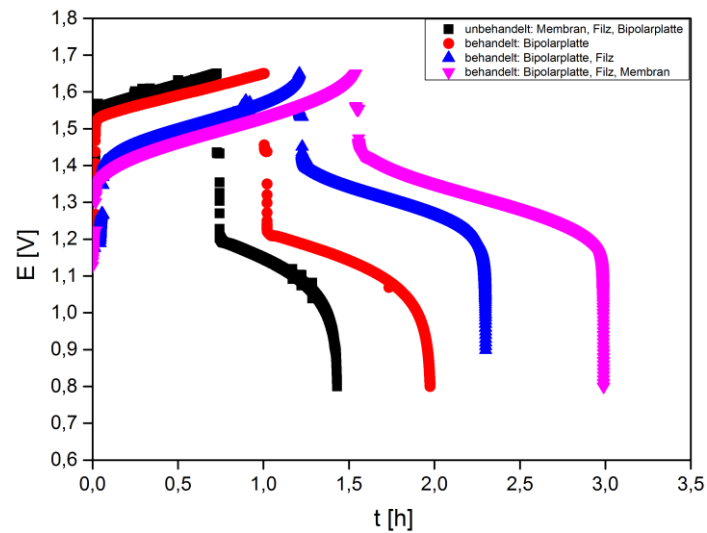


Abbildung 26: Zyklus 3 der jeweiligen Lade-/Entlademessungen im Vergleich

Aus Tabelle 4 geht hervor, dass durch die Modifizierung bzw. Vorbehandlung die EE der Zelle um mehr als 20 % erhöht werden konnte.

Tabelle 4: Messdaten der Zelltests

Zelle	Flussgeschwindigkeit [mL/min]	Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]	CE [%]	VE [%]	EE [%]
Unbehandelt: Bipolarplatte, Filz, Membran	50	20	96,7	69,6	67,3
Behandelt: Bipolarplatte	50	20	97,1	70,0	68,0
Behandelt: Bipolarplatte, Filz	50	20	96,0	86,3	82,9
Behandelt: Bipolarplatte, Filz, Membran	50	20	97,7	91,0	89,0

Durch die geeignete Aktivierung einiger Komponenten ist es möglich, die Effizienzen der Batterie zu steigern. Für die nachfolgenden Untersuchungen werden die Membranen in Schwefelsäure zur Aktivierung eingelegt, die Filze oxidiert, die Bipolarplatten geschmirgelt und mit einer Elektrolytleitungsrinne versehen.

## 6. Membranen

Eine der kritischen Komponenten der RFB ist die ionenleitende Membran. Diese Komponente hat einen starken Einfluss auf die Leistung der Batterie und stellt einen wirtschaftlichen Faktor dar. Die Hauptfunktionen der Membran bestehen darin, den negativen und den positiven Elektrolyten räumlich voneinander zu trennen und für den Ionenaustausch zu sorgen. Die ideale Membran sollte über folgende Eigenschaften verfügen [61]:

- sehr gute chemische, mechanische und thermische Beständigkeit
- hohe ionische Leitfähigkeit
- niedriger elektrischer Widerstand
- geringe Vanadium-Durchlässigkeit
- geringe Wasseraufnahme
- wenig Kosten

Die Membranen bestehen aus 3-D vernetzten Polymerketten und besitzen ionenfunktionelle Gruppen, die die Membran dazu befähigen, den Ionentransport (Protonen bzw. Sulfationen) zu vollziehen. Eine hohe Ionenleitfähigkeit ist notwendig, um den Stromkreislauf durch die Umwandlung der Ionen zu vervollständigen und somit den Verlust der VE zu minimieren. Die Ionenselektivität hingegen beeinflusst die CE. Die Diffusion von aktiven Vanadium-Ionen durch die Membran soll verhindert werden, um einer Selbstentladung der Batterie entgegen zu wirken [62]. Die Ionenaustauschermembranen lassen sich in Kationen- und Anionenaustauschermembranen klassifizieren. Die jeweilige ionenfunktionelle Gruppe an der Membranmatrix bestimmt die Klassifizierung. Kationenaustauschermembranen tragen negative Ionengruppen:  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}^-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$  usw.; diese lassen Kationen passieren aber keine Anionen. Anionenaustauschermembranen besitzen positive Ionengruppen an ihrer Polymermatrix:  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NRH}_2^+$ ,  $-\text{NR}_2\text{H}^+$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $\text{SR}_2^+$  usw., die für Kationen undurchlässig sind jedoch für Anionen passierbar [63].

Es existiert eine Vielzahl an Separatoren für die VRFB: Porengefüllte-, Perfluorierte-, nicht fluorierte- und Amphotere Ionenaustauschermembranen.

### 6.1. Membranen für die Vanadium-Redox-Fluss-Batterie

- **Porengefüllte Membranen**

Die Porengefüllten Membranen bestehen aus einem porösen Medium und werden mit Ionenaustauscher Harzen oder anderen Polyelektrolyten, die funktionelle Ionenaustauscher-

gruppen enthalten, gefüllt. Die am häufigsten verwendeten porösen Materialien sind Polypropylen (PP) [64], Polytetrafluoroethylen (PTFE) [65], Polyethersulfone (PES) [66] oder Daramic [67] [68]. Auf Grund ihrer guten chemischen Stabilität und ihres niedrigen Preises werden diese Separatoren für die RFB benutzt.

Daramic besteht aus einem speziellen Mineralöl, das gegen die  $\text{VO}_2^+$ -Lösung widerstandsfähig ist, jedoch eine hohe Durchlässigkeit gegenüber Vanadium-Ionen besitzt und somit die CE stark herabsetzt. Durch das Einbringen von Amberlite CG 400 (Anionenaustauscher) und der Vernetzung mit Divinylbenzol (DVB) in den Poren wird eine Steigerung der Energieeffizienz von 40% (nur Daramic) auf 75% erzielt [69]. Die Sulfonierung des Daramic mit konzentrierter Schwefelsäure hat den Effekt der Verringerung des Wassertransportes durch die Membran zur Folge und eignet sich daher für den Einsatz in der VRFB. Jedoch bereitet das Up-scaling einige Schwierigkeiten. Zum einem ist es zu teuer und zum andern sind ist die Lösung (konzentrierte Schwefelsäure) stark korrosiv [67]. Das Einbringen eines Kationenaustauschers, Polysodium-4styrol-sulfonat (PSSS), erhöht die Leitfähigkeit und reduziert den Wassertransport in der Membran [70]. Diese Art von Membranen bietet durch ihren porösen Träger eine mechanische Stabilität und besitzt hydrophobe Eigenschaften. Durch das Füllen der Poren mit funktionellen Ionenaustauscher Gruppen wird die Ionenleitfähigkeit gewährleistet. Diese kann durch Vernetzung oder direkte Einführung [68] zu einer besseren Ionenselektivität führen.

- **Perfluorierte Membranen**

Die meist verwendeten Membranen in den VRFB sind perfluorosulfonierte Polymere wie Nafion<sup>®</sup> (Dupont) [71] [72]. Nafion<sup>®</sup> besteht aus Perfluoroethylenketten, die durch Ethergruppen vernetzt sind und zur Protonenleitung mit Sulfonsäuregruppen funktionalisiert sind. Durch das hydrophobe Teflon-Rückgrat erhält die Membran ihre chemische und mechanische Stabilität. Die hydrophilen Säuregruppen gewährleisten die Ionenleitfähigkeit. Perfluorierte Membranen weisen eine hohe Protonenleitfähigkeit, eine geringe Ionenselektivität und eine hohe chemische und mechanische Stabilität auf. Nafion<sup>®</sup> ist jedoch eine sehr teure Membran (Nafion-115: 659,66 € 0,41 x 1,23 m [73] [74]) und zeigt eine hohe Vanadiumionen-Durchlässigkeit, was sich negativ auf die Energieeffizienz auswirkt. Nafion<sup>®</sup> existiert in verschiedenen Dicken, die unterschiedliche Effizienzen bei gleichen Bedingungen aufweisen. Nafion-115 besitzt eine CE von 94 % und Nafion-112, das 2,5-mal dünner ist einen CE Wert von 91 % [62]. Um der Ionendurchlässigkeit entgegen zu wirken, wurden Modifikationen an der Nafion<sup>®</sup>-Membran durchgeführt. Über die Blockierung der

hydrophilen Region des Nafions durch organische Siliziumdioxid-Nanopartikel [75] [76], organische Hybrid Siliziummodifizierung (ORMOSIL: organically modified silicate) [77], oder durch Zirkoniumphosphat [78]. Auch in sulfonierten Polyetheretherketone (SPEEK) wird über den hydrothermalen Weg  $\text{WO}_3$  in die Membran eingesetzt. Diese Hybridmembran zeigt eine geringere Vanadiumionen-Permeabilität, eine höhere Ladeerhaltungsspannung und höhere EE als Nafion bei einer Dauer von 100 Zyklen [79].

- **Nicht-fluorierte Membranen**

Die nicht fluorierten Membranen sind eine weitere interessante Membrankomponente wie Polyetheretherketon (PEEK), Polyphthalazinonetherketon (PPEK) oder Polyaryletherketon (PAEK), da diese geringe Kosten, eine hohe Ionenselektivität sowie mechanisch und chemisch stabil sind [61][80]. Durch die Sulfonierung von Benzolringen werden die Ionenaustauscherkapazität und die Protonenleitfähigkeit der Membranen verbessert. Jedoch ist eine Sulfonierung nur bis zu einem gewissen Grad möglich, da sonst eine Zersetzung des Polymers auftritt [61]. SPEEK weist verzweigende Kanäle und eine verzweigte Struktur auf, da diese eine weniger ausgeprägte hydrophoben/hydrophilen Trennung aufweist. In der BZ besitzt diese Membran eine geringere Methanol-Permeabilität als Nafion [81]. Bei der Untersuchung der Membranen Nafion-115 und SPEEK (40, 50 und 60) wurde festgestellt, dass die Ionenaustauscher Kapazität mit dem Grad der Sulfonierung steigt. Der Flächenwiderstand der SPEEK-Membranen liegt jedoch höher als der des Nafions, was auf das Verhältnis  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$  in den Poren der Membranen zurückzuführen ist. SPEEK 40 zeichnet sich als Vanadium-undurchlässigere Membran im Gegensatz zu Nafion aus [82]. Die Kompositmembran aus PSF (Polysulfone)- PPSS (Polyphenylensulfidsulfon)- Blockpolymer mit TPA (Wolframphosphorsäure) weist einen geringeren Widerstand als Nafion-117 auf und ist für den Einsatz in der VRFB geeignet [83]. Eine weitere Kompositmembran die aus SPEEK und Graphen besteht, zeigt geringere Vanadiumpermeation und höhere EE als Nafion-117 [84]. Die stabile sulfonierte Polyimid (SPI)/Polyvinyl Alkohol (PVA) Blendmembran ist eine weitere Perspektive für die VRFB. Die Protonenleitfähigkeit, Vanadium Ionenpermeation und Protonenselektivität steigt mit dem Sulfonierungsgrad, auf Grund der hochdispersiven phasentrennenden Mikrostruktur der Membran an [85].

- **Anionenaustauschermembranen (AAM)**

AAM verfügen auf Grund ihres Ionenausschlusseffektes über eine geringe Permeation der Vanadium Ionen, jedoch sinkt dadurch auch ihre Leitfähigkeit, die sich auf die VE auswirken

kann. Ein weiteres Manko ist, dass die meisten kommerziellen AAM keine chemische Langzeitstabilität besitzen. Eine AAM aus Chloromethylat/quaternisiertes Poly(phthalazinon) etherketon verwendet quaternäre Ammoniumgruppen, die die Hydrophilizität herabsetzt und eine hohe Ionenleitfähigkeit aufweist (EE: 85,9 %, bei  $40 \frac{mA}{cm^2}$ ) [86]. Eine funktionalisierte quaternäre Ammoniumpoly(fluorenyl ether) (QA-PEF) Membran zeigt eine 100 % CE bei Stromdichten unter  $60 \frac{mA}{cm^2}$ . Die EE ist im Vergleich zu Nafion 212 höher (QA-PEF Membran: 90 Tage stabil) [87]. Die porengefüllte PE/VBC AAM (poröses Polyethylen mit Poly(4-vinylbenzyl)Chlorid und Pyridyl-funktionalisierten Gruppen) zeigt einen hohen Protonentransport aufgrund der Pyridyl-Gruppen, die sich am Rückgrat des Polymers befinden [88].

- **Amphotere Ionenaustauschermembranen (AIM)**

AIM vereinigen die Eigenschaften von AAM und KAM. Polyvinylidenfluorid (PVDF) wird über Pfropfcopolymerisation (die Hauptkette ist der Ausgangspunkt für weitere Monomere) mit Styrol und N,N-Dimethylaminoethyl-Methacrylat (DMAEMA) sowie einer Protonierung und Sulfonierung hergestellt. PVDF-g-PSSA-g-PDMAEMA weist somit beide Ioneneigenschaften auf. Je höher die Pfropfung, desto höher die Wasseraufnahme, die Ionenaustauscherkapazität und die Ionenleitfähigkeit. Über DMAEMA ist die Leitfähigkeit und die V-Permeation einstellbar. Der Einsatz dieser Membran in der VRFB wurde in der Arbeit von Hu et al. untersucht [61] [89].

- **Untersuchte Membranen**

Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Membranen handelt es sich um KAM und AAM von der Firma FuMATech. Die KAM der Firma FuMATech besitzen eine hohe Leitfähigkeit, einen hohen Elektrolyttransfer und eine hohe oxidative Stabilität. Nachteilig weisen sie eine geringe Selektivität, und hohe Herstellungskosten für das PFSA-Gerüst auf. Die AAM hingegen sind durchschnittlich bis billig herzustellen und sind hoch selektiv. Ihre Leitfähigkeit, der Elektrolyttransfer sowie die Stabilität liegen jedoch in dem oxidativen Medium unter denen der KAM [90]. Für genauere Angaben werden verschiedene Charakterisierungsmethoden angewendet, die die Vorzüge der verschiedenen Membranen kennzeichnen. Als Vergleichsmembran dient die Nafion-115 (DuPont), die meist in der VRFB verwendet wird.

**Tabelle 5: KAM und AAM**

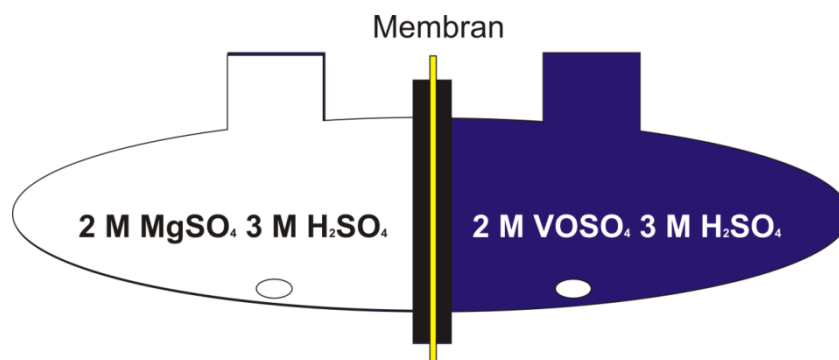
<b>KAM</b>		
<b>Name</b>	<b>Dicke [µm]</b>	<b>basierend auf</b>
<b>F-1850</b>	50	PFSA, Äquivalentmasse = 1800
<b>FX-7050</b>	50	PFSA, vernetzt, Äquivalentmasse = 7000
<b>F-9120</b>	120	PFSA, vernetzt, Äquivalentmasse = 900
<b>AAM</b>		
<b>FAP-0</b>	50	Teilfluoriertes Polymer mit Amingruppen
<b>FAP-5</b>	50	Teilfluoriertes Polymer mit Amingruppen (kostengünstigere Chemie)
<b>FAP-450</b>	50	Teilfluoriertes Polymer mit Amingruppen
<b>VX-20</b>	20	Polyaromat mit Amingruppen
<b>FAP-420</b>	50	Teilfluoriertes Polymer mit Amingruppen
<b>FAP-PP-475</b>	70-80	Teilfluoriertes Polymer mit Amingruppen mit Polypropylen



## 6.2. Experimente

- **Durchlässigkeit der Membranen gegenüber Vanadiumionen**

Die Messung der Durchlässigkeit der Vanadiumionen  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{V}^{2+}$  durch die Membran wird in Abbildung 27 veranschaulicht. Auf der linken Seite befinden sich 60 mL 2 M  $\text{MgSO}_4$  in 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und rechts jeweils 60 mL 2 M  $\text{VO}_2^+$ , 2 M  $\text{VO}^{2+}$ , 2 M  $\text{V}^{3+}$  oder  $\text{V}^{2+}$  in 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , um dem osmotischen Druck entgegen zu wirken. Die verschiedenen Vanadiumoxidiationsstufen werden zuvor mittels des Lade- bzw. Entladevorganges in der Einzelzelle erzeugt. Beide Lösungen werden ständig gerührt und durch die zu untersuchende Membran mit einer Oberflächengröße von  $7,07 \text{ cm}^2$  voneinander getrennt. Aus dem linken Reservoir werden nach regelmäßigen Zeitabständen Proben entnommen, die Konzentration der Vanadiumionen unter dem UV-VIS-Spektrometer untersucht und in den Tank zurückgeschüttet um das Volumengleichgewicht beizubehalten. Das Experiment wird unter Raumtemperatur durchgeführt [91].



**Abbildung 27: Schematische Darstellung der Diffusionsuntersuchung von Vanadiumionen**

- **Open circuit Voltage Test (OCV)**

Die Einzelzelle befindet sich im geladenen Zustand. 50 mL 2 M  $\text{VO}_2^+$  in 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 50 mL  $\text{V}^{2+}$  in 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zirkulieren durch die Zelle und werden von der zu untersuchenden Membran voneinander getrennt (Abbildung 28). Die Fläche der Membranen beträgt  $50 \text{ cm}^2$ . Dabei wird die Spannung gegen die Zeit aufgetragen [92].

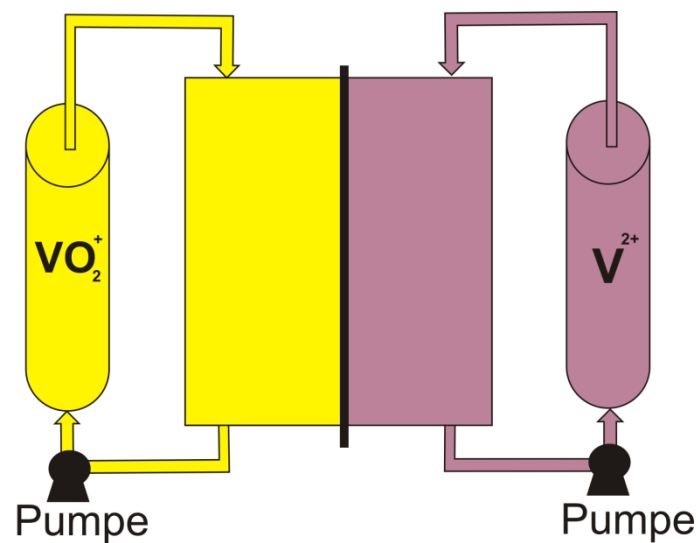
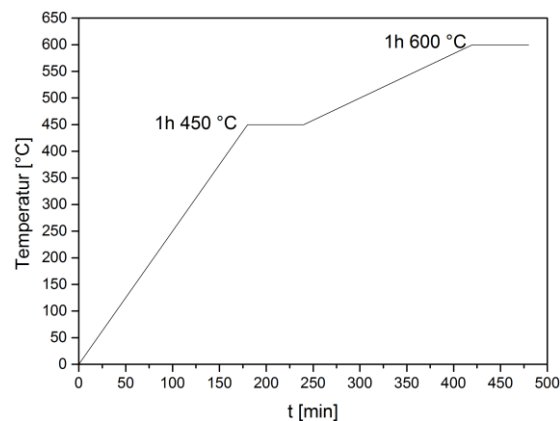


Abbildung 28: Versuchsaufbau OCV-Test

- **Ex-situ chemischer Stabilitätstest in  $\text{VO}_2^+$ -Lösung**

Durch das Einlegen der verschiedenen Membranen in eine 2 M  $\text{VO}_2^+$  3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,1 M  $\text{VO}_2^+$  3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - Lösung für 21 Tage wird die Stabilität untersucht. Über UV-VIS wird die  $\text{VO}^{2+}$ -Konzentration der  $\text{VO}_2^+$ -Lösungen gemessen. Nach den 21 Tagen werden die Membranen mit destilliertem Wasser abgespült und in 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung eingetaucht, damit sich die  $\text{VO}_2^+$ -Ionen in der Membran herauslösen. Der Gehalt der  $\text{VO}_2^+$ -Ionen wird über ICP-OES ermittelt [93]. Bei den ICP-OES Messungen wurde Argon als Träger- und Plasmagas verwendet. Die quantitative Auswertung des Vanadiums erfolgt an den Spektrallinien 268,8; 292,4; 292,5; 309,3; 311,3; 311,8; 326,7 nm. Die Metallkonzentration in der Lösung wurde aus der Mittelung der erhaltenen Werte berechnet. Ebenfalls wurden die Membranen auf weitere Vanadium-Rückstände untersucht, dabei werden die Membranstücke in einen Keramiktiegel überführt und im Ofen verascht (Temperaturprofil Abbildung 29).



**Abbildung 29: Temperaturprofil der Veraschung der Membranen**

Danach werden die Tiegel in einen Glaskolben überführt, mit 28 mL Königswasser versetzt und mit einem Kühler versehen. Innerhalb von 4 h wird die Temperatur von 20 °C auf 120 °C erhitzt. Die Lösung wird in einen 100 mL Messkolben überführt und mit 1 % HNO<sub>3</sub>-Lösung aufgefüllt.

- **Fortgeschrittene Zelltests**
  - Strom-Spannungskennlinien

Bei der Aufnahme der Polarisationskurven beinhaltet die Einzelzelle die im Ofen oxidierten Filze, die jeweils durch die zu untersuchende Membran in die Anoden- und die Kathodenseite voneinander getrennt werden. Die untersuchten Membranen sind: VX-20, FAP-420, FAP-450, F-1850, FX-7050, F-9120 und Nafion-115. Es wird eine Ladepolarisation und eine Entladepolarisationskurve aufgenommen. Bei der Ladungspolarisation wird zunächst von einem Gemisch aus 2 M VO<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup> + 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgegangen sowie vom ungeladenen Zustand der Batterie, wobei sich 2 M VO<sup>2+</sup> + 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf der Kathodenseite und 2 M V<sup>3+</sup> + 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf der Anodenseite befinden. Die Entladepolarisationskurve wird von einer geladenen RFB (≈97%) gestartet. Die einzelnen Stromschritte werden 15 s gehalten. Vor und nach jeder Polarisationskurve wird eine Impedanzmessung durchgeführt von 200 kHz bis 2000 μHz, bei einer Amplitude von 5 mV. Darüber kann der iR-Faktor (Ohm'scher Spannungsabfall) bestimmt werden. Die Zellgröße beträgt 50 cm<sup>2</sup>. Die Polarisationskurven werden bei Raumtemperatur und unter zwei unterschiedlichen Elektrolytflussgeschwindigkeiten durchgeführt.

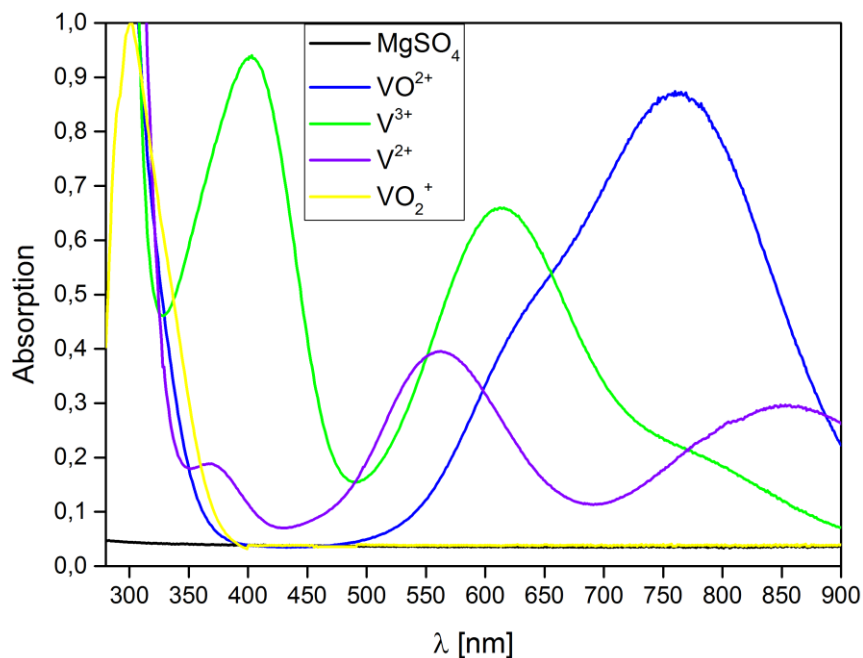
- Lade/Entlade-Tests

Auf beiden Seiten der Zelle befindet sich der im Ofen modifizierte Filz mit einer Fläche von jeweils  $50 \text{ cm}^2$ . In den jeweiligen Tanks sind 50 mL einer Mischung aus  $2 \text{ M VO}^{2+}/\text{V}^{3+} + 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Mit konstanten Stromdichten werden Lade- und Entladevorgänge bei zwei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten durchgeführt. Die Spannungsgrenze beim Entladen liegt bei 0,8 V und beim Laden bei 1,65 V, um eine Korrosionsgefahr an Elektrode und Bipolarplatte zu vermeiden. Getestet werden VX-20, FAP-420, FAP-450, F-1850, FX-7050, F-9120 und Nafion-115.

### 6.3. Ergebnisse und Diskussion: Membranen

#### 6.3.1. Durchlässigkeit der Membranen gegenüber Vanadiumionen

In Abbildung 30 ist zu sehen, dass jede Oxidationsstufe ein Absorptionsmaximum bei einer spezifischen Wellenlänge besitzt und  $\text{MgSO}_4$  keine Absorption aufweist.



**Abbildung 30: UV-VIS Absorptionsspektrum der Vanadiumspezies  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{V}^{2+}$**

Dadurch kann von jeder Vanadiumoxidationsstufe eine Konzentrationsgerade angefertigt werden. Diese wird am Beispiel von  $\text{VO}^{2+}$  näher erläutert. In Abbildung 31 a) wurde bei verschiedenen  $\text{VO}^{2+}$ -Konzentrationen die Absorption der Lösung gemessen. Aus diesen Daten konnte die Kalibriergerade für  $\text{VO}^{2+}$  erstellt werden (Abbildung 31 b)). Dabei wurde das Absorptionsmaximum bei 760 nm abgelesen und gegen die Konzentration aufgetragen. Für die weiteren Vanadiumionen wurden die folgenden Wellenlängen zur Bestimmung der Kalibriergerade herangezogen; für  $\text{VO}_2^+$ : 302 nm, für  $\text{V}^{3+}$ : 402 nm und für  $\text{V}^{2+}$ : 564 nm.

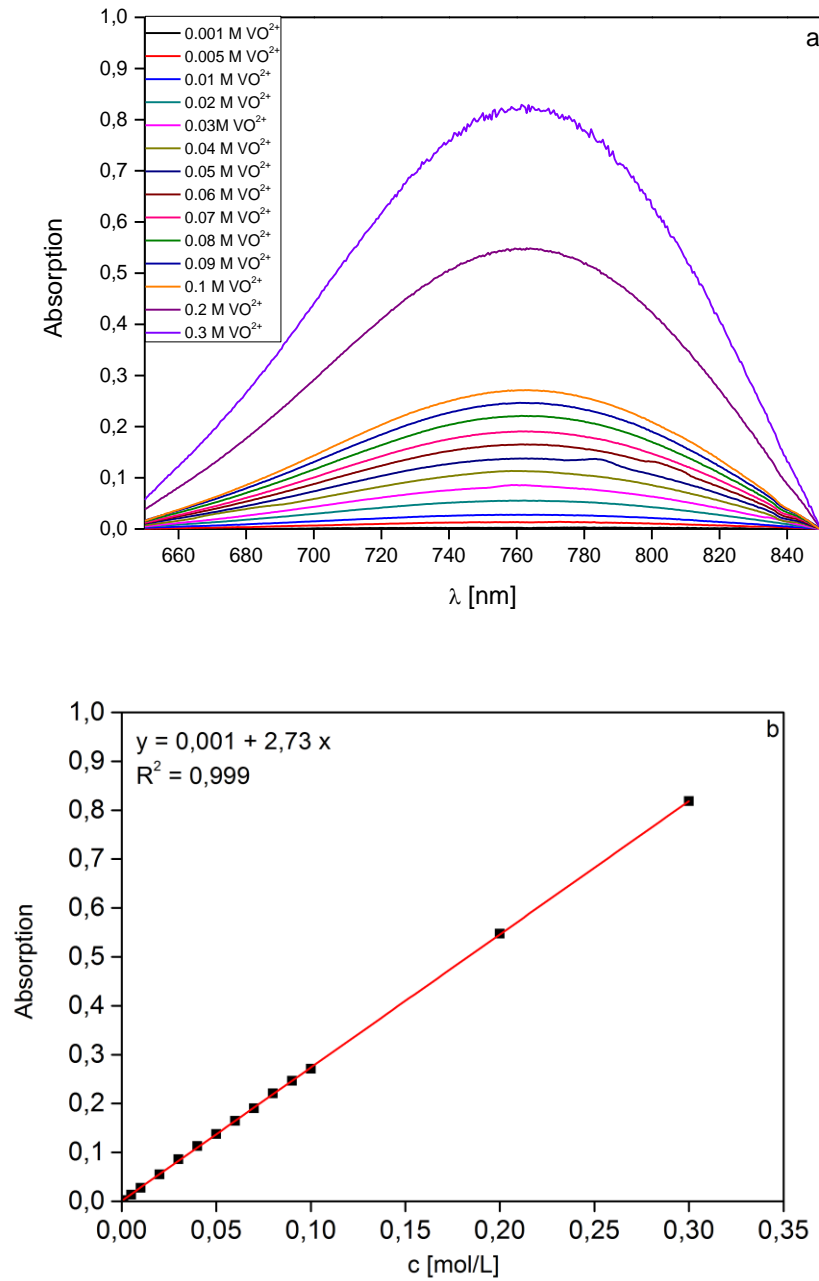


Abbildung 31: a) Wellenlängenbereich der  $\text{VO}^{2+}$ -Spezies; b) Kalibriergerade  $\text{VO}^{2+}$

Um die Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Vanadiumionen durch die jeweiligen Membranen zu ermitteln, wird vom Fickschen Gesetz ausgegangen [48].

$$\mathbf{j} = -\mathbf{D} \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (19)$$

j entspricht der Teilchenstromdichte  $[\frac{\text{mol}}{\text{Ls}^2}]$ , D ist der Diffusionskoeffizient  $[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}]$ ,  $\Delta c$  der Konzentrationsunterschied durch die Membran  $[\frac{\text{mol}}{\text{L}}]$  und  $\Delta x$  entspricht der Dicke der Membran [cm]. Sie lässt sich auch umformen zu folgender Formel:

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = D \cdot \frac{A}{L} (c_A - c_B(t)) \quad (20)$$

Wobei A die effektive Fläche der Membran ist  $[\text{cm}^2]$ , L die Membrandicke [cm],  $c_A$  die Konzentration der Vanadium-reichen Seite  $[\frac{\text{mol}}{\text{L}}]$ ,  $c_B$  die Konzentration der Vanadium-armen Seite  $[\frac{\text{mol}}{\text{L}}]$  und t entspricht der Testzeit [min]. Voraussetzungen sind, dass das Volumen auf beiden Seiten und die Konzentration  $c_A$  konstant bleibt [94].  $dn_B$  kann durch  $V_B \cdot dc_B(t)$  ersetzt werden. Durch geeignet Umstellungen der Formel ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten folgende Gleichung:

$$D = \frac{V_B \cdot L \cdot \ln\left(\frac{c_A}{c_A - c_B}\right)}{A \cdot t} \quad (21)$$

Über den Plot  $\ln\left(\frac{c_A}{c_A - c_B}\right)$  gegen die Zeit t kann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Abbildung 32 und 33 zeigen die Steigungen der verschiedenen Membranen für  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen, die zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten herangezogen wird.

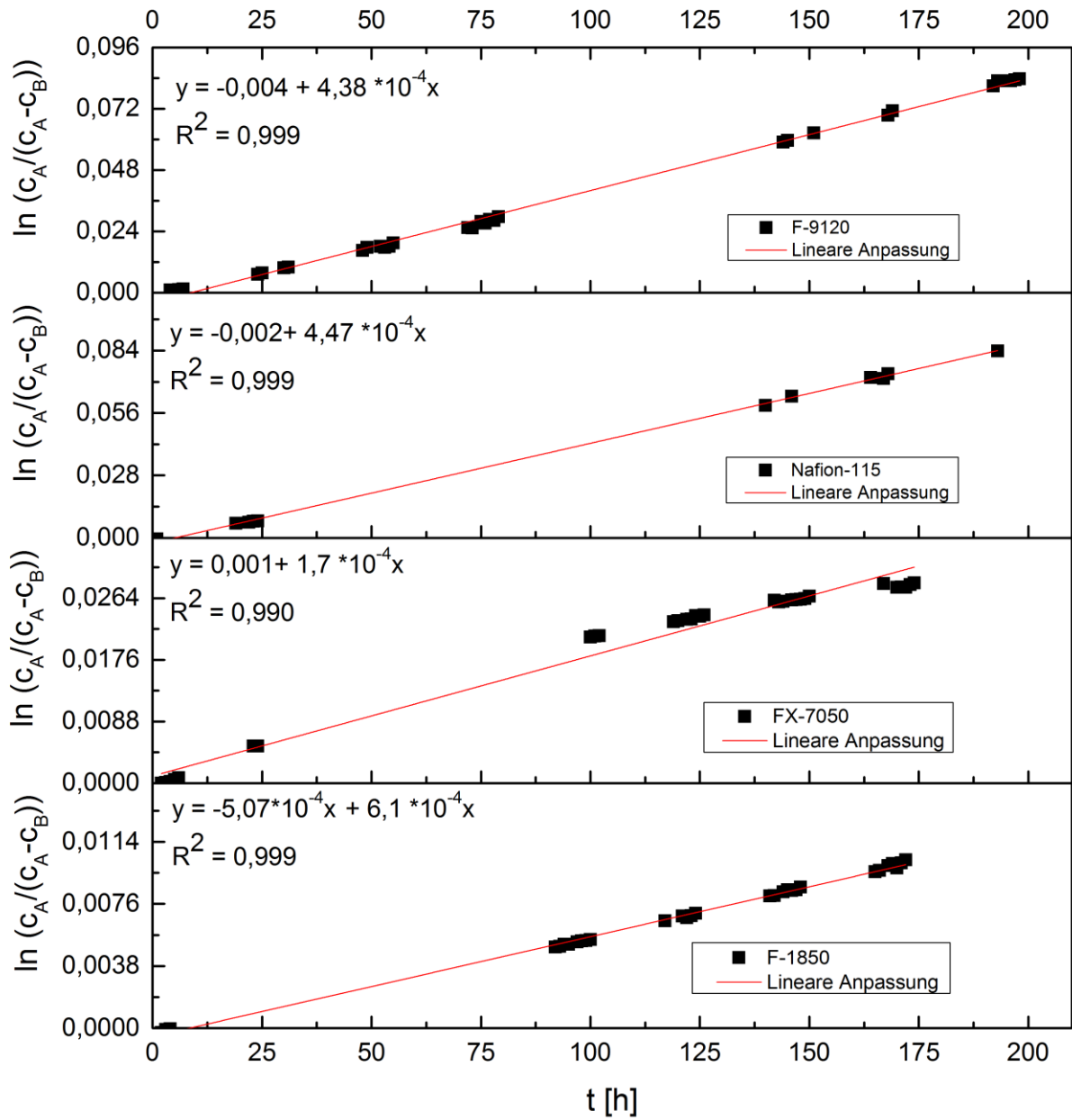


Abbildung 32:  $\ln\left(\frac{c_A}{c_A - c_B}\right)$  gegen  $t$  für Kationenaustauschermembranen für  $\text{VO}^{2+}$



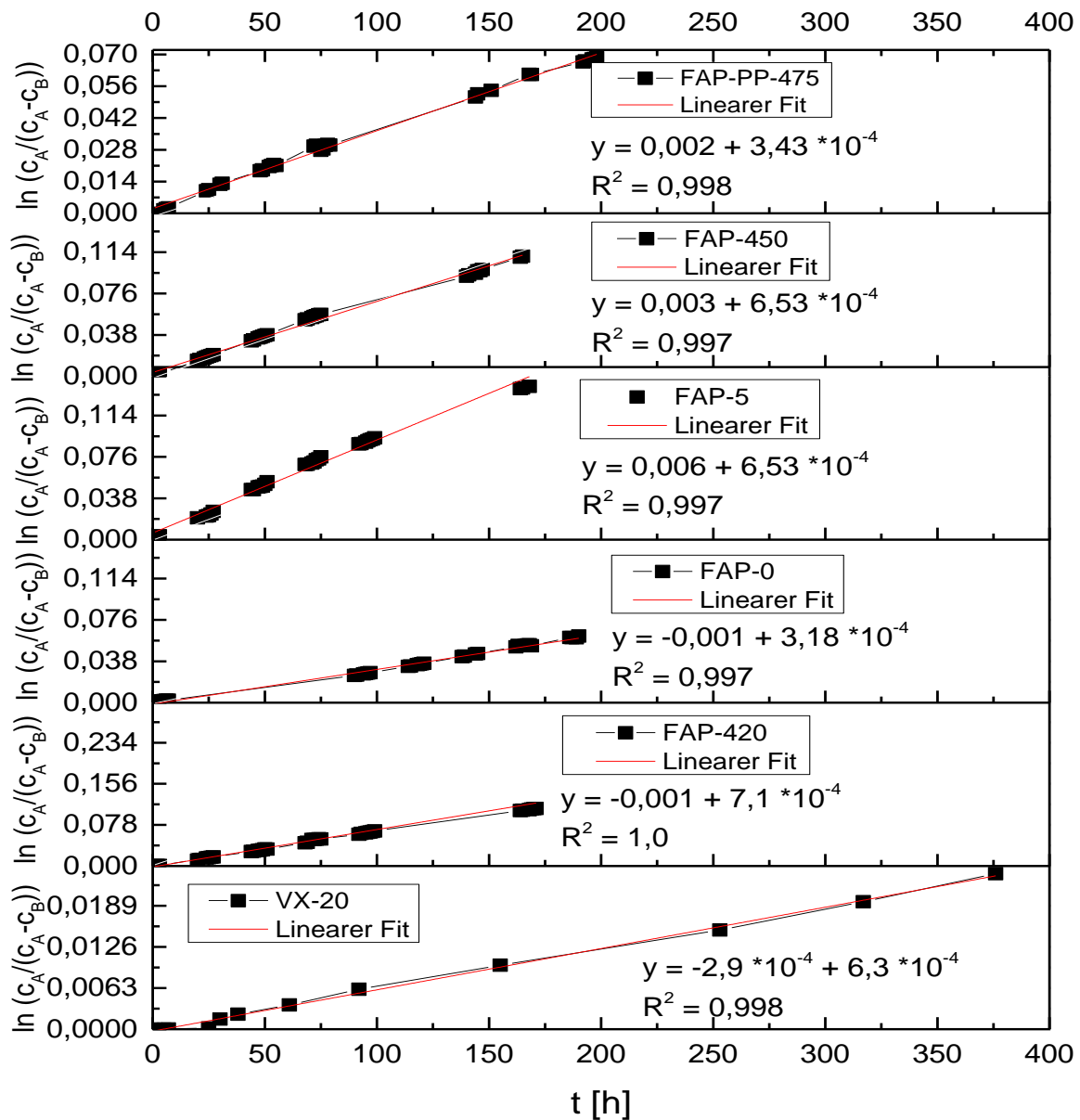


Abbildung 33:  $\ln\left(\frac{c_A}{c_A - c_B}\right)$  gegen  $t$  für Anionenaustauschermembranen

In Abbildung 34 werden jeweils die Geraden der KAM und AAM für alle Vanadiumionen graphisch dargestellt. Bei den KAM zeigt F-1850 den geringsten Vanadiumdurchgang bei den Ionen  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}^{2+}$  und  $\text{V}^{3+}$ . Die Membran F-9120, die der Nafionmembran sehr ähnlich ist, zeigt die höchsten Diffusionskoeffizienten (Tabelle 7) gegenüber den Vanadiumionen im Vergleich zu den anderen KAM. Die beiden FuMATech Membranen FX-7050 und F-1850 weisen im Vergleich zu den dickeren Membranen Nafion-115 (DuPont; 125  $\mu\text{m}$ ) und F-9120 (120  $\mu\text{m}$ ) eine geringere Diffusivität gegenüber den Vanadiumionen auf. Die geringste

Vanadiumdiffusion zeigt die AAM VX-20 im Vergleich zu den anderen AAM und den KAM. Diese Membran ist die einzige, die keine Fluorgruppen besitzt und trotz ihrer geringen Dicke die wenigsten Vanadiumionen hindurchlässt. Die Membran FAP-420 hingegen, die dieselbe Membrandicke wie VX-20 besitzt, lässt  $V^{3+}$ -Ionen am stärksten durchdringen, zeigt jedoch gegen  $VO_2^+$ -Ionen die zweitniedrigste Diffusionsrate an. Bei FAP-420 und FAP-450 handelt es sich um dieselbe chemisch hergestellte Membran nur mit unterschiedlicher Dicke. Dabei zeigt die Diffusionsmessung, dass trotz ihrer geringeren Dicke die FAP-420 geringe Steigungen bei den Ionen  $VO_2^+$ ,  $VO^{2+}$  und  $V^{2+}$  aufweist.

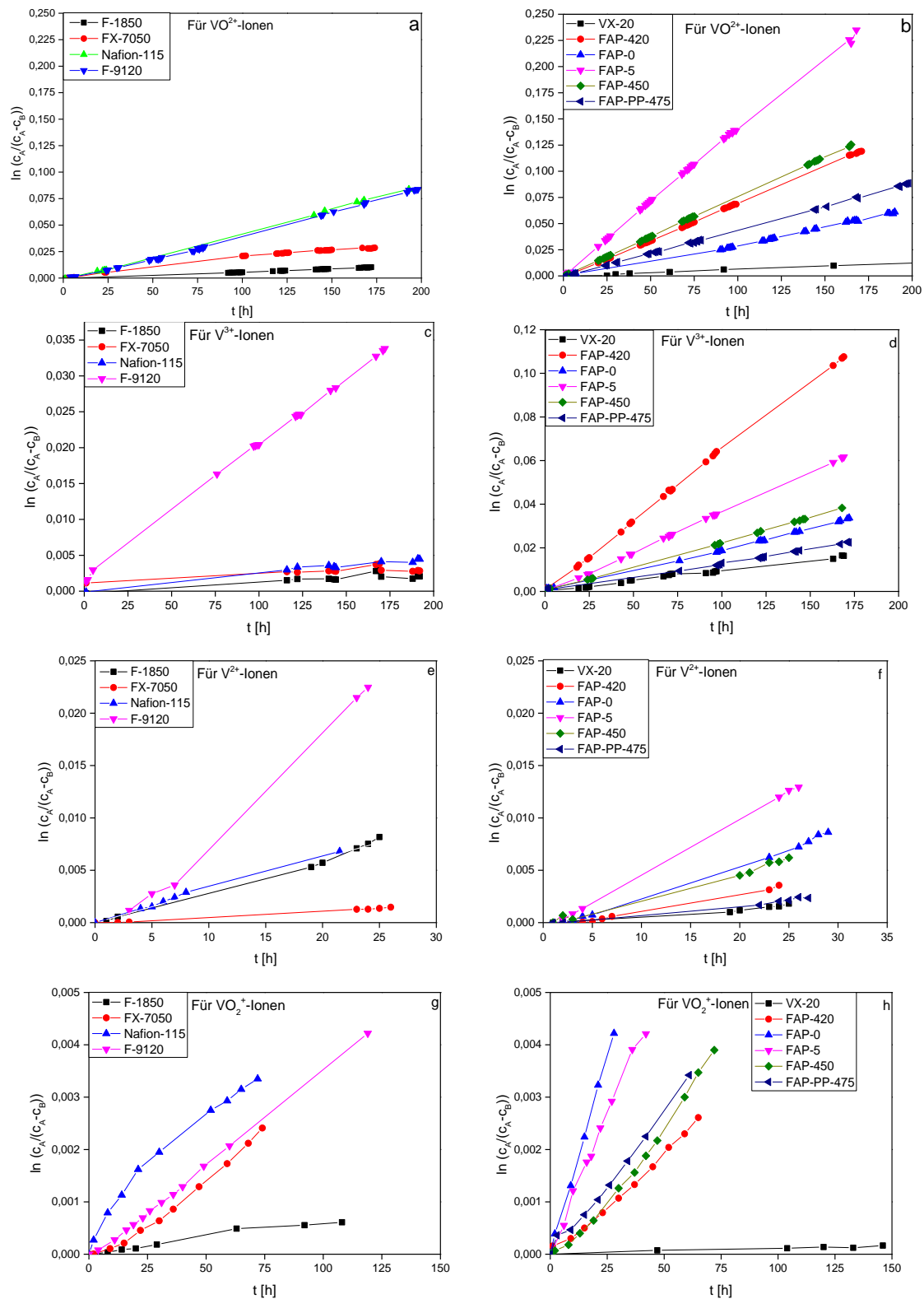
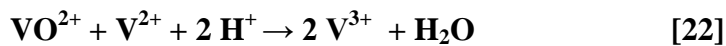


Abbildung 34: Diffusionsbestimmung von  $\text{VO}_2^+$  a) KAM b) AAM;  $\text{V}^{3+}$  c) KAM d) AAM;  $\text{V}^{2+}$  e) KAM f) AAM;  $\text{VO}_2^+$  e) KAM f) AAM

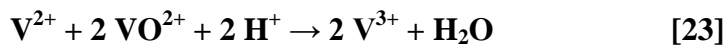
Um einer Selbstentladung entgegenzuwirken, die durch Nebenreaktionen zustande kommt, sollten die Membranen eine niedrige Diffusion gegenüber Vanadiumionen aufweisen, um

eine hohe CE zu gewährleisten und somit die Kapazität für Langzeitmessungen konstant zu halten. Es existieren vier Oxidationsstufen des Vanadiums:  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{V}^{2+}$ , die unterschiedlich schnell durch die Membran diffundieren und mit den anderen Vanadiumionen reagieren [95].

Wandern  $\text{VO}^{2+}$  und  $\text{VO}_2^+$  Ionen auf die negative Seite sind folgende Nebenreaktionen möglich [96].



Wandern  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{V}^{2+}$  Ionen auf die positive Seite der Zelle, führen diese Nebenreaktionen zur Selbstentladung [96].



Die geeignetste AAM ist die VX-20 und für KAM die F-1850, im Hinblick auf den Vanadiumdurchgang.

### 6.3.2. Open circuit Test (OCV)

Beim Selbstentladetest wurde der Durchgang der Vanadiumionen durch die KAM (Abbildung 35 a)) und AAM (Abbildung 35 b)) untersucht. Dabei kann indirekt die Ionenselektivität durch die Membranen mit den Ergebnissen des Durchlässigkeitstestes verglichen werden.

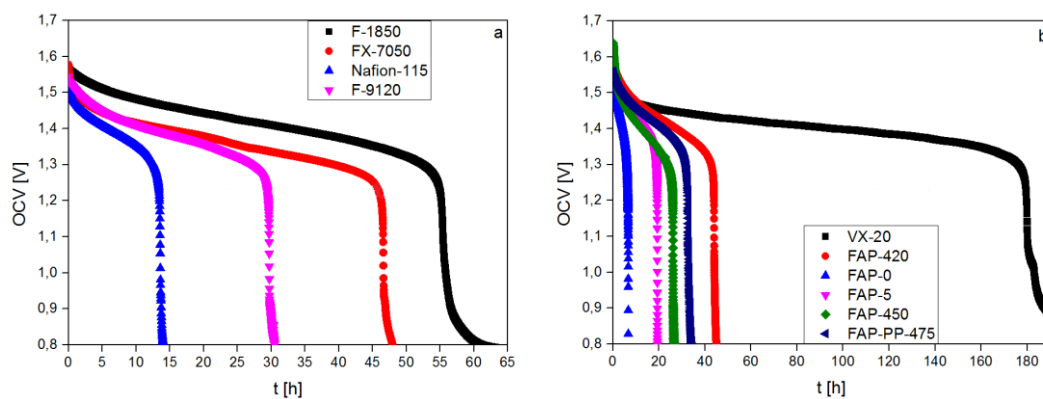


Abbildung 35: OCV mit a) KAM und b) AAM

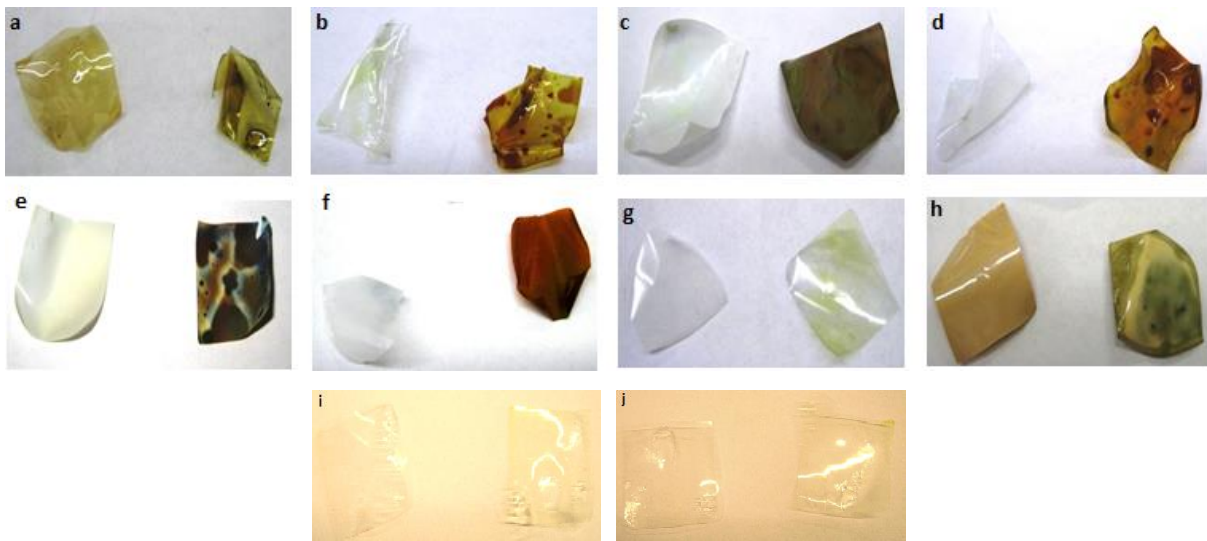
Der Elektrolyt befindet sich im geladenen Zustand. Der Prozess wird bei 0,8 V gestoppt. Im OCV Bereich von 1,4 V senkt sich die Linie nach und nach und sinkt rasch ab bei ca. 1,3 V. Trotz vergleichbarer Dicke mit Nafion-115 zeigt F-9120 eine doppelt so lange Ladeerhaltungszeit an. Da die Dicke sich nur um 5  $\mu\text{m}$  unterscheidet und der Elektrolyt derselbe ist, spielt hier das Polymergerüst bei der Geschwindigkeit der Diffusion die entscheidende Rolle [97]. Die dünnsten Membranen zeigen den höchsten Widerstand Vanadiumionen durch zu lassen, gefolgt von FAP-PP-475. Die AAM mit einer Membrandicke von 50  $\mu\text{m}$  weisen gegenüber den KAM F-1850 und FX-7050 kürzere Ladeerhaltungszeiten auf. Die längste Ladeerhaltung zeigt F-1850 (60 h) bei den KAM und VX-20 (185 h) bei den AAM. Dieses Ergebnis bestätigt den Durchlässigkeitstest.

### 6.3.3. Ex-situ chemischer Stabilitätstest in $\text{VO}_2^+$ -Lösung

Die Stabilität der Membranen wird in 2 M  $\text{VO}_2^+$  3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,1 M  $\text{VO}_2^+$  3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung für 21 Tage getestet. Die  $\text{VO}_2^+$ -Ionenlösung ist die oxidierenste Lösung, da sie das höchste Gleichgewichtspotential besitzt [93].

$$E^{\text{GG}} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{c_{\text{VO}_2^{2+}}}{c_{\text{VO}_2^+} c_{\text{H}^+}^2}\right) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln\left(\left(\frac{c_{\text{VO}_2^+, t=0}}{c_{\text{VO}_2^+}} - 1\right) \frac{1}{c_{\text{H}^+}^2}\right) \quad (22)$$

Das Lösungspotential der 2 M  $\text{VO}_2^+$  beträgt 1,30 V (~97 % SOC) der 0,1 M  $\text{VO}_2^+$  1,12 V (~95 % SOC) gegen RHE. Dabei zeigt sich, dass die Membranen sich nicht zersetzen und somit auch keine reduzierende Wirkung auf den Elektrolyten aufweisen. Dies wurde über die UV-VIS-Messungen bestätigt, indem keine  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen detektiert werden konnten. Jedoch verfärbten sich die Membranen, besonders in der hoch konzentrierten Lösung. Abbildung 36 zeigt die jeweiligen Membranstücke nach dem einlegen in die  $\text{VO}_2^+$ -Lösungen und waschen mit destilliertem Wasser. Dadurch, dass sich  $\text{VO}_2^+$ -Ionen in die Membran einlagern, können diese den Ionentransport während des Lade-/Entladevorganges beeinträchtigen und somit sich auf die Effizienzen mit der Zeit auswirken. Das heißt, dass mit der Zeit sich die Lade- und Entladekurven verkürzen.



**Abbildung 36:** Membranen links in 0,1 M  $\text{VO}_2^+$ , rechts in 2 M  $\text{VO}_2^+$ , a) VX-20, b) FAP-420, c) FAP-5, d) FAP-450, e) FAP-0, f) FAP-PP-475, g) F-1850, h) FX-7050, i) Nafion-115, j) F-9120

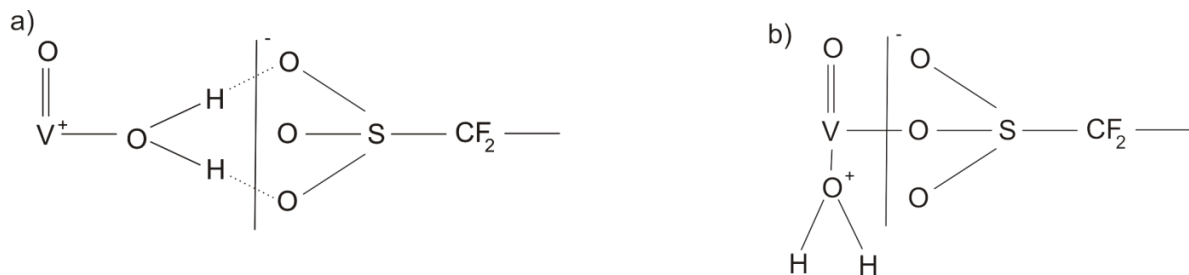
In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der ICP-OES-Messungen zusammengetragen. Die Membran FAP-PP-475 nimmt am meisten  $\text{VO}_2^+$ -Ionen auf im Gegensatz zur F-1850.

**Tabelle 6:** Stabilitätstest  $\text{VO}_2^+$ -Gehalt in den Membranen

Membran	Einge- taucht in 2 M $\text{VO}_2^+$	Einge- taucht in 0,1 M $\text{VO}_2^+$	Masse von $\text{VO}_2^+$ (in 3 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [mg/L]		Masse von $\text{VO}_2^+$ (nach verbrennen der Membran) [mg/L]	Masse $\text{VO}_2^+$ gesamt für 2 M $\text{VO}_2^+$
			243,37	2,94		
FAP-PP-475	X	X	243,37	2,94	0,0262	243,39
FAP-5	X	X	214,27	1,03	0,0211	214,29
FAP-450	X	X	180,97	5,36	0,0074	180,97
FAP-0	X	X	115,43	4,96	0,0125	115,44
FAP-420	X	X	84,54	4,02	0,0064	84,54
F-9120	X	X	76,43	3,39	0,0045	76,43
FX-7050	X	X	27,97	1,31	0,0034	27,97
VX-20	X	X	22,4	1,21	0,0027	22,40
F-1850	X	X	5,54	0,34	0,0026	5,54

Die  $\text{VO}_2^+$ -Ionen lagern sich an der Membranoberfläche bzw. sammeln sich in den Protonenleitenden Kanälen der Membran an. Sie zeigen auch im Diffusionstest geringe Diffusionskoeffizienten. Die Vanadium-Kationen umgibt eine Hydrathülle, die sich an der hydrophilen Komponente der Membran gut anlagert. Am Beispiel von Nafion wären es die Sulfonsäuregruppen, die sich im protonleitenden Kanal befinden. Das Vanadiumion ist

ebenfalls in der Lage, sich direkt an das Sauerstoffatom der Sulfonsäure zu binden und eine kovalente Bindung einzugehen [98]. Abbildung 37 zeigt die beiden Bindungsmechanismen.



**Abbildung 37: a) Wasserstoffbrückenbindungen an  $\text{VO}_2^+$  zur Sulfonsäuregruppe des Nafions, b) Kovalente Bindung zwischen  $\text{VO}_2^+$  und der Sulfonsäuregruppe des Nafions [98]**

#### 6.3.4. Fortgeschrittene Zelltests

- **Strom-Spannungskennlinien**

Für die Membranen wurden Lade- und Entladepolarisationskurven, bei zwei unterschiedlichen Flussgeschwindigkeiten aufgenommen. Die ersten beiden Messungen beim Laden (rot und schwarz) zeigen die Messungen einer 50:50 Mischung des Elektrolyten auf beiden Seiten aus  $\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$ . Daher beginnen diese Messungen bei  $0 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  auch bei 0 V. Die weiteren Messungen wurden mit 2 M  $\text{VO}^{2+}$  mit 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf der positiven Seite und 2 M  $\text{V}^{3+}$  mit 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf der negativen Seite durchgeführt; daher liegt deren Startpotential bei ca. 0,6 V. Abbildung 38 und 39 zeigen die Ladepolarisationskurven der getesteten AAM und KAM, links bei ca.  $20 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$  und rechts bei ca.  $50 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ . Die Messungen wird wiederholt durchgeführt, um eine Reproduzierbarkeit nachweisen zu können. Die Polarisationkurven können einen Einblick auf die Spannungsverluste geben.

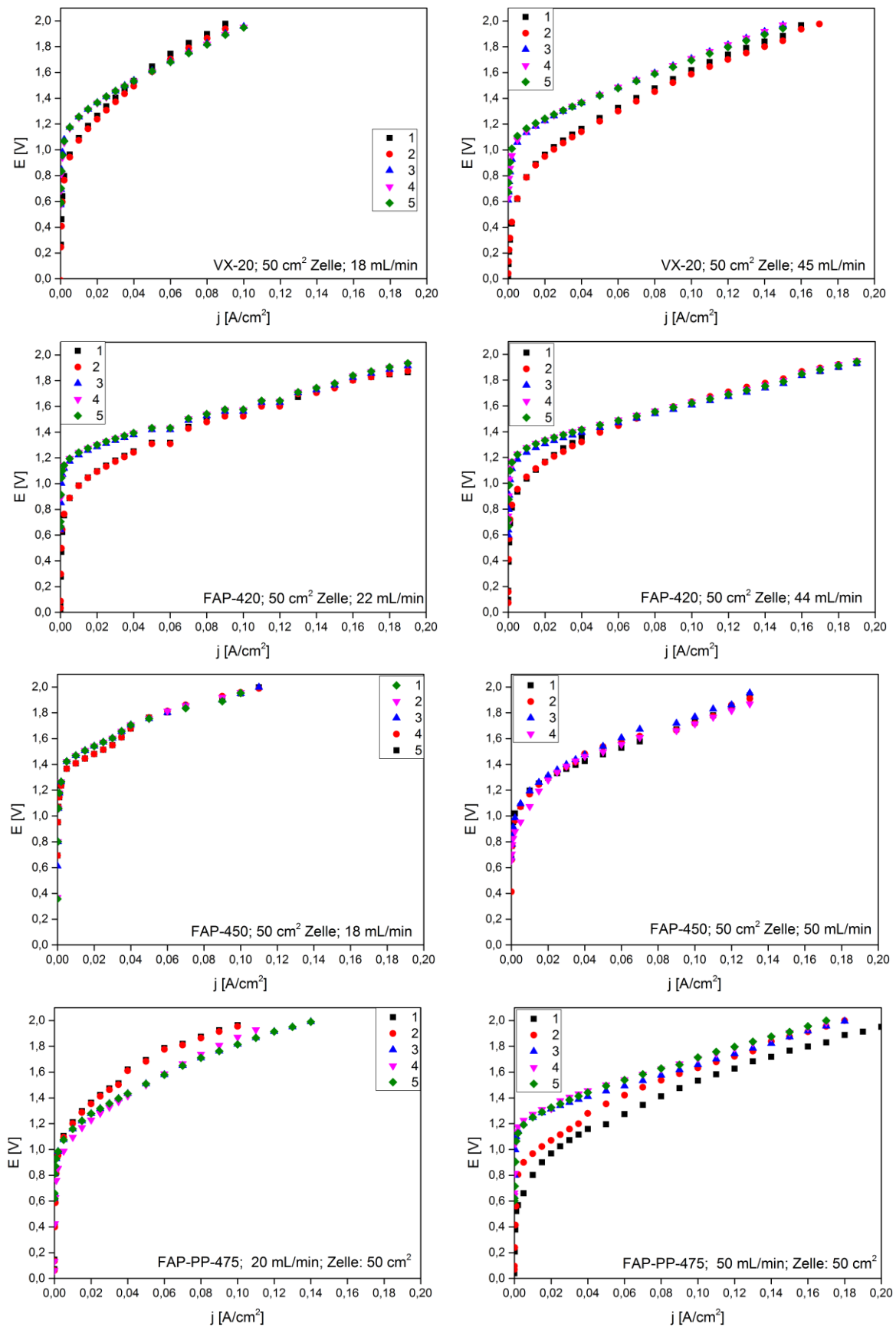


Abbildung 38: Ladepolarisationskurven der AAM bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten



Alle Ladepolarisationskurven zeigen bei den höheren Stromdichten die gleiche Spannung an, bei AAM und KAM. Die AAM zeigen bei höheren Flussgeschwindigkeiten höhere Stromdichten für das Laden an. Die höchsten Ladestromdichten erzielt die Membran FAP-420. Im Vergleich zur gleich dicken VX-20 und der FAP-450, die aus dem gleichen Material besteht (30  $\mu\text{m}$  dicker), liegen die Ladestromdichten deutlich niedriger. Bei den KAM hat die Erhöhung der Flussgeschwindigkeit kaum einen Einfluss, jedoch liegen die Stromdichten besonders bei dem geringeren Flussstrom höher als bei den AAM. Dies ist auf die bessere Protonenleitfähigkeit der KAM zurückzuführen.

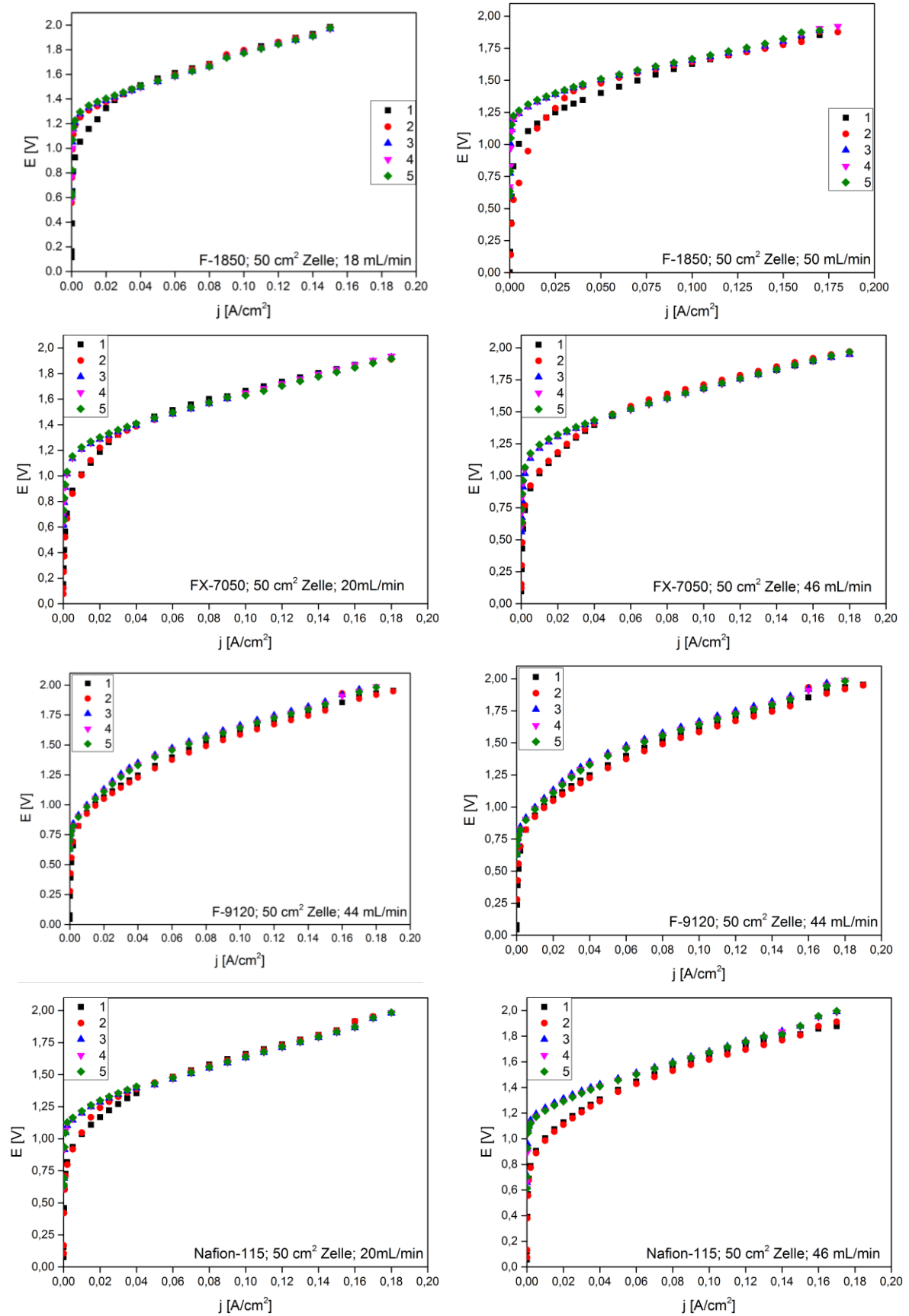
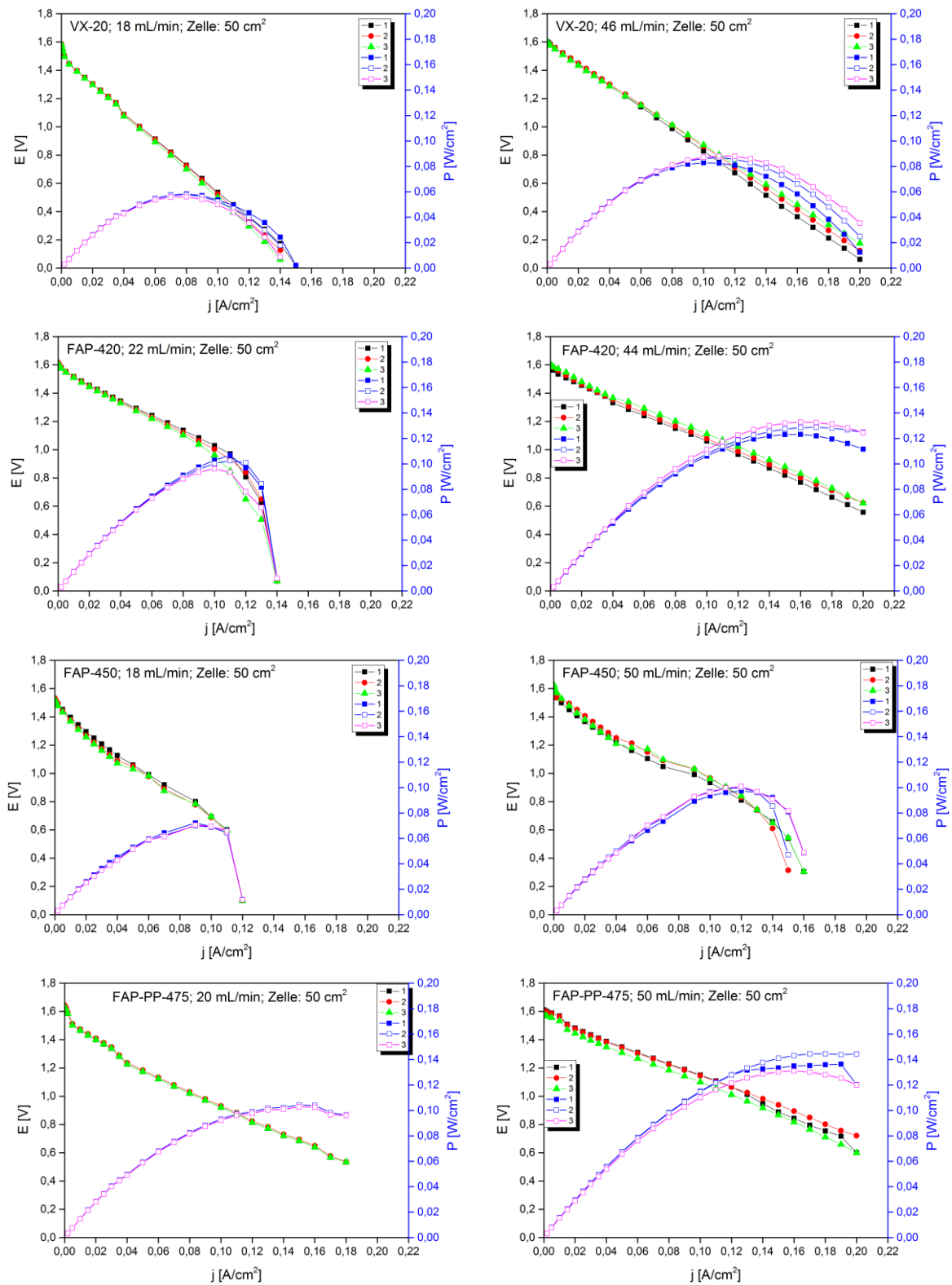


Abbildung 39: Ladepolarisationskurven der KAM bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten

Abbildung 40 und 41 präsentieren die Entladekurven mit Leistungskurven für die AAM und KAM. Bei den höheren Flussgeschwindigkeiten sind deutlich höhere Leistungsdichten und Stromdichten zu erzielen. Für alle Durchflussraten sinkt die Zellspannung linear mit steigender Stromdichte. Dies ist auf die ohmschen Verluste zurückzuführen. Fällt die Kurve scharf gegen Null ab, ist die Massengrenzstromdichte erreicht. Ab diesem Punkt ist die Diffusionsgeschwindigkeit langsamer als die Reaktionen an der Elektrodenoberfläche. Der Vorteil bei hohen Flussgeschwindigkeiten liegt darin, dass diese die Konzentrationsüberspannungen reduzieren. Jedoch bewirkt eine höhere Pumpenleistung das Herabsetzen der Systemleistung der Batterie. Die Systemeffizienz (SE) ist definiert über die Entladeenergie (Wh), von der der Pumpenverbrauch (Wh) während des Entladens abgezogen wird, dividiert durch die Ladeenergie (Wh) und den Abzug deren Pumpenverbrauchs [99]. Des Weiteren birgt ein zu hoher Fluss einen erhöhten Druckabfall in der Elektrode und Leckagen könnten auftreten [100].



**Abbildung 40: Entladepolarisationskurven der AAM bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten**

Bei den AAM besitzt die FAP-PP-475 die höchste Leistungskurve ( $0,14 \frac{W}{cm^2}$ ) gefolgt von der Membran FAP-420 ( $0,12 \frac{W}{cm^2}$ ). Nafion-115 und F-9120 verhalten sich wie schon in ihren

Polarisationsladekurven recht gleich. Beim Vergleich der 50  $\mu\text{m}$  dicken Membranen weist F-1850 mit  $0,14 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  die höchste Leistung auf, gefolgt von FX-7050 mit  $0,12 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ .

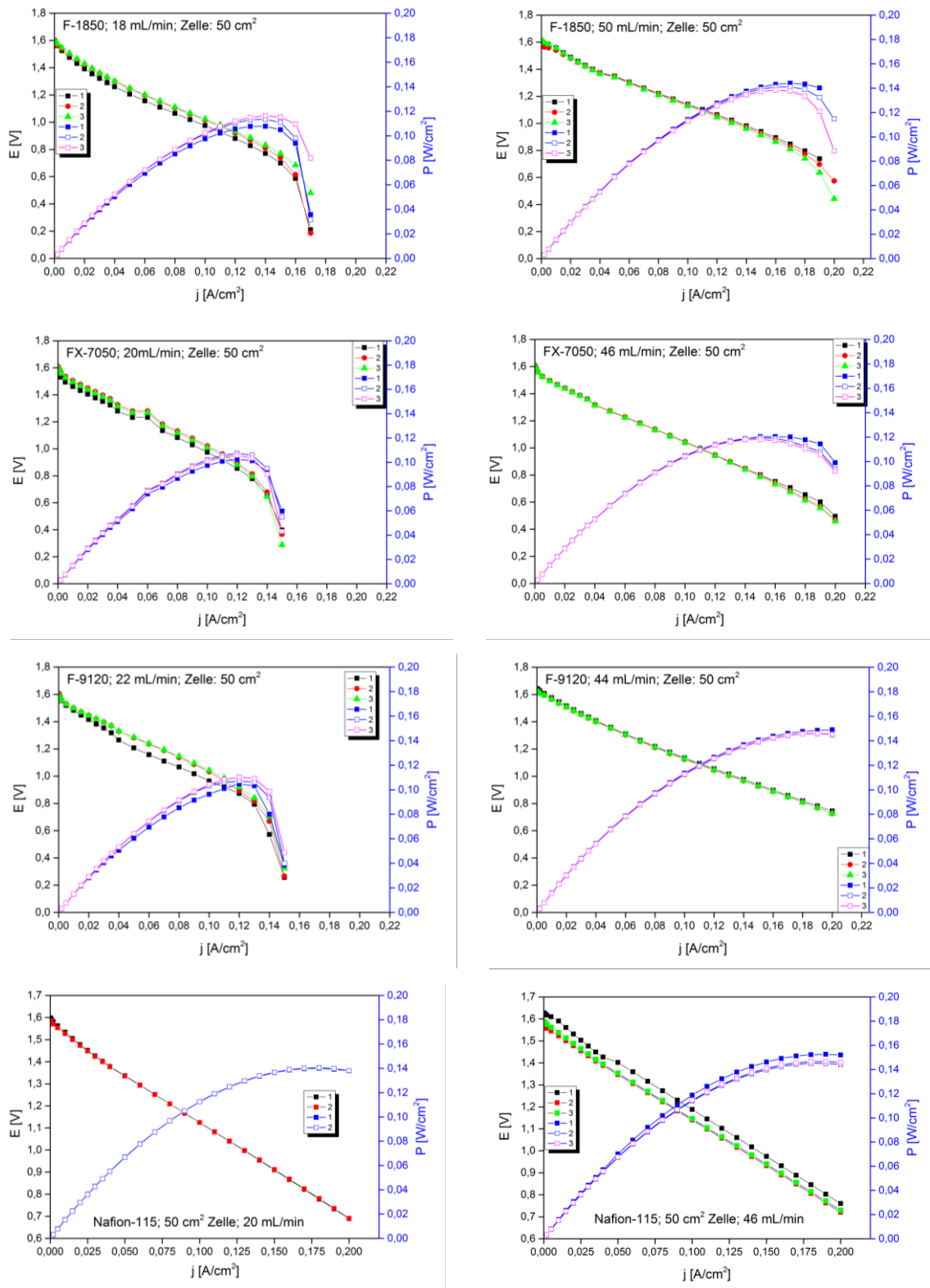
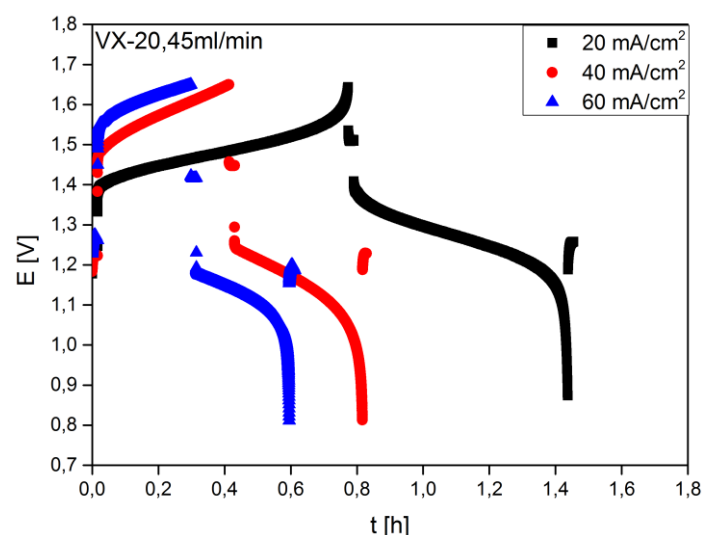


Abbildung 41: Entladepolarisationskurven der KAM bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten

Bei der Betrachtung der Leistungsspitzen ist dabei zu beachten, dass diese bei sehr hohen Stromdichten liegen und an diesen die EE der Batterie sehr gering sind. Daher hat die Spitzenleistungsdichte in der praktischen Anwendung eine geringe Bedeutung. Die Polarisationskurven veranschaulichen die Spannungsverluste, jedoch vermitteln diese keine Ergebnisse der EE bzw. der Kapazität der Batterie. Für eine Leistungsbewertung sind auch die CE und EE Werte von großer Wichtigkeit, die über Lade- und Entladetests bestimmt werden können.

- **Lade-/Entladetests**

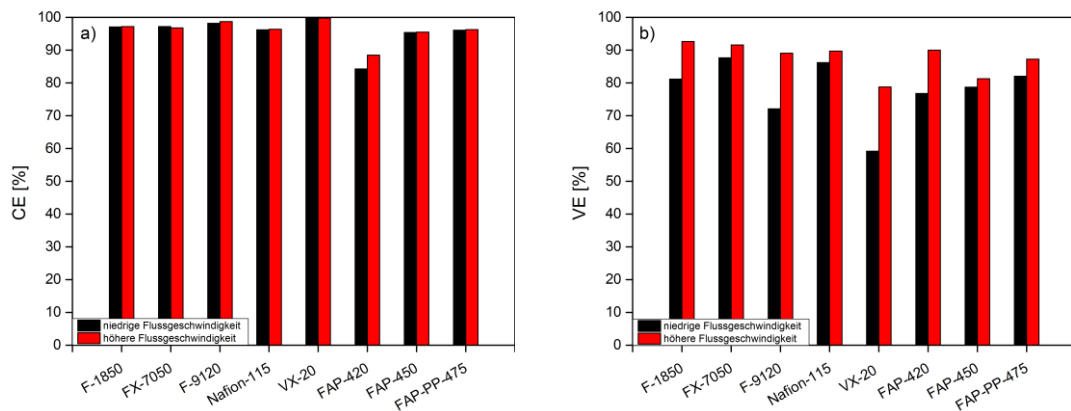
Der Übergang der Ionen durch die Membran erfolgt über drei Mechanismen: Diffusion, Konvektion und Migration. Wie schnell und welche Spezies durch die Membran gelangt ist abhängig vom Polymergerüst, dem Elektrolyten und der Dicke der Membran [97]. Die AAM besitzen als Funktionelle Gruppen Amingruppen, die das Hindurchkommen von Kationen erschwert. Die KAM hingegen weisen eine erhöhte Protonenleitfähigkeit auf, da Sulfationen den Transport erleichtern. In Abbildung 42 sind drei Lade-/Entladekurven verschiedener Stromdichten, am Beispiel von VX-20, dargestellt. Je höher die Stromdichte desto höher die Ladespannung und desto niedriger die Entladespannung. Die Lade- und Entladezeiten verkürzen sich mit der Steigerung der Stromdichte, d. h. dass die Nebenreaktionen leichter und früher bei höheren Stromdichten auftreten [101].



**Abbildung 42: Vergleich VX-20 (46 mL/min) 5. Zyklus bei 20, 40, 60 mA/cm<sup>2</sup>**

Bei niedrigen Flussraten begrenzt der Prozess der Diffusionsrate die Oberflächenreaktionen. Durch die schlechtere Versorgung der aktiven Spezies zur Elektrodenoberfläche entstehen

Konzentrationspolarisationen, die zu niedrigen Zellspannungen führen. In Abbildung 43b) ist dies deutlich an der VE zu erkennen. Dies führt dazu, dass die Zelleistung durch die Oberflächenreaktionen begrenzt wird. Die CE wird von der Flussgeschwindigkeit kaum beeinflusst. Nur die Membran FAP-420 zeigt eine leichte Erhöhung auf.



**Abbildung 43:** bei  $20 \text{ mA/cm}^2$  a) Vergleich der CE der KAM und AAM, b) Vergleich der VE der KAM und AAM (niedrige Flussgeschwindigkeit-20 ml/min; hohe Flussgeschwindigkeit-40 ml/min)

In Tabelle 13 und 14 (siehe Anhang) sind die Werte der Effizienzen (CE, VE und EE) für drei Stromdichten bei zwei unterschiedlichen Flussgeschwindigkeiten der untersuchten Membranen zusammengefasst. Abbildung 44 gibt eine visuelle Darstellung der EE der Zelltests mit KAM und AAM bei den untersuchten Flussgeschwindigkeiten. Die EE nimmt bei steigender Stromdichte ab, da diese über die CE und VE berechnet wird und die VE stark von der Stromdichte beeinflusst wird. Durch die Verdopplung der Flussgeschwindigkeit kann auch eine Steigerung der EE verzeichnet werden. VX-20 besitzt eine CE von 99,8 %, jedoch liegt die VE bei niedrigen Flussgeschwindigkeiten unter 60 % bei höheren unter 80 %. Trotz der Membrandicke von  $20 \mu\text{m}$  zeigt die VX-20 einen Widerstand von  $0,085 \Omega$ . Die Membran FAP-420 hingegen weist einen niedrigeren Widerstand ( $0,046 \Omega$ ) auf und besitzt auf Grund dessen höhere VE-Werte. Beim Vergleich der Membranen FAP-420, FAP-450 und FAP-PP-475, steigt der Widerstand mit zunehmender Dicke der Membran. Die höchste EE bei einer Stromdichte von  $0,2 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  weist die Membran F-1850 ( $0,047 \Omega$ ) auf mit 90,1 % (Abbildung 44b)).

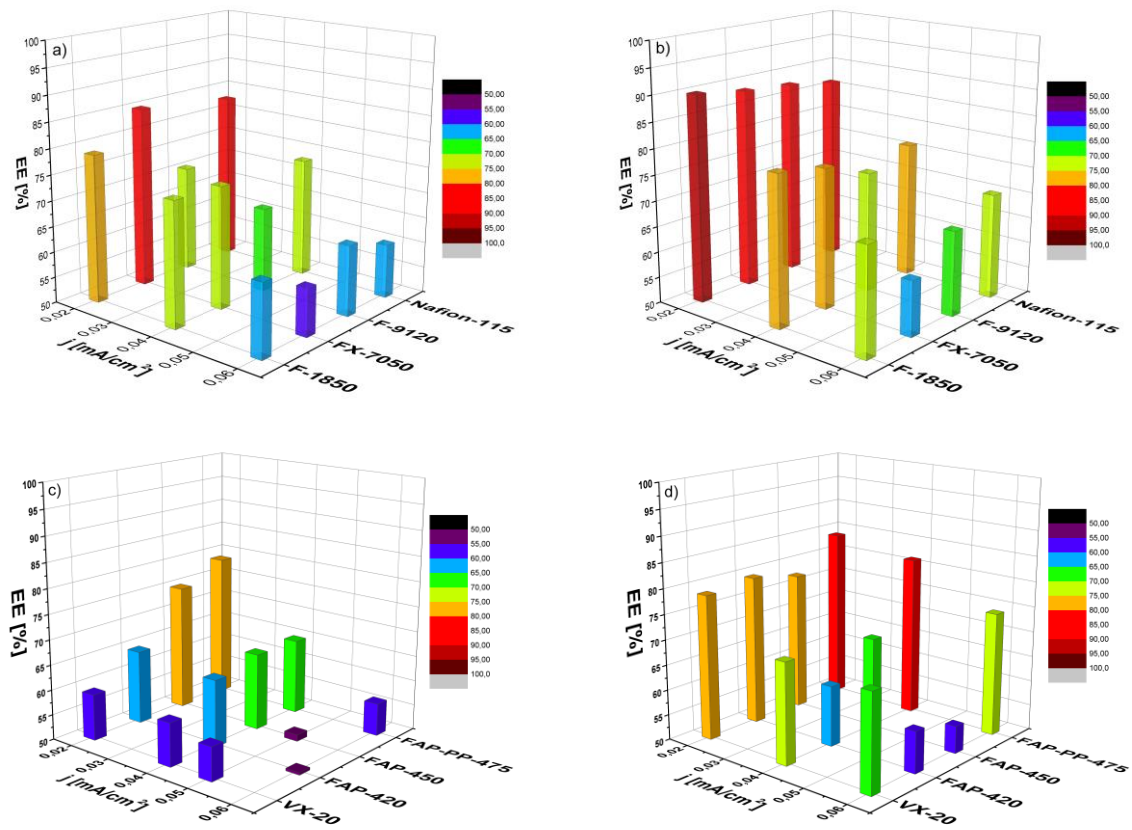


Abbildung 44: Energiedichten der KAM a) und AAM c) mit niedrigen Flussgeschwindigkeiten, Energiedichten der KAM b) und AAM d) mit hohen Flussgeschwindigkeiten bei 0,02; 0,04 und 0,06 A/cm<sup>2</sup>



## 6.4. Fazit

Untersucht wurden AAM (VX-20, FAP-420, FAP-450 und FAP-PP-475) und KAM (F-1850, FX-7050, F-9120 und Nafion-115) auf Vanadiumdiffusion, Ladeerhaltungsdauer, Stabilität und Zelltests zur Untersuchung der Effizienzen.

- Diffusionstest: Die geringste Vanadiumpermeabilität weist die KAM F-1850 und die AAM VX-20 auf. FAP-420 lässt die Ionen  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}^{2+}$  und  $\text{V}^{2+}$  weniger hindurch als FAP-450. In Tabelle 7 sind die Diffusionskoeffizienten der vier Oxidationsstufen des Vanadiums für die Membranen zusammengefasst.

**Tabelle 7: Diffusionskoeffizienten der vier Vanadiumoxidationsstufen bei den verschiedenen Membranen**

Membran	$\text{V}^{5+}$ D [cm <sup>2</sup> /s]	$\text{V}^{4+}$ D [cm <sup>2</sup> /s]	$\text{V}^{3+}$ D [cm <sup>2</sup> /s]	$\text{V}^{2+}$ D [cm <sup>2</sup> /s]	Dicke [μm]	Diffusion
Nafion-115	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$1,31 \cdot 10^{-8}$	$6,77 \cdot 10^{-10}$	$4,74 \cdot 10^{-9}$	125	$\text{V}^{2+} > \text{V}^{4+} > \text{V}^{5+} > \text{V}^{3+}$
FX-7050	$6,46 \cdot 10^{-10}$	$2,02 \cdot 10^{-9}$	$1,36 \cdot 10^{-10}$	$6,77 \cdot 10^{-10}$	50	$\text{V}^{4+} > \text{V}^{2+} > \text{V}^{5+} > \text{V}^{3+}$
F-1850	$1,04 \cdot 10^{-10}$	$7,19 \cdot 10^{-10}$	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$4,59 \cdot 10^{-9}$	50	$\text{V}^{2+} > \text{V}^{4+} > \text{V}^{5+} > \text{V}^{3+}$
F-9120	$1,38 \cdot 10^{-9}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$	$5,28 \cdot 10^{-9}$	$2,96 \cdot 10^{-8}$	120	$\text{V}^{2+} > \text{V}^{4+} > \text{V}^{3+} > \text{V}^{5+}$
FAP-450	$9,75 \cdot 10^{-10}$	$7,71 \cdot 10^{-9}$	$2,65 \cdot 10^{-9}$	$3,61 \cdot 10^{-9}$	50	$\text{V}^{4+} > \text{V}^{2+} > \text{V}^{3+} > \text{V}^{5+}$
FAP-420	$7,37 \cdot 10^{-10}$	$6,57 \cdot 10^{-9}$	$3,01 \cdot 10^{-9}$	$3,56 \cdot 10^{-9}$	20	$\text{V}^{4+} > \text{V}^{2+} > \text{V}^{3+} > \text{V}^{5+}$
FAP-5	$2,67 \cdot 10^{-9}$	$8,95 \cdot 10^{-9}$	$4,34 \cdot 10^{-9}$	$6,26 \cdot 10^{-9}$	50	$\text{V}^{4+} > \text{V}^{2+} > \text{V}^{3+} > \text{V}^{5+}$
FAP-PP-475	$1,45 \cdot 10^{-9}$	$5,66 \cdot 10^{-9}$	$2,23 \cdot 10^{-9}$	$2,67 \cdot 10^{-9}$	75	$\text{V}^{4+} > \text{V}^{2+} > \text{V}^{3+} > \text{V}^{5+}$
FAP-0	$3,61 \cdot 10^{-8}$	$5,28 \cdot 10^{-9}$	$2,22 \cdot 10^{-9}$	$3,70 \cdot 10^{-9}$	50	$\text{V}^{5+} > \text{V}^{4+} > \text{V}^{2+} > \text{V}^{3+}$
VX-20	$7,68 \cdot 10^{-11}$	$2,98 \cdot 10^{-10}$	$1,72 \cdot 10^{-11}$	$1,83 \cdot 10^{-9}$	20	$\text{V}^{2+} > \text{V}^{4+} > \text{V}^{5+} > \text{V}^{3+}$

- Ladeerhaltungstest: Die längste Ladeerhaltungsdauer von >180 h präsentiert die Membran VX-20, diese besitzt auch den größten CE-Wert bei den Lade-/Entladetest (99,8 %). Bei den KAM zeigt F-1850 eine Ladestabilität von 60 h.
- Stabilitätstest: FAP-PP-475 nimmt am meisten  $\text{VO}_2^+$  Ionen auf. Da hingegen weist F-1850 und VX-20 den geringsten  $\text{VO}_2^+$  Ionengehalt.
- Zelltests: Bei den Strom-Spannung-Polarisationskurven zeigt F-1850 den höchsten Leistungspeak von  $0,14 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  bei einer Stromdichte von  $0,17 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$  an im Vergleich zu den anderen KAM. Bei den AAM zeigen die Membranen FAP-PP-475 ( $0,14 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ;

$0,16 \frac{A}{cm^2}$ ) und FAP-420 ( $0,12 \frac{W}{cm^2}$ ;  $0,16 \frac{A}{cm^2}$ ) ihre höchsten Leistungsspitzen. Die höchste EE von >90 % wurde mit der Membran F-1850 bei  $20 \frac{mA}{cm^2}$  erreicht.

In Tabelle 8 werden alle Membranen und die Versuchsmessungen tabellarisch zusammengefasst, wobei der beste Wert einer Membran farblich hinterlegt ist (KAM: gelb, AAM: grün).

**Tabelle 8: Zusammenfassung der Membrantests**

Membranen	Nafion- 115	FX- 7050	F- 1850	F- 9120	FAP- 450	FAP- 420	FAP-5	FAP-PP- 475	FAP-0	VX- 20
Ladeerhaltungszeit [h]	14	47	60	30	27	45	20	37	4	185
Stabilität (für 2M VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Gehalt in der Membran [mg/L])	80,3	28,0	5,5	76,4	181,0	84,5	214,3	243,4	115,4	22,4
Polarisationsmessung (Entladen, hoher Stromfluss) Leistungsdichte/ Stromdichte [ $\frac{W}{cm^2} / \frac{A}{cm^2}$ ]	0,15 /0,178	0,12 /0,16	0,14 /0,17	0,15 /0,19	0,1 /0,12	0,12 /0,16	-	0,14 /0,16	-	0,08/ 0,11
Lade-/Entladekurven (20 mA/cm <sup>2</sup> bei hoher Flussgeschwindigkeit) [EE in %]	86,5	88,7	90,1	87,9	77,5	79,6	-	84	-	78,7

Die Membran F-1850 erweist sich als eine stabile und effiziente Membrankomponente für das VRFB System. Daher wird diese in den weiteren Untersuchungen zur Trennung der beiden Zellhälften verwendet.

## 7. Elektrodenmaterial

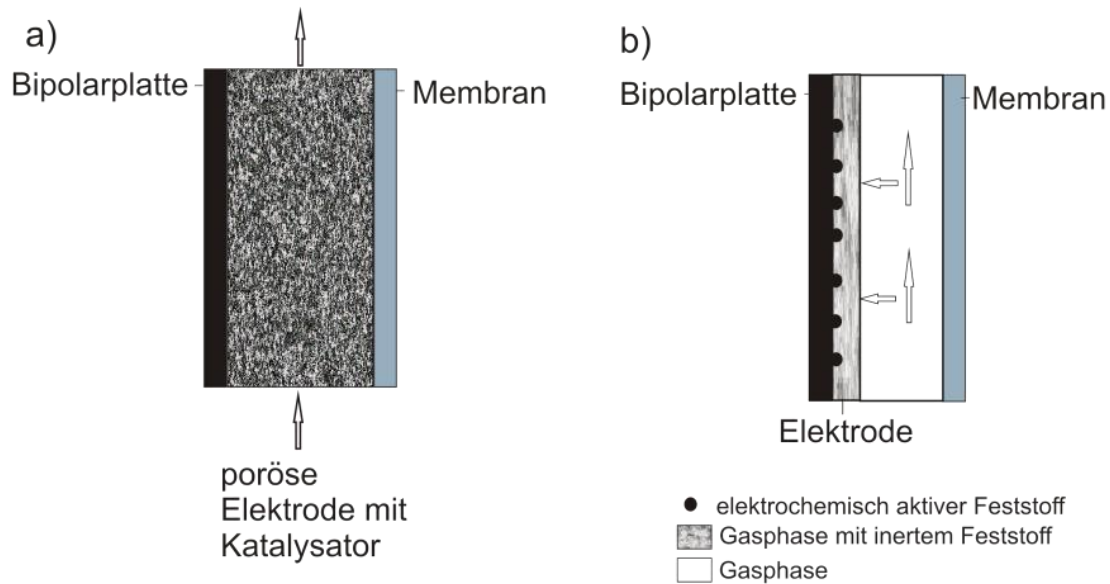
Ein weiteres Funktionsmaterial der Redox-Fluss-Batterie ist das Elektrodenmaterial. Die ideale Elektrode sollte den folgenden Anforderungen entsprechen [102]:

- Hohe Leitfähigkeit
- Langzeitstabilität
- mechanische und chemische Stabilität
- hohe spezifische Oberfläche
- geringer elektrischer Widerstand
- gute Durchlässigkeit der Flüssigkeit
- hohes Überpotential für Nebenreaktionen

In den VRFB werden kohlenstoffbasierte Materialien verwendet, die die meisten Kriterien erfüllen. Um Kosten zu sparen muss die Leistungsdichte erhöht werden, was durch Modifikation des Elektrodenmaterials erreicht werden kann. Die Zellgröße in den Stacks kann dadurch verringert und Kosten eingespart werden [103]. Über die Jahre wurden verschiedene kohlenstoffbasierte Elektroden für RFB verwendet: Carbonpolymere, Carbonfilze, Graphitfilze, PAN (Polyacrylnitril)-basierte Graphit- und Carbon-Filze, PVC (netzförmiges glasartiges Polymer/reticulated vitreous carbon), Graphitfilze gebunden an Kunststoffsubstrate, Kohlenstoffkunststoffe, Kohlenstoff und Graphit-Gewebe, Kohlenstoffblatt, Graphitpuder usw. [103].

In der vorliegenden Arbeit wird das Graphitfilz GFD5 EA von SGL verwendet.

Für RFB gibt es zwei Elektrodenkonfigurationen, die poröse 3D Elektrode und die planare Elektrode (Abbildung 45).



**Abbildung 45: a) poröse 3D Elektrode, b) flow-by Elektrode**

Der Gebrauch ist jeweils abhängig von:

- den physikalischen Reaktanten (Gas oder Flüssigkeit)
- vorkommende Elektrodenreaktion (Elektronenreaktion in Lösung oder Beschichtung eines Feststoffes)
- die Leitfähigkeit der Elektrolytphase

Für flüssige Elektrolyte wird häufig die poröse 3D Elektrode verwendet, da hier die Flüssigkeit gut durch die Struktur fließen kann. Des Weiteren kann über die große Oberfläche, die zusätzlich mit elektrochemisch aktiven Katalysatoren versehen werden kann, ein höchst möglicher Kontakt hergestellt werden. Die vergrößerte Oberfläche führt dazu, dass elektrochemische Reaktionen ablaufen können. Die dabei entstehenden Elektronen werden durch das Netzwerk weiter zur Stromkollektorplatte transportiert und das entstandene Produkt fließt weiter über Migration. Dabei wird die Massentransportrate verbessert, da die Konvektion der Flüssigkeit erzwungen wird. Die planaren Elektrodeneinheiten werden meist für Gasreaktanten verwendet. Das Gas verteilt sich gleichmäßig über die feste Phase der Elektrode. Die Reaktion erfolgt und die Elektronen wandern von der Elektrode zum Stromsammler [104].

Die Modifizierung des Elektrodenmaterials für das Redoxpaar  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  steht in dieser Arbeit im Vordergrund. Durch die Umlagerungen der Koordinationsstruktur (Vielzahl an Zwischenkomplexen) soll über die Modifizierung des Filzes die elektrochemische kinetische Limitierung verringert werden [6] [105].

## 7.1. Modifizierungen des Elektrodenmaterials

### • Oberflächenfunktionsgruppen

Die meisten Elektrodenmaterialien für RFB sind Graphit oder Carbon-basierte Materialien in Form oder als poröse Struktur. 1986 benutzte Skyllas-Kazacos Graphitplatten als Elektroden, die akzeptable Reaktionsraten für die VRFB aufwiesen. Jedoch wurde die Platte auf der  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ -Seite angegriffen [106]. Ein Jahr später wurden Graphitfilze auf beiden Seiten der Zelle eingesetzt und Graphitplatten als Kollektoren verwendet. Nach 2000 h zeigte der Filz keinerlei Verfall auf. Die EE betrug 73 % [107]. Durch thermische Aktivierung des Filzes bei 400 °C für 30 h konnte eine EE von 88 % erzielt werden. Über die dabei entstandenen funktionelle Gruppen wie C-O-H und C=O an der aktive Oberfläche des Filzes wurde die Oberfläche erhöht und die Hydrophilie gesteigert. Diese Funktionellen Gruppen begünstigen den Elektronen- und den Sauerstofftransportprozess, dass das Aktivierungspotentials des Redox Paares  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$  reduziert [108]. Auch die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließender Kalzinierung führt zur Funktionalisierung des Graphitfilzes [109].

Für die positive Seite der VRFB werden auch Stickstoffdotierte (über  $\text{NH}_3$  Wärmebehandlung) mesoporöse Carbonelektroden verwendet (N-MPC). Die Reaktionskinetik und Reversibilität des  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ -Redoxpaares konnte verbessert werden [110]. Über eine Ultraschallbehandlung bei 80 °C mit einer Säurekombination aus Schwefelsäure und Salpetersäure (3:1) können Carbonfasern hydroxyliert werden und eine Verbesserung der Kinetik hervorrufen [111]. Der Mechanismus eines modifizierten Filzes mit -OH Gruppen für das Redoxpaar  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$  und  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  wird in Abbildung 46 dargestellt.

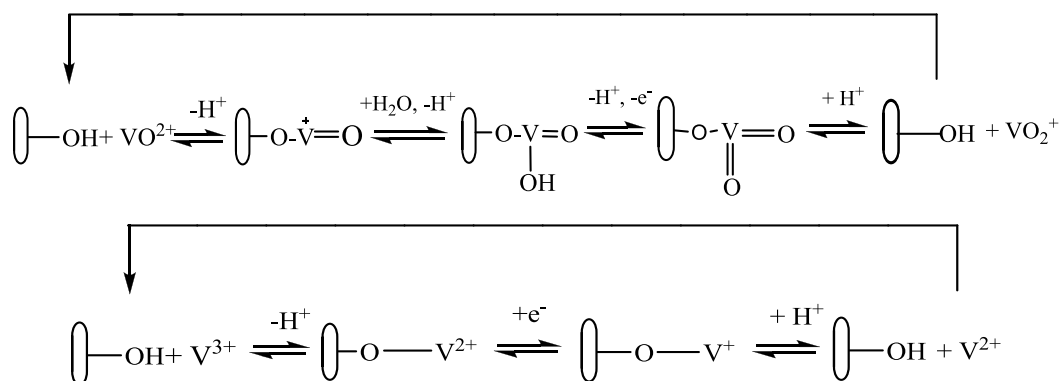


Abbildung 46: Modifiziertes Graphitfilz mit -OH Gruppe für das Redoxpaar  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$  und  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$

Graphenoxidnanoplättchen (GONPs) werden für die beide Seiten der VRFB verwendet, diese werden über die Hummersmethode hergestellt und bilden C-O-H und C=O Funktionsgruppen [112].

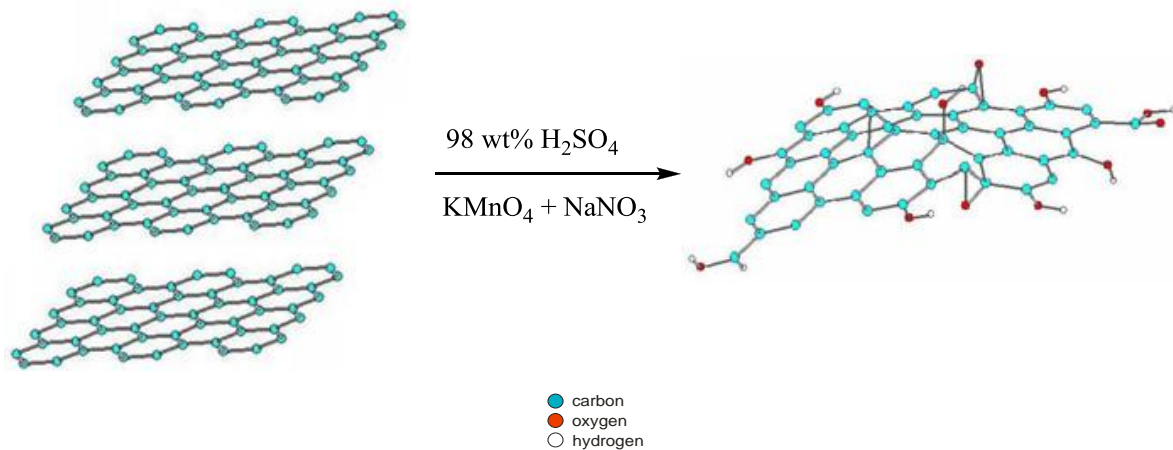


Abbildung 47: Herstellung des GONPs [112]

Die MWCNT (multi-walled nanotubes) können ebenfalls mit Hydroxyd- oder Carboxylgruppen funktionalisiert werden und eine erhöhte elektrokatalytische Kinetik für das Redoxpaar  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$  aufweisen (Mechanismus: Abbildung 48). MWCNT wirkt sich auf die elektrische Doppelschichtkapazität Schnittstelle zwischen Elektrode und Elektrolyt aus und zeigt eine erhöhte Diffusionskapazität der Ionen an. Durch die zusätzlichen Funktionellen Gruppen wird die Hydrophilizität der Elektrode erhöht und somit die elektrochemische Aktivität erhöht [113] [114].

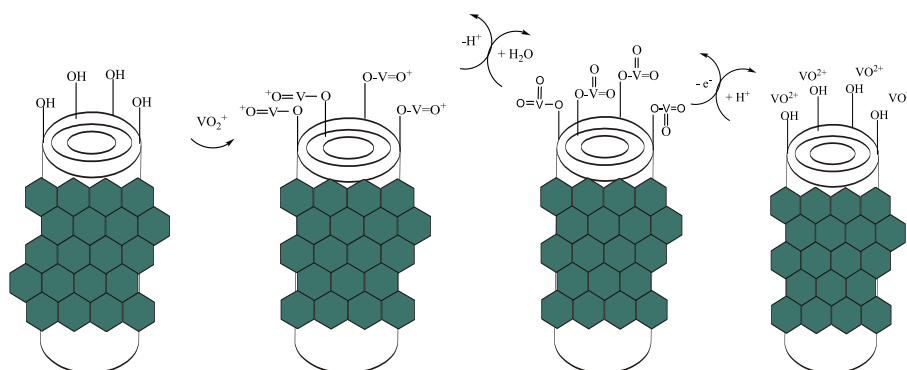
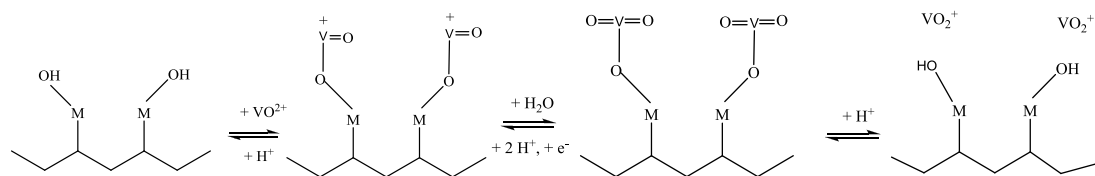


Abbildung 48: Mechanismus der Umwandlung  $\text{VO}_2^+$  zu  $\text{VO}^{2+}$  an Hydroxyd MWCNT

- **Metall/Metalloxide**

Durch die verbesserte elektrochemische Leitfähigkeit über die Abscheidung von Metallen/Metalloxiden auf die Graphitoberfläche zeigen sich signifikante Verbesserungen in der elektrochemischen Leistung. Modifikationen mit  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  zeigen verringerte

Transferwiderstände im Gegensatz zu unmodifizierten Filzen auf. Dies wirkt sich vor allem in der VE aus [115]. Die ersten Studien der Metallisierung der Elektroden wurden durch Imprägnierung oder Ionenaustausch mit der jeweiligen Lösung hergestellt. Dabei wurden folgende Metallionen getestet:  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$  und  $\text{Ir}^{3+}$ . Über die CV der modifizierten Filze in 2 M  $\text{VOSO}_4/2$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konnte herausgefunden werden, dass der Filz mit Ir die beste elektrokatalytische Aktivität für das Vanadium-Redox-Paar aufwies [116]. Eine andere Methode um Ir auf den Graphitfilz zu übertragen erfolgt über die Pyrolyse. Dabei wird  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  zu Ir reduziert [117].  $\text{RuO}_2$  modifizierte Carbonelektroden zeigen einen positiven Effekt für das Redoxpaar  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ , jedoch ist die Leitfähigkeit schlechter [118]. Ein Rayon-basierter Graphitfilz wird in einer  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Lösung in 0,01 HCl für 3 h unter Vakuum eingelegt und anschließend unter 450 °C thermisch behandelt. Dabei entsteht auf der Graphitoberfläche nanodisperses Bismut. Die Elektroden zeigen eine exzellente elektrochemische Leistung für die Anodische und Kathodische Stromdichten [119]. Eine weitere Modifizierung mit  $\text{CuPt}_3$ -Nanopartikel, die sich auf Graphen befinden, zeigt elektrochemische Aktivität für die positive Seite der VRFB. Die Sauerstoffübertragungsfähigkeit und die Elektronenleitfähigkeit zwischen Elektrode und Elektrolyt wird über die  $-\text{OH}$  Gruppen gewährleistet, die sich am  $\text{CuPt}_3$  befinden (Mechanismus: Abbildung 49). Dadurch können größere Mengen an reaktivem Vanadium absorbiert und Oxovanadatspezien an der Oberfläche gebildet werden [120].



**Abbildung 49: M:CuPt<sub>3</sub> auf Graphen mit  $-\text{OH}$  Gruppen zur Umwandlung  $\text{VO}_2^+$  zu  $\text{VO}^{2+}$  [120]**

Reduziertes Graphenoxid, das mit Selenium und Ruthenium modifiziert wurde ( $\text{RuSe/rGO}$ ), erwies sich als elektrokatalytisches Elektrodenmaterial für die positive Seite der VRFB. Dieses Elektrodenmaterial zeigt eine gute elektrische Leitfähigkeit und verbessert die Reversibilität der Redoxreaktion [121]. Über die hydrothermale Methode wird monoklinisches  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  auf Graphitfilz abgeschieden, dabei wird eine katalytische Aktivität auf beiden Seiten der VRFB festgestellt [122]. Weitere Metalloxide, mit denen der Graphitfilz modifiziert wurde, sind  $\text{PbO}_2$  [123],  $\text{WO}_3$  [124] [125] und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [126].

## 7.2. Experimente

- **Herstellung der Lösungen**

### *H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/ RuO<sub>2</sub>-Lösung*

2 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und 2 mM RuO<sub>2</sub> werden in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst.

### *IrCl<sub>3</sub>-Lösung*

0,06 g IrCl<sub>3</sub> werden in 20 mL destilliertem Wasser gelöst.

### *RuCl<sub>3</sub>-Lösung*

0,041 g RuCl<sub>3</sub> werden in 20 mL destilliertem Wasser gelöst.

### *IrO<sub>x</sub>-Lösung [127]*

0,07 g IrCl<sub>4</sub> werden in 50 mL destilliertem Wasser gelöst und für 30 min gerührt. Unter der Zugabe von 0,5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (33%) wird die Lösung für weitere 10 min gerührt und eine Farbveränderung von rot/violett zu grün beobachtet. 250 mg Oxalsäuredehydrat werden hinzugegeben und weitere 10 min gerührt. Kaliumcarbonat wird solange hinzugegeben, bis der pH einen Wert von 10,5 erreicht hat. Die Lösung wird abgedeckt und bis zur Stabilisierung für 3 Tage stehen gelassen bis sich violett verfärbt hat.

### *H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>-Lösung*

2 mM H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> werden in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst.

### *Peroxy-Wolfram-Lösung [128] [129]*

0,66 g Wolframpulver werden in 4 mL 33% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und in 0,4 mL destilliertem Wasser gelöst. In die auf 70°C erwärmte Lösung wird ein Platinblech eingelegt um das überschüssige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu eliminieren. Der Prozess ist vollendet sobald keine Gasreaktionen entstehen. Um eine 0,05 M Metallbasislösung zu erhalten wird Isopropanol hinzugegeben.

### *Peroxy-Molybdän-Lösung*

Die Herstellung der Peroxy-Molybdän-Lösung erfolgt über den gleichen Weg wie die Peroxy-Wolfram-Lösung. Hierbei ist noch zu beachten, dass bei der Zugabe des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sich die Lösung in einem Eisbad befindet, da es zu starken exothermen Reaktionen kommt.



- **Modifizierung**

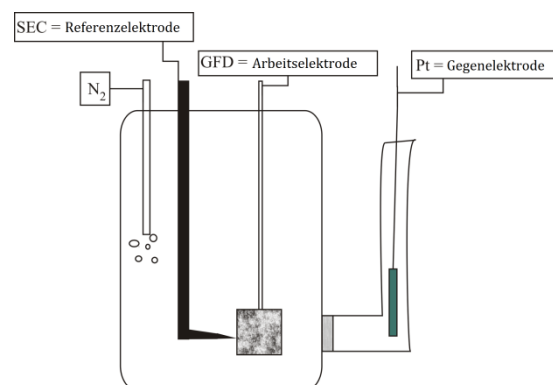
*Herstellung von Funktionsgruppen auf der Elektrodenoberfläche:*

Chemische Oxidation des Graphitfilzes [109] [108]: Die Graphitfilzelektroden werden für 5 h in eine konzentrierte Schwefelsäurelösung eingetaucht. Danach werden diese Filze mit destilliertem Wasser gründlichst durchgespült. Bei 400 °C für 30 h werden die Graphitfilze im Ofen kalziniert.

Elektrochemische Oxidation des Graphitfilzes [130]: Die schweflige Lösung wird vor der Oxidation des Filzes (1 cm<sup>2</sup>) 20 min mit Stickstoff geflutet. Eine konstante Spannung von 2 V für 5 min wird angelegt. Danach erfolgt ein Potentialrückgang von 2 V zu -0,6 V mit einer Scangeschwindigkeit von 1  $\frac{mV}{s}$ . Der Graphitfilz fungiert als Arbeitselektrode (AE), Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (SCE: saturated calomel electrode/gesättigte Kalomel Elektrode) als Referenzelektrode (RE) (0,241 V) und Platin als Gegenelektrode (GE).

*H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/RuO<sub>2</sub>-Lösung [130]*

Der elektrochemisch oxidierte Filz wird für 15 min in die H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/RuO<sub>2</sub>-Lösung eingelegt. Die elektrochemische Abscheidung erfolgt über CA. -0,5 V werden für 5s angelegt, danach eine Spannung von -0,2 V für 5 min. Die Lösung wird vor und während der Abscheidung mit Stickstoff gespült. Abbildung 50 zeigt den Aufbau der elektrochemischen Abscheidung von Pt/RuO<sub>2</sub> auf den Graphitfilz. Nach der Abscheidung wird der Filz mit destilliertem Wasser gespült.



**Abbildung 50: Schematischer Aufbau für Pt/RuO<sub>2</sub> Abscheidung**

*IrCl<sub>3</sub>-Lösung*

Einlegen des Graphitfilzes in die 0,01 M IrCl<sub>3</sub>-Lösung. Im Ofen für 1 h bei 450 °C kalzinieren.

*RuCl<sub>3</sub>-Lösung*

Einlegen des Graphitfilzes in die 0,01 M RuCl<sub>3</sub>-Lösung. Im Ofen für 1 h bei 450 °C kalzinieren.

*IrO<sub>x</sub>-Lösung [127]*

Die Abscheidung des IrO<sub>x</sub> wird über die Cyclovoltammetrie durchgeführt, im Scanbereich von -0,8 bis 1 V gegen eine Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (RE), bei einer Scangeschwindigkeit von  $100 \frac{mV}{s}$  für 100 Zyklen. Als AE dient der Graphitfilz und Platin wird als GE geschaltet. Danach wird der Filz für 1 h bei 450 °C im Ofen kalziniert.

*H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>-Lösung*

Die Abscheidung des Ir auf den Graphitfilz erfolgt über die gleiche Vorgehensweise wie bei H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/RuO<sub>2</sub>.

*Peroxy-Wolfram-Lösung*

Elektrochemisch (Elektrodenfläche 9,6 cm<sup>2</sup>): Der schon zuvor elektrochemische oxidierte Filz wird als AE geschaltet und eine Spannung von -0,5 V für 48 s gefolgt von einer Spannung von -0,2 V für 48 min angelegt. Platin dient als GE und SCE als RE. Der Filz wird mit destilliertem Wasser gespült und anschließend im Ofen bei 450°C für 2 h unter Luftatmosphäre getrocknet.

Chemisch: Der oxidierte Filz wird in die Peroxy-Wolfram-Lösung für 2 h eingelegt und anschließend im Ofen bei 450°C für 2 h unter Luftatmosphäre getrocknet. Dieser Vorgang wird drei Mal wiederholt.

*Peroxy-Molybdän-Lösung*

Die elektrochemische und chemische Modifizierung des Filzes mit der Peroxy-Molybdän-Lösung verläuft nach den gleichen Vorgängen wie bei der Peroxy-Wolfram-Lösung ab.

- **Charakterisierung und Messungen**

### REM und Mapping

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Elektroden wurden von Frau Sylvia Kuhn am Institut für Neue Materialien an einem JEOL JxA-840A (Rasterelektronenmikroskop) durchgeführt.

### XRD

Die Phasenanalyse der modifizierten Filme wird mit einem Röntgendiffraktometer mit der Strahlung  $K_{\alpha}$  mit einer Reichweite von  $10^{\circ}$ - $70^{\circ}$  gemessen. Die modifizierten Filme werden vor der Messung zu einem feinen Pulver gemörsert.

### CV und ICP-OES Messungen

Nach der elektrochemischen Oxidation des Graphitfilzes wird die 0,5 M  $H_2SO_4$  Lösung für 10 min mit Stickstoff geflutet und danach eine Cyclovoltammetriemessung im Scanbereich von -0,25 – 1,25 V bei einer Scangeschwindigkeit von  $50 \frac{mV}{s}$  durchgeführt. Nach der Pt/ $RuO_2$  Abscheidung wird ebenfalls eine CV-Messung in 0,5 M  $H_2SO_4$  Lösung bei einer Scangeschwindigkeit von  $10 \frac{mV}{s}$  durchgeführt (RE: SCE, AE: Graphitfilz, GE: Platin) [130].

Die modifizierten Filme werden in gleicher Weise in 0,2 M  $VOSO_4$  in 3 M  $H_2SO_4$ -Lösung auf ihr elektrochemisches Verhalten geprüft. Der Scanbereich beträgt -0,2 V bis 1,0 V mit den Scangeschwindigkeiten 0,5; 1; 5; 7,5; 10 und  $20 \frac{mV}{s}$  (RE: Hg/ $Hg_2SO_4$  (0,688 V), AE: Graphitfilz, GE: Platin). Die CV-Zelle ist im Anhang schematisch dargestellt. Nach den jeweiligen Messungen wird die Vanadiumlösung auf mögliche Spuren der Katalysatoren über die ICP-OES Messung untersucht. Bei den ICP-OES Messungen wurde Argon als Träger- und Plasmagas verwendet. Die quantitative Auswertung der Metalle erfolgt an den folgenden Spektrallinien.

**Tabelle 9: Spektrallinien für ICP-OES Messung**

Metall	Spektrallinien [nm]							
Ir	204,419	205,116	212,681	215,268	224,268	236,804		
Pt	117,648	191,107	203,646	204,939	212,0863	214,424	217,468	224,552
Ru	184,495	187,495	188,743	240,272	245,554	245,657	266,162	269,213
W	202,609	203,000	207,912	208,819	209,475	220,449	224,876	239,708
Mo	201,512	202,032	203,846	204,598	281,615	284,824		

Die Metallkonzentration in der Lösung wurde aus der Mittelung der erhaltenen Werte berechnet.

### Impedanz

Eine alternierende Spannung von 5 mV wird über einen Frequenzbereich von  $10^5$  bis  $10^{-2}$  Hz an den modifizierten Elektroden in der 0,2 M  $\text{VO}_2^+$  in 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung ausgeführt. Die Messungen erfolgen an den jeweiligen Potentialen an denen die Reaktionsprozesse ablaufen. Dazu werden die CV-Messungen des jeweiligen Filzes betrachtet, d.h. an denen die Oxidation von  $\text{VO}^{2+}$  zu  $\text{VO}_2^+$  und die Reduktion von  $\text{VO}_2^+$  zu  $\text{VO}^{2+}$  stattfinden (RE:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (0,688 V), AE: Graphitfilz, GE: Platin).

### Strom-Spannungskennlinien

Bei der Aufnahme der Polarisationskurven beinhaltet die Einzelzelle zunächst auf der Anodenseite den im Ofen oxidierten Filz und auf der Kathodenseite, den jeweiligen modifizierten Filz, der sich in den Voruntersuchungen als geeignet herausgestellt hat. Ebenfalls werden diese Messungen durchgeführt, wenn sich auf beiden Seiten der modifizierte Filz befindet. Die jeweiligen Zellhälften werden über die F-1850 Membran voneinander getrennt. Dabei wird eine Ladungspolarisation und eine Entladungspolarisationskurve aufgenommen. Bei der Ladungspolarisation wird von einem Gemisch 2 M  $\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$  + 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zunächst ausgegangen sowie vom ungeladenen Zustand der Batterie, wobei sich 2 M  $\text{VO}^{2+}$  + 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf der Kathodenseite und 2 M  $\text{V}^{3+}$  + 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf der Anodenseite befindet. Die Entladepolarisationskurve wird von einer geladenen ( $\approx 97\%$ ) RFB gestartet. Die einzelnen Stromschritte werden 15 s gehalten. Vor und nach jeder Polarisationskurve wird eine Impedanzmessung durchgeführt von 200 kHz bis 2000  $\mu\text{Hz}$  bei einer Amplitude von 5 mV. Die Zellgröße beträgt 9,6  $\text{cm}^2$ . Die Polarisationskurven werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

### Lade / Entlade Tests

Zunächst befinden sich auf der Anodenseite der Zelle der im Ofen modifizierte Filz mit einer Fläche von 9,6  $\text{cm}^2$  und der modifizierte Filz auf der Kathodenseite. Des Weiteren werden Messungen durchgeführt in denen auf beiden Seiten sich der modifizierte Filz befindet. In den jeweiligen Tanks sind 50 mL einer Mischung aus 2 M  $\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$  + 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die mit einer Flussgeschwindigkeit von ca. 14  $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$  die Zelle durchströmt. Mit der konstanten Stromdichte von 50  $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  werden Lade- und Entladevorgänge ausgeübt. Die Spannungsgrenze beim

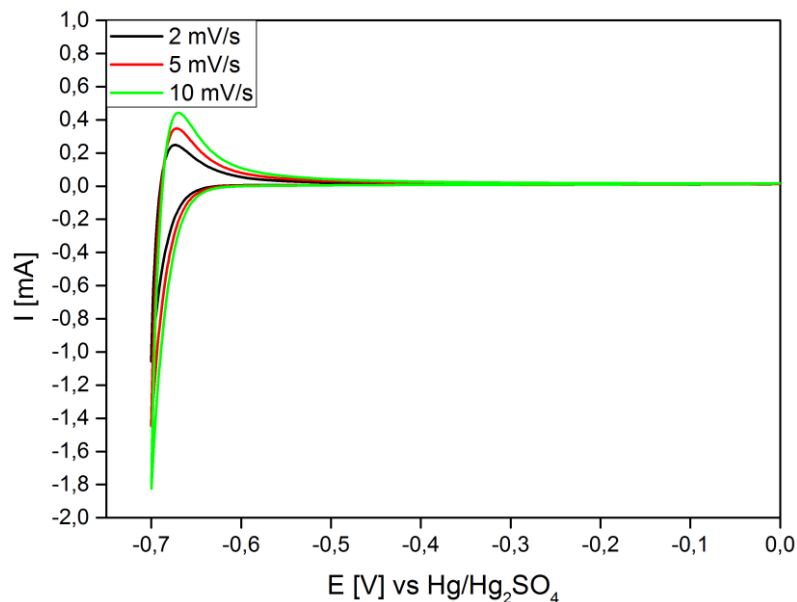
Entladen liegt bei 0,8 V und beim Laden bei 1,65 V um einer Korrosionsgefahr an Elektrode und Bipolarplatte zu vermeiden.

### 7.3. Ergebnisse und Diskussion

#### 7.3.1. Elektrodenmodifizierungen

- **Potentialbestimmung der Bezugselektrode Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Bei den CV-Messungen wird als Bezugselektrode die Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrode verwendet, deren Potential ermittelt wird.



**Abbildung 51: Potentialmessung der Bezugselektrode in 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Platin= AE, Glaskohlenstoff= GE**

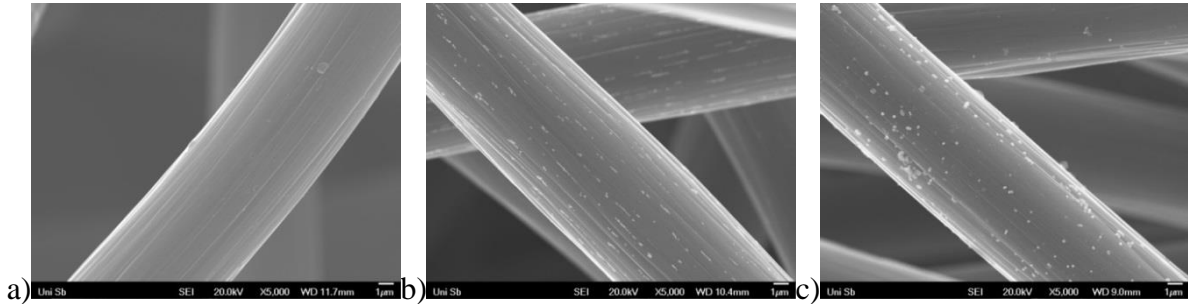
**Tabelle 10: Potentiale beim 0-Durchgang beim Rücklauf**

Scangeschwindigkeit [mV/s]	0-Durchgang [V]
2	-0,689
5	-0,688
10	-0,687
Mittelwert	<b>0,688</b>

Aus den drei 0-Durchgängen wird der Mittelwert berechnet, der einem Potential von 0,688V (688mV) entspricht. Dieser Wert wird in den folgenden Diagrammen zu den jeweiligen Potentialen addiert, die dann dem NHE (Normalwasserstoffelement: 0,0 V) entsprechen.

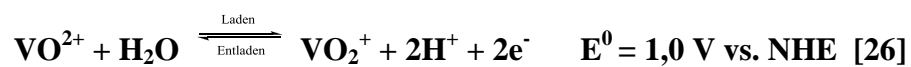
- **Oxidierung des Filzes**

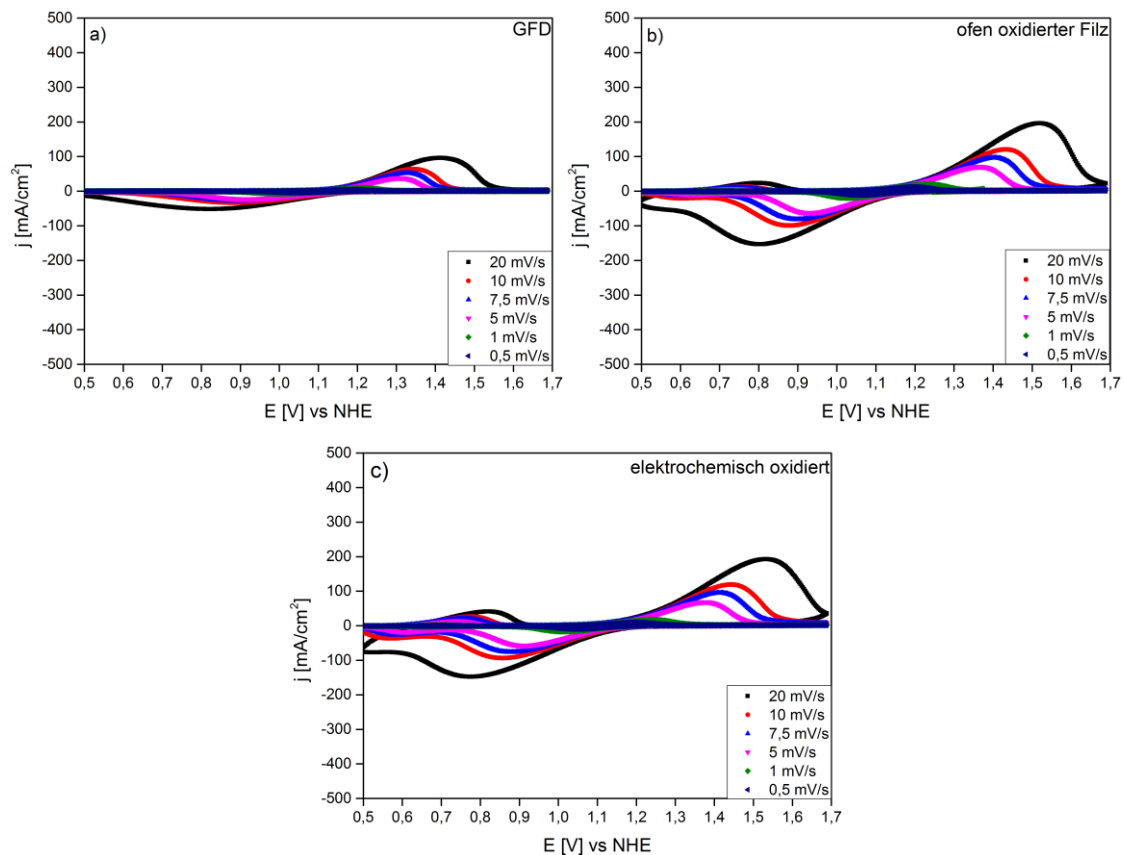
Die Morphologie des Filzes wird über das REM überprüft. In Abbildung 52a) ist der unbehandelte Filz GFD 5 EA dargestellt, der rein ist und einige Rillen in der Faserstruktur aufweist. Abbildung 52 b) und c) zeigen die oxidierten Filze, dessen Oberfläche durch die Modifizierung vergrößert wurde und zu höheren Effizienzen der Batterie führt.



**Abbildung 52: a) unbehandelter Filz b) elektrochemisch oxidiertes Filz c) Ofen oxidiertes Filz**

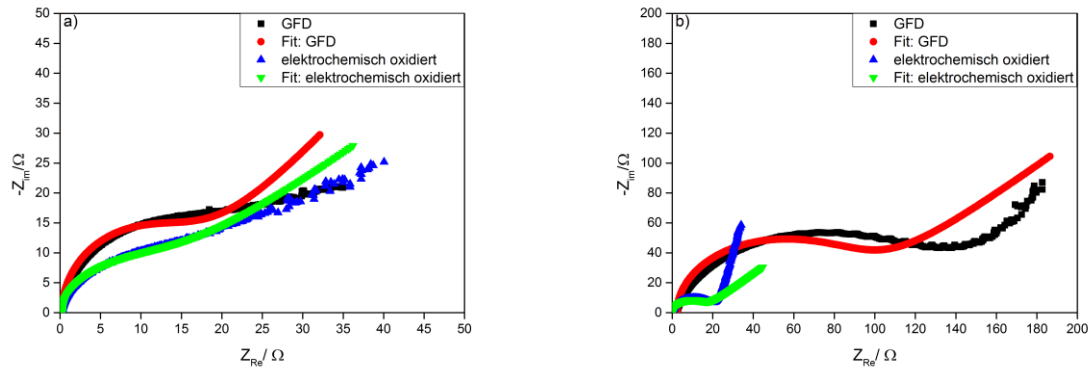
Über CV-Messungen können elektroaktive Reaktionen untersucht werden. In den folgenden CV's wird vor allem auf das Redoxpaar  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  geachtet, dessen Peakpotentiale bei ungefähr 1 V liegen [131].





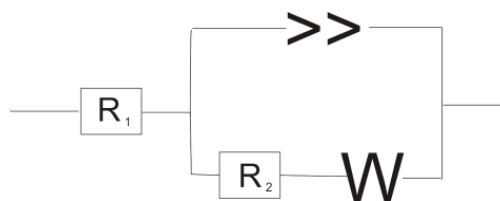
**Abbildung 53: Cylovoltammogramme ( $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$ ): a) unbehandelter Filz b) Ofen oxidiertes Filz c) elektrochemisch oxidiertes Filz, in 0,2 M  $\text{VO}_2^+ / 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  im Bereich 0,5-1,7 V gegen NHE**

Abbildung 53 zeigt das CV-Verhalten eines unbehandelten, Ofen oxidierten und elektrochemisch oxidierten Filzes mit den Scanraten 0,5; 1; 5; 7,5; 10 und  $20 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  in einer 0,2 M  $\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung an. Der Oxidationspeak von  $\text{VO}_2^+$  zu  $\text{VO}_2^+$  ist bei ca. 1,3 V und der Reduktionspeak von  $\text{VO}_2^+$  zu  $\text{VO}_2^+$  ist bei ca. 0,92 V zu beobachten bei der Scanrate von  $5 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ . Je höher die Scangeschwindigkeit, desto mehr driften die beiden Peaks auseinander. Der Ofen oxidierte und der elektrochemisch oxidierte Filz weisen bei ca. 0,82 V ( $20 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ ) beide einen weiteren kleinen Oxidationspeak auf, der einem  $\text{VO}_2^+$  Komplex zuzuschreiben ist [6]. Die schlechte und wenig reversible elektrokatalytische Aktivität auf das Redoxpaar  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$  des unbehandelten Filzes ist offensichtlich. Die beiden oxidierten Filze hingegen weisen deutlich höhere Stromdichten auf, was auf die Vergrößerung der Oberflächenstruktur zurückzuführen ist. Bei den CV's handelt es sich dabei um einen quasireversiblen Prozess, da der Oxidations- und Reduktionspeak abgeflacht sind und die Peakdifferenz mehrere hundert Millivolt auseinander liegen.



**Abbildung 54: EIS der unbehandelten und elektrochemisch oxidierten Graphitelektrode in 0,2 M VOSO<sub>4</sub>/ 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei a) GFD 0,65 V; elektrochemisch oxidiertes Filz 0,67 V und b) GFD 0,2 V; elektrochemisch oxidiertes Filz 0,22 V gegen Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Abbildung 54 zeigt die Nyquist-Plots der untersuchten Elektroden. Die rote sowie die grüne Kurve sind die jeweiligen Fitkurven der gemessenen Werte (Ersatzschaltbild Abbildung 55).



**Abbildung 55: Impedanzschaltbild**

In der Ersatzschaltabbildung steht  $R_1$  für den Elektrolytwiderstand und  $R_2$  repräsentiert den Ladungsübertragungswiderstand zwischen der Schnittstelle der Elektrode und der Lösung. Das Symbol  $\gg$  steht für das frequenzabhängige konstante Phasenelement (CPE), das die elektrische Doppelschichtkapazität an der Schnittstelle zwischen Elektrode und Lösung darstellt und  $W$  steht für die Warburg-Impedanz [132]. Dieses Schaltbild wurde gewählt, da die jeweiligen Anpassungen (Fit) am besten mit den Messwerten übereinstimmten. Bei hohen Frequenzen ist ein Halbkreis und bei niedrigeren Frequenzen ein linearer Teil im Nyquist-Plot zu verzeichnen. Der Halbkreis bildet sich aus dem Ladetransferwiderstand und der elektrolytischen Doppelschichtkapazität zwischen Elektrode und Elektrolyt. Der Radius reflektiert den Reaktionswiderstand. Der lineare Teil bei niedrigeren Frequenzen indiziert einen Diffusionsprozess [132]. Der Halbkreis des elektrochemisch oxidierten Filzes ist bei beiden Messungen kleiner, d.h. dass die Reaktion schneller von statten geht und hier ein geringerer Reaktionswiderstand vorliegt [133].



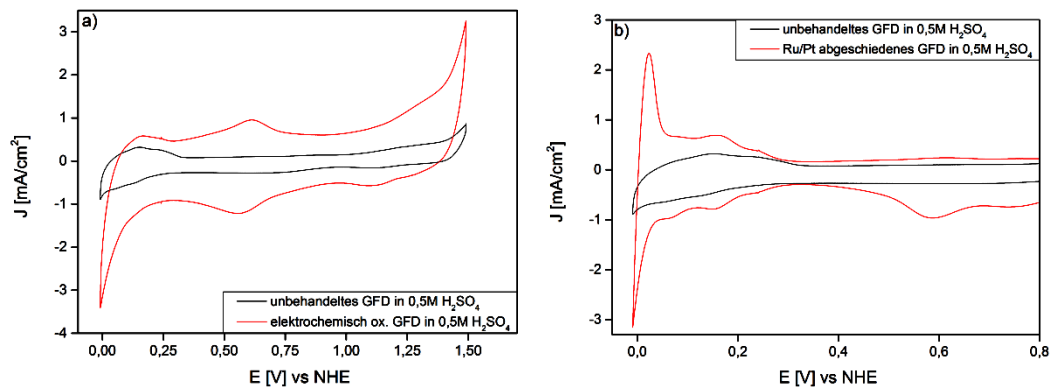
- **Metall/Metalloxid Modifizierung**

- RuCl<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und RuCl<sub>3</sub>

Bevor die Metall/Metalloxe an den Filz abgeschieden werden können, muss der Filz zuvor funktionalisiert werden. In diesem Fall werden die Filze zuvor elektrochemisch oxidiert. Die Abbildung 56 zeigt ein CV eines unbehandelten (schwarz) und eines elektrochemisch oxidierten Filzes (rot) in einer 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung. Der unbehandelte Filz zeigt keine bis kaum Peaks, hingegen der oxidierte Filz einen Oxidation und Reduktionspeak bei ca. 0,6 V. Diese Peaks präsentieren die Sauerstoffgruppen an der Graphitoberfläche. Sie korrespondieren mit den Redoxreaktionen der Chionen (Q)/Hydrochinonen(QH<sub>2</sub>) [130, 134].



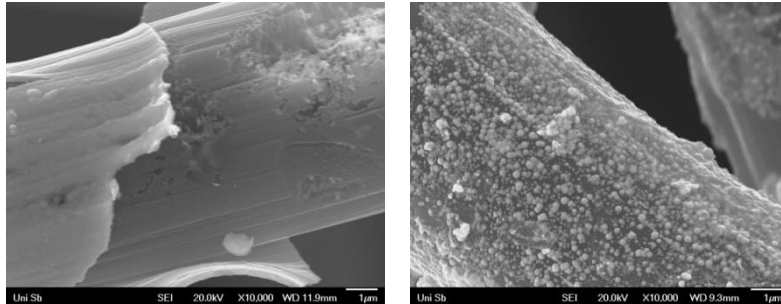
Die funktionellen Gruppen sorgen für die Rauheit der Oberfläche, an der die Metallionen abgeschieden werden können. Die nächste Abbildung (56 b)) zeigt das CV eines unbehandelten Filzes (schwarz) und eine mit Pt/RuO<sub>2</sub> abgeschiedenen Graphitfilz (rot) in einer 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung. Die Reaktionspeaks des Q/QH<sub>2</sub> sind noch leicht zu erkennen sowie weitere Peaks, die der Adsorption und der Desorption des Wasserstoffes an Platin entsprechen.



**Abbildung 56: Cyclovotammogramm: unbehandelter Filz (schwarz), a) elektrochemisch oxidiertes Filz (rot) 50 mV/s; b) Pt/RuO<sub>2</sub> modifiziertes Filz (rot) 10 mV/s in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

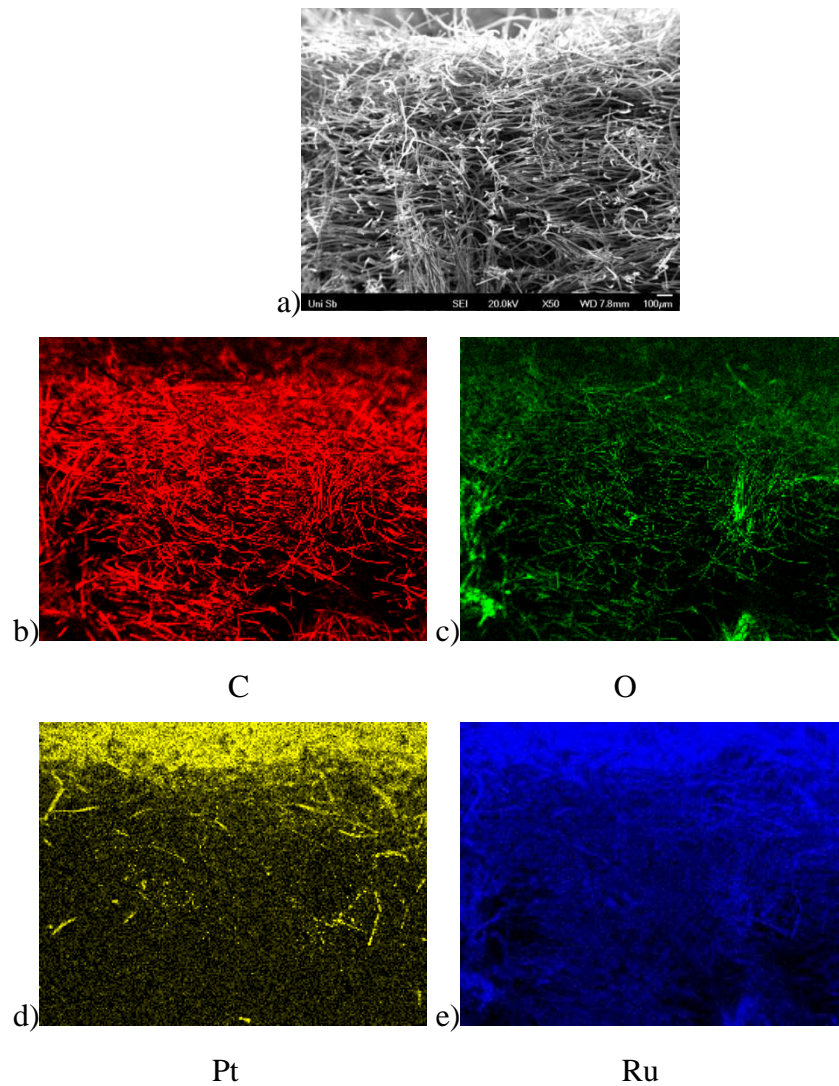
Unter dem REM ist in Abbildung 57 links zu erkennen, dass der Filz stark angegriffen wird und zerfällt. Der Versuch RuO<sub>2</sub> auf den Filz zu bringen, ist nicht gelungen. Die Abscheidung des Pt/RuO<sub>2</sub> auf den Filz über CA konnte erfolgreich durchgeführt werden. Im REM (Abbildung 57 rechts) sind viele kleine Partikel zu erkennen, die im EDX (Energiedispersive

Röntgenspektroskopie/energy dispersive X-ray spectroscopy) die Elemente: Platin 10,42 AT%, Ruthenium 4,24 AT%, Sauerstoff 27,11 AT% und 48,09 AT% für Kohlenstoff, (7,2 AT% Schwefel, 2,94 AT% Chlor) analysiert.



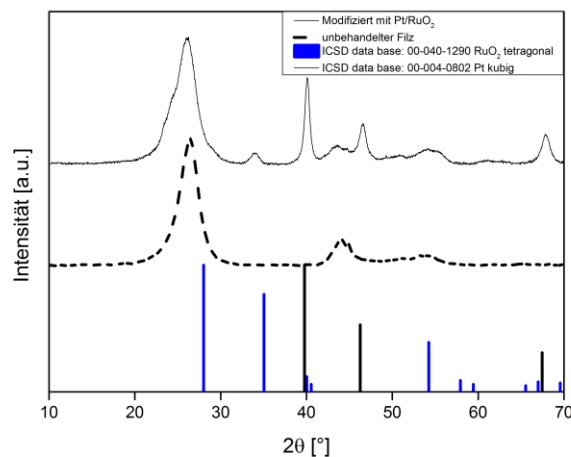
**Abbildung 57: REM: links: mit  $\text{RuCl}_3$ ; rechts: mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{RuCl}_3$**

Des Weiteren wurde auch ein Querschnitt des Filzes im REM untersucht, um die Verteilung der Elemente durch den Filz näher zu untersuchen. Dabei wurde ein Elementmapping durchgeführt. Abbildung 58 a) zeigt den Querschnitt des Filzes, der mit  $\text{Pt/RuO}_2$  modifiziert wurde. In dem Mapping wurde nach der Verteilung der Elemente Platin (gelb), Ruthenium (blau), Sauerstoff (grün) und Kohlenstoff (rot) getestet. Platin zeigt eine erhöhte Anhäufung an der Oberfläche des Filzes, ist jedoch im Innern gleichmäßig verteilt.



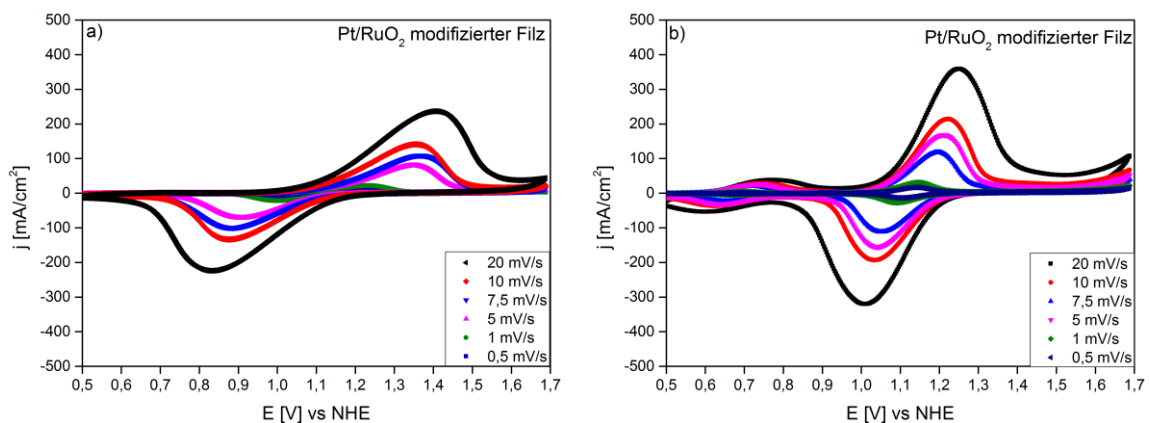
**Abbildung 58: a) Querschnitt der modifizierten Probe mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{RuCl}_3$ , b) Mapping der Elemente b) Kohlenstoff (rot), c) Sauerstoff (grün), d) Platin (gelb), e) Ruthenium (blau) von Abbildung a)**

Über die XRD-Untersuchung konnte festgestellt werden, um welche Verbindungen es sich auf dem Filz handelt. Die durchgezogene Linie veranschaulicht den modifizierten Filz, die gestrichelte Linie den unbehandelten Filz, die senkrechten Linien deuten auf die Metall/Metalloxidverbindung auf der Oberfläche hin. Platin weist ein kubisches Kristallsystem (Raumgruppe:  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) auf und Ruthenium liegt als tetragonales  $\text{RuO}_2$  vor (Raumgruppe:  $\text{P42}/\text{mnm}$ ).



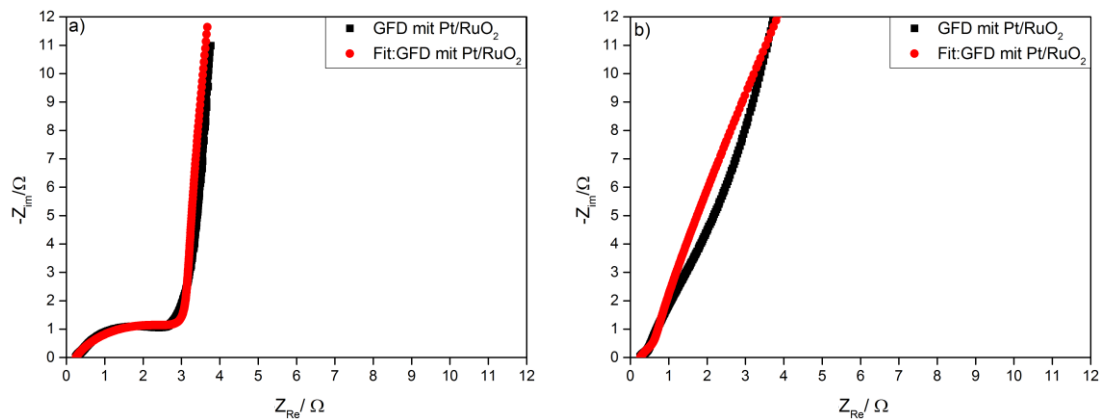
**Abbildung 59: XRD: unbehandelter Filz (---), elektromodifizierter Filz mit Pt/RuO<sub>2</sub> (—)**

Die CV-Messung soll Aufschluss darüber bringen, ob der modifizierte Graphitfilz ein elektrokatalytisches Verhalten gegenüber dem Redoxpaar  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  aufweist. In Abbildung 60 a) wurde der Filz ohne eine separate Trennung, durch eine Fritte wie in Abbildung 50 der Gegenelektrode (Platin) auf dem Filz abgeschieden. Zwar wird eine höhere Stromdichte an Oxidations- und Reduktionspeak erreicht, jedoch liegen die beiden Peakpotentiale sehr weit auseinander. Da die Gegenelektrode nicht räumlich von der Abscheidung getrennt wurde, konnten die Wasserstoffatome, die sich am Platin (GE) gebildet hatten, am Filz anhaften und eine optimale Abscheidung des Metall/Metalloxides behindern. Das CV rechts weist hohe Stromdichten für beide Reaktionspeaks auf und ein geringerer Potentialabstand zwischen den beiden Peaks im Vergleich zum oxidierten Filz. Je höher die Scangeschwindigkeit wird, desto weniger driften die Peaks auseinander, das auf eine bessere Reversibilität des Redoxpaares deutet.



**Abbildung 60: Cylovoltammogramme ( $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ ): a) ohne Fritte, b) mit Fritte**

Nach der CV –Messung wurde die 0,2 M  $\text{VOSO}_4$ -Lösung im ICP-OES gemessen um eine mögliche Ablösung des Pt bzw. des Ru auszuschließen. Die ICP-OES-Messung zeigte keinen Abgang von Pt oder Ru vom Filz an.



**Abbildung 61: EIS GFD modifiziert mit Pt/RuO<sub>2</sub> in 0,2 M VOSO<sub>4</sub>/ 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei (mit Fritte) a) 0,62 V; b) 0,256 V gegen Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Die Impedanzmessungen weisen deutlich kleinere Halbkreise als die oxidierten Filze auf, was darauf zurückzuführen ist, dass der Ladetransferwiderstand geringer ist. Dies spiegelt sich auch in der CV-Messung wieder (Abbildung 60b)) [133].

- IrCl<sub>3</sub>; IrO<sub>x</sub>; H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>

Die Modifizierung mit Iridium erfolgt über drei unterschiedliche Vorgehensweisen, über Einlegen in eine Iridiumsalzlösung (IrCl<sub>3</sub>), elektrochemische Abscheidung über CV (IrO<sub>x</sub>) und der elektrochemischen Abscheidung über CA (H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>). Die jeweils dazugehörigen REM-Bilder sind der Abbildung 62 zu entnehmen. In der ersten Abbildung scheint sich eine raue Oberfläche auf dem Filz gebildet zu haben. Bei der Elementanalyse wurden die folgenden Werte erhalten: Ir 2,41At%, O 10,71At%, C 86,81At%. Die elektrochemische Abscheidung über CV des IrO<sub>x</sub> führt zu kleinen Partikeln auf der Graphitfilzoberfläche deren Elementanalyse jedoch nur einen geringen Iridium Anteil erfassen konnte (Ir 0,14At%, O 4,33At%, C 95,5At%). Abbildung 62c) zeigt das REM-Bild der elektrochemischen Abscheidung mit H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, die nach demselben Prinzip wie die Pt/RuO<sub>2</sub>-Abscheidung verläuft. Hierbei konnte eine Elementzusammensetzung aus Ir 1,98At%, O 14,12At%, C 83,9At% auf der Oberfläche des Filzes festgestellt werden.

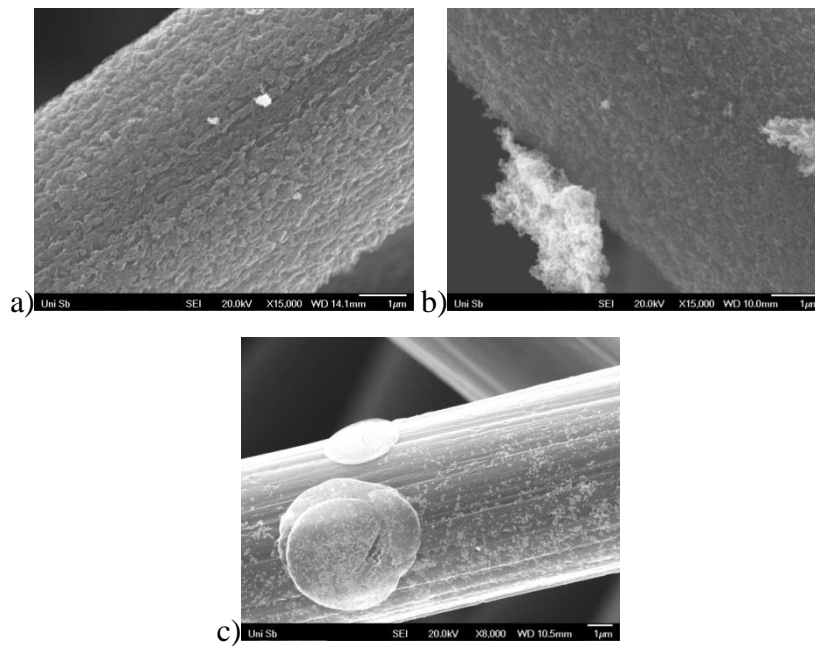


Abbildung 62: REM a) in  $\text{IrCl}_3$  eingetaucht b)  $\text{IrO}_x$  100 Zyklen; c)  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$

Ein Querschnitt durch den Filz, der modifizierten Probe mit  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ , zeigt die Verteilung der Elemente in einem Mapping. Dabei zeigt sich eine gleichmäßige Verteilung des Iridiums im Filzinnern.

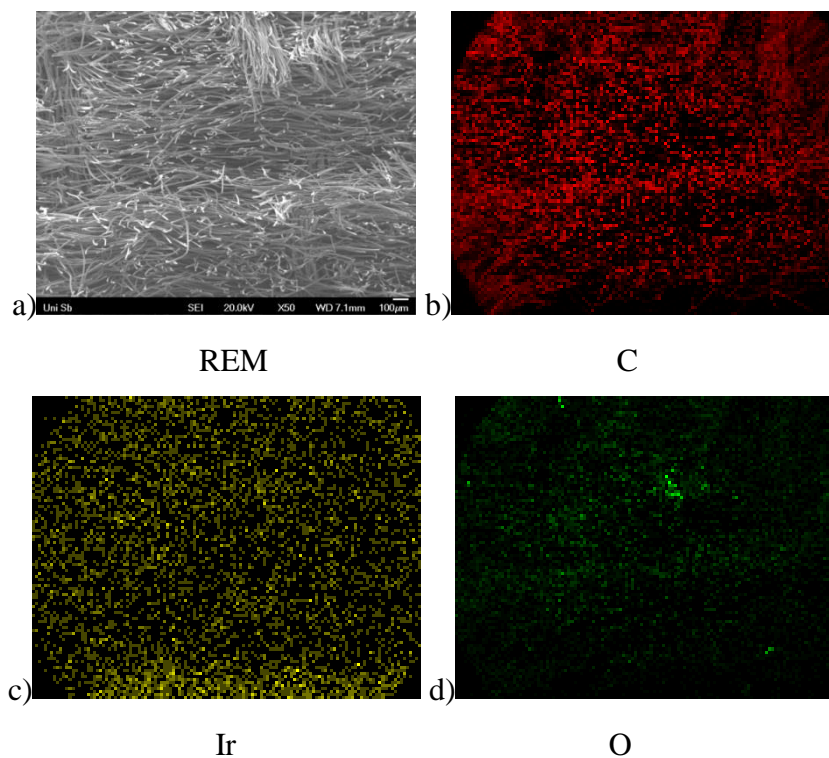
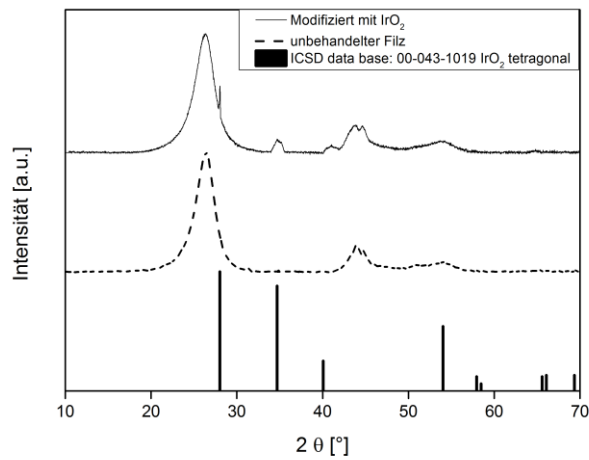


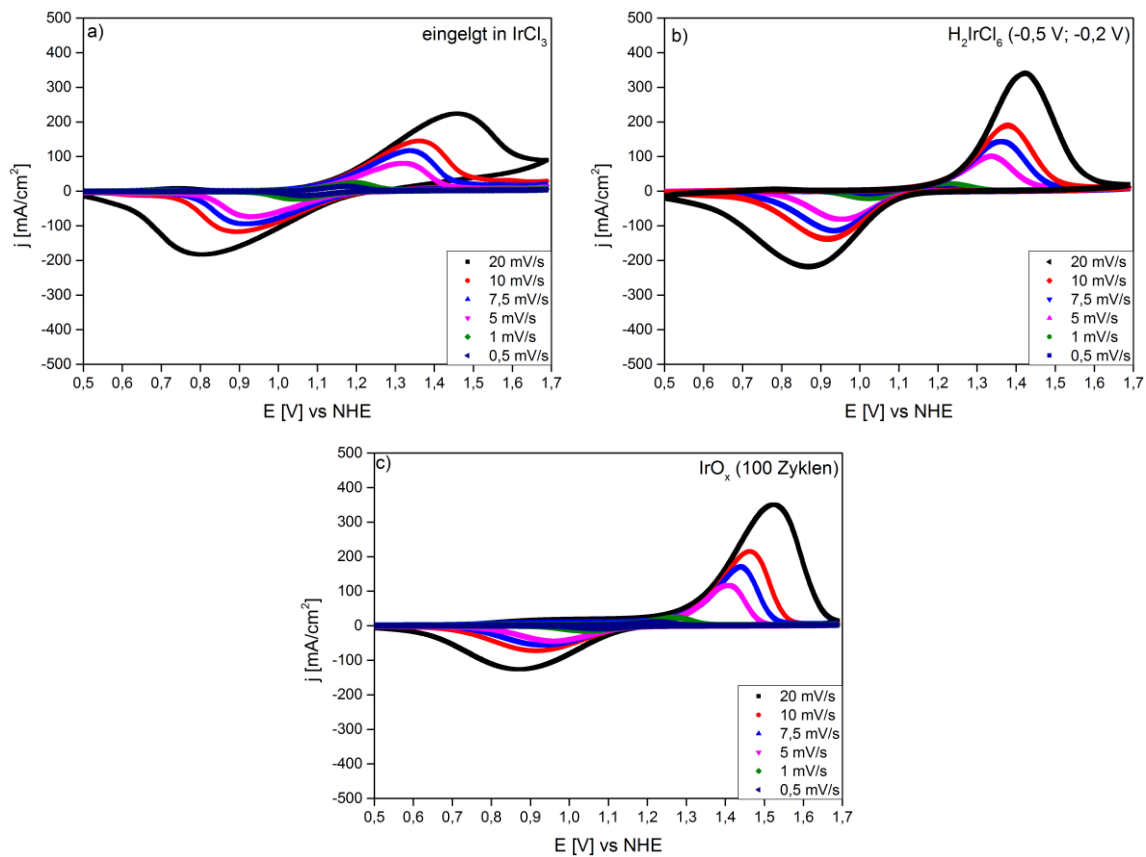
Abbildung 63: a) Querschnitt der modifizierten Probe mit  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ; Mapping der Elemente b) Kohlenstoff (rot), c) Iridium (gelb) d) Sauerstoff (grün), von Abbildung a)

Die XRD-Messung der Probe aus der  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ -Lösung deutet auf ein tetragonales  $\text{IrO}_2$  hin.



**Abbildung 64: XRD: unbehandelter Filz (---), elektromodifizierter Filz mit  $\text{IrO}_2$  (—) aus der elektrochemischer Abscheidung aus der  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ -Lösung**

Abbildung 65 zeigt die CV's der drei unterschiedlich modifizierten Elektroden mit Iridium. Dabei weist die mit  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  elektrochemisch modifizierte Probe die höchsten Stromdichten für beide Peaks auf, im Gegensatz zur elektrochemisch modifizierten Probe mit  $\text{IrO}_x$ , dessen Reduktionspeak deutlich schwächer ausgeprägt ist.

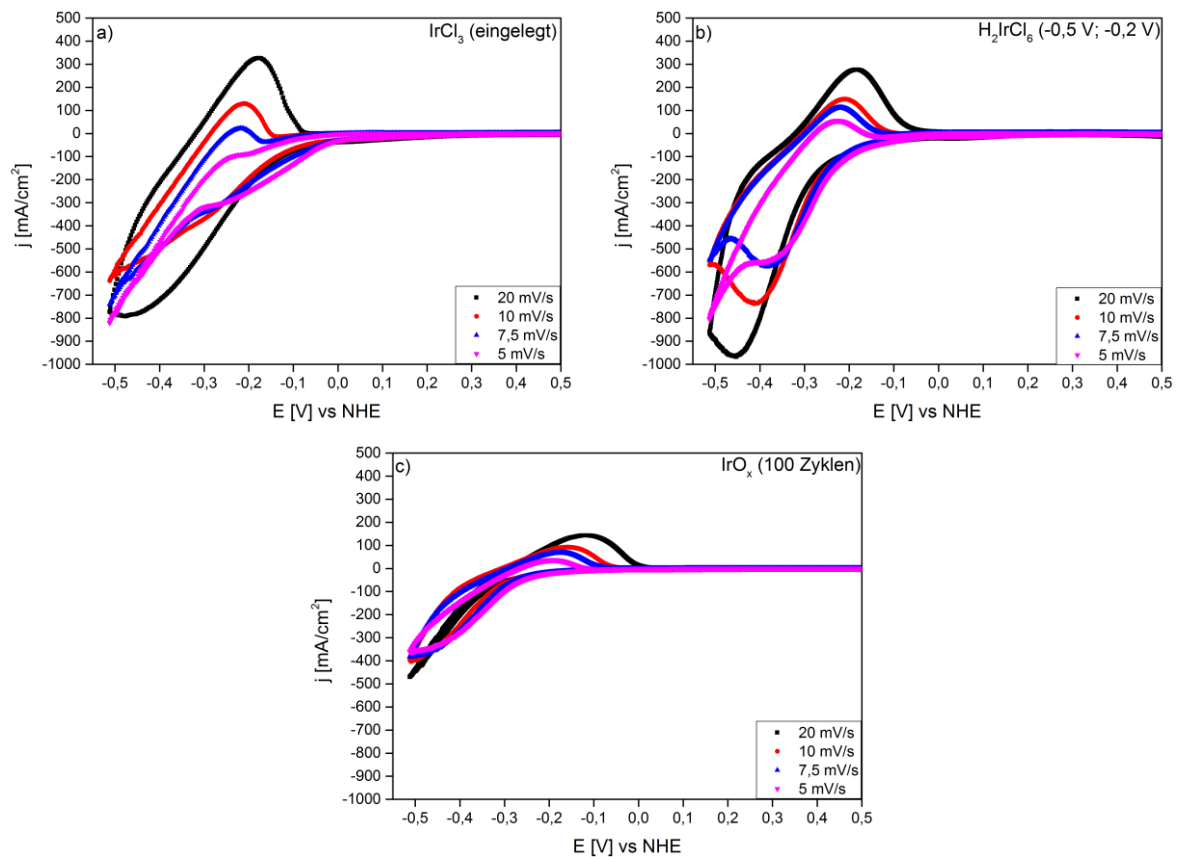


**Abbildung 65: Cylovoltammogramme ( $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ ): a) eingelegt in  $\text{IrCl}_3$ , b) CA mit  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ , c) 100 Zyklen in  $\text{IrO}_x$ -Lösung**

In den ICP-OES-Messungen der 0,2 M  $\text{VOSO}_4$ -Lösung konnten keine Rückstände des Iridiums festgestellt werden.

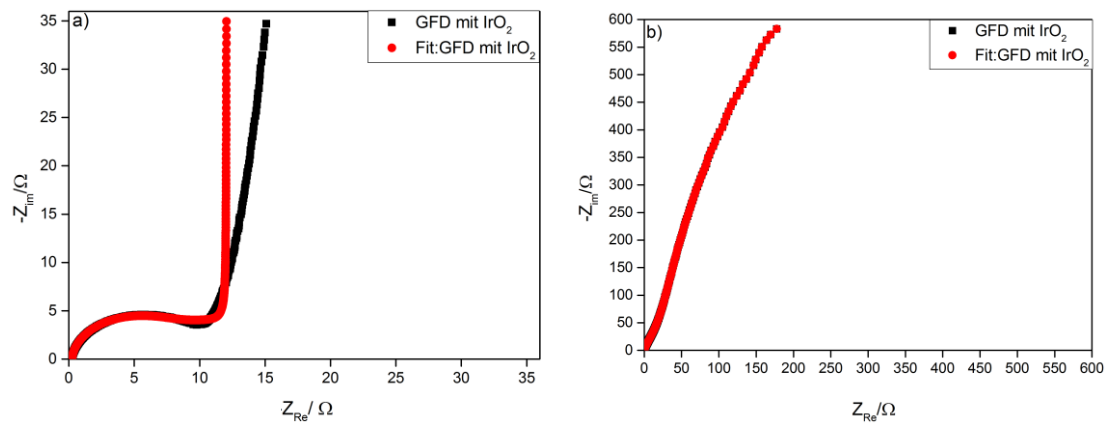
Da Iridium auch für Kathodenseite katalytische Aktivitäten in der Literatur [116] aufwies, wurden auch diese drei modifizierten Proben auf das Redoxpaar  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  getestet. Die größten Stromdichten erzeugte die elektrochemisch modifizierte Probe aus der  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ -Lösung. Hier sind der Oxidations- und Reduktionspeak des Redoxpaares  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  zu erkennen. Bei der chemisch modifizierten Probe mit  $\text{IrCl}_3$  hingegen ist nur der Oxidationspeak  $\text{V}^{2+}$  zu  $\text{V}^{3+}$  ersichtlich, der aber bei geringeren Scangeschwindigkeiten nicht mehr auftaucht, sondern direkt zur  $\text{H}_2$ -Bildung verläuft. Abbildung 66c) zeigt ebenfalls nur den Oxidationspeak an, der jedoch nur geringe Stromdichten aufweist wie die Probe mit  $\text{IrCl}_3$ .





**Abbildung 66: Cylovoltammogramme ( $V^{2+}/V^{3+}$ ): a) eingelegt in  $IrCl_3$ , b) CA mit  $H_2IrCl_6$ , c) 100 Zyklen in  $IrO_x$ -Lösung**

Von der elektrochemisch modifizierten Probe aus der  $H_2IrCl_6$ -Lösung wurden EIS-Messungen durchgeführt, die in Abbildung 67 die jeweiligen Nyquistplots darstellen. Der Nyquistplot enthält einen Halbkreis bei hohen Frequenzen und bei niedrigeren Frequenzen einen linearen Teil, der den Diffusionsprozess reflektiert. Beim Vergleich der Ladetransferwiderstände (Anhang: Tabelle 15) weist besonders  $Pt/RuO_2$ -Probe einen niedrigeren Widerstandswert für die Oxidation  $VO^{2+}$  zu  $VO_2^+$  an als die  $IrO_2$  modifizierte Probe. Zwar sind bei der CV-Messungen beide Peaks mit hohen Stromdichten zu erkennen, jedoch liegen ihre Peakpotentiale weiter auseinander, was dazu führt, dass der Ladetransferwiderstand bei der Iridium-Probe größer ist als bei der  $Pt/RuO_2$ -Probe.

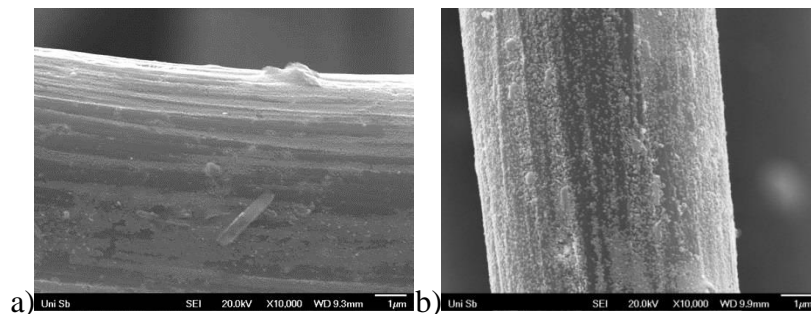


**Abbildung 67: EIS GFD modifiziert mit IrO<sub>2</sub> in 0,2 M VOSO<sub>4</sub>/ 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei a) 0,614 V; b) 0,24 V gegen Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Die Modifizierung mit der H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>-Lösung über den CA Weg, begünstigt die Kinetik der Redoxpaare VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> und V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup>

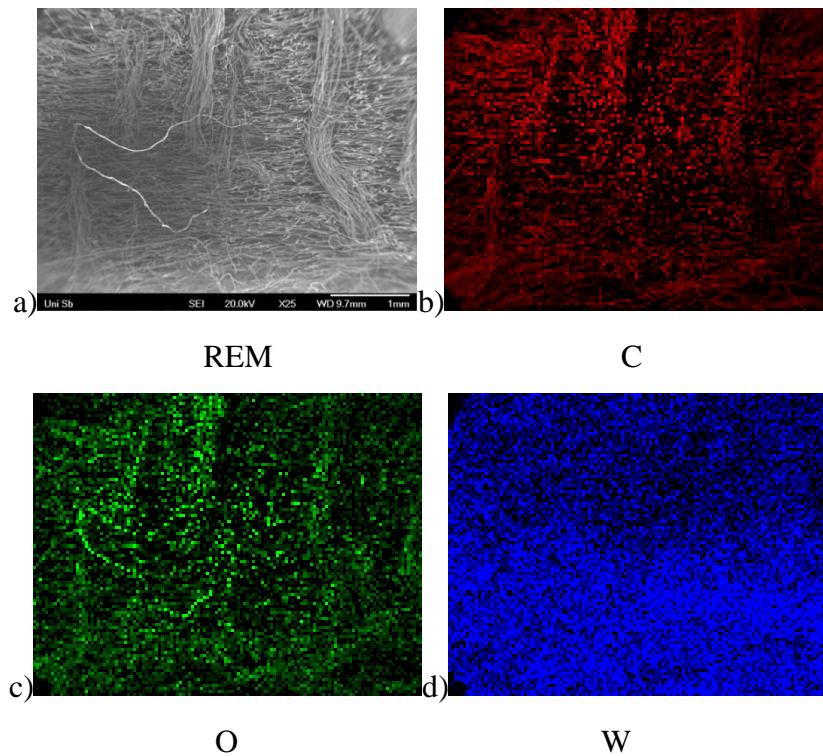
- Peroxy-Wolfram

Die Modifizierung mit WO<sub>3</sub> erfolgt über den chemischen und einmal über den elektrochemischen Weg. Für beide kann im REM-Bild eine Oberflächenvergrößerung des Filzes durch viele kleine Partikel beobachtet werden.



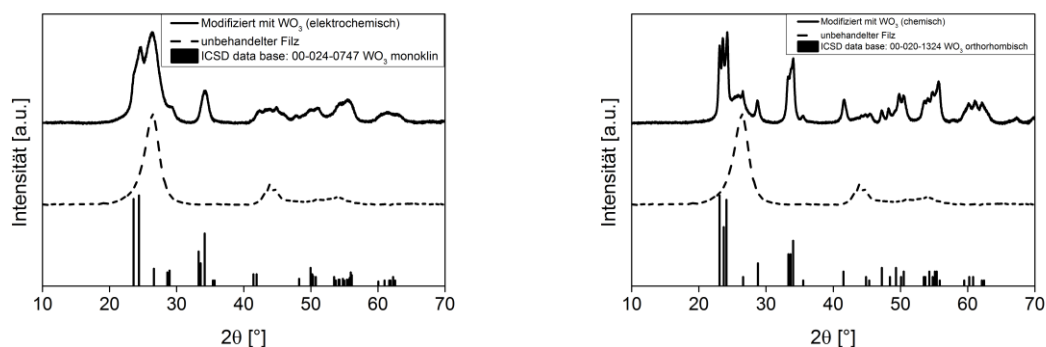
**Abbildung 68: REM a) WO<sub>3</sub> elektrochemisch modifiziert (-0,5 V; -0,2 V), b) WO<sub>3</sub> chemisch modifiziert**

Das Elementmapping in Abbildung 69 zeigt eine gleichmäßige Verteilung des Wolframs (blau) im Graphitfilz.



**Abbildung 69:** a) Querschnitt der modifizierten Probe mit  $\text{WO}_3$  (elektrochemisch,  $-0,5 \text{ V}$ ;  $-0,2 \text{ V}$ ); Mapping der Elemente b) Kohlenstoff (rot), c) Sauerstoff (grün), d) Wolfram (blau) von Abbildung a)

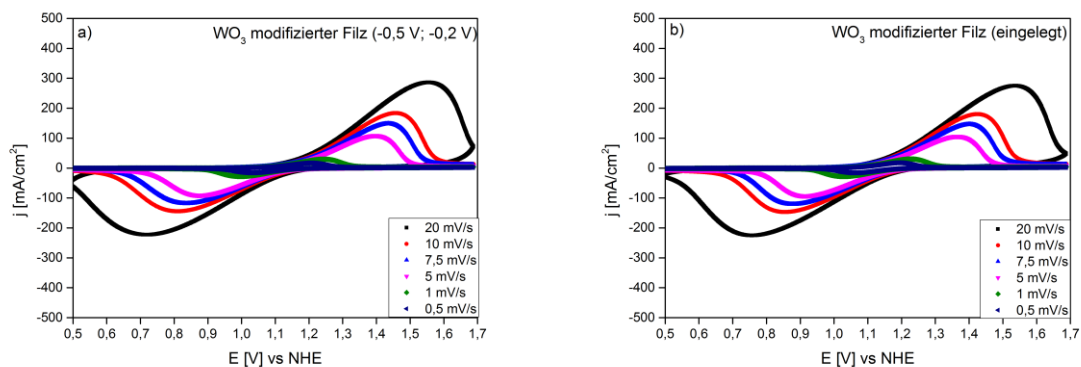
Die beiden XRD-Abbildungen veranschaulichen die jeweiligen Messungen der chemisch und elektrochemisch modifizierten Proben. Der elektrochemisch modifizierte Filz weist eine monokline  $\text{WO}_3$  Kristallstruktur auf und die chemisch modifizierte eine orthorhombische Kristallstruktur.



**Abbildung 70:** XRD: unbehaltener Filz (---), links: elektromodifizierter ( $-0,5 \text{ V}$ ;  $-0,2 \text{ V}$ ) Filz mit  $\text{WO}_3$  (—), rechts: chemisch oxidiertes Filz mit  $\text{WO}_3$  (—)

Die CV-Messungen zeigen in Abbildung 71a) den elektrochemisch modifizierten Graphitfilz modifiziert mit  $\text{WO}_3$ , 71 b) präsentiert die chemisch modifizierte Probe mit  $\text{WO}_3$ . Beide

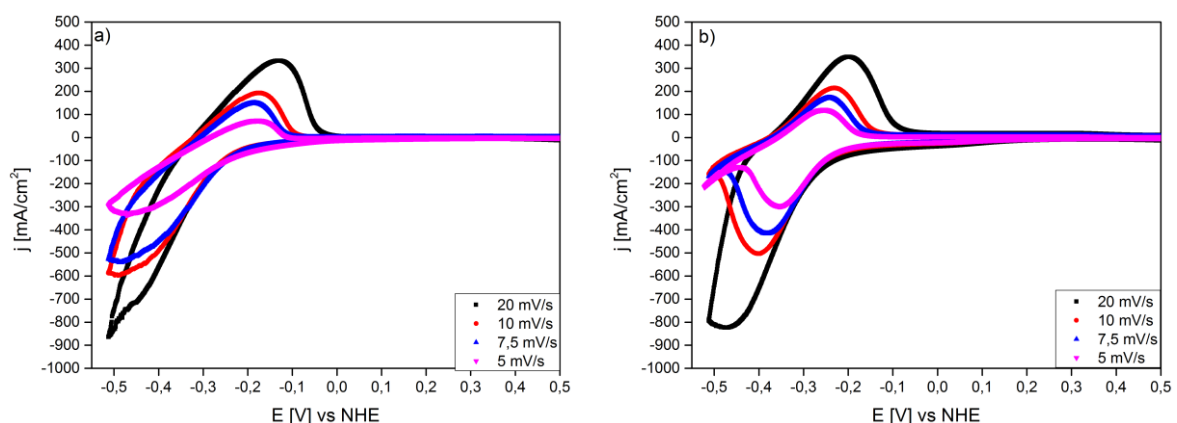
weisen hohe Stromdichten auf. Je höher die Scangeschwindigkeit, desto mehr driften der Reduktions- und Oxidationspeak voneinander weg.



**Abbildung 71: Cylovoltammogramme ( $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ ): elektrochemisch oxidiert: a) -0,5 V, -0,2V; b) chemisch oxidiert Filz mit  $\text{WO}_3$**

Alle 0,2M  $\text{VOSO}_4$ -Lösungen wurden der CV-Messung im ICP-OES charakterisiert um Rückstände von Wolfram in der Lösung feststellen zu können. Die Messungen ergaben, dass sich kein Wolfram von den Filzelektroden gelöst hat.

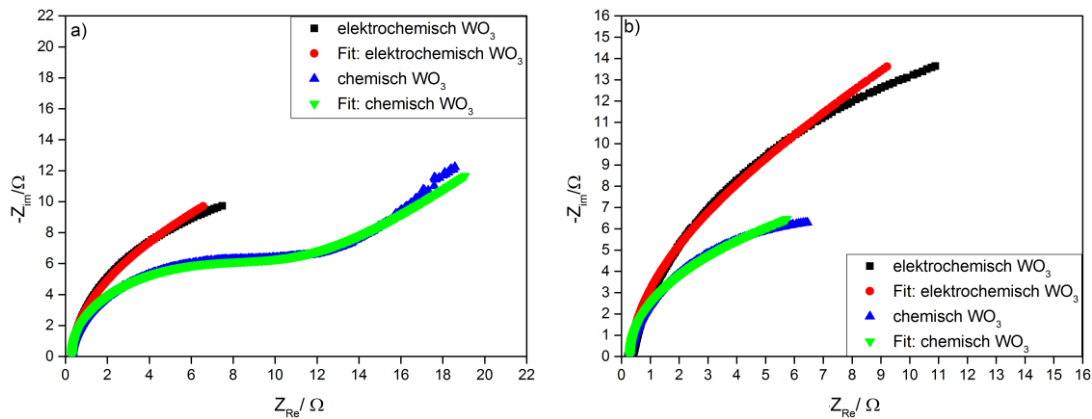
Das Redoxpaar  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  [125] wird ebenfalls betrachtet. Am besten sind die Peaks, Oxidations- und Reduktionsreaktionspeaks des  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  Redoxpaares mit den chemisch oxidierten Filz mit  $\text{WO}_3$  zu beobachten, d.h. dass  $\text{WO}_3$  ebenfalls eine katalytische Aktivität für das Redoxpaar  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  aufweist.



**Abbildung 72: Cylovoltammogramme ( $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ ): a) elektrochemisch oxidiertes Filz (-0,5 V, -0,2V), b) chemisch oxidiertes Filz mit  $\text{WO}_3$**

Abbildung 73 zeigt die Nyquistplots des elektrochemisch und chemisch modifizierten Filz mit  $\text{WO}_3$  in der 0,2 M  $\text{VOSO}_4 + 3$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung für das Redoxpaar  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ . Der Wert

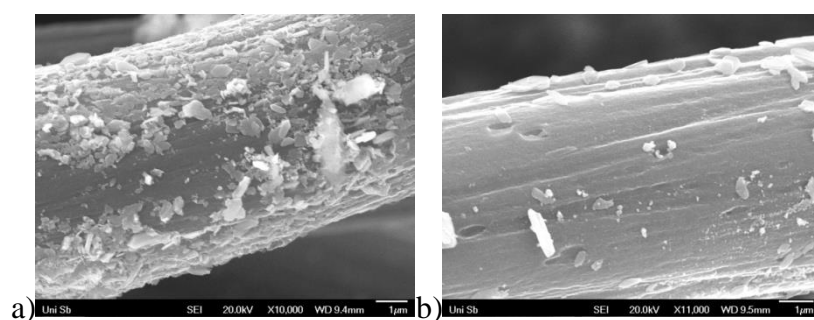
des Ladungswiderstandes beim elektrochemisch modifizierten  $\text{WO}_3$  Graphitfilz liegt für die Reaktion  $\text{VO}^{2+}$  zu  $\text{VO}_2^+$  bei  $10,11 \Omega$  und für die Reaktion  $\text{VO}_2^+$  zu  $\text{VO}^{2+}$  bei  $9,89 \Omega$ . Die Werte für den chemisch modifizierten Filz liegen etwas darunter, bei  $9,36$  und  $7,01 \Omega$ .



**Abbildung 73: EIS elektrochemisch und chemisch  $\text{WO}_3$  modifizierter Filz in  $0,2 \text{ M VO}_4 / 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  bei a)  $0,67 \text{ V}$ , b) GFD  $0,22 \text{ V}$  gegen  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$**

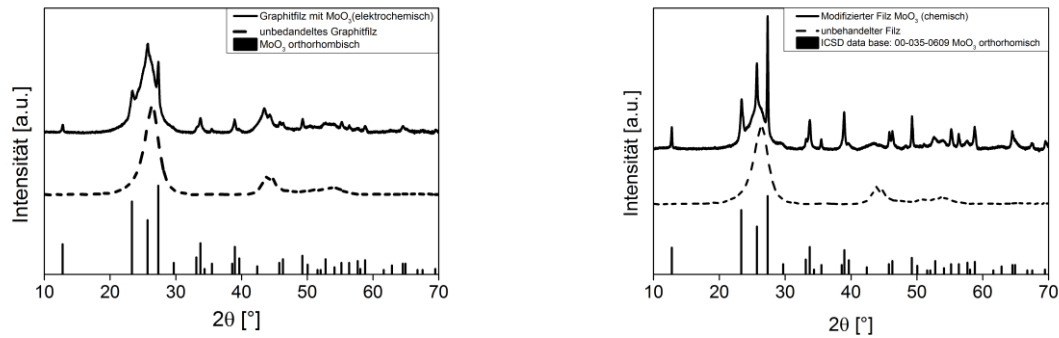
- Peroxy-Molybdän

Die REM-Bilder zeigen den elektrochemisch modifizierten Filz mit  $\text{MoO}_3$  (Abbildung 74a)) und den chemisch behandelten Graphitfilz mit der Peroxy-Molybdän-Lösung. Auf beiden ist zu erkennen, dass bei der Abscheidung des  $\text{MoO}_3$  sich schmale Platten bilden, die eine durchschnittliche Größe von ca.  $1 \mu\text{m}$  besitzen und für eine erhöhte Oberflächenbildung sorgen.



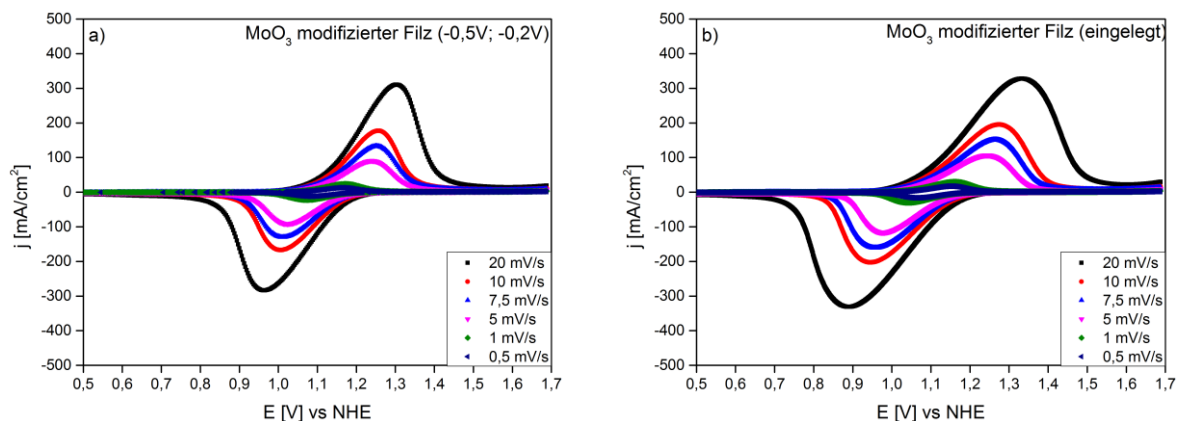
**Abbildung 74: REM a)  $\text{MoO}_3$  elektrochemisch modifiziert ( $-0,5\text{V}$ ;  $-0,2\text{V}$ ), b)  $\text{MoO}_3$  chemisch modifiziert**

Die XRD-Aufnahmen weisen bei beiden eine orthorombische Kristallstruktur des  $\text{MoO}_3$  auf. Die Peaks des  $\text{MoO}_3$  entsprechen den Werten aus der XRD-Datenbank. Die gestrichelte Linie verweist auf den unbehandelten Graphitfilz.



**Abbildung 75: XRD: unbedandelter Filz (---), links: elektromodifizierter Filz mit MoO<sub>3</sub> (—), rechts: chemisch oxidiertes Filz mit MoO<sub>3</sub> (—)**

Die modifizierten MoO<sub>3</sub> Elektroden zeigen einen steigenden Anstieg der Polarisation mit wachsender Scangeschwindigkeit. Ihre Potentialdifferenz ist geringer als die der vorherig getesteten modifizierten Elektroden. Eine große aktive Oberfläche wird beobachtet sowie eine verbesserte elektrochemische Aktivität am Redoxpaar VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>.



**Abbildung 76: Cylovoltammogramme (VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>): elektrochemisch oxidiert(-0,5 V, -0,2V), a)-0,5 V, -0,2V; b) chemisch oxidiertes Filz mit MoO<sub>3</sub>**

In der ICP-OES-Messung wurde festgestellt, dass sich ca. 80% des Molybdäns in der Elektrolytlösung befanden. Da es möglich ist, dass diese Ionen auf die Kathodenseite der Zelle gelangen könnten, wurde ebenfalls das Redoxpaar V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup> untersucht.

Bei beiden sind Oxidations- und Reduktionspeak deutlich sichtbar. Dies bedeutet, dass das Metalloxid MoO<sub>3</sub> katalytische Aktivitäten für das Redoxpaar V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup> aufweist und es keinen negativen Effekt auf der Kathodenseite mit sich bringt, wenn Mo-Ionen durch die Membran auf die andere Seite der Zelle gelangen. Bei der chemisch modifizierten Probe mit MoO<sub>3</sub> liegen die Stromdichten etwas höher.

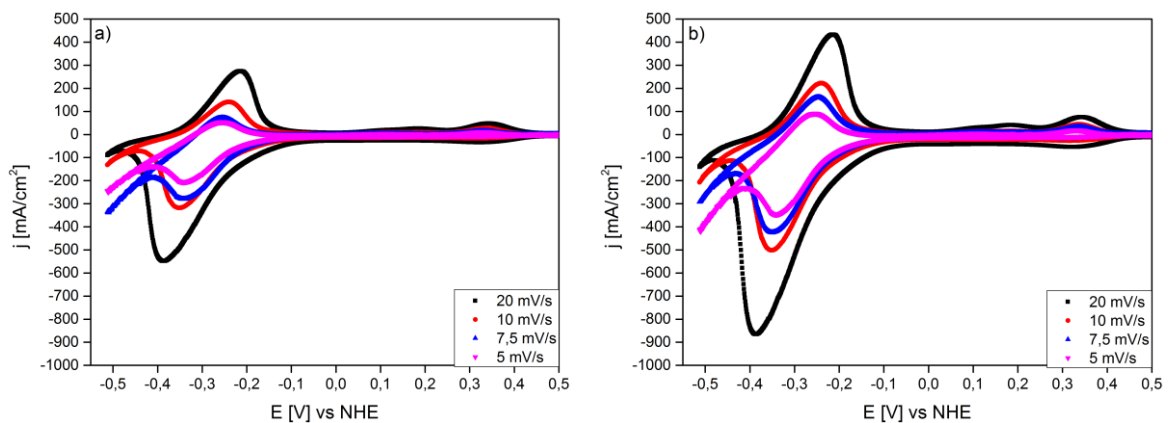


Abbildung 77: Cylovoltammogramme ( $V^{2+}/V^{3+}$ ): a) elektrochemisch oxidiertes Filz (-0,5 V, -0,2V), b) chemisch oxidiertes Filz mit  $MoO_3$

Bei hohen Frequenzen zeigen beide Elektroden einen Halbkreis und einen linearen Anteil bei niedrigeren Frequenzen, dies deutet darauf hin, dass die Reaktionen  $VO^{2+}$  zu  $VO_2^+$  und  $VO_2^+$  zu  $VO^{2+}$  mix-gesteuert werden vom Ladetransfer und Diffusionsschritt. Der Widerstand des Ladedurchtritts liegt beim chemisch modifizierten Filz mit  $MoO_3$  etwas niedriger als beim elektrochemisch modifizierten Filz mit  $MoO_3$ .

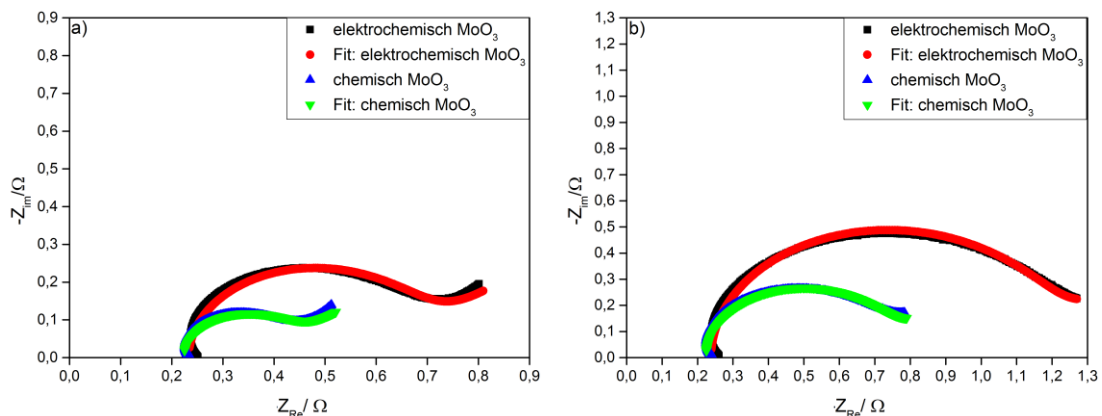


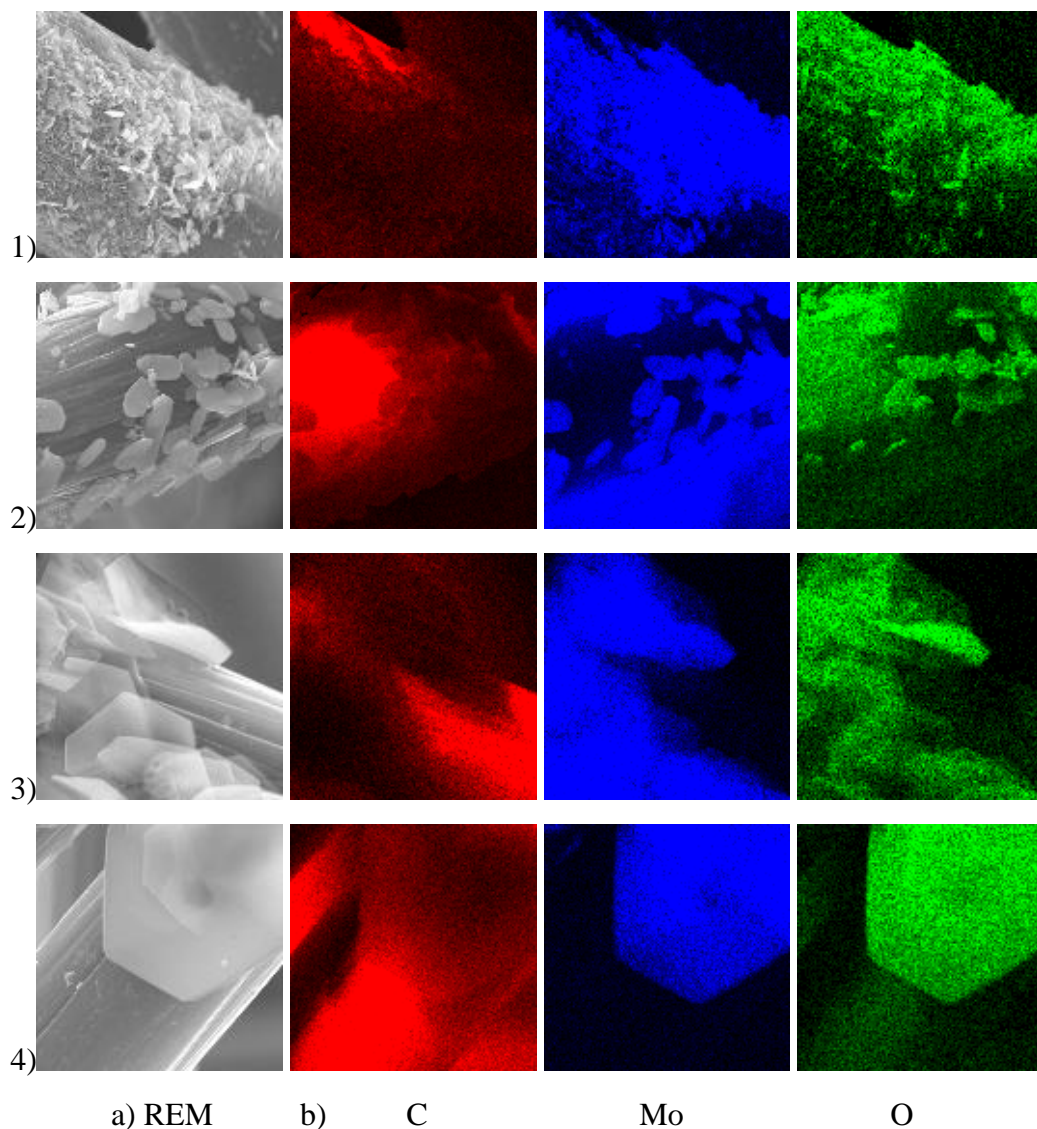
Abbildung 78: EIS elektrochemisch und chemisch  $MoO_3$  modifizierter Filz in 0,2 M  $VOSO_4$  / 3 M  $H_2SO_4$  bei a) 0,55 V, b) GFD 0,33 V gegen  $Hg/Hg_2SO_4$

Die Modifizierung auf dem chemischen und elektrochemischen Weg mit  $MoO_3$  zeigte bei beiden Redoxpaaren eine katalytische Aktivität. Jedoch löst sich das Molybdän vom Filz ab, weswegen auch Untersuchungen mit verschiedenen Molybdänkonzentration der Peroxy-Molybdän-Lösung (als Additiv) in der 0,2 M  $VOSO_4$  + 3 M  $H_2SO_4$  Elektrolytlösung durchgeführt wurden.



- Peroxy-Molybdän-Lösung in 0,2 M  $\text{VO}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

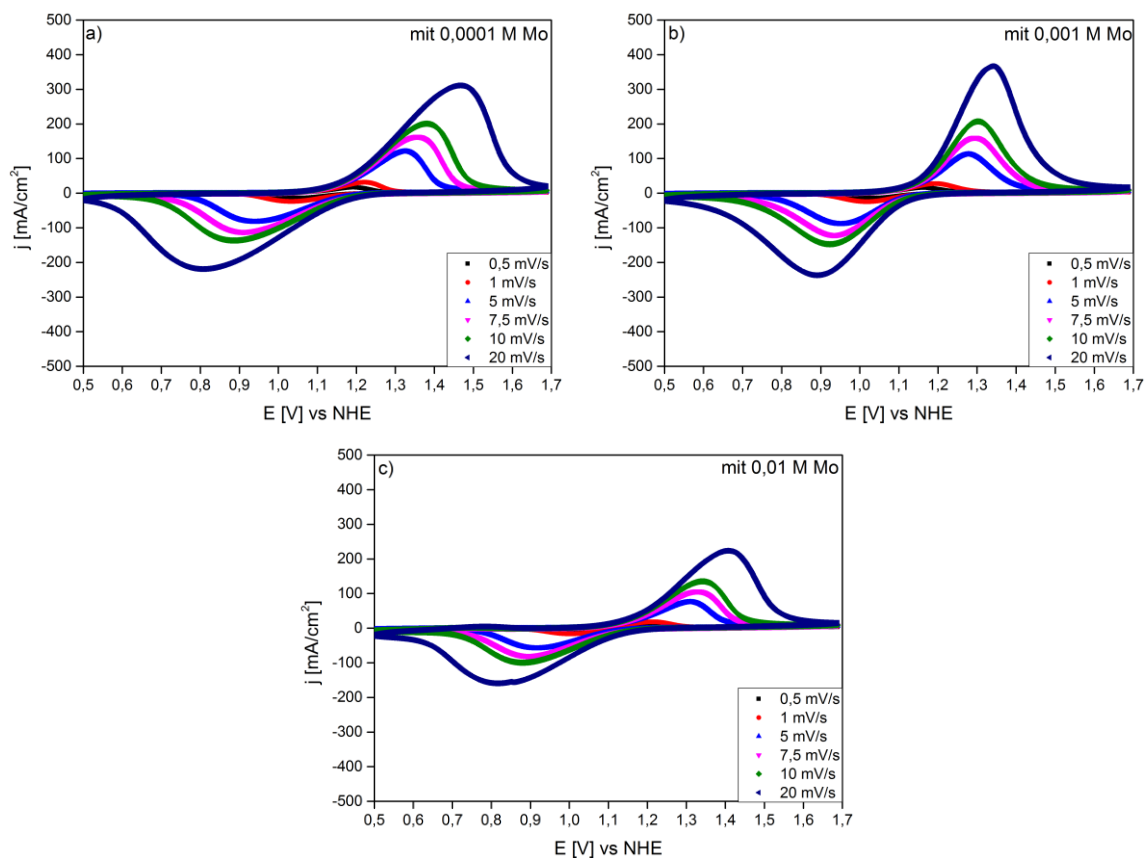
Nach den CV-Messungen in 0,2 M  $\text{VO}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + x \text{ mM Mo}$  wurden zu den jeweiligen elektrochemisch oxidierten Graphitfilzen REM-Bilder erstellt mit den dazugehörige Elementmapping der Elemente Kohlenstoff, Molybdän und Sauerstoff. Abbildung 79 1) zeigt das Beispiel der elektrochemisch modifizierten  $\text{MoO}_3$ -Probe, die wie zuvor gesehen feine Plättchen ausbildet. Die Proben 2-4) weisen größere Plättchen des Molybdäns auf, die mehrere  $\mu\text{m}$  breit und lang sind.



**Abbildung 79:** a) Ausschnitt der modifizierten Proben nach CV b) Mapping der Elemente Kohlenstoff (rot), Sauerstoff (grün), Molybdän (blau) und Sauerstoff (grün) von der jeweiligen Abbildung a); 1) elektrochemisch oxidiertes Filz mit  $\text{MoO}_3$ , 2) 0,2 M  $\text{VO}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  mit 10 mM Mo, 3) mit 0,1 mM Mo, 4) mit 1 mM Mo

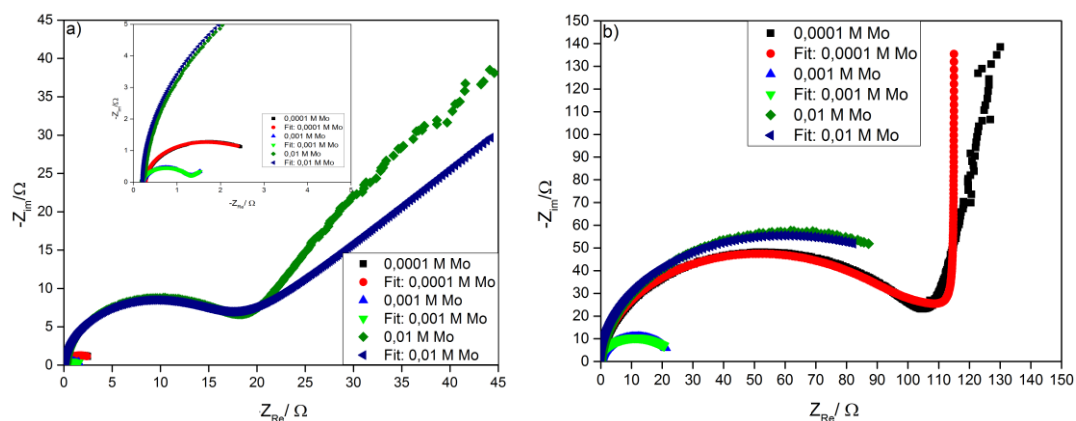


Aus den CV-Darstellungen ist ersichtlich, dass die Konzentration des Molybdäns in der 0,2 M  $\text{VO}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung eine Rolle spielt. Die niedrigste addierte Mo-Konzentration (0,1 mM Mo) zeigt hohe Stromdichten für Oxidations- und Reduktionspeak, jedoch wandern die Peaks mit steigender Scangeschwindigkeit weiter auseinander. Hingegen die addierte Konzentration von 1 mM Mo sich als reversibler erweist und höhere Stromdichten als die vorherige Probe aufzeigt. Die Elektrolytlösung mit der höchsten Mo Konzentration (10 mM Mo) weist daraufhin, dass eine erhöhte Mo-Konzentration einen negativen Effekt auf die Reaktion ausüben kann. Denn die Stromdichten sinken und die Potentialdifferenzen der Peaks vergrößern sich mit steigender Scangeschwindigkeit. Das heißt, dass ein Gleichgewicht zwischen der elektrochemischen Aktivität und der Konzentration der Vanadiumionen existiert [135]. Bei den CV-Messungen handelt es sich dabei um quasireversible Redoxprozesse, da die Peakdifferenz bei den verschiedenen Scangeschwindigkeiten größer als 59 mV beträgt [135].



**Abbildung 80: Cylovoltammogramme ( $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ ): elektrochemisch oxidiert: a) +0,1 mM Mo; b) +1 mM Mo; c) +10 mM Mo in 0,2 M  $\text{VO}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$**

Die verbesserte elektrochemische Aktivität des Elektrolyten beruht auf den Mo-Ionen (1 mM Mo) in der Lösung. Der Ladungsdurchtrittswiderstand ist bei der Konzentration von 1 mM Mo des Additivs am geringsten, was ebenfalls aus der CV-Messung ersichtlich wird. Ein Grund für die verbesserte Aktivität könnte die Veränderung der Hydrationslage des Vanadiums sein, die die Reaktion begünstigt [135].



**Abbildung 81:** EIS elektrochemisch oxidierte Graphitelektrode in 0,2 M VOSO<sub>4</sub>/ 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + x M Mo a) 0,1 mM Mo 0,61 V; 1 mM Mo 0,59 V; 10 mM 0,65 V; b) 0,01 mM Mo 0,22 V; 1 mM Mo 0,256 V; 10 mM 0,23 V gegen Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Für die Reduktion und Oxidation des Paares VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> eignet sich ebenfalls ein Zusatz von Mo-Metallionen in Lösung, die die Reaktion beeinflussen kann.

- **Strom-Spannungskurven**

Die Polarisationskurven werden in einer 9,61 cm<sup>2</sup>-Zelle durchgeführt. Dabei wird die VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Seite mit dem jeweils modifiziertem Filz ersetzt. Auf der negativen Seite der Zelle befindet sich ein oxidiertes Filz. Die Messungen werden mehrmalig durchgeführt.

Bei den Ladepolarisationskurven sind deutlich höhere Stromdichten mit der Verwendung der elektrochemisch modifizierten WO<sub>3</sub> ( $0,35 \frac{A}{cm^2}$ ) und MO<sub>3</sub> ( $0,45 \frac{A}{cm^2}$ ) zu erreichen als mit den anderen modifizierten Elektroden. Dies deutet darauf hin, dass bei den Ladepolarisationskurven eine geringere Ladespannung im Vergleich zu den anderen Ladepolarisationskurven zu erwarten wäre.

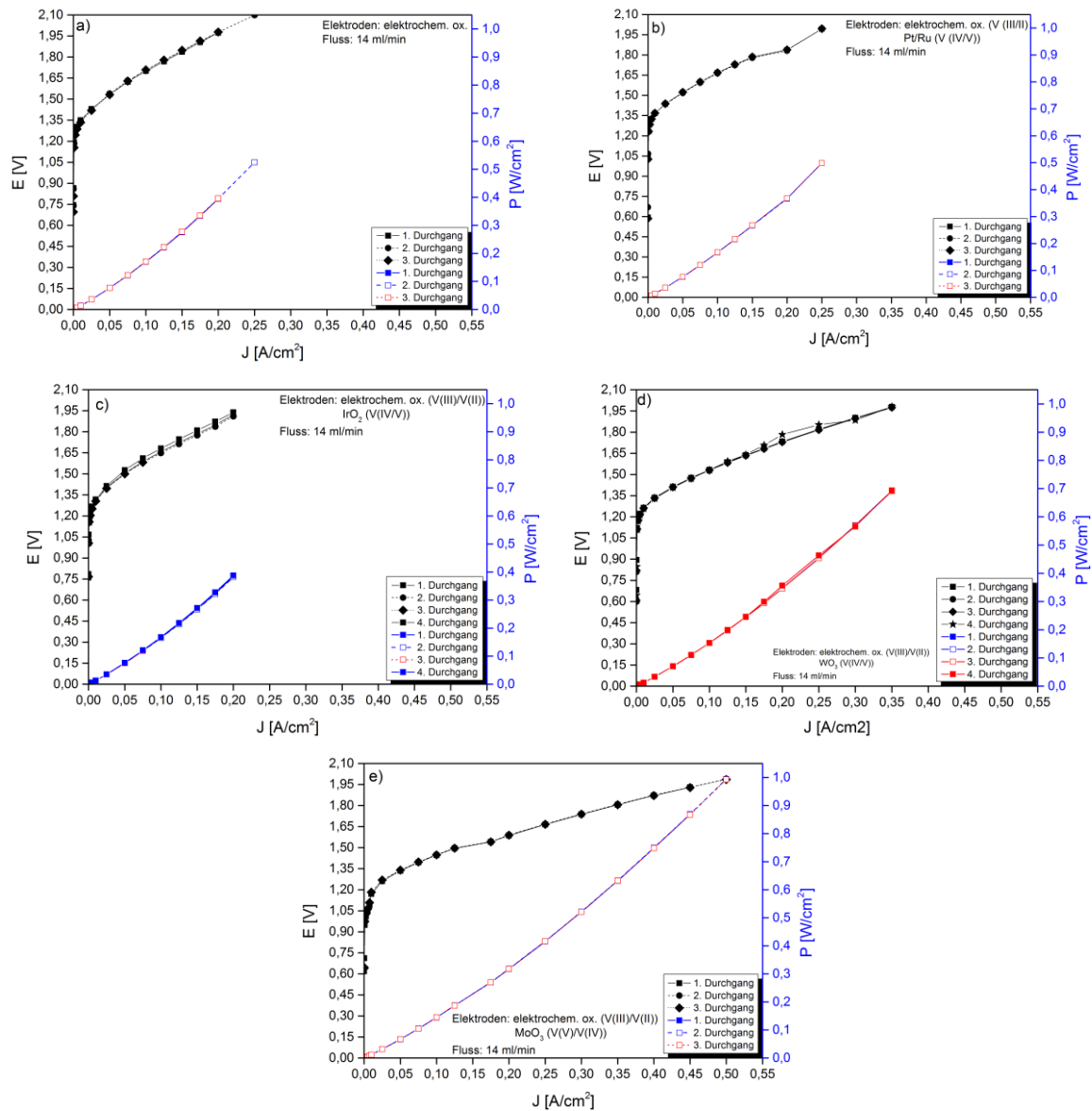
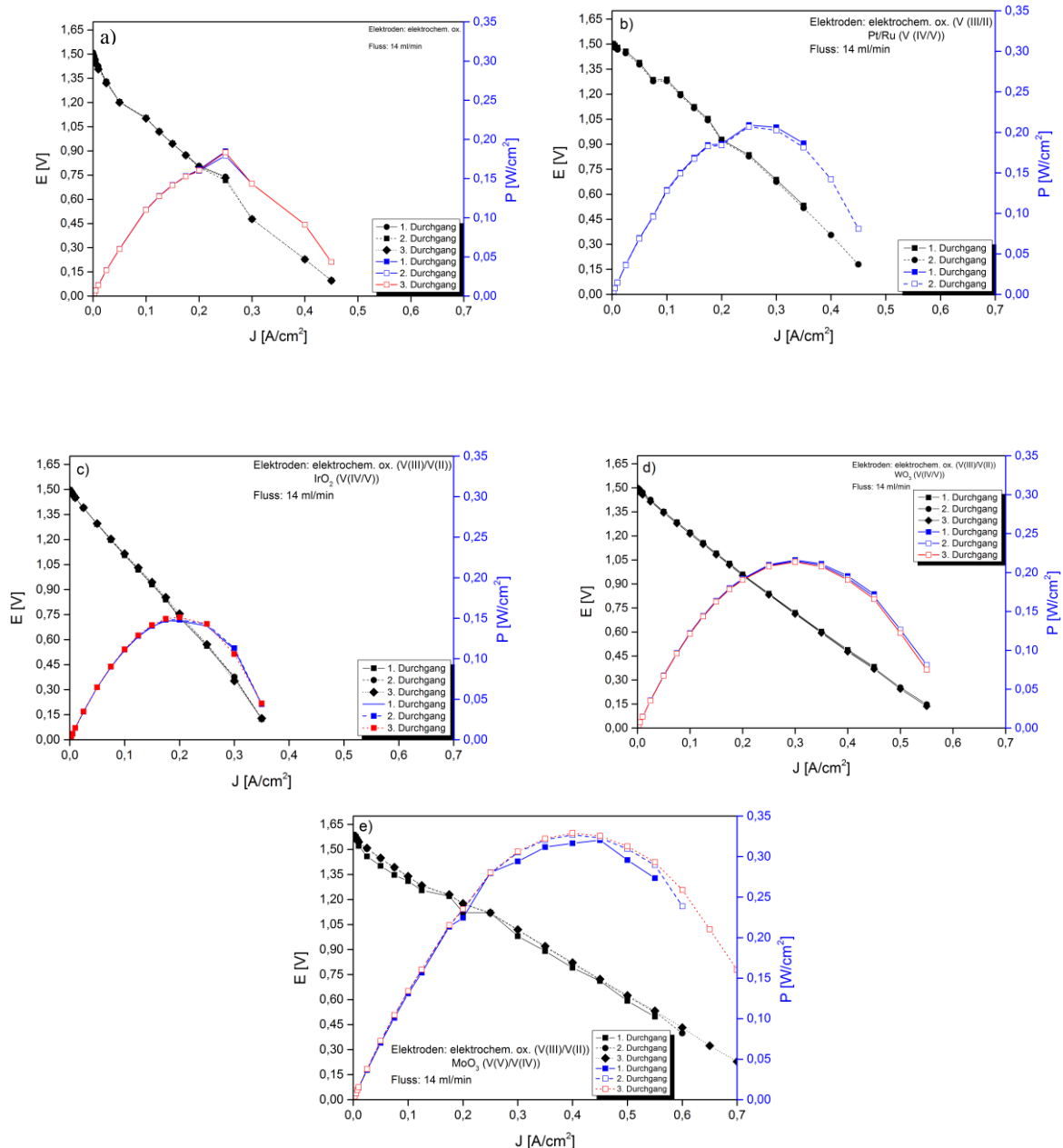


Abbildung 82: Ladepolarisations- und Leistungskurven mit modifiziertem Filz auf der  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Seite

Bei den Entladepolarisationskurven zeigen die Abbildungen 83d) und e) die weitesten Stromdichten an. Dabei handelt es sich, wie auch bei den Ladekurven, um die elektrochemisch modifizierten Filz  $\text{WO}_3$  ( $0,55 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ) und  $\text{MoO}_3$  ( $0,7 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ). Auch deren Leistungsdichte ( $0,225 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ;  $0,33 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ) liegt höher als der anderen modifizierten Elektrodenmaterialien. Auf Grund dessen, müssten hier auch die größten VE bei den Lade-/Entladetests entstehen.

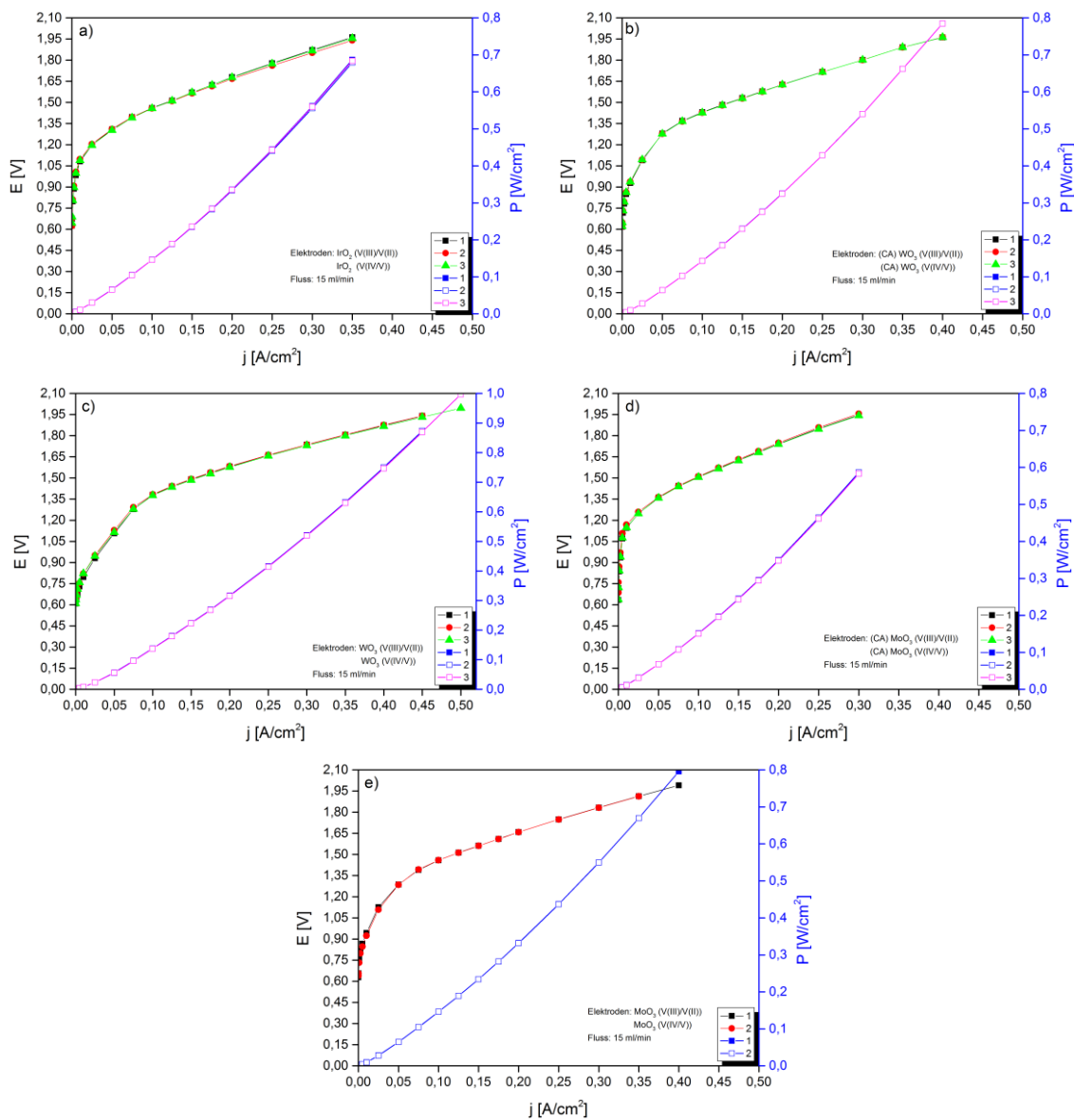


**Abbildung 83: Entladepolarisations- und Leistungskurven mit modifiziertem Filz auf der  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Seite**

Auf beiden Seiten der Zelle befindet sich die modifizierten Filze:  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  (elektrochemisch und chemisch modifiziert) und  $\text{MoO}_3$  (elektrochemisch und chemisch modifiziert). Der modifizierte Filz mit  $\text{Pt/RuO}_2$  wird nicht auf beiden Seiten eingesetzt, da dieser Filz keine katalytische Aktivität auf das Redoxpaar  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  ausübt, da eine Wasserstoffüberspannung am Pt gegeben ist.

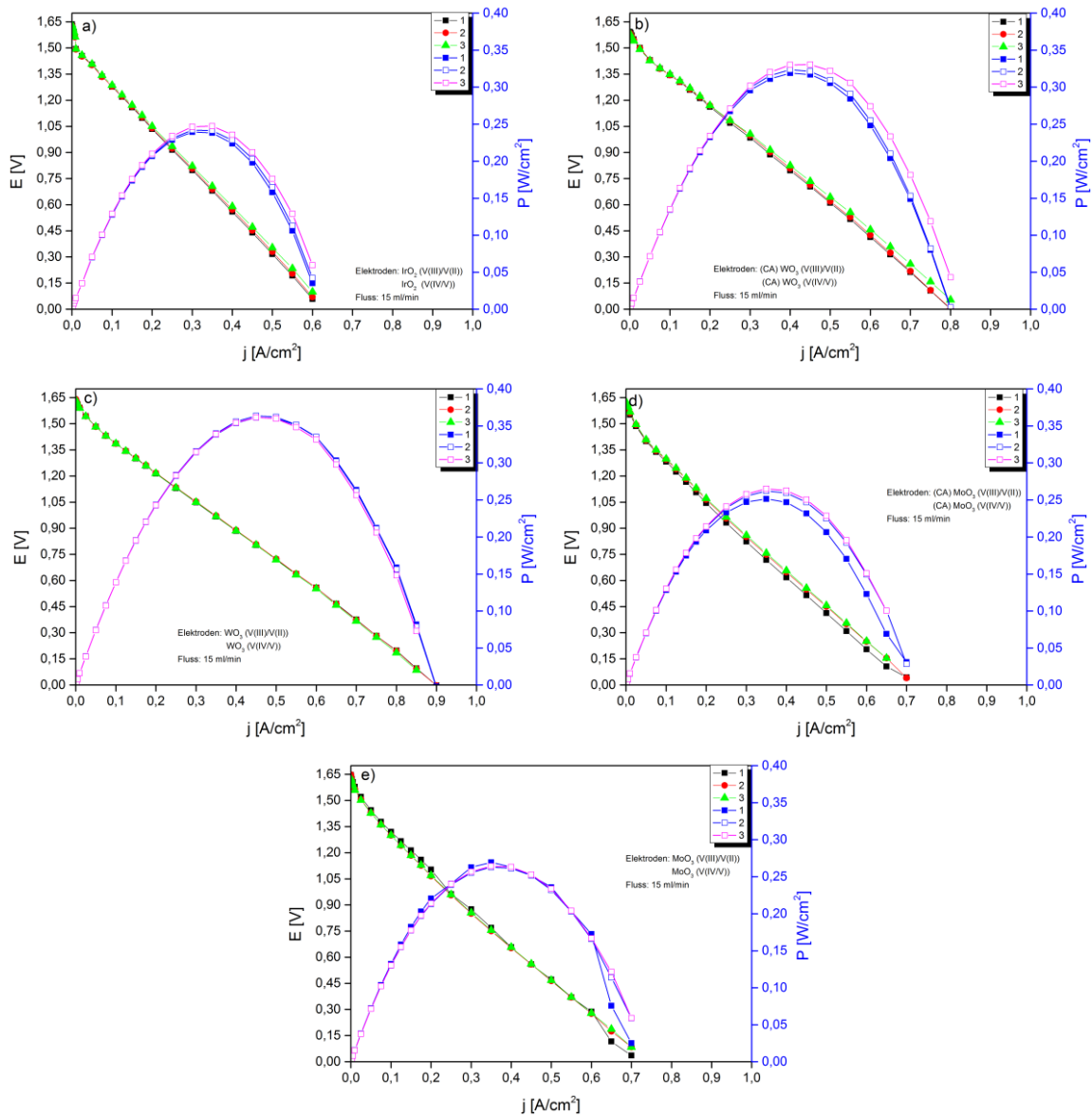
Eine deutliche Erhöhung der Stromdichten ist bei den Ladepolarisationskurven zu verzeichnen. Eine Ausnahme bildet das elektrochemisch modifizierte  $\text{MoO}_3$  Filz (Abbildung 82e)). Beim Vergleich der elektrochemisch und chemisch modifizierten Graphitfilze mit  $\text{WO}_3$

und  $\text{MoO}_3$  ist eine leichte Erhöhung in der Strom- und Leistungsdichte bei dem chemisch modifizierten Filzen zu beobachten.



**Abbildung 84: Ladepolarisations- und Leistungskurven mit modifiziertem Filz auf beiden Seiten**

Die Entladepolarisationskurven zeigen höhere Strom- und Leistungsdichten auf als beim Einsatz einer modifizierten Elektrode mit Metalloxiden. Beim Vergleich der elektrochemisch und chemisch modifizierten Filze mit  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$ , ergibt sich eine höhere Leistungsdichte beim chemisch modifizierten Elektrodenmaterial. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen der Impedanzmessungen (Anhang: Tabelle 15 und 16) überein, die bei den chemisch modifizierten Filzen den niedrigen Ladungsdurchtrittswiderstand ergeben.



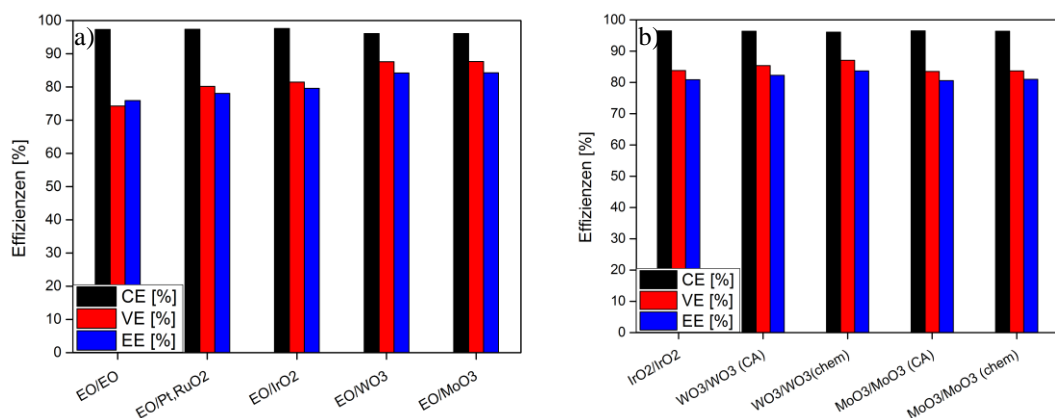
**Abbildung 85: Entladepolarisations- und Leistungskurven mit modifiziertem Filz auf beiden Seiten**

Durch das Einsetzen der modifizierten Filze auf beiden Seiten der Zelle können die Strom- und Leistungsdichten erhöht werden.

- **Lade-/Entladetests**

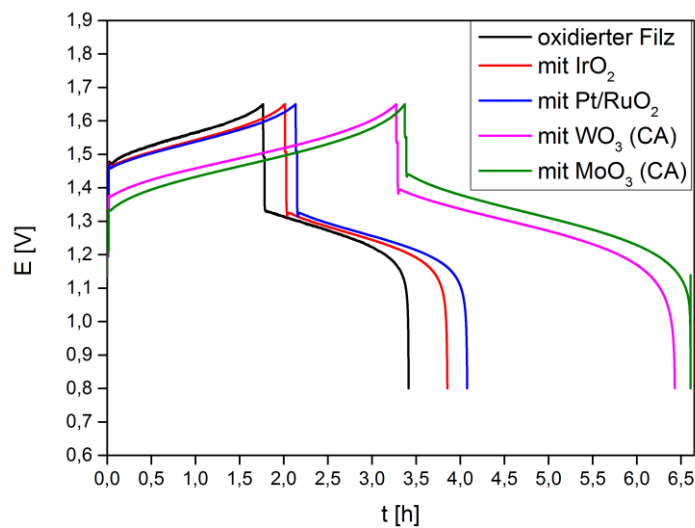
Bei den Lade-/Entladetests werden Messungen durchgeführt, die mit dem Einsatz eines modifizierten Filzes für die  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Seite und dem Ersetzen beider Seiten mit einem modifizierten Filz mit Metalloxid von statten gehen. Abbildung 86 gibt einen Überblick über die Einzelnen Effizienzen der jeweiligen Messungen (Anhang: Tabelle 17 und 18). Die CE beträgt bei allen Tests ca. 97 %, da als Membran F-1850 verwendet wurde. Unterschiede

treten vor allem bei den VE auf. Die VE steigt mit dem Einsatz der modifizierten Filz auf der  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Seite: EO (elektrochemisch oxidierter Filz, 74,3%) < Pt/RuO<sub>2</sub> modifizierter Filz (80,2%) < IrO<sub>2</sub> modifizierter Filz (81,5%) < WO<sub>3</sub> modifizierter Filz (87,6%) < MoO<sub>3</sub> modifizierter Filz (87,7%). Daraus resultiert die höchste EE von 84,3 % aus der Kombination von elektrochemisch oxidiertem Filz auf der  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ -Seite und elektrochemisch modifiziertem MoO<sub>3</sub> Graphitfilz auf der  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Seite. Durch das Einsetzen beider modifizierter Filze in die Zelle konnte bei IrO<sub>2</sub> eine VE Steigerung von 2,3 % beobachtet werden. Die modifizierten MoO<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub> Proben weisen einen leichten Rückgang ihrer VE auf. (IrO<sub>2</sub> modifizierter Filz (83,8%) < MoO<sub>3</sub> elektrochemisch modifizierter Filz (83,5%) < MoO<sub>3</sub> chemisch modifizierter Filz (83,7%) < WO<sub>3</sub> elektrochemisch modifizierter Filz (85,4%) < WO<sub>3</sub> chemisch modifizierter Filz (87,1%). Die höchste EE erzielt die chemisch modifizierten WO<sub>3</sub> Graphitfilzelektroden mit einem Wert von 83,7%.



**Abbildung 86: Bestimmung der Effizienzen nach 50 Zyklen a)  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Seite mit modifiziertem Filz ersetzt in der RFB; b) beide Seiten der RFB mit modifiziertem Filz ersetzt**

In Abbildung 87 sind die Lade- und Entladekurven der modifizierten Filze im Vergleich des 5. Zyklus dargestellt. Beim Laden der VRFB zeigen der MoO<sub>3</sub> und der WO<sub>3</sub> modifizierte Filz (auf der  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Seite) eine deutliche Verringerung der Ladespannung und eine Erhöhung der Entladespannung. Dies führt dazu, dass die VE sich deutlich verbessert.



**Abbildung 87: Lade- /Entladekurven (5 Zyklus): Oxidierter Filz auf der V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup>-Seite, modifizierter Filz auf der VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Seite**

#### 7.4. Fazit

Der Graphitfilz GFD wurde mit unterschiedlichen Metall/Metalloxiden modifiziert. Durch verschiedene Charakterisierungsmethoden konnte das Verhalten in der 0,2 M VOSO<sub>4</sub>-Lösung und in der Batterie analysiert werden.

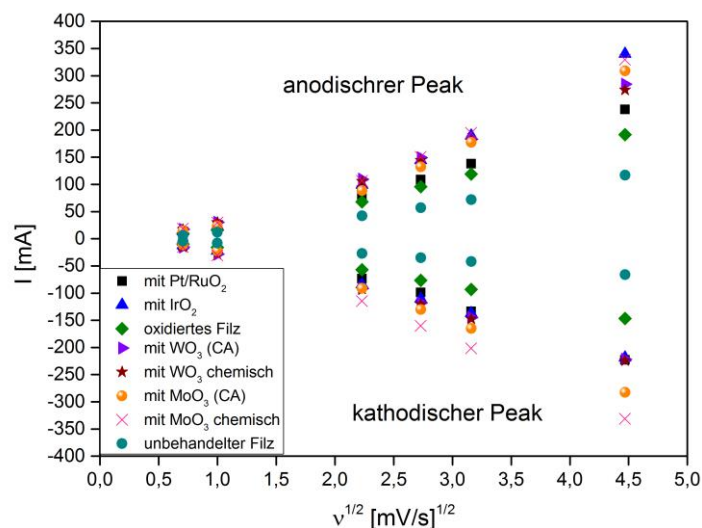
- Cyclovoltammetrie: Bei den CV-Messungen unterliegen alle Reaktionen dem quasireversiblen Prozess, da der Abstand der Potentialpeaks mit der Scangeschwindigkeit zunimmt und größer als 59 mV ist. Über die Randles-Sevcik-Gleichung wird die elektrochemische Oberfläche (ECSA: electrochemical surface area) und somit die katalytische verfügbare Aktivität für die elektrochemische Reaktion ermittelt [50].

$$\text{Irreversibler Fall: } I = 2,99 \cdot 10^5 \text{ A } [O]_0 \sqrt{\alpha D v} \quad (23) [50]$$

$I$  entspricht dem anodischen Peakstrom der Oxidation zu VO<sub>2</sub><sup>+</sup> [A],  $A$  entspricht der Fläche der Elektrode [cm<sup>2</sup>],  $\alpha$  ist der Ladetransferkoeffizient (0,5),  $[O]_0$  ist die Konzentration der elektroaktiven Spezies,  $D$  gibt den Diffusionskoeffizienten wieder [ $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ ] ( $10^{-6}$  [ $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ ] [50]) und  $v$  ist die Scangeschwindigkeit [ $\frac{\text{V}}{\text{s}}$ ]. Es sollte angemerkt werden, dass alle ECSA als annähernd berücksichtigt werden: die



Elektroden sind nämlich porös und dies führt zu Variationen unterschiedlicher Diffusionsgradienten auf der Elektrodenoberfläche. Die ECSA  $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{mg}}\right]$  der modifizierten Elektroden sind: unbehandeltes Graphitfilz (0,014), mit  $\text{IrO}_2$  modifizierter Filz (0,031), mit  $\text{Pt/RuO}_2$  modifizierter Filz (0,027), elektrochemisch oxidierter Filz (0,026), chemisch modifiziert mit  $\text{WO}_3$  (0,035), elektrochemisch modifiziert mit  $\text{WO}_3$  (0,037), chemisch modifiziert mit  $\text{MoO}_3$  (0,042), elektrochemisch modifiziert mit  $\text{MoO}_3$  (0,039). Wie auch aus der Abbildung 88 zu entnehmen ist, besteht eine lineare Beziehung zwischen  $I$  und  $\sqrt{v}$ . Diese Beziehung kann als Indikator gesehen werden, welche eine schnelle Elektrodenreaktion und eine diffusionskontrollierte Reaktion initiiert [112].

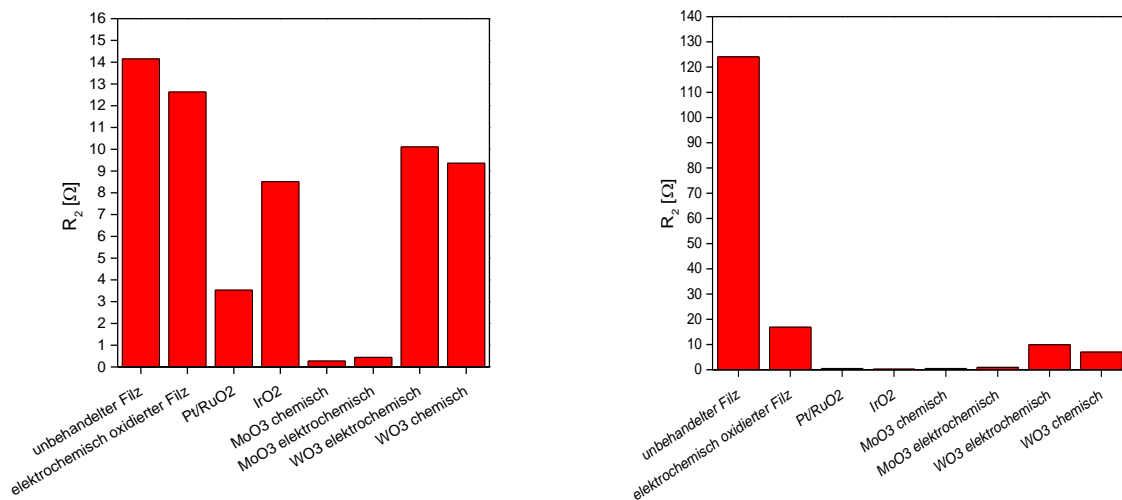


**Abbildung 88: Randles-Sevcik Plot aus den CV-Daten**

Die modifizierten Elektroden zeigen eine exzellente elektrochemische Aktivität für das Redoxpaar  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ . Der chemisch modifizierte  $\text{MoO}_3$  Graphitfilz weist die größte aktive Oberfläche auf und besitzt eine der besten reversiblen CV's.

- Impedanz: In Tabelle 15 und 16 im Anhang sind die jeweiligen Werte der Messergebnisse der Impedanzmessungen zusammengetragen. Entsprechend der Nährungskurven liegen die Elektrolytwiderstandswerte zwischen  $0,22 \Omega$  und  $0,29 \Omega$ , so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Messungen unter denselben Voraussetzungen gemessen wurden [132]. Abbildung 89 stellt die Ladungsdurchtrittswiderstände der einzelnen modifizierten Elektroden im

Balkendiagramm dar. Dabei handelt es links um die Widerstände bei der die Oxidation von  $\text{VO}^{2+}$  zu  $\text{VO}_2^+$  und rechts um die Reduktion von  $\text{VO}_2^+$  zu  $\text{VO}^{2+}$  abläuft.



**Abbildung 89: Balkendiagramm der Ladungsdurchtrittswiderstände der modifizierten Filze in 0,2 M  $\text{VOSO}_4$ +3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  links:  $\text{VO}^{2+}$  zu  $\text{VO}_2^+$ , rechts:  $\text{VO}_2^+$  zu  $\text{VO}^{2+}$**

Für beide Reaktionen (Oxidation von  $\text{VO}^{2+}$  zu  $\text{VO}_2^+$  und Reduktion von  $\text{VO}_2^+$  zu  $\text{VO}^{2+}$ ) zeigen die MoO<sub>3</sub> modifizierten Elektroden die geringsten Durchtrittswiderstände an.

- Zelltests: Bei den Lade- und Entladepolarisationskurven, bei denen nur die  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Seite modifiziert werden, sind deutlich höhere Stromdichten mit der Verwendung der elektrochemisch modifizierten WO<sub>3</sub> Elektrode (laden:  $0,35 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ; entladen:  $0,5 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ) und MoO<sub>3</sub> (laden:  $0,45 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ; entladen:  $0,7 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ) zu erreichen. Dies ist ebenfalls aus den Lade- und Entladekurven zu verzeichnen. Die modifizierten Elektroden mit WO<sub>3</sub> und MO<sub>3</sub> zeigen die höchsten VE auf. Bei diesen Messungen wird die höchste EE von 84,3 % von der modifizierten MoO<sub>3</sub>-Elektrode auf der  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Seite und der oxidierten Graphitfilzelektrode auf der  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ -Seite erzielt. Bei den Versuchen, bei denen beide Seiten mit einem Metalloxid modifizierten Filz untersucht werden, nimmt die Stromdichte bei der Lade- und Entladekurve zu, besonders bei der chemisch modifizierten Elektroden mit WO<sub>3</sub> (laden:  $0,5 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ; entladen:  $0,9 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ). Diese Zusammenstellung erreicht bei den Lade- und Entladeversuchen ebenfalls die höchste EE von 83,7 %.

## 8. Ladezustand (State of Charge SoC)

Der SoC repräsentiert den Ladezustand eines Akkus. Um den Ladezustand, den Wartungsbedarf oder die Verfügbarkeit genau zu bestimmen, sind genaue Messvorrichtungen notwendig. Während den Lade- und Entladevorgängen sind Nebenreaktionen möglich, die für den Kapazitätsverlust verantwortlich sind [136, 137]:

- Oxidation des  $V^{2+}$  zu  $V^{3+}$
- Wasserstoffentwicklung auf der negativen Seite, Sauerstoffentwicklung auf der positiven Seite der VRFB
- Vanadiumionendiffusion durch die Membran
- Volumentransport des Elektrolyten aufgrund von Druckunterschieden

Der Ladezustand elektrochemischer Systeme ist etwas schwieriger zu bestimmen als der mechanischer Systeme, da diese durch physikalische Größen wie Druck und Geschwindigkeit bestimmt werden können [8]. Für die elektrochemischen Speichertechnologien, insbesondere der Redox-Fluss-Batterien, bieten sich die folgenden Messmethoden zur Ladzustandsbestimmung an.

- Elektrolytleitfähigkeit [136]: Die Leitfähigkeit (Genauigkeit: 5 %) kann für alle vier Oxidationsstufen bestimmt werden (unterschiedliche V- und Schwefelsäure Konzentrationen). Dabei weist  $VO^{2+}$  gelöst in Schwefelsäure die höchste Leitfähigkeit vor. Dies liegt daran, dass hier die Protonenkonzentration am höchsten ist. Mit steigender Schwefelsäurekonzentration nimmt auch die Leitfähigkeit zu. Nimmt jedoch die Vanadiumkonzentration zu, sinkt die Leitfähigkeit. Je mehr Vanadiumsulfat zur Lösung hinzugefügt wird, desto mehr  $SO_4^{2-}$ -Ionen befinden sich in der Lösung und das Gleichgewicht der Gleichung 28 wird mehr nach links verschoben, was zur Folge hat, dass die Leitfähigkeit sinkt.



Die Elektrolytleitfähigkeit ist ebenfalls von der Temperatur (T) abhängig. Je höher die T, desto höher die Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit verändert sich während des Ladens linear, da sich beim Laden zwei  $H^+$ -Ionen bilden und ein Elektron von der positiven zur negativen Elektrode wandert. Um eine

Neutralität zu gewährleisten wandert ein  $H^+$ -Ion durch die Membran zur negativen Seite. Somit nimmt die  $H^+$ -Konzentration auf beiden Seiten linear zu.

- UV-VIS [136, 138]: Die UV-VIS Spektroskopie ist in der totalen Konzentration des Vanadiums auf Grund des Beer's Gesetzes begrenzt. Wird für das positive Redoxpaar aber das Transmissions- und nicht das Absorptionsspektrum beobachtet, ist es möglich auch hohe V-Konzentrationen zu untersuchen. V(IV) und V(V) besitzen die gleiche Transmissionsintensität kommen jedoch bei verschiedenen Wellenlängen vor. Für das Redoxpaar  $V^{2+}/V^{3+}$  wurden Absorptionsmessungen durchgeführt, die eine Veränderung des SoC zwischen den Wellenlängen 450-500 und 700-750 aufweisen und sich linear verhalten. Die Spektren sind abhängig von der Elektrolytzusammensetzung, daher ist eine Kalibrierung erforderlich.
- IR-Sensor [139]: Durch die Verwendung von IR LED bei einer Wellenlänge von 950 nm und einer IR-Detektordiode ist es möglich den SoC für das  $V^{2+}/V^{3+}$  zu ermitteln.

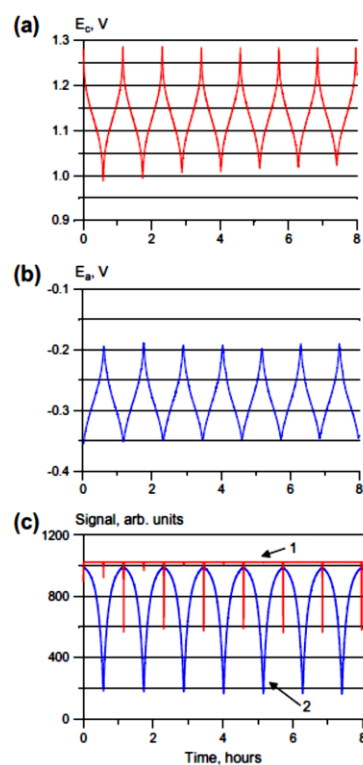


Abbildung 90: a)  $E$  vs  $t$  für  $VO_2^+/VO_2^+$ , b)  $E$  vs  $t$  für  $V^{2+}/V^{3+}$ , c) IR Sensormessung: blau  $V^{2+}/V^{3+}$ , rot  $VO_2^+/VO_2^+$  [139]

Die Bestimmung des SoC über Halbzellenpotentiale wird in dieser Arbeit veranschaulicht.

### 8.1. Experimente

Die Bestimmung des SoC erfolgt hier über die Halbzellenmessung. Der Aufbau der Messzelle wird in Abbildung 91 verdeutlicht. Am Boden der Zelle befindet sich eine Glaskohlenstoffelektrode, die als AE fungiert. Der Elektrolyt fließt durch die Zelle. Um das Totvolumen so gering wie möglich zu halten und immer für einen frischen Elektrolytzustand zu sorgen, muss der Elektrolyteingang tiefer platziert werden als der Elektrolytausgang. Als RE dient eine Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrode, die über der AE angebracht wird.

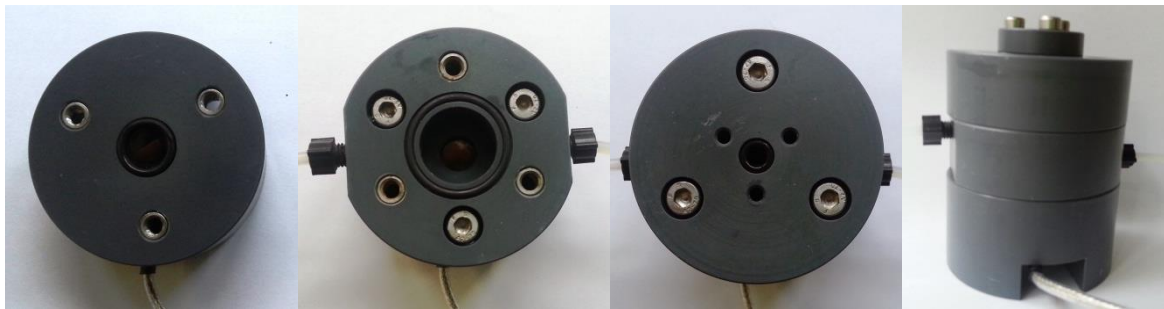


Abbildung 91: Aufbau der SoC-Zelle

Im ersten Versuch wird der 1,6 M Vanadiumelektrolyt (50:50 Mischung aus VOSO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) geladen. Vor und hinter der RFB-Zelle werden SoC-Zellen aufgebaut und der Ladezustand beobachtet. Die 50 cm<sup>2</sup> RFB-Zelle wird mit oxidierten Elektroden versehen. Die Membran F-1850 dient zur Trennung der beiden Zellhälften. Der Fluss wird auf 12  $\frac{mL}{min}$  eingestellt. Abbildung 92 veranschaulicht den Versuchsaufbau, indem nur noch eine SoC-Zelle pro Elektrolytseite verwendet wird. Dieser Versuchsaufbau enthält 50 mL der 1,6 M Vanadiumlösung (50:50 Mischung aus VOSO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in den Elektrolyttanks, die mit einem Fluss von 20  $\frac{mL}{min}$  durch die 10 cm<sup>2</sup> RFB-Zelle über Pumpen transportiert wird.

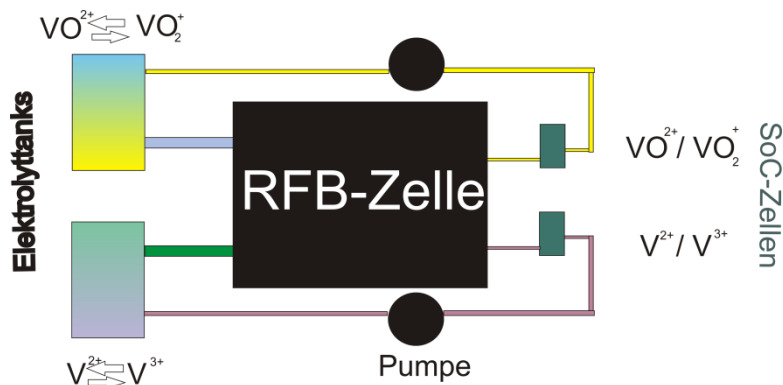


Abbildung 92: Schematische Versuchsaufbau

Dabei wird der Lade- und Entladezustand der Batterie über mehrere Zyklen beobachtet. Die angelegte Stromdichte beträgt  $25 \frac{mA}{cm^2}$ . Die obere Ladegrenze befindet sich bei 1,65 V und die untere Entladegrenze bei 0,8 V.

## 8.2. Ergebnisse und Diskussion

### • Berechnung des Potentials

Berechnung des Potentials für  $V^{2+}/V^{3+}$  [140]:

$$E^- = E^{0-} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{SoC}{1-SoC} \right) \quad (24)$$

Berechnung des Potentials für  $VO^{2+}/VO_2^+$  [140]:

$$E^+ = E^{0+} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{1-SoC}{SoC} \right) \quad (25)$$

$$E^+ = E^{0+} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{1-SoC}{SoC} \cdot \frac{1}{([V_T]SoC^2) + [H_2SO_4]_0} \right) \quad (26)$$

Die Herleitung der Gleichungen 24 und 26 erfolgt aus der Nernst Gleichung.

$$E^+ = E^{0+} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+] \cdot [H^+]^2} \right) \quad (27)$$

$$E^- = E^{0-} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[V^{2+}]}{[V^{3+}]} \right) \quad (28)$$

R: Gaskonstante  $8,314 \frac{J}{K \cdot mol}$

F: Faraday Konstante  $96485 \frac{C}{mol}$

T: 298 K

[V]: Konzentration des Vanadiumspeziens

[H<sup>+</sup>]: Hydrogenionen der positiven Halbzelle

E<sup>0+</sup>, E<sup>0-</sup>: Standard Halbzellenpotentiale für die positive und negative Reaktion

Das formale Potential der positiven und negativen Seite kann mittels Nernst ermittelt werden [140].

$$E^+ = E^{0+} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[VO^{2+}] \gamma_{VO^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2 \gamma_{VO_2^+} [VO_2^+] \cdot [H^+]^2} \right) \quad (29)$$

$$E^+ = E^{0+} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+] \cdot [H^+]^2} \right) - \ln \left( \frac{\gamma_{VO^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2 \gamma_{VO_2^+}} \right) \quad (30)$$

E<sup>0+</sup>: Standardreduktionspotential für die positive Seite

$\gamma_x$ : Aktivitätskoeffizient für die Spezies x

Unter der Annahme, dass die Aktivitätskoeffizienten und die H<sup>+</sup> Konzentration konstant bleiben, gilt [140]:

Für die positive Seite:

$$E^+ = E^{0+} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+]} \right) \quad (31)$$

$$[VO^{2+}] = (1 - \text{SoC}) \cdot [V], [VO_2^+] = \text{SoC} \cdot [V] \quad (32)$$

$$\Rightarrow E^+ = E^{0+} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{1 - \text{SoC}}{\text{SoC}} \right) \quad (33)$$

E<sup>0+</sup>: formales Potential für die positive Seite

Da auf der positiven Seite auch Protonen entstehen, müssen diese noch in die Gleichung eingebaut werden [140].

$$[H^+]_x = [H_2SO_4]_0 + [VO_2^+] \quad (34)$$

$$[H^+]_x = [H_2SO_4]_0 + [V_T] \cdot \text{SoC} \quad (35)$$

$$E^+ = E^{0+} - \frac{RT}{F} \ln \left[ \left( \frac{1 - \text{SoC}}{\text{SoC}} \right) \cdot \frac{1}{([V_T] \text{SoC} + (H_2SO_4)_0)^2} \right] \quad (36)$$

[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub>: Säurekonzentration bei 0 % SoC; [VO<sub>2</sub><sup>+</sup>] ist direkt proportional zu SoC

[V<sub>T</sub>]: Totale V-Konzentration im Elektrolyten

Für die negative Seite:

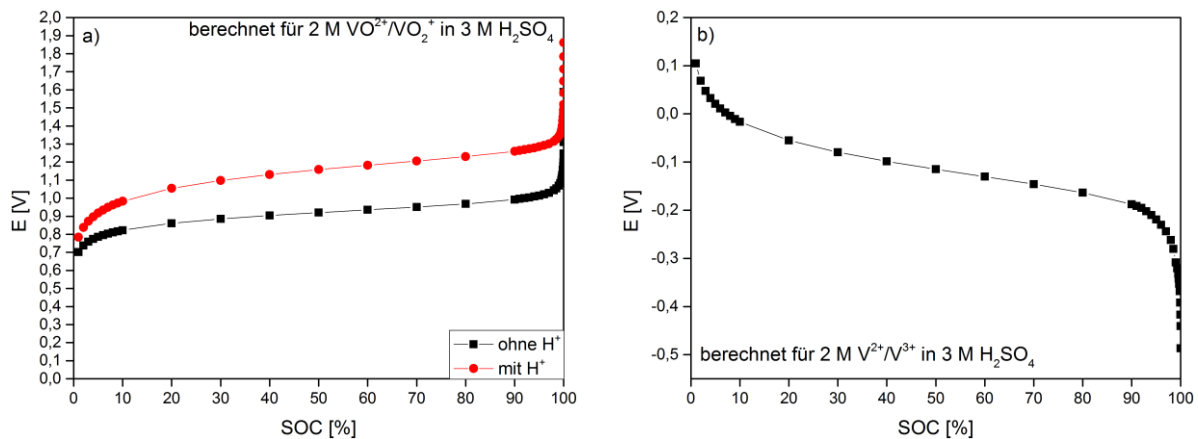
$$E^- = E^{0-} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[V^{2+}]}{[V^{3+}]} \right) - \left( \frac{\gamma_{V^{2+}}}{\gamma_{V^{3+}}} \right) \quad (37)$$

$$E^- = E^{0-'} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[V^{2+}]}{[V^{3+}]} \right) \quad (38)$$

$$[V^{2+}] = \text{SoC} \cdot [V], [V^{3+}] = (1-\text{SoC}) \cdot [V] \quad (39)$$

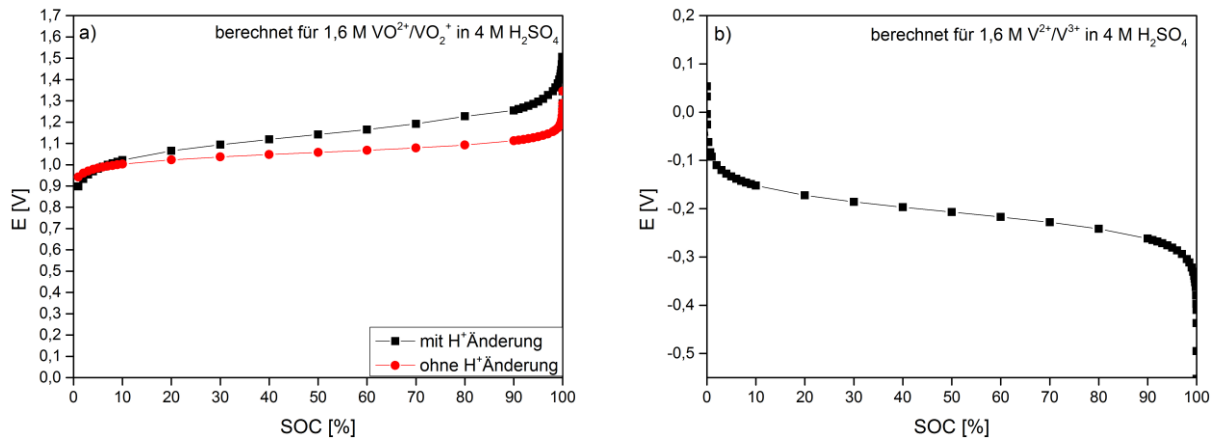
$$\Rightarrow E^- = E^{0-'} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{\text{SoC}}{1-\text{SoC}} \right) \quad (40)$$

In Abbildung 93 und 94 werden die Ladezustände, der 2 und 1,6 M V-Lösungen (in 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / in 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in Abhängigkeit der Spannung abgebildet. Diese wurden mittels den oben hergeleiteten Gleichungen berechnet. Während des Ladens und Entladens werden auf der positiven Halbzelle Protonen produziert und verbraucht. Daher wird der Protonenanteil in die Berechnung integriert. Wie aus der Graphik ersichtlich wird, treten höhere OCV-Werte auf mit dem Einbeziehen der Protonen.



**Abbildung 93: a) Potential [NHE] gegen SoC für 2 M VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> in 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) Potential [NHE] gegen SoC für 2 M V<sup>3+</sup>/V<sup>2+</sup> in 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**





**Abbildung 94:** a) Potential [NHE] gegen SoC für  $1,6 \text{ M VO}_2^+/\text{VO}_2^+$  in  $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , b) Potential [NHE] gegen SoC für  $1,6 \text{ M V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  in  $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

- **Messversuche**

Im ersten Messversuch werden je 80 mL des 1,6 M Vanadiumelektrolyten geladen. Pro Elektrolytseite sind zwei SoC-Messzellen vorhanden, eine vor und eine hinter der RFB. Die hier verwendeten Sensorzellen werden in Abbildung 95 dargestellt. Dabei bildet Platin die AE. Abbildung 95a) zeigt den Verlauf des Ladens (schwarze Linie) und die dazugehörigen OCV-Werte der Sensorzellen gegen die Zeit. Da es sich um eine 50:50 Mischung aus den Vanadiumionen  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{VO}_2^+$  handelt, entstehen während des Ladevorganges zwei Plateaus. Die Sensorzellen starten alle beim selben Potential, da zu Beginn sich derselbe Elektrolyt in den Messzellen befindet. Bis auf die Messzelle hinter der Katalytseite der RFB verlaufen die Messungen nach dem Verlauf der Ladekurve. Nach etwa 270 min beginnt die Umwandlung des  $\text{VO}_2^+$  zum  $\text{VO}_2^+$ , die sich über einen steilen Anstieg/Abgang der Messkurven äußert. Danach steigt die Kurve langsam an bis die Obergrenze von 1,65 V der Ladezelle erreicht ist.

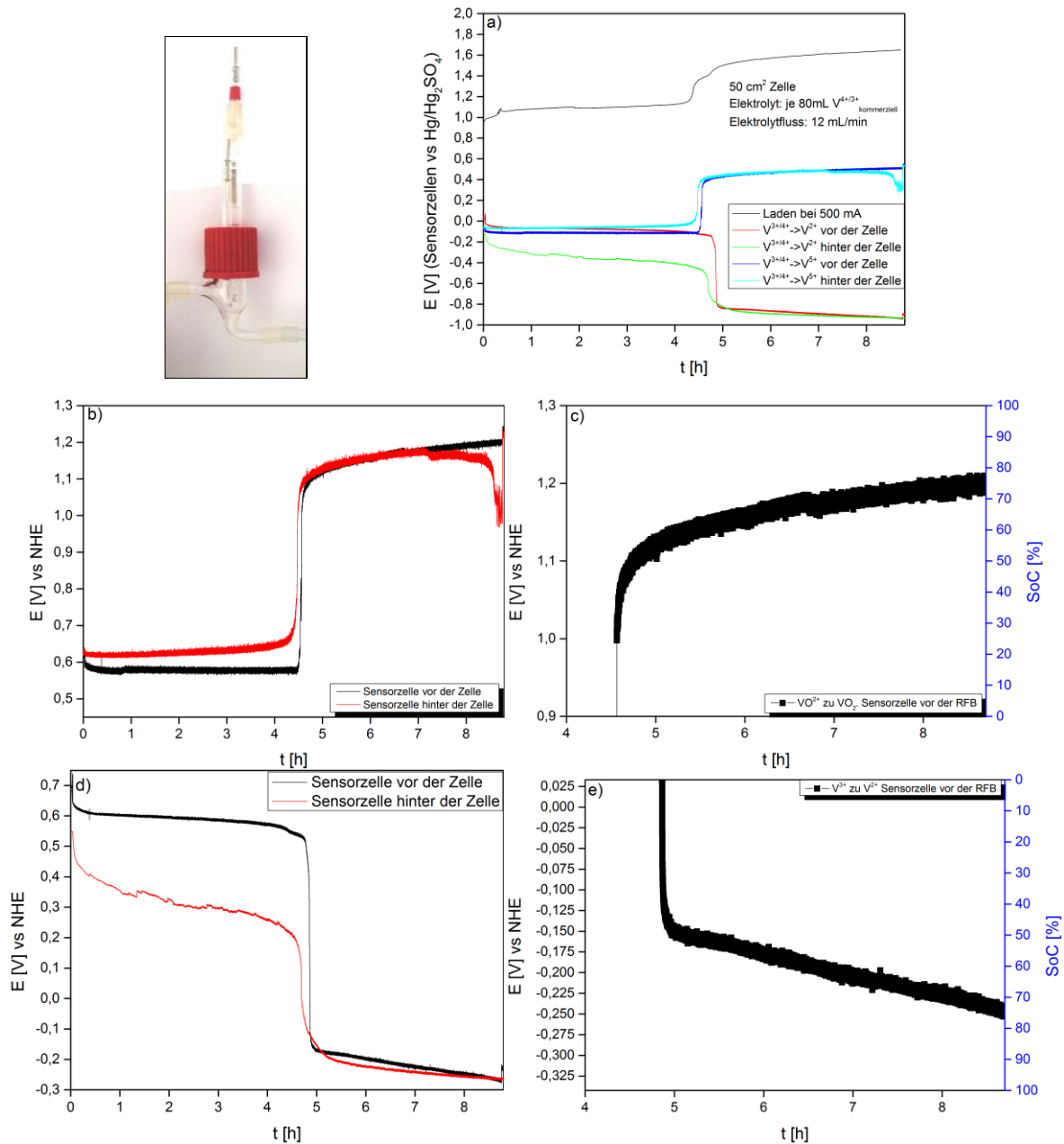
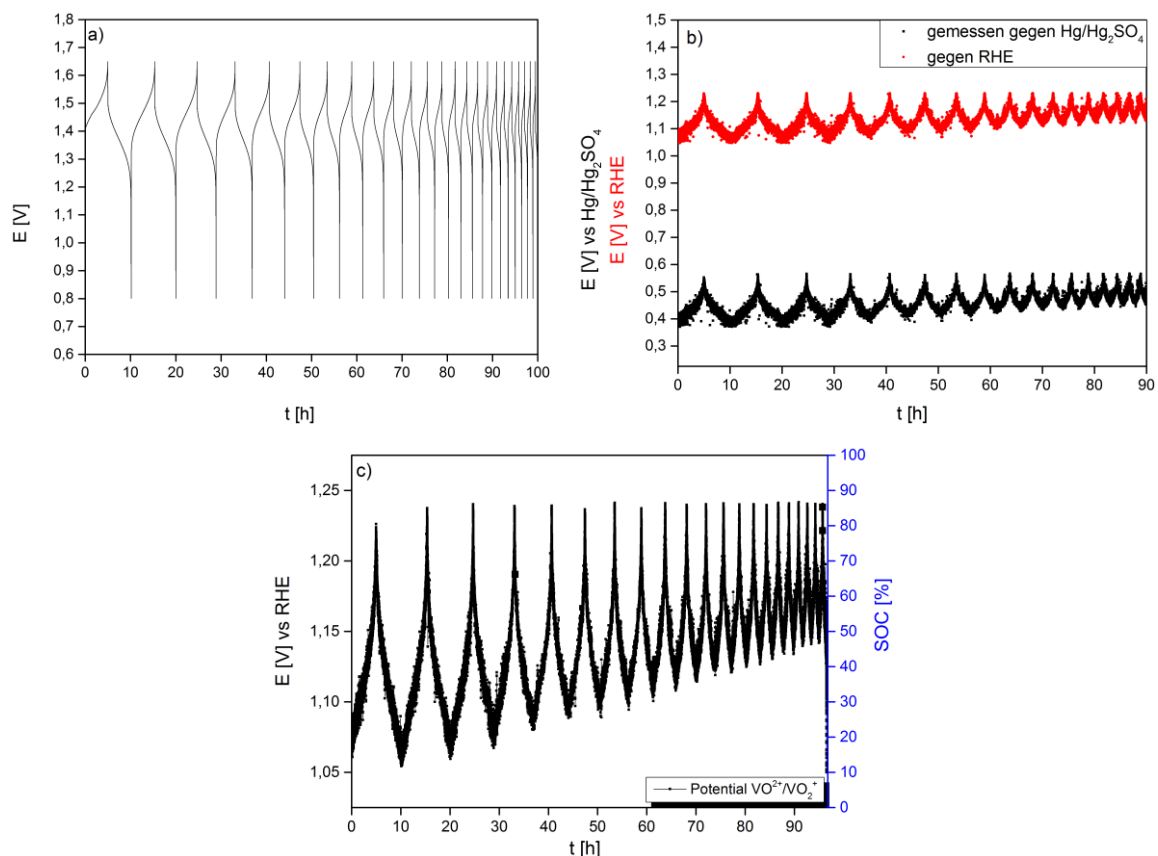


Abbildung 95: Sensorzelle; a) Ladeversuch mit Sensorzellen (vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ); b) d) OCV für den Analyten und Katalyten (vs NHE); c) e) SoC Ermittlung

Die Abbildungen 95b) und c) zeigen die OCV-Messungen der jeweiligen Vanadiumseiten gegen NHE mit der dazugehörigen SoC-Ermittlung in c) und e). Beide Lösungen erzielen einen Ladezustand von ca. 75 %. Die SoC-Registrierung beginnt ab dem Moment sobald  $\text{VO}^{2+}$  zu ca. 100% vorliegt und die Umwandlung zu  $\text{VO}_2^+$  beginnt (analog die  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ -Seite). Um einen leichteren und sicheren Versuchsaufbau zu gewährleisten wurde die Sensorzelle aus Abbildung 91 konstruiert, die einen festen Stand aufweist.

Im weiteren Versuch werden Lade- und Entladevorgänge über die neuen Sensorzellen aufgenommen. Als Elektrolyt wird eine Mischung aus 1,6 M Vanadiumlösung bestehend aus  $V^{3+}$  und  $VO^{2+}$ -Ionen verwendet. Nach dem ersten Lade- und Entladevorgang wird die Messung und die Aufnahme der Sensorzellen gestartet. Abbildung 96c) zeigt einen maximalen Ladestand von ca. 85 %. Je weiter die Zyklen fortschreiten desto mehr ist eine Steigung in der OCV-Messung zu erkennen. Geht ein Elektron an eine Nebenreaktion verloren und steht somit nicht mehr für die eigentliche Reduktion bzw. Oxidation der Vanadiumionen der Reaktionen 5 und 6 zur Verfügung, führt dies zu einem Ungleichgewicht. Dies führt dazu, dass sich nicht mehr alle  $VO_2^+$  zu  $VO^{2+}$ -Ionen beim Entladen reduzieren [141]. Dies gilt auch für  $V^{3+}$ .



**Abbildung 96: a) Lade-/Entladekurven, b) Potentialaufnahme von  $VO^{2+}/VO_2^+$ , c) Potentialaufnahme von  $VO^{2+}/VO_2^+$  gegen SoC**

In diesem Versuchsteil wurde der Elektrolyt nach 50 Zyklen laden und entladen vermischt und eine neue Messung durchgeführt. Zu Beginn des Ladens zeichnen sich wieder zwei Plateaus aus, die die Oxidation von  $V^{3+}$  zu  $VO^{2+}$  und  $VO^{2+}$  zu  $VO_2^+$  darstellt (Abbildung 97a). Die weiteren Lade und Entladezyklen verkürzen sich immer mehr, dies deutet darauf hin, dass

die Nebenreaktionen überwiegen und auch die Kapazität der Batterie sinkt. Die dazugehörigen Sensorzellenmessungen der Katalyt- und Analytseite sind in Abbildung 97b) und c) dargestellt, die dazu gehörigen SoC Ermittlungen sind in Abbildung 98a) und b) abgebildet.

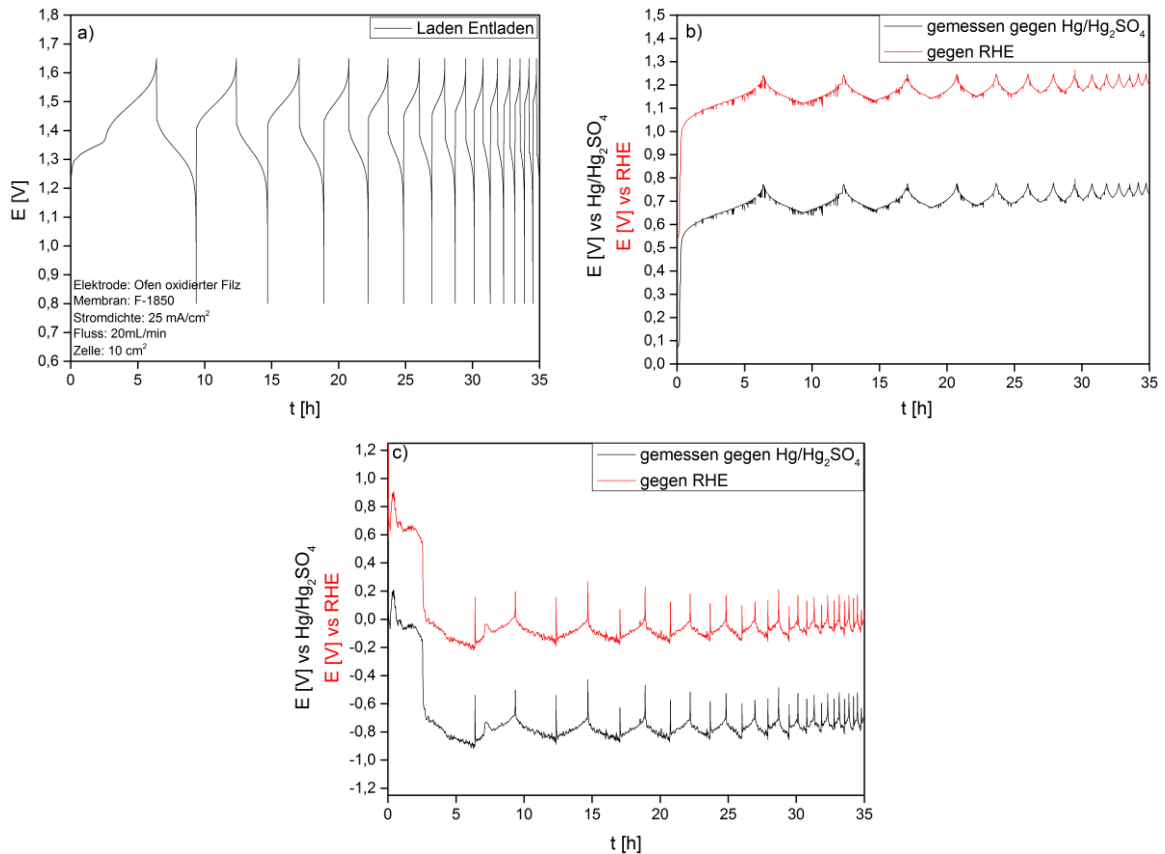


Abbildung 97: a) Lade-/Entladekurven, b) Potentialaufnahme von  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ , c) Potentialaufnahme von  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$

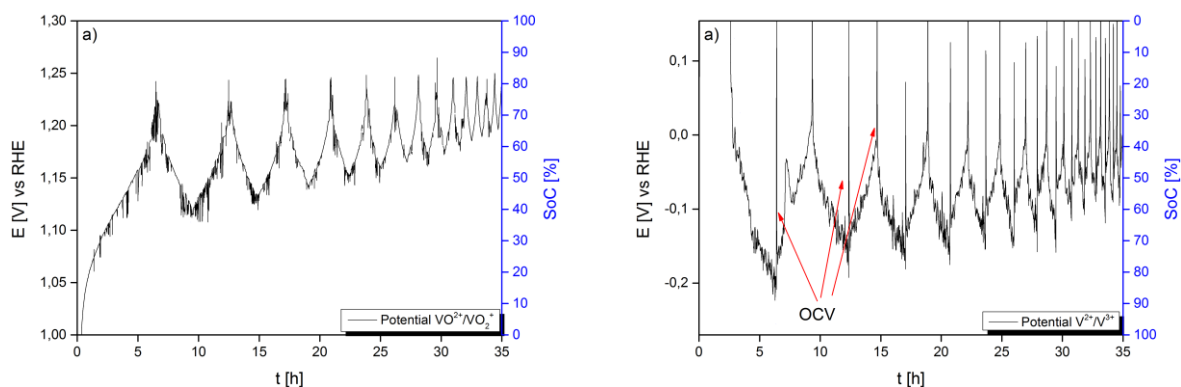


Abbildung 98: a) Potential  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  mit SoC, b) Potential  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  mit SoC

Der maximale Ladezustand beträgt ca. 85%. Durch das Vermischen des Elektrolyten konnte wieder der anfängliche Ladezustand (Abbildung 96c) erzielt werden. Die einzelnen Peaks in der Potentialmessung des  $V^{3+}/V^{2+}$  treten jeweils bei den OCV-Stellen der RFB auf, die vor und nach dem Laden eingestellt werden. Bei beiden Potentialmessungen ist zu erkennen, dass der OCV-Wert der Spezies  $VO^{2+}$  und  $V^{2+}$  mit höherer Zyklenzahl immer weiter steigt.

### 8.3. Fazit

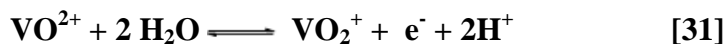
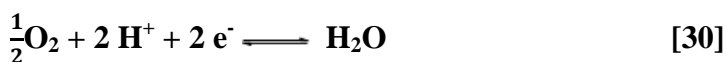
Über die Halbzellenpotentialbestimmung kann der SoC während der laufenden Lade-/Entlademessung kontinuierlich beobachtet werden und einen Aufschluss darüber geben, ob ein Ungleichgewicht vorliegt. Dieses Ungleichgewicht wird über Nebenreaktionen hervorgerufen, die die Kapazität der Batterie herabsenken. Über die Halbzellenpotentiale kann der Wartungs- und der Ladezustand der Batterie erforscht werden. Zu beachten bei dieser Bestimmung des SoC ist, was für eine Elektrolyt verwendet wird (Protonenanzahl) um die richtige Kalibrierkurve zu erhalten und die RE zu kontrollieren. Die RE ist über eine Fritte mit dem Elektrolyten voneinander getrennt, jedoch können mit der Zeit Vanadiumionen durch diese Fritte gelangen und das eigentliche konstante Potential verändern. Daher sind Kontrollmessungen der RE nach den Lade-/Entladezyklen wichtig.

## 9. Kopplung Redox-Fluss-Batterie-Brennstoffzelle

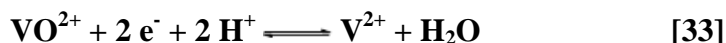
Um den Effekten, die zum Kapazitätsverlust führen (Kapitel 8), entgegen zu wirken und die beiden Zellhälften der VRFB wieder zu balancieren, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Das Vermischen des Elektrolyten benötigt eine Vorladung bevor diese wieder zum Laden und Entladen zur Verfügung steht. Dies ist jedoch nur 3-mal möglich, da keine 100% 50:50 Mischung als Ausgangslösung erfolgt und somit nach dem Laden nur eine Seite 100% aufgeladen wird [141] (siehe Kapitel 8 Messungen). Eine weitere Methode den Elektrolyten wieder zu balancieren ist der Einsatz von organischen Komponenten wie Methanol oder Ethanol. Dies führt jedoch zu einem volumetrischen Ungleichgewicht zwischen Analyt und Katalyt, da die organische Komponente zur  $\text{VO}_2^+$ -Seite hinzugegeben wird um  $\text{VO}_2^+$  zu  $\text{VO}^{2+}$  zu reduzieren [140]. Dem Kapazitätsverlust, der über Kreuzkontamination zustande kommt während der Zeit in dem kein Lade-/Entladevorgang vorgenommen wird (siehe Kapitel 6.2.2), kann über das Anlegen einer konstanten Spannung überwunden werden. Die Anhäufung von  $\text{VO}_2^+$  und  $\text{V}^{3+}$ - Ionen kann ebenfalls über Elektrolysezellen kompensiert werden [141].

Über die Kopplung der RFB mit der Brennstoffzelle soll eine alternative Route gezeigt werden, die es ermöglicht den Vanadiumelektrolyten ohne Vermischung der einzelnen Vanadiumionen wieder vollständig zu laden. Dabei laufen die folgenden Reaktionen ausgehend von  $\text{VO}^{2+}$  ab:

Für die Herstellung von  $\text{VO}_2^+$



Für die Herstellung von  $\text{V}^{2+}$



## 9.1. Experimente

Der schematische Aufbau der Messzelle wird in Abbildung 99 dargestellt. Die VRFB-Seite besteht aus den Elementen: oxidiertes Graphitfilz, Vitondichtrahmen, Bipolarplatte, Stromkollektor und der PVC-Endplatte. Die Brennstoffzellenseite enthält die folgenden Komponenten: MEA (Membran Elektroden Einheit), Teflondichtrahmen, Bipolarplatte mit Strömungsfeld, Stromkollektor und eine PVC-Endplatte. Die MEA besteht aus einer GDE (Gasdiffusionselektrode) von Johnson Matthew Fuel Cells ( $4,2 \frac{\text{mg Pt}}{\text{cm}^3}$  für  $\text{O}_2$  und  $0,4 \frac{\text{mg Pt}}{\text{cm}^3}$  für  $\text{H}_2$ ) und der Nafion-115 Membran. Diese beiden Komponenten werden über Heißpressen bei  $125^\circ\text{C}$  für 6 min bei einem Druck von 25 kN zusammengepresst.

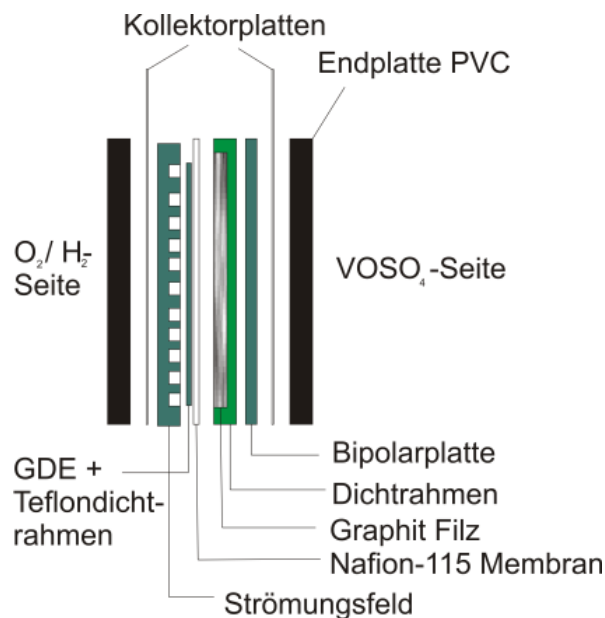
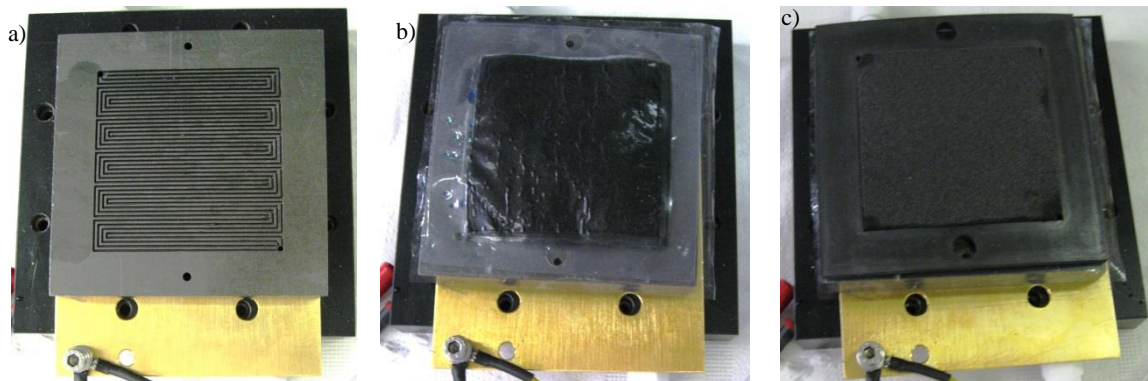


Abbildung 95: Aufbau der Kopplung RFB mit BZ

Die Abbildung 100 zeigt die Brennstoffzellenseite (a)+b)) und die VRFB-Seite (c)) der Versuchszelle.



**Abbildung 100: Aufbau der Kopplung RFB mit BZ a) PVC- Platte, Stromkollektor, Strömungskanäle; b) MEA (Membrane Electrone Assembly), Teflondichtrahmen; c) GFD-Filz, Viton Rahmen**

- **Kopplung mit der O<sub>2</sub>-Seite der BZ**

*Variation der Stromstärken, Flussgeschwindigkeiten und Filze*

In eine 50 cm<sup>2</sup> Brennstoffzelle-VRFB-Zelle werden Ladetests des VO<sup>2+</sup> (30 mL) zu VO<sub>2</sub><sup>+</sup> durchgeführt. Dabei werden auf der VRFB-Seite der unbehandelte und der oxidierte Graphitfilz jeweils eingesetzt. Der Ladevorgang wird bei den Stromdichten 2, 4, 6, 10, 14 und 20  $\frac{mA}{cm^2}$  ausgeführt. Der Fluss des Sauerstoffgases wird über einen Massendurchflussregler auf 10  $\frac{mL}{min}$  und 20  $\frac{mL}{min}$  eingestellt. Die Vanadiumlösung fließt mit einer Flussgeschwindigkeit von ca. 11  $\frac{mL}{min}$  und 16,5  $\frac{mL}{min}$  durch den Graphitfilz. Ebenfalls wird eine Messung mit synthetischer Luft (20,5 % O<sub>2</sub>) bei 6  $\frac{mA}{cm^2}$ , Vanadiumflussgeschwindigkeit 11  $\frac{mL}{min}$  und mit dem oxidierten Filz durchgeführt.

*Messung des SoC vor und hinter der RFB*

Zur Ermittlung des Ladezustandes während des Ladens des Elektrolyten von VO<sup>2+</sup> (50 mL) zu VO<sub>2</sub><sup>+</sup> werden vor und hinter der gekoppelten Messzelle die Sensorzellen (Abbildung 101 a)) angebracht. Dabei wird eine konstante Stromdichte von 6  $\frac{mA}{cm^2}$  angelegt. Der Sauerstofffluss beträgt 10  $\frac{mL}{min}$  und auf der VRFB-Seite wird der oxidierte Filz verwendet.



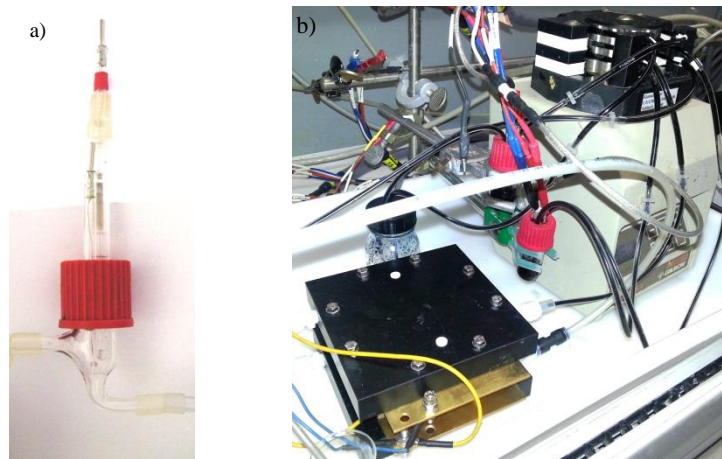


Abbildung 101: a) Sensorzelle zur SoC Bestimmung, b) Messaufbau

### Modifizierte Filze

Auf der VRFB-Seite der gekoppelten Zelle werden die modifizierten Graphitfilze mit: Pt/RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> (CA), WO<sub>3</sub> (chemisch), MoO<sub>3</sub> (CA) und MoO<sub>3</sub> (chemisch) jeweils eingesetzt. Hinter der gekoppelten Zelle aus VRFB und Brennstoffzelle wird eine Sensorzelle angebracht um den Ladezustand festzustellen. Der Elektrolyt fließt mit  $20 \frac{mL}{min}$  durch die Zelle und der Sauerstoff mit  $5 \frac{mL}{min}$ . Die Messung wird bei einer Stromdichte von  $6 \frac{mA}{cm^2}$  durchgeführt.

- **Kopplung mit der H<sub>2</sub>-Seite der BZ**

Ausgehend von 50 mL VO<sup>2+</sup> wird der Elektrolyt auf V<sup>2+</sup> reduziert. Dabei werden jeweils die modifizierten Filze auf der VRFB-Seite eingesetzt: oxidiertes Filz, mit WO<sub>3</sub> (CA), WO<sub>3</sub> (chemisch), MoO<sub>3</sub> (CA) und MoO<sub>3</sub> (chemisch). Auf beiden Seiten wird ein Fluss von  $20 \frac{mL}{min}$  (Elektrolytfluss und H<sub>2</sub>) eingestellt. Hinter der gekoppelten Zelle wird die Sensorzelle mitangeschlossen, die den Ladezustand aufzeichnet. Geladen wird mit einer Stromdichte von  $6 \frac{mA}{cm^2}$ .

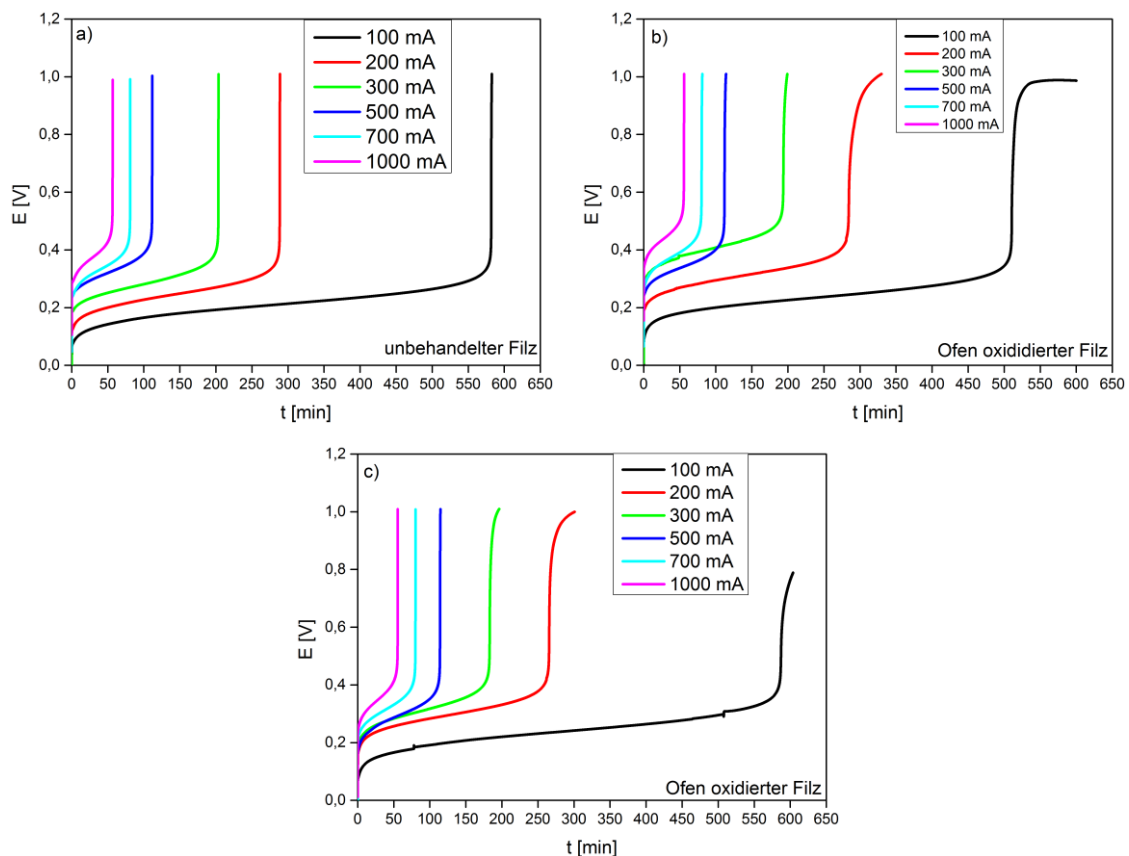
Die Messungen der gekoppelten VRFB mit der BZ werden immer ausgehend von einer 2 M VOSO<sub>4</sub> + 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung durchgeführt um die Versuche besser miteinander zu vergleichen und stets von derselben Konzentration einer Oxidationsstufe des Elektrolyten ausgehen zu können.

## 9.2. Ergebnisse und Diskussion

### 9.2.1. Kopplung mit der O<sub>2</sub>-Seite der BZ

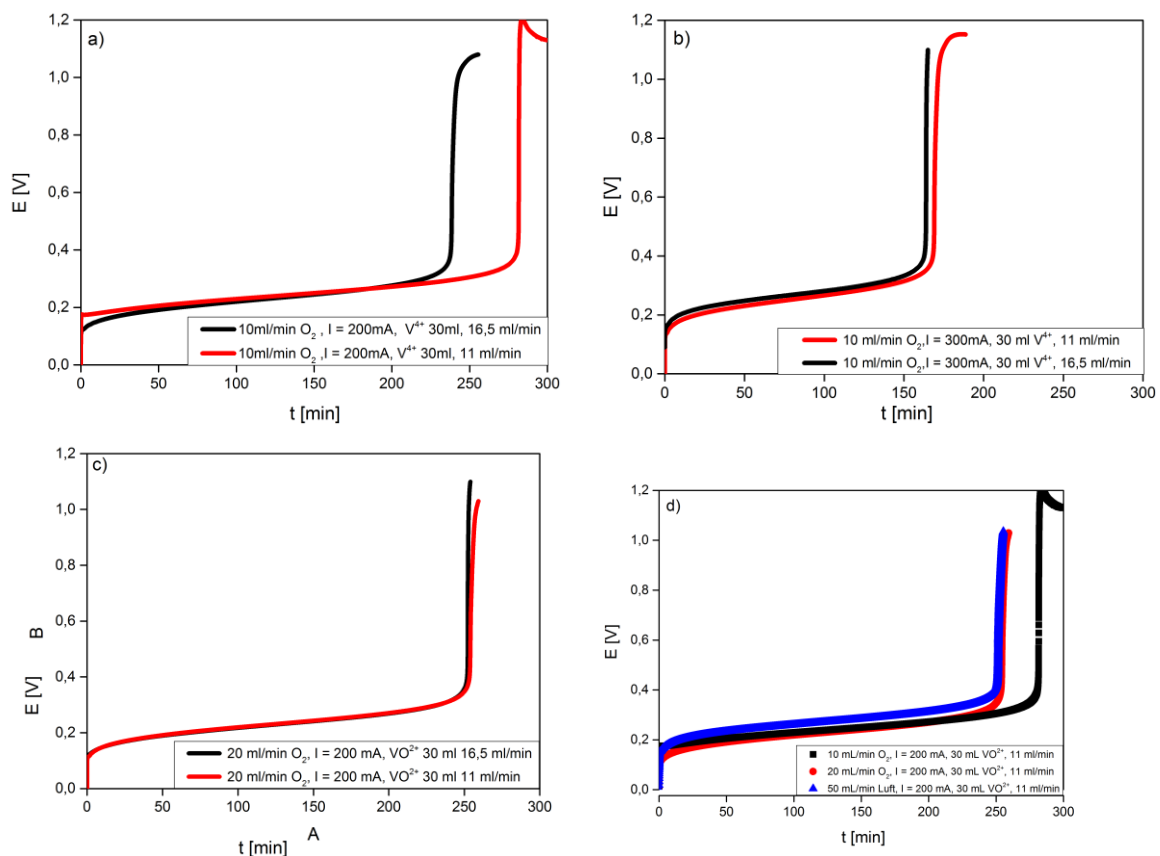
#### *Variation der Stromstärken, Flussgeschwindigkeiten und Filze*

Abbildung 102 zeigt die Ladekurven des VO<sup>2+</sup> zum VO<sub>2</sub><sup>+</sup> bei verschiedenen Strömen (100-1000 mA). Mit steigender Stromdichte steigt auch der Ohm'sche Widerstand in der Zelle, dies führt dazu, dass die Spannungswerte der Ladekurven steigen und die Ladezeiten sich verkürzen (Anhang: Tabelle 19) [110]. Durch das Einsetzen des oxidierten Filzes konnte die Ladezeit verkürzt werden. Dies ist auf die vergrößerte Oberfläche des Filzes und der schnelleren kinetischen Umwandlung des VO<sup>2+</sup> zum VO<sub>2</sub><sup>+</sup> zurückzuführen, die in Kapitel 7 besprochen wurden. Durch die Erhöhung des O<sub>2</sub>-Flusses sinken die Spannungswerte im Vergleich zu den anderen Messungen. Der Nachschub an O<sub>2</sub> ist gegeben und die Abfuhr des sich bildenden Wassers wird gewährleistet somit sinkt der Ohm'sche Widerstand in der Zelle.



**Abbildung 102: Kopplung mit der O<sub>2</sub>-Seite der BZ bei verschiedenen Stromstärken, a) unbehandelter Filz (10 mL/min O<sub>2</sub>), b) Ofen oxidiertes Filz (10 mL/min O<sub>2</sub>), c) Ofen oxidiertes Filz (20 mL/min O<sub>2</sub>)**

Abbildung 103 a)-c) zeigt die einzelnen Ladekurven im Vergleich bei zwei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten des Vanadiumelektrolyten (Anhang: Tabelle 20). Der Vergleich der Spannungen zeigt keinen deutlichen Unterschied auf. Was die Ladezeit angeht sind Verbesserungen zu verzeichnen. Besonders beim Laden von 200 mA ( $10 \frac{mL}{cm^2}$ , 30 mL  $VO_2^+$ ) mit erhöhter Vanadiumelektrolytflussgeschwindigkeit wird der gewünschte Elektrolyt  $VO_2^+$  ca. 39 min früher erreicht. Bei 300 mA wird eine Zeitersparnis von 7,3 min erzielt. Die Verdopplung des  $O_2$  und die Erhöhung des Vanadiumflusses hingegen weist 4,8 min verkürzte Ladezeit auf. Bei einer Vergleichsmessung bei 200 mA und der gleichbleibenden Vanadiumflussgeschwindigkeit von  $11 \frac{mL}{min}$  wird das Sauerstoffgas durch synthetische Luft ersetzt. Dabei resultiert eine vergleichbare Ladezeit wie bei dem Beispiel mit  $20 \frac{mL}{min} O_2$ . Jedoch liegt eine höhere Ladenspannung vor im Vergleich zu den anderen Messergebnissen (Abbildung 103d)).

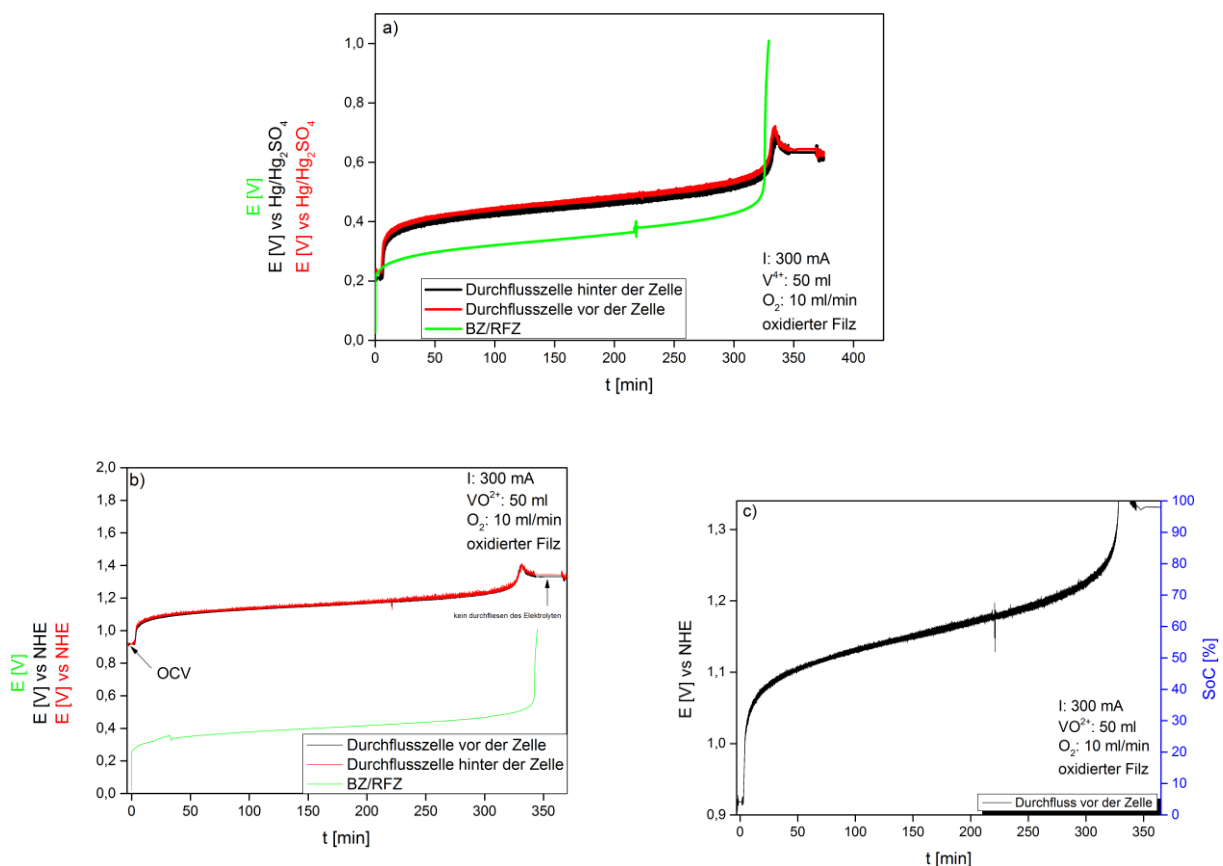


**Abbildung 103: Ladekurven: Unterschiedliche Vanadiumflussgeschwindigkeiten 11mL/min und 16,5 mL/min a) bei 4 mA/cm<sup>2</sup>, b) 6 mA/cm<sup>2</sup>, c) 4 mA/cm<sup>2</sup> und 20 mL/min O<sub>2</sub>, d) 10, 20 mL/min O<sub>2</sub> und 50 mL/min syn. Luft**

Diese Messungen zeigen, dass das Laden über die Kopplung der BZ mit VRFB des  $\text{VO}^{2+}$  zu  $\text{VO}_2^+$  möglich ist und durch verschiedene Einstellungen die Ladezeit verkürzt werden kann.

#### *Messung des SoC vor und hinter der RFB*

Um den Ladezustand des Elektrolyten zu beobachten wird vor und hinter der VRFB eine Sensorzelle geschaltet, die über OCV-Messungen den SoC präsentiert. In Abbildung 104 a) stellt die grüne Linie den Ladeprozess dar der Kopplung BZ mit VRFB. Die rote und die schwarze Linien repräsentieren den OCV-Zustand des Elektrolyten gegen  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . Die Umwandlung erfolgt von 50 mL  $\text{VO}^{2+}$  zu  $\text{VO}_2^+$  mit einem oxidierten Filz auf der VRFB-Seite. Die beiden OCV-Messlinien weisen konstante Unterschiede auf, die auf die RE zurückzuführen sind. Deren Potentiale wurden vor der Messung bestimmt und bei der Auftragung gegen NHE berücksichtigt. Die Ladung des Elektrolyten ist nach ca. 330 min beendet. Die OCV-Messungen werden nach dem vollkommenden Laden weiter durchgeführt. Dabei fließt der Elektrolyt konstant durch die Zelle weiter. Ab der 350. Minute wird der Elektrolytfluss gestoppt und nur der OCV-Wert in der Sensorzelle für 15 min gemessen. Dieser Wert verändert sich nicht und bleibt bei einem Wert von 1,33 V konstant, der einem SoC von ca. 98,1 % entspricht (Abbildung 104 c)).



**Abbildung 104:** Laden zu  $\text{VO}_2^+$ , Ladezustandsanalyse a) gegen  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , b) gegen NHE, c) mit SoC

### Modifizierte Filze

Auf der VRFB-Seite werden die modifizierten Filze eingesetzt um zu beobachten, ob diese auf Grund Ihrer katalytischen Aktivität, wie in den vorherigen Messungen gezeigt, ebenfalls einen positiven Effekt ausüben. 50 mL des  $\text{VO}_2^+$  werden über einen konstanten Strom von 300 mA zu  $\text{VO}_2^+$  geladen. Für die Sauerstoffseite wird ein niedriger Fluss von  $5 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$  gewählt, daher ist die Ladezeit im Vergleich zur vorherigen Messung etwas länger. Das Einsetzen der modifizierten Filze weist eine Verkürzung der Ladezeit auf. Wie auch schon zuvor erweisen sich die  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  modifizierten Filze als beste Elektrodenmaterialien zur Umwandlung des Elektrolyten. Die Ladung mit dem  $\text{MoO}_3$  (chemisch) modifizierten Filz endet nach 388 min, wohingegen mit dem oxidierten Filz die Messung nach 408 min beendet ist. Der Ladezustand des Messvorgangs wird ebenfalls aufgezeichnet. In Abbildung 105 b) sind die OCV-Werte der Messungen mit drei der modifizierten Filze gezeigt. Am Beispiel vom  $\text{WO}_3$  (chemisch) modifizierten Filz zeigt Abbildung 105 c) den SoC des Elektrolyten, der 99,89 % beträgt. Zwar zeigen die modifizierten mit  $\text{MoO}_3$  schnellere Ladezeiten, jedoch löst sich das

Molybdän vom Filz und gelangt somit in den Elektrolyten. Für eine weitere Anwendung dieses Ladeversuches müsste ein neuer modifizierter Filz eingesetzt werden. Dadurch würde die Molybdänkonzentration mit jedem Aufladen steigen und ab einem gewissen Grad einen negativen Effekt auf diesen Ladevorgang ausüben (siehe Kapitel 7 Peroxy-Molybdän-Lösung). Daher eignet sich dieser modifizierte Filz weniger für diesen Ladevorgang.

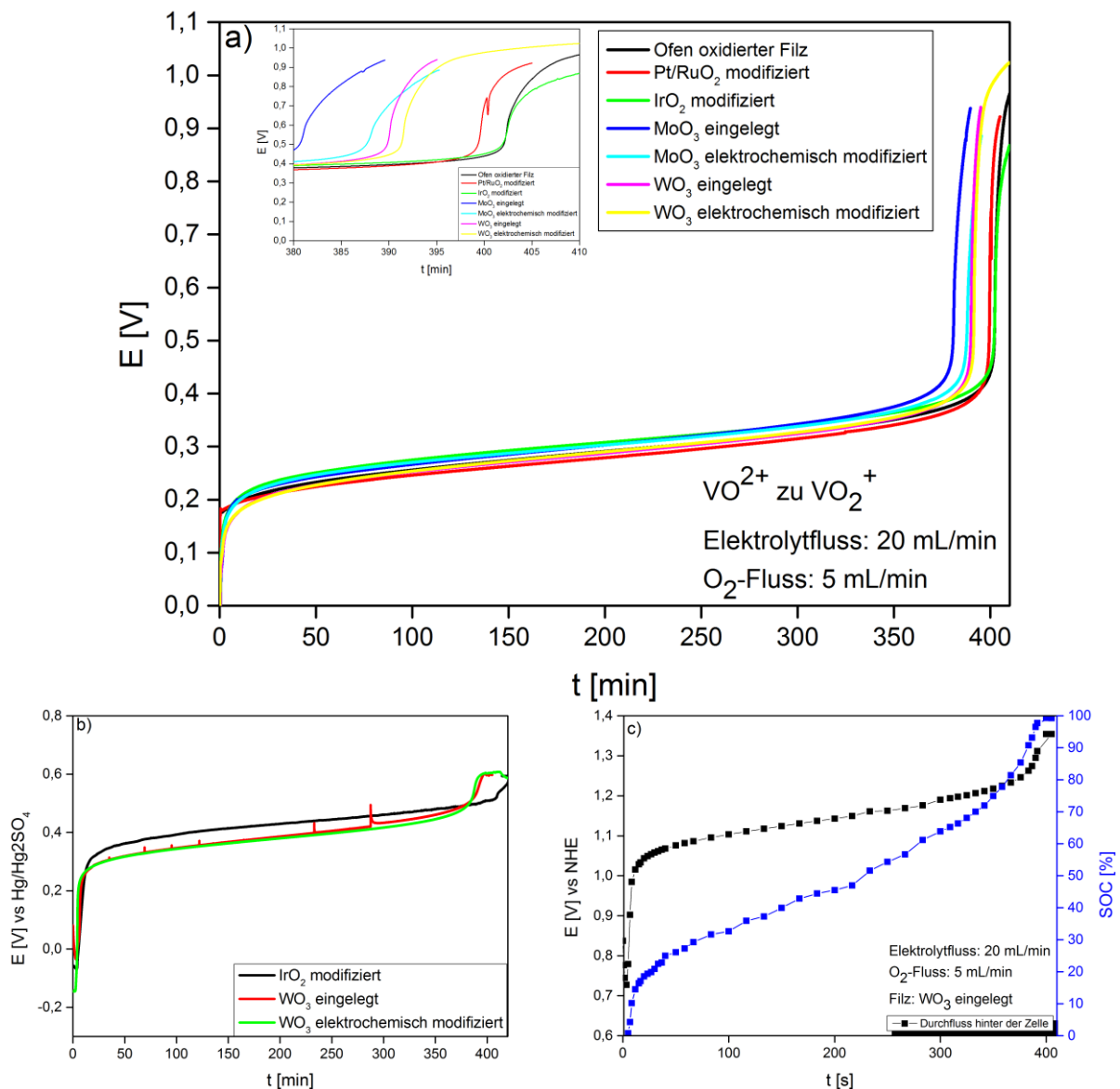


Abbildung 105: a) Ladekurven mit modifizierten Filzen, b) Ladezustandsanalyse gegen Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, c) mit SoC Ermittlung

### 9.2.2. Kopplung mit der H<sub>2</sub>-Seite der BZ

#### *Modifizierte Filze*

Für die Herstellung von 50 mL V<sup>2+</sup> Elektrolyten wird die VRFB-Seite mit der H<sub>2</sub>-Seite der BZ gekoppelt. Für die VRFB-Seite werden die modifizierten Filze mit WO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub> eingesetzt. In Abbildung 106 a) ist der Ladevorgang gegen die Zeit dargestellt, der anhand des oxidierten Filzes (schwarze Linie) näher erläutert wird. Zunächst wird VO<sup>2+</sup> zu V<sup>3+</sup> reduziert, dies deutet das erste Plateau der Darstellung an. Diese Umwandlung dauert ca. 400 min. Danach wird V<sup>3+</sup> weiter zu V<sup>2+</sup> umgewandelt, das sich im zweiten Plateau sichtbar macht. Jedes Plateau steht für einen Elektronenaustausch. Die MoO<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub> modifizierten Graphitfilze zeigen eine schnellere Umwandlung von VO<sup>2+</sup> zu V<sup>3+</sup> und von V<sup>3+</sup> zu V<sup>2+</sup> als der oxidierte Filz. Die Reduktion zu V<sup>2+</sup> ist für den oxidierten Filz nach 837 min beendet, MoO<sub>3</sub> (CA) nach 779 min, MoO<sub>3</sub> (chemisch) nach 775 min, WO<sub>3</sub> (CA) nach 830 min und für WO<sub>3</sub> (chemisch) nach 775 min. Abbildung 106 b) zeigt die dazugehörigen OCV-Messungen gegen Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinter der VRFB-Seite, die ebenfalls die beiden Plateaus aufweisen. Bei der Betrachtung des SoC wird nur die Umwandlung von V<sup>3+</sup> zu V<sup>2+</sup> betrachtet (Abbildung 106 c) gegen NHE). 99 % des geladenen Elektrolyten (V<sup>2+</sup>) befinden sich am Ende der Messung im Reservoir. Wie bei der Umwandlung des VO<sup>2+</sup> zu VO<sub>2</sub><sup>+</sup> zeigen die MoO<sub>3</sub> schnellere Ladezeiten, jedoch löst sich diese vom Filz ab und ist für diese Anwendung nicht geeignet.

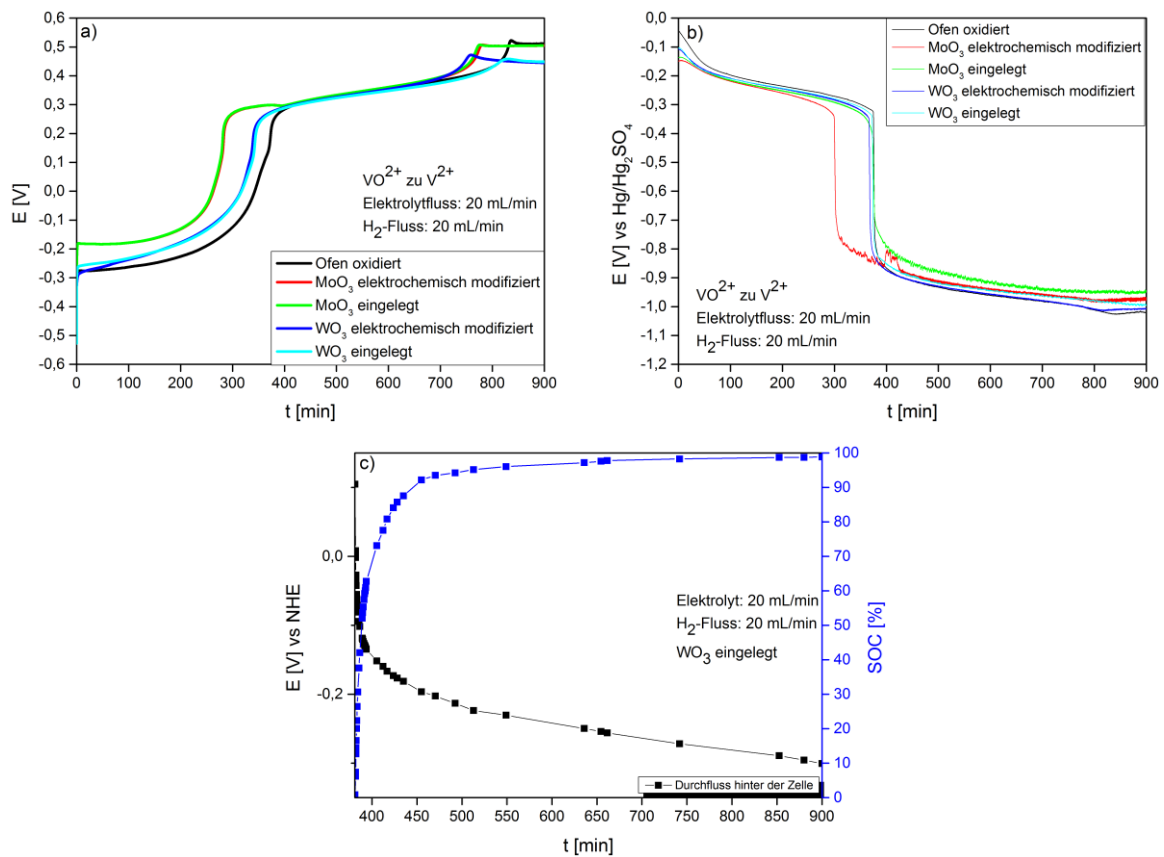
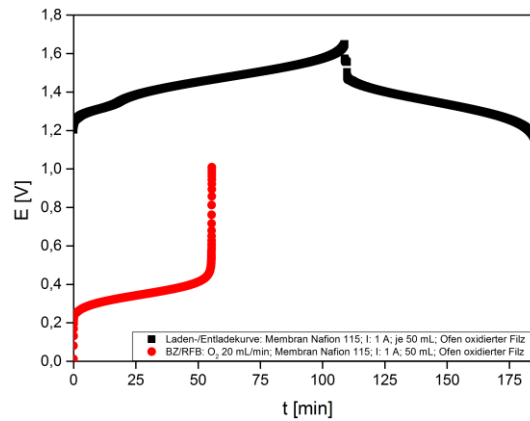


Abbildung 96: a) Ladekurven mit modifizierten Filzen, b) Ladestandsanalyse gegen  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , c) mit SoC Ermittlung

### 9.3. Fazit

Die Kopplung der BZ mit der VRFB ermöglicht das separate Laden des Vanadiumelektrolyten  $\text{VO}^{2+}$  und  $\text{V}^{2+}$  ohne jegliche Kreuzkontaminationen. Die Lade-/Entladekurve (schwarz) im Vergleich zur Ladekurve des  $\text{VO}^{2+}$  zu  $\text{VO}_2^+$  (rot) mit den oxidierten Filzen zeigt, dass die Ladung über die gekoppelte Zelle schneller abläuft (Abbildung 107). Die Gefahr, dass in diesem Prozess Vanadiumionen unterschiedlicher Oxidationsstufe durch die Membran hindurchdiffundieren, wird über diesen Aufbau verringert.





**Abbildung 97: Lade-/Entladekurve der VRFB (schwarz), Ladekurve Kopplung BZ mit VRFB ( $\text{VO}^{2+}$  zu  $\text{VO}_2^+$ )**

Die Messungen mit den modifizierten Filzen weisen auf, dass die  $\text{MoO}_3$  modifizierten Filze stets die kürzesten Ladekurven präsentierten, jedoch auf Grund des Lösens des Molybdäns nicht geeignet sind. Die  $\text{WO}_3$  modifizierten Graphitfilze zeigen ebenfalls schnellere Ladezeiten und sind für beide Reaktionen (Oxidation  $\text{VO}^{2+}$  zu  $\text{VO}_2^+$  und Reduktion  $\text{VO}_2^+$  zu  $\text{V}^{2+}$ ) anwendbar.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Nach dem EEG strebt Deutschland bis zum Jahr 2050 an, 80 % der Energie aus erneuerbaren Energiequellen zu gewinnen. Schon heute können 25,8 % aus regenerativen Energien produziert werden [142]. Daher sind Speichertechnologien jetzt und in Zukunft von essentieller Bedeutung. Die VRFB ist eine stationäre Speicherbatterie, deren Wirkungsgrad bei >80 % liegt und eine Energiedichte von ca.  $25 \frac{Wh}{L}$  besitzt. Die Besonderheit dieser Batterieart liegt in ihrer variablen Einstellung der Leistung (Elektrodenoberfläche bzw. Anzahl der Zellen im Stack) und der Energie (Elektrolytmenge). Sie dient als Pufferbatterie, Reservequelle oder wird für eine unterbrechungsfreie Energieversorgung genutzt.

In dieser Arbeit werden die beiden Funktionsmaterialien, Membran und Elektrode, der VRFB näher untersucht und weiterentwickelt, sowie die Kopplung der VRFB mit der BZ durchgeführt, um reine Elektrolytlösungen zu erhalten.

In den ersten Zelltests erweisen sich die Vorbehandlung und die Modifizierung als Effizienzsteigernd. Das Abschmirgeln der Bipolarplatten sorgt für eine bessere Leitfähigkeitsverbindung, das Einlegen der Membran in 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fördert die Anregung der Protonenleitfähigkeit und die Oxidation des Graphitfilzes führt zu einer Oberflächenaktivierung durch funktionelle Gruppen sowie zur Verringerung des Überpotentials. Die EE konnte durch die Behandlung um 20 % gesteigert werden.

Die Membran der VRFB hat einen starken Einfluss auf die Leistung der Batterie. Die VE wird von der Ionenleitfähigkeit der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- und H<sup>+</sup>-Ionen, deren Transport für den Stromkreislauf notwendig sind, beeinflusst. Die CE dagegen ist von der Ionenselektivität abhängig; d. h., dass die Diffusion der Vanadiumionen durch die Membran so gering wie möglich sein sollte. Bei den untersuchten Membranen handelt es sich um AAM und KAM der Firma FuMA-Tech. Diese werden auf ihre chemische Stabilität, ihr Diffusionsverhalten gegenüber Vanadiumionen, ihr Ladezustandsverhalten und auf ihre Effizienzen in der Einzelzelle untersucht. Die geringste Vanadiumdiffusion zeigt die KAM F-1850 und die AAM VX-20. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch im Ladeerhaltungstest wieder (VX-20: 180 h; F-1850: 60 h). Beim Stabilitätstest in den VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Lösungen hielten alle Membrane stand und wirkten in keinerlei Weise reduzierend auf den Elektrolyten. Jedoch nehmen die Membranen unterschiedlich viele VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen in ihre Struktur auf. Die Membran F-1850 und VX-20 hingegen weisen die geringsten V-Ionen auf. Bei den Zelltests zeigt VX-20 geringere VE-Werte, die auf eine schlechtere Ionenleitfähigkeit zurückzuführen sind. Jedoch besitzt diese

Membran die höchste CE, wie sich aus den Vortests bestätigten lässt. Die Membran VX-20 besitzt die geringsten Diffusionskoeffizienten gegenüber den V-Ionen und die längste Ladeerhaltungszeit. Die größte EE von > 90 % wird bei der Membran F-1850 mit einer Stromdichte von  $20 \frac{mA}{cm^2}$  festgestellt. Diese Membran vereinigt eine gute Ionenleitfähigkeit und eine solide Ionenselektivität.

In der VRFB werden überwiegend kohlenstoffbasierte Elektrodenmaterialien verwendet. Dieses Funktionsmaterial hat ebenfalls einen Einfluss auf die Leistung der Batterie. Das Redoxpaar  $VO^{2+}/VO_2^+$  ist auf Grund von Umlagerungen ihrer Koordinationsstruktur kinetisch gehemmt. Über die Modifizierung des Elektrodenmaterials kann die elektrochemische Aktivität und somit die VE erhöht werden. In dieser Arbeit werden Graphitfilzelektroden zunächst oxidiert, damit an der Oberflächenfunktionalisierung die Metall/Metalloxide besser anlagern können. Folgende Metall/Metalloxide werden über den elektrochemischen (CA) und chemischen Weg auf den Filz projiziert: Pt/RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub>. Über die Analysemethoden XRD und REM werden die Kristallstrukturen und die Morphologie der Proben untersucht. Das elektrochemische Verhalten wird über CV, Impedanzspektroskopie und Zelltests ermittelt. Die CV-Messungen des Redoxpaares  $VO^{2+}/VO_2^+$  ergeben, dass es sich bei allen um einen quasireversiblen Prozess handelt. Bei der Auftragung I gegen  $\sqrt{v}$  kann eine lineare Beziehung festgestellt werden, die je steiler diese verläuft auf eine schnellere und diffusionskontrolliertere Reaktion schließen lässt. Die MoO<sub>3</sub> modifizierten Proben zeigen die größten aktiven Oberflächen, im Vergleich zu den anderen Proben die geringste Potentialdifferenz des Redoxpaares  $VO^{2+}/VO_2^+$  und die geringsten Durchtrittswiderstände in den Impedanzmessungen auf. Jedoch wird über ICP-OES festgestellt, dass sich das Molybdän vom Filz löst. Über weitere Versuche werden verschiedene Peroxy-Molybdän Konzentrationen als Additiv zur 0,2 M VOSO<sub>4</sub> + 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung hinzugeben, die ebenfalls eine verbesserte elektrochemische Aktivität in den CV-Messungen zeigen. Das Einsetzen auf der positiven Seite der VRFB-Einzelzelle hat einen positiven Effekt auf die VE. Eine EE von 84,3 % mit der MoO<sub>3</sub> modifizierten Elektrode (WO<sub>3</sub> EE: 84,2 %) bei  $50 \frac{mA}{cm^2}$  zeigt eine 8,4 %-ige Verbesserung gegenüber dem oxidierten Graphitfilz. Bei der weiteren Versuchsreihe, in der beide Seiten mit den modifizierten Filzen ausgestattet werden, ergibt die höchste EE von 83,7 % bei einer Stromdichte von  $50 \frac{mA}{cm^2}$  die WO<sub>3</sub>-Probe. Durch die Modifizierung des Graphitelektrodenmaterials kann die VE deutlich erhöht und die EE somit gesteigert werden. Für weiter führende Studien bezüglich des Elektrodenmaterials wären Metallmischoxide von Interesse, die ebenfalls positive Effekte gegenüber den

Redoxreaktionen aufweisen oder sogar diese der Monooxide übertreffen würden. Bezüglich der Zelltests wäre noch das Einsetzen des  $\text{IrO}_2$  modifizierten Filzes auf der  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  und die  $\text{WO}_3$  bzw.  $\text{MoO}_3$  modifizierten Filze auf der  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Seite im Hinblick auf die Effizienzen interessant.

Der Ladezustand der VRFB wird über die Bestimmung des Potentials (OCV) der Halbzellen beobachtet. Diese Beobachtung dient zur Überwachung des Systems, da über Nebenreaktionen die Kapazität der Batterie abnimmt. Die Bestimmung über die Potentiale ist eine effektive Methode, die jedoch auf Grund der verwendeten RE ständig kontrolliert werden muss. Eine Verbesserung wäre das Anbringen einer Salzbrücke für die RE, damit diese nicht mehr durch den Elektrolyten beeinflusst werden kann. Oder eine Kombination aus Ladezustandsbestimmungsmethoden, die In situ den Lade- und Entladezustand der VRFB aufnimmt.

Die Kopplung der BZ mit der VRFB ermöglicht eine vollständige und reine Herstellung der Elektrolyte  $\text{VO}_2^+$  und  $\text{V}^{2+}$ . Dies konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden. Das Einsetzen der modifizierten Filze führt zu einer Verkürzung der Ladezeit, wobei wieder die  $\text{WO}_3$  modifizierten Filze die kürzeste Ladezeit aufweisen und zur Herstellung beider Vanadiumspezies geeignet sind. Ein weiterer interessanter Aspekt wäre das Einsetzen bzw. Heißpressen der anderen untersuchten Membrane mit der GDE, ob diese ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die Ladespannung bzw. -zeit aufweisen würden.

## 11. Anhang

### 11.1. Literatur

- [1] „<http://www.lpb-bw.de/energiewende.html>,“ Baden-Württemberg Landeszentrale für politische Bildung. [Online]. [Zugriff am 09 12 2014].
- [2] „<http://www.bundesregierung.de/Content/DE/Artikel/2014/01/2014-01-13-bdew-energiebilanz-2013.html>,“ 14 01 2013. [Online]. [Zugriff am 28 01 2015].
- [3] „[https://www.clearingstelle-eeg.de/files/EEG\\_Erfahrungsbericht\\_2011.pdf](https://www.clearingstelle-eeg.de/files/EEG_Erfahrungsbericht_2011.pdf),“ [Online]. [Zugriff am 09 12 2014].
- [4] J. E. Cohen, „Human Population: The Next Half Century,“ *SCIENCE*, 302,1172-1175, 2003.
- [5] C. Ponce de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzaley-Gracia, D. A. Szanto und F. Walsh, „Redox flow cells for energy conversion,“ *J. Power Sources*, 160,716-732, 2006.
- [6] M. Gattrell, P. B. MacDougall, J. Apte und S. McCarthy, „Study of the Mechanism of the Vanadium<sup>4+</sup>/<sup>5+</sup> Redox Reaction in Acidic Solutions,“ *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (1), A123-A130, 2004.
- [7] Prof. Dr. U. D. Sauer, „[http://www.eurosolar.de/de/images/stories/pdf/Sauer\\_Optionen\\_Speicher\\_regenerativ\\_okt06.pdf](http://www.eurosolar.de/de/images/stories/pdf/Sauer_Optionen_Speicher_regenerativ_okt06.pdf),“ [Online]. [Zugriff am 03 02 2015].
- [8] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi und J. P. Lemmon, „Electrochemical Energy Storage for Green Grid,“ *Chem. Rev.*, 111 (5),3577–3613, 2011.
- [9] H. Ibrahim, A. Ilinca und J. Perron, „Energy storage systems-Characteristics and comparisons,“ *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 12, 1221-1250, 2008.
- [10] „[http://www.erneuerbare-energien.de/EE/Navigation/DE/Gesetze/EEG\\_Reform/eeg\\_reform.html](http://www.erneuerbare-energien.de/EE/Navigation/DE/Gesetze/EEG_Reform/eeg_reform.html),“ [Online]. [Zugriff am 05 02 2015].
- [11] H. Chen, T. N. Cong, W. Ynag, C. Tan, Y. Li und Y. Ding, „Progress in electrical energy storage system: A critical review,“ *Progress in Natural Science*, 19,291-312, 2009.
- [12] „<http://energystoragetrends.blogspot.de/2010/11/u.html>,“ [Online]. [Zugriff am 16 01 2015].

- 2015].
- [13] P. Leung, X. Li, C. Ponce de Leon, L. Berlouis, L. C. T. J. und F. C. Walsh, „Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage,“ *RSC Advances*, 2,10125-10156, 2012.
- [14] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li und Z. Yang, „Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development,“ *Adv. Funct. Mater.*, 23,970–986, 2013.
- [15] M. Skyllas-Kazacos, M. Chakrabarti, S. Hajimolana, F. Mjalli und M. Saleem, „Progress in Flow Battery Research and Development,“ *J. Electrochem. Soc.*, 158,8,R55-R79, 2011.
- [16] S. A. Funke und M. Wietschel, „[http://www.isi.fraunhofer.de/isi-wAssets/docs/e-x/de/working-papers-sustainability-and-innovation/WP06-2012\\_redox-flow-batterie.pdf](http://www.isi.fraunhofer.de/isi-wAssets/docs/e-x/de/working-papers-sustainability-and-innovation/WP06-2012_redox-flow-batterie.pdf),“ 06 2012. [Online]. [Zugriff am 12 02 2015].
- [17] „<http://www.redtenenergy.com/technology/history>,“ [Online]. [Zugriff am 12 02 2015].
- [18] W. KANGRO und H. PIEPER, „ZUR FRAGE DER SPEICHERUNG VON ELEKTRISCHER ENERGIE IN FLÜSSIGKEITEN,“ *Electrochim. Acta*, 7, 435-448, 1962.
- [19] L. H. Thaller, „Energy storage system“. U.S. Patent 3,996,064, 7 12 1976.
- [20] L. W. Thaller, „Ion exchange membrane, hydrogen“. U.S. Patent 4,159,366, 26 06 1979.
- [21] P. Kelly-Detwiler, „<http://www.forbes.com/sites/peterdetwiler/2014/05/30/enervault-unveils-first-of-its-kind-iron-chromium-megawatt-scale-flow-battery/>,“ 30 05 2014. [Online]. [Zugriff am 12 02 2015].
- [22] W. Holleman, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gryter, 1995.
- [23] H. Vafiadis und M. Skyllas-Kazacos, „Evaluation of membranes for the novel vanadium bromine redox flow cell,“ *J. Membr. Sci.*, 279,394-402, 2006.
- [24] M. Skyllas-Kazacos, „[http://www.arizonaenergy.org/Analysis/FuelCell/Vanadium%20Battery/recent\\_progress\\_with\\_the\\_unsw\\_va.htm](http://www.arizonaenergy.org/Analysis/FuelCell/Vanadium%20Battery/recent_progress_with_the_unsw_va.htm),“ [Online]. [Zugriff am 26 02 2015].
- [25] P. Alotto, M. Guarnieri und F. Moro, „Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review,“ *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 29, 325-335, 2014.
- [26] M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon und H. Verseem, „Recent advances with

- UNSW vanadium-based redox flow batteries," *Int. J. Energy Res.*, 34, 182-189, 2010.
- [27] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang und I. Vankelecom, „Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications," *Energy Environ. Sci.*, 4, 1147-1160, 2011.
- [28] „<http://www.rongkepower.com/index.php/article/show/id/140/language/en>," [Online]. [Zugriff am 17.02.2015].
- [29] J.-D. Jeona, H. Yanga, J. Shima, H. Kimb und J. Yanga, „Dual function of quaternary ammonium in Zn/Br redox flow battery: Capturing the bromine and lowering the charge transfer resistance," *Electrochim. Acta*, 127, 397-402, 2014.
- [30] S. Suresh, T. Kesavan, Y. Munaiah, I. Arulraj und S. Dheenadayalan, „Zinc–bromine hybrid flow battery: effect of zinc utilization and performance characteristics," *RSC Adv.*, 4, 37947-37953, 2014.
- [31] F. Díaz-González, A. Sumpera, O. Gomis-Bellmunt und R. Villafafila-Robles, „A review of energy storage technologies for wind power applications," *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 16, 2154-2171, 2012.
- [32] S. G. L., „Battery Technologies for Large-Scale Stationary Energy Storage," *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2, 503-527, 2011.
- [33] R. J. Remick und P. G. P. Ang, „Ion selective membrane separate anolyte and catholyte". Patent US 4485154 A, 27.11.1984.
- [34] H. Zhou, H. Zhang, P. Zhao und B. Yi, „A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery," *Electrochim. Acta*, 51, 6304–6312, 2006.
- [35] H. Kaneko, A. Negishi, K. Nozaki, K. Sato und M. Nakajima, „Redox battery". Patent EP0517217 A1, DE69217725D1, DE69217725T2, EP0517217B1, US5318865, 9.12.1992.
- [36] J. grosse Austing, C. Nunes Kirchner, E.-M. Hammer, L. Komsijska und G. Wittstock, „Study of an unitesed bidirectional vanadium/air redox flow battery comprising a two-layered cathode," *J. Power Sources*, 273, 1163-1170, 2015.
- [37] S. S. S. M. Hosseiny und M. Wessling, „A polyelectrolyte membrane-based vanadium/air redox flow battery," *Electrochem. Commun.*, 13, 751–754, 2011.
- [38] J. grosse Austing, C. Nunes Kirchner und E.-M. Hammer, „Study of an unitesed

- bidirectional vanadium/air redox flow battery comprising a two-layered cathode," *J. Power Sources*, 273, 1163-1170, 2015.
- [39] V. Yufit, B. Hale, M. Matian, P. Mazur und B. N. P., „Development of a Regenerative Hydrogen-Vanadium Fuel Cell for Energy Storage Applications," *J. Electrochem. Soc.*, 160, (6), A856-A861, 2013.
- [40] X. Luo, J. Wang, M. Dooner und J. Clarke, „Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation," *Appl. Energy*, 137,511-536, 2015.
- [41] D. Skoog und J. J. Leary, instrumentelle Analytik, Berlin ,Heidelberg: Springer, 1996.
- [42] E. Macherauch und H.-W. Zoch, Praktikum in Werkstoffkunde, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2011.
- [43] J. Nölte, ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker, Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [44] M. Hesse, H. Meier und Zeeh.B., Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Stuttgart · New York: Georg Thieme Verlag, 2005.
- [45] P. W. Atkins, Physikalische Chemie, Weinheim: WILEY\_CVH verlag GmbH, 2004.
- [46] U. R. Kunze und G. Schwedt, Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [47] „<http://www.chemie.de/lexikon/Frequenzband.html>," [Online]. [Zugriff am 10 03 2015].
- [48] P. E. Atkins, Physikalische Chemie, WILEY-VCH, 2001.
- [49] C. H. Harmann und W. Vielstich, Elektrochemie, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [50] C. Flox, M. Skoumal, J. Rubio-Garcia, T. Andreu und J. R. Morante, „Strategies for enhancing electrochemical activity of carbon-based electrodes for all-vanadium redox flow batteries," *Appl. Energy*, 9,344-351, 2013.
- [51] S. E. Group, Instrumental Methods In Electrochemistry, Chichester: Ellis Horwood Series In Physical Chemistry, 1985.
- [52] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, New York, Heidelberg, Dordrecht, London: Springer, 2014.
- [53] S.-K. Parka, J. Shima, J. H. Yanga, C.-S. Jina, B. S. Lee, Y.-S. Lee, K.-H. Shina und J.-D. Jeona, „The influence of compressed carbon felt electrodes on the performance of a



- vanadium redox flow battery," *Electrochim. Acta*, 116,447-452, 2014.
- [54] D. Aron, Q. Liu, T. Zang, G. Grim, A. Papandrew, T. Turhan, T. Zawodzinski und M. Mench, „Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture," *J. Power Sources*, 206,450-453, 2012.
- [55] J.-Y. Chen, C.-L. Hsieh, N.-Y. Hsu, Y.-S. Chou und Y.-S. Chen, „Determining the Limiting Current Density of Vanadium Redox Flow Batteries," *Energies*, 7,5863-5873, 2014.
- [56] L. Zhang, Z.-G. Shao, X. Wang, H. Yu, S. Liu und B. Yi, „The characterization of graphite felt electrode with surface modification for H<sub>2</sub>/Br<sub>2</sub> fuel cell," *J. Power Sources*, 242,15-22, 2013.
- [57] Q. Zheng, F. Xing, X. Li, T. Liu, Q. Lai, G. Ning und H. Zhang, „Investigation on the performance evaluation method of flow batteries," *J. Power Sources*, 266,154-149, 2014.
- [58] D. Aaron, Z. Tang, A. Papandrew und T. Zawodzinski, „Polarization curve analysis of all-vanadium redox flow batteries," *J. Appl. Electrochem.*, 41,1175–1182, 2011.
- [59] B. Sun und M. Skyllas-Kazacos, „Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-I. Thermal treatment," *Electrochimica Acta*, 37,1253-1260, 1992.
- [60] R.-H. Huang, C.-H. Sun, T. Tseng, W.-C. Chao, K.-L. Hsueh und F.-S. Shieu, „Investigation of Active Electrodes Modified with Platinum/Multiwalled Carbon Nanotube for Vanadium Redox Flow Battery," *J. Electrochem. Soc.*, 159, A1579-A1586, 2012.
- [61] H. Prifti, A. Parasuraman, S. Winardi, T. M. Lim und M. Skyllas-Kazacos, „Membranes for Redox Flow Battery Applications," *Membranes*, 2,275-306, 2012.
- [62] L. Xianfeng, Z. Huamin, M. Zhensheng, Z. Hongzhang und V. Ivo, „Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications," *Energy and Environmental Science*, 4,1147-1160, 2011.
- [63] T. Xu, „Ion exchange membranes: State of their development and perspective," *Journal of Membrane Science*, 263,1-9, 2005.
- [64] Y.-C. Lin, S.-L. Huang, C.-H. Yeh, K.-L. Hsueh, J.-H. Hung, C.-H. Wu und F.-H. Tsau, „Preparation of cellulose acetat/PP composite membrane for vanadium redox flow battery applications," *RARE METAS*, 30,22-26, 2011.

- [65] W. Wenping, Z. Huamin, L. Xianfeng, M. Zhensheng und Z. Hongzhang, „Poly(tetrafluoroethylene) reinforced sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application,“ *Journal of Power Sources*, 208,421-425, 2012.
- [66] Z. Hongzhang, D. Cong, C. Jingyu, X. Wanxing und L. Xianfeng, „A novel solvent-template method to manufacture nano-scale porous membranes for vanadium flow battery applications,“ *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 9524-9531, 2014.
- [67] T. Mohammadi und M. Skyllas-Kazacos, „Preparation of sulfonated composite membrane for vanadium redox flow battery applications,“ *Journal of Membrane Science*, 107, 35-45, 1995.
- [68] B. Tian, C. W. Yan und W. F. Ha., „Proton conducting composite membrane from Daramic/Nafion,“ *Journal of Membrane Science*, 234,51-54, 2004.
- [69] T. Mohammadi und M. Skyllas-Kazacos, „Characterisation of novel composite membrane for redox flow battery applications,“ *Journal of Membrane Science*, 98,77-87, 1995.
- [70] T. Mohammadi und M. Skyllas-Kazacos, „Use of polyelectrolyte for incorporation of ion-exchange groups in composite membranes for vanadium redox flow battery applications,“ *Journal of Power Sources*, 56,91-96, 1995.
- [71] Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, P. Qian und Y. Zhai, „Modification of Nafion membrane using interfacial polymerization for vanadium redox flow battery applications,“ *Journal of Membrane Science*, 311,98-103, 2008.
- [72] N. J. Lee, S.-W. Lee, K. J. Kim, J.-H. Kim und M.-S. Park, „Development of Carbon Composite Bipolar Plates for Vanadium Redox Flow Batteries,“ *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol.33,No.11,3589-3592, 2012.
- [73] „<http://www.nafionstore.de>,“ Ion Power, GmbH, 12 08 2014. [Online].
- [74] K. A. Mauritz und M. R. B., „State of Understanding of Nafion,“ *Chemical Reviews*, Vol.104,No10, 4535-4585, 2004.
- [75] J. Xi, Z. Wu, Q. Xinping und L. Chen, „Nafion/SiO<sub>2</sub> hybrid membrane for vanadium redox flow battery,“ *Journal of Power Sources*, 166,531-536, 2007.
- [76] D. Schulte, J. Drillkens, B. Schulte und U. Sauer, „Nafion Hybrid Membranes for Use in Redox Flow Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, 157,(9), A-989-992, 2010.

- [77] T. Xiangguo, Z. Yongtao, X. Jingyu, W. Zenghua, Q. Xinping und C. Liquan, „Nafion/organic silica modified TiO<sub>2</sub> composite membrane for vanadium redox flow battery via in situ sol-gel reactions,“ *Journal of Membrane Science*, 341,149-154, 2009.
- [78] S. Shangbin, W. Qiumei und H. Kelong, „Preparation of zirconium phosphate (ZrP)/Nafion1135 composite membrane and H<sup>+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> transfer property investigation,“ *Journal of Membrane Science*, 305,118-124, 2007.
- [79] N. Wang, S. Peng, H. Wang, Y. Li, S. Liu und Y. Liu, „SPEEK/WO<sub>3</sub> hybrid membrane fabricated via hydrothermal method for vanadium redox flow battery,“ *Electrochem. Commun.*, 17,30-33, 2012.
- [80] X. Wu, J. Hu, J. Liu, Q. Zhou, W. Zhou, H. Li und Y. Wu, „Ion exchange membranes for vanadium redox flow batteries,“ *Pure Appl. Chem.*, 86 (5), 633-649, 2014.
- [81] L. Li, J. Zhang und Y. Wang, „Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell,“ *J. Membr. Sci.*, 2206, 159-167, 2003.
- [82] Z. S. Mai, H. M. Zhang, X. Li, C. Bi und H. Dai, „Sulfonated poly(tetramethyldiphenyl ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application,“ *J. Power Sources*, 196, 482-487, 2011.
- [83] J.-G. Kim, S.-H. Lee, C.-S. Choi, J.-C. Kim und C.-H. H. G.-J. Ryu, „Application of Psf-PPSS-TPA composite membrane in the all-vanadium redox flow battery,“ *J IND ENG CHEM*, 16, 756-762, 2010.
- [84] W. Dai, L. Yu, Z. Li, J. Yan, L. Liu, J. Xi und X. Qiu, „Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) / Graphene composite membrane for vanadium refox flow battery,“ *Electrochim. Acta*, 132, 200-207, 2014.
- [85] S. Liu, L. Wang, B. Zhang, B. Liu, J. Wanga und Y. Songa, „Novel sulfonated polyimide/polyvinyl alcohol blend membranes for vanadium redox flow battery applications,“ *J. Mater. Chem. A*, 3, 2072-2081, 2015.
- [86] S. Zhang, C. Yin, D. Xing, D. Yang und X. Jian, „Preparation of chloromethylated quaternized poly(phthalazinone ether ketone) anion exchange membrane,“ *J. Membr. Sci.*, 363, 243-249, 2010.
- [87] D. Chen, M. Hickner und E. Kumbur, „Selective anion exchange membranes for high coulomb efficiency for vanadium redox flow batteries,“ *Electrochem. Commun.*, 26, 37-40, 2013.
- [88] S.-J. Seo, B.-C. Kim, K.-W. Sung, J. Shim, J.-D. Jeon, K.-H. Shin, S.-H. Shin, S.-H.

- Yun, J.-Y. Lee und S.-H. Moon, „Electrochemical properties of pore filled anion exchange membranes and their ionic transport phenomena for vanadium redox flow battery application,“ *J. Membr. Sci.*, 428,17-23, 2013.
- [89] G. Hu, Y. Wang, J. Ma, J. Qiu, J. Peng, J. Li und M. Zhai, „A novel amphoteric ion exchange membrane synthesized by radiation-induced grafting alpha-methyl styrene and N,N-dimethylaminoethyl methacrylate for vanadium redox flow battery application,“ *J. Membr. Sci.*, 407, 184-192, 2012.
- [90] B. Dr. Bauer, „<http://www.h2fc-fair.com/hm12/images/exhibitors/fumatech001.pdf>,“ 2012. [Online]. [Zugriff am 7 10 2014].
- [91] C. Jia, J. Liu und C. Yan, „A significantly improved membrane for vanadium redox flow battery,“ *J. Power Sources*, 195,4380-4383, 2010.
- [92] C. Jia, J. Liu und C. Yan, „A multilayered membrane for vanadium redox flow battery,“ *J. Power Sources*, 203,190-194, 2012.
- [93] S. Kim, T. B. Tighe, B. Schwenzer, J. Yan, J. Zhang, J. Liu, Z. Yang und M. A. Hickner, „Chemical and mechanical degradation of sulfonated poly(sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries,“ *J Appl Electrochem*,41,1201–1213, 2011.
- [94] C. Sun, J. Chen, H. Zhang, X. Han und Q. Luo, „Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery,“ *J. Power Sources*, 195, 890–897.
- [95] A. Tang, J. Bao und M. S.-K. Skyllas-Kazacos, „Dynamic modelling of the effects of ion diffusion and side reactions on the capacity loss for vanadium redox flow battery,“ *J. Power Sources*, 196,10737– 10747, 2011.
- [96] A. Tang, J. McCann, J. Bao und M. Skyllas-Kazacos, „Investigation of the effect of shunt current on battery efficiency and stack temperature in vanadium redox,“ *J. Power Sources*, 242, 349-356, 2013.
- [97] D. Chen, M. A. Hickner, E. Agar und E. Kumbur, „Optimizing membrane thickness for vanadium redox flow batteries,“ *J. Membr. Sci.*, 437,108-113, 2013.
- [98] M. Vijayakumar, M. S. Bhuvaneshwari, P. Nachimuthu, B. Schwenzer, S. Kim, Z. Yang, J. Liu, G. L. Graff, S. Thevuthasan und J. Hu, „Spectroscopic investigations of the fouling process on Nafion membranes in vanadium redox flow batteries,“ *J. Membr. Sci.*, 366, 325-334, 2011.

- [99] X. Ma, H. Zhang, C. Sun, Y. Zou und T. Zhang, „An optimal strategy of electrolyte flow rate for vanadium redox flow battery,“ *J. Power Sources*, 203,153-158, 2012.
- [100] C. L. Chen, H. K. Yeoh und M. H. Chakrabarti, „An enhancement to Vynnycky’s model for all-vanadium redox flow battery,“ *Electrochim. Acta*, 120,167-179, 2014.
- [101] D. You, H. Zhang und J. Chen, „A simple model for vanadium redox battery,“ *Electrochim. Acta*, 54,6827-6836, 2009.
- [102] A. Parasuramana, T. M. Lima, C. Menictas und M. Skyllas-Kazacos, „Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications,“ *Electrochim. Acta*, 101, 27– 40, 2013.
- [103] M. Chakrabartia, N. Brandonc, S. Hajimolanaa, F. Tariqc, V. Yufit, M. Hashim, M. Hussian, C. J. Low und P. Aravind, „Application of carbon materials in redox flow batteries,“ *J. Power Sources*, 253,150-166, 2014.
- [104] A. Weber, M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick und Q. Liu, „Redox flow batteries: a review,“ *J. Appl. Electrochem.*, 41, 1137-1164, 2011.
- [105] C. Flox, X. Rubio-Garcia, R. Nafria, R. Zamani, M. Skoumal, T. Andreu, J. Arbiol, A. Cabot und J. Morante, „Active nano-CuPt<sub>3</sub> electrocatalyst supported on graphene for enhancing reactions at the cathode in all-vanadium redox flow batteries,“ *Carbon* 50, 2372-2374, 2012.
- [106] M. Skyllas-Kazacos, R. R. G. Rychcik und A. G. Fane, „New All-Vanadium Redox Flow Cell,“ *J. Electrochem. Soc.*, 1057-1058, 1986.
- [107] M. Skyllas-Kazacos und F. Grossmith, „Efficient Vanadium Redox Flow Cell,“ *J. Electrochem. Soc.*, 134, 2950-2953, 1987.
- [108] B. Sun und M. Skyllas-Kazacos, „MODIFICATION OF GRAPHITE ELECTRODE MATERIALS FOR VANADIUM REDOX FLOW BATTERY APPLICATION-I. THERMAL TREATMENT,“ *Electrochem. Acta.*, Vol. 37. No. 1, 12534’60, 159’, pp. 37, 1253-1260, 1991.
- [109] B. Sun und M. Skyllas-Kazacos, „CHEMICAL MODIFICATION OF GRAPHITE ELECTRODE MATERIALS FOR VANADIUM REDOX FLOW BATTERY APPLICATION-PART II. ACID TREATMENTS,“ *Electrochim. Acta*, 37,2459-2465, 1992.
- [110] T. Wu, K. Huang, S. Liu, S. Zhuang, D. Fang, S. Li, D. Lu und A. Su, „Hydrothermal ammoniated treatment of PAN-graphite felt for vanadium redox flow battery,“ *J. Solid*

- State Electrochem.*, 16, 579–585, 2012.
- [111] L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao und L. Xing, „Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery,“ *C A R B O N* 4 8 , 3079-3090, 2010.
- [112] P. Han, H. Wang, Z. Liu, X. Chen, W. Ma, J. Yao und Y. Zhu, „Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for VO<sub>2</sub><sup>+</sup>/VO<sub>2</sub> + and V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup> redox couples for a vanadium redox flow battery,“ *C A R B O N* 4 9 , 693-700, 2011.
- [113] W. Li, J. Liu und C. Yan, „Multi-walled carbon nanotubes used as an electrode reaction catalyst for VO<sub>2</sub><sup>+</sup>/VO<sub>2</sub> + for a vanadium redox flow battery,“ *C A R B O N* 4 9 , 3463-3470, 2011.
- [114] W. Li, J. Liu und C. Yan, „Modified multiwalled carbon nanotubes as an electrode reaction catalyst for an all vanadium redox flow battery,“ *J. Solid State Electrochem.* , 17, 1369-1376, 2013.
- [115] W. Wang und X. Wang, „Study of the electrochemical properties of a transition metallic ions modified electrode in acidic VOSO<sub>4</sub> solution,“ *Rare Metals*, 131-135, 2007.
- [116] B. Sun und M. Skyllas-Kazacos, „CHEMICAL MODIFICATION AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF GRAPHITE FIBRE IN ACIDIC VANDIUM SOLUTION,“ *Electrochim. Acta*, 36,513-517, 1990.
- [117] W. Wang und X. Wang, „Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery,“ *Electrochim. Acta*, 52, 6755-6762, 2007.
- [118] C. Fabjan, J. Garche, B. Harrer, L. Jö rissen, C. Kolbeck und F. Philippi, „The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems,“ *Eletrochim. Acta*, 47, 825-831, 2001.
- [119] B. Li, M. Gu, Z. Nie, Y. Shao, Q. Luo, X. Wei, X. Li und J. Xiao, „Bismuth Nanoparticle Decorating Graphite Felt as a High-Performance Electrode for an All-Vanadium Redox Flow Battery,“ *Nano Lett.* , 13,1330-1335, 2013.
- [120] C. Flox, J. Rubio-Garcia, R. Nafria, R. Zamani, M. Skoumal, T. Andreu, J. Arbiol, A. Cabot und J. Morante, „Active nano-CuPt<sub>3</sub> electrocatalyst supported on graphene for enhancing reactions at the cathode in all-vanadium redox flow batteries,“ *C A R B O N* 5

- 0, 2347-2374, 2012.
- [121] P. Han, X. Wang, L. Zhang, T. Wang, J. Yao, C. Huang, L. Gu und G. Cui, „RuSe/reduced graphene oxide: an efficient electrocatalyst for  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$  + redox couples in vanadium redox flow batteries,“ *RSC Adv.*, 20379-20381, 2014.
- [122] B. Li, M. Gu, Z. Nie, X. Wei, C. Wang, V. Sprenkle, Wang und W., „Nanorod Niobium Oxide as Powerful Catalysts for an All Vanadium Redox Flow Battery,“ *Nano Lett.*, 158-165, 2014.
- [123] X. Wu, H. Xu, L. Lu, J. Zhao, J. Fu, Y. Shen und P. Xu, „ $\text{PbO}_2$  - modified graphite felt as the positive electrode for an all-vanadium redox flow battery,“ *J. Power Sources*, 205, 274-278, 2014.
- [124] Y. Shen, H. Xu, P. Xu, P. Wu, Y. Dom und L. Lu, „Electrochemical catalytic activity of tungsten trioxide-modified graphite felt towards  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$  + redox reaction,“ *Electrochim. Acta*, 132, 37-41, 2014.
- [125] C. Yao, H. Zhang, T. Liu, X. Li und Z. Liu, „Carbon paper coated with supported tungsten trioxide as novel electrode for all-vanadium flow battery,“ *J. Power Sources*, 218, 455-461, 2012.
- [126] K. J. Kim, M. Park, J. Kim, U. Hwang, N. J. Lee, G. Jeong und Y. Kim, „Novel catalytic effects of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  for all vanadium redox flow batteries,“ *Chem. Commun.*, 48, 5455-5457, 2012.
- [127] J. Hu, M. Abdelsalam, P. Bartlett, R. Cole, Y. Sugawara, J. Baumberg, S. Mahajanb und G. Denuault, „Electrodeposition of highly ordered macroporous iridium oxide through self-assembled colloidal templates,“ *J. Mater. Chem*, 19, 3855-3858, 2009.
- [128] C.-L. Wu, C.-K. Wang, S.-C. Lin, S.-C. Wang und J.-L. Huang, „Electrochromic properties of nanostructured tungsten oxide films prepared by surfactant-assisted sol-gel process,“ *Surf. Coat. Technol.*, 231,403-407, 2012.
- [129] W. Kwong, H. Qiu, A. Nakaruk, P. Koshy und C. Sorrell, „Photoelectrochemical Properties of  $\text{WO}_3$  Thin Films Prepared by Electrodeposition,“ *Energy Procedia*, 34,617-626, 2013.
- [130] J. Sieben, M. Duarte und C. Maye, „Elektro-Oxidation of methanol on Pt-Ru Nanostructure catalysts electrodeposited onto electroactivated carbon fiber materials,“ *ChemCatChem*, 2,182-189, 2010.
- [131] M. R. Mohamed, H. Ahmad, M. Abu Seman, S. Razali und M. Najib, „Electrical circuit

- model of a vanadium redox flow battery using extended Kalman filter," *J. Power Sources*, 239,284-293, 2013.
- [132] W. Li, J. Liu und W. Yan, „The electrochemical catalytic activity of single-walled carbon nanotubes towards  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^{2+}$  and  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  redox pairs for an all vanadium redox flow battery," *Electrochim. Acta*, 79,102-108, 2012.
- [133] Y. Shao, X. Wang, M. Engelhard, C. Wang, S. Dai, J. Liu, Z. Yang und Y. Lin, „Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries," *J. Power Sources*, 195, 4375-4379, 2010.
- [134] J. Maruyama und I. Abe, „Influence of anodic oxidation of glassy carbon surface on voltammetric behavior of Nafion®-coated glassy carbon electrodes," *Electrochim. Acta*, 2,182-189, 2001.
- [135] Z. He, L. Chen, Y. He, C. Chen, Y. Jiang, Z. He und S. Liu, „Effect of  $\text{In}^{3+}$  ions on the electrochemical performance of the positive electrolyte for vanadium redox flow batteries," *Ionics*, 19,1915-1920, 2013.
- [136] M. Skyllas-Kazacos und M. Kazacos, „State of charge of monitoring methods for vanadium redox flow battery control," *J. Power Sources*, 196, 8822-8827, 2011.
- [137] M. Mohamed, H. Ahmad und M. Abu Seman, „Estimating the State-of-Charge of all-Vanadium Redox Flow Battery using a Divided, Opencircuit Potentiometric Cell," *ELEKTRONIKA IR ELEKTROTEHNIKA*, NO.3, 19, 1392-1215, 2013.
- [138] L. Liu, J. Xi, Z. Wu, W. Zhang, H. Zhou, W. Li und X. Qiu, „State of charge monitoring for vanadium redox flow batteries by the transmission spectra of  $\text{V(IV)/V(V)}$  electrolytes," *J. Appl. Electrochem.*, 42, 1025-1031, 2012.
- [139] S. Rudolph, U. Schröder, I. Bayanov, K. Blenke und D. Hage, „High resolution state of charge monitoring of vanadium electrolytes with IR optical sensor," *J. Electroanal. Chem*, 694,17-22, 2013.
- [140] S. Corcuera und M. Skyllas-Kazacos, „STATE-OF-CHARGE MONITORING AND ELECTROLYTE REBALANCING METHODS FOR THE VANADIUM REDOX FLOW BATTERY," *Eur. Chem. Bull.*, 1(12), 511-519, 2012.
- [141] S. Rudolph, U. Schröder und I. Bayanov, „On-line controlled state of charge rebalancing in vanadium redox flow battery," *J. Electroanal. Chem.*, 703,29-37, 2013.
- [142] "[http://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Standardartikel/Infografiken/infografik\\_bruttostromerze](http://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Standardartikel/Infografiken/infografik_bruttostromerze)



ugung-2014.html" [Online] [Zugriff 12 05 2015]

## 11.2. Modellzeichnungen und Bilder der Zelle

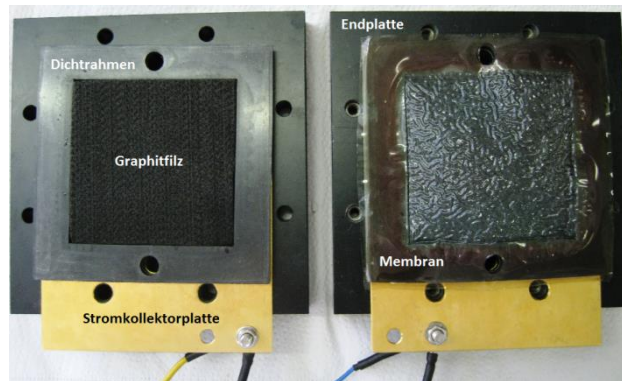


Abbildung 108: Aufbau der VRFB

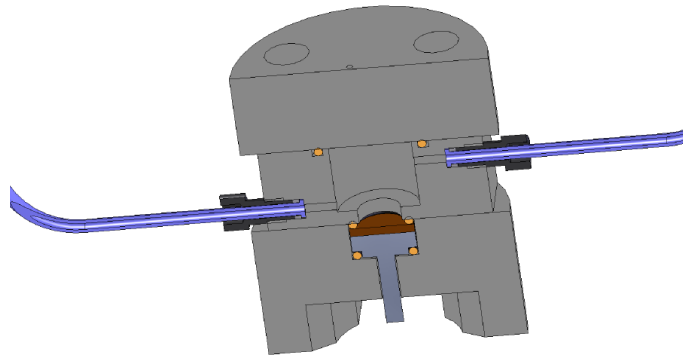


Abbildung109: Modell der SoC-Zelle (Querschnitt)

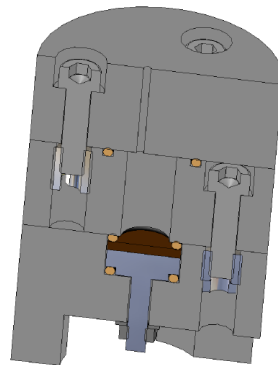


Abbildung110: Modell der CV-Zelle (Querschnitt)

### 11.3. Materialien

Tabelle 11: GFD 5 EA (SGL)

<b>Eigenschaften</b>	
Faserdichte	1,8 g/cm <sup>3</sup>
Dicke	5mm
Kohlenstoffgehalt	>98%
Polymer	Polyacrylnitril (PAN)

Tabelle 12: BBP 4 (Eisenhut)

<b>Eigenschaften</b>	
Polymer	Phenolic resin
Schüttdichte	2,0 g/cm <sup>3</sup>
Dicke	3 mm

### 11.4. Messtabellen

Tabelle13: Effizienzen der AAM bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten und Stromdichten

Membran	Flussgeschwindigkeit [mL/min]	Stromdichte [A/cm <sup>2</sup> ]	CE [%]	VE [%]	EE [%]
VX-20	18	0,02	99,8	59,2	59,3
	18	0,04	99,8	58,6	58,5
	18	0,05	99,8	56,7	56,6
	45	0,02	99,8	78,8	78,7
	45	0,04	99,8	70,0	70,0
	45	0,06	99,8	69,4	69,2
FAP-420	22	0,02	84,3	76,8	64,7
	22	0,04	86,7	73,2	63,4
	22	0,05	86,0	58,7	50,5
	44	0,02	88,5	90	79,6
	44	0,04	87,4	73,9	62,0
	44	0,06	88,5	65,8	58,2
FAP-450	18	0,02	95,5	78,7	75,1
	18	0,04	96,3	67,8	65,3
	18	0,06	95,6	53,7	51,3

	50	0,02	95,4	81,3	77,56
	50	0,04	95,6	71,5	68,3
	50	0,06	96	57,7	55,4
FAP-PP-475	20	0,02	96,1	82,1	78,87
	20	0,04	95,8	67,8	65,1
	20	0,06	96,0	58,8	56,45
	50	0,02	96,3	87,24	84,0
	50	0,04	95,5	85,6	81,78
	50	0,06	95,3	78,06	74,4

**Tabelle 14: Effizienzen der KAM bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten und Stromdichten**

Membran	Flussgeschwindigkeit [mL/min]	Stromdichte [A/cm <sup>2</sup> ]	CE [%]	VE [%]	EE [%]
F-1850	18	0,02	97,1	81,2	78,8
	18	0,04	97,5	76,1	74,2
	18	0,06	97,3	65,9	64,1
	50	0,02	97,2	92,65	90,1
	50	0,04	97,5	81,1	79,1
	50	0,06	97,2	72,8	70,7
FX-7050	22	0,02	97,1	87,7	85,2
	22	0,04	97,6	75,7	73,9
	22	0,06	96,9	61,1	59,3
	46	0,02	96,8	91,6	88,7
	46	0,04	96,8	79,9	77,3
	46	0,06	97,5	62,3	60,7
F-9120	22	0,02	98,2	72,1	70,8
	22	0,04	98,5	67,5	66,5
	22	0,06	97,3	65,6	63,8
	44	0,02	98,7	89,1	87,9
	44	0,04	98,7	74,6	73,6
	44	0,06	98,7	67,4	66,5
Nafion-115	20	0,02	96,4	86,2	83,0
	20	0,04	96,4	77,7	73,4
	20	0,06	96,3	62,8	60,5
	46	0,02	96,4	89,7	86,5
	46	0,04	96,3	79,6	76,6
	46	0,06	97,4	72,3	70,4

**Tabelle 15: EIS der modifizierten Graphitelektroden in 0,2 M VOSO<sub>4</sub> + 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei VO<sup>2+</sup> zu VO<sub>2</sub><sup>+</sup>**

Filze	R <sub>1</sub> [Ω]	R <sub>2</sub> [Ω]	C [F]	χ <sup>2</sup>
Unbehandelter Filz	0,23	14,15	1,52e-3	1,971
Elektrochemisch oxidierter Filz	0,2449	12,63	4,282e-3	2,463
mit MoO <sub>3</sub> chemisch	0,2252	0,2722	0,03308	0,9817
Mit MoO <sub>3</sub> elektrochemisch	0,2334	0,4412	0,01308	0,8736
mit WO <sub>3</sub> elektrochemisch	0,2924	10,108	8,292e-3	0,5197
mit WO <sub>3</sub> chemisch	0,2949	9,36	3,765e-3	0,6766
0,01 mM Mo	0,2799	2,227	2,164e-3	0,1777
10 mM Mo	0,219	15,0	2,23e-3	1,736
Filze	R <sub>1</sub> [Ω]	R <sub>2</sub> [Ω]	Q [F*s(a-1)]	χ <sup>2</sup>
mit Pt/RuO <sub>2</sub>	0,2476	3,53	0,0895	0,6853
mit IrO <sub>2</sub>	0,2456	8,51	8,711e-3	0,8576
1 mM	0,22	1,013	2,618 e-3	0,0241

**Tabelle 16: EIS der modifizierten Graphitelektroden in 0,2 M VOSO<sub>4</sub> + 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei VO<sub>2</sub><sup>+</sup> zu VO<sup>2+</sup>**

Filze	R <sub>1</sub> [Ω]	R <sub>2</sub> [Ω]	C [F]	χ <sup>2</sup>
Unbehandelter Filz	0,2335	87,0	1,631e-3	9,171
Elektrochemisch oxidierter Filz	0,2336	15,0001	4,008e-3	23,3
mit MoO <sub>3</sub> chemisch	0,2235	0,5043	0,03035	1,002
Mit MoO <sub>3</sub> elektrochemisch	0,2382	0,9354	0,1401	1,004
mit WO <sub>3</sub> elektrochemisch	0,2279	9,891	5,134e-3	1,075
mit WO <sub>3</sub> chemisch	0,288	7,011	9,679e-3	0,8448
1 mM Mo	0,232	9,33	1,563e-3	3,076
10 mM Mo	0,1514	99,76	70,42e-6	1,24
Filze	R <sub>1</sub> [Ω]	R <sub>2</sub> [Ω]	Q [F*s(a-1)]	χ <sup>2</sup>

<b>unbehandelter Filz</b>	0,2512	124,06	2,889 e-3	3,175
<b>Elektrochemisch oxidiertes Filz</b>	0,2333	16,86	3,975e-3	16,06
<b>Pt/RuO<sub>2</sub></b>	0,2586	0,4841	0,09298	2,915
<b>IrO<sub>2</sub></b>	0,2354	0,25904	0,01352	3,083
<b>0,01 mM</b>	0,2855	94,14	1,088e-3	10,68

Tabelle 17: Effizienzen der RFB mit modifiziertem Filz auf der VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Seite

Elektrode	Membran	Fluss [mL/min]	Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]	CE [%]	VE [%]	EE [%]
EO / EO	F-1850	14	50	97,3	74,3	72,3
EO / Pt,RuO <sub>2</sub>	F-1850	14	50	97,4	80,2	78,1
EO / IrO <sub>2</sub>	F-1850	14	50	97,6	81,5	79,6
EO / WO <sub>3</sub>	F-1850	14	50	96,1	87,6	84,2
EO / MoO <sub>3</sub>	F-1850	14	50	96,1	87,7	84,3

Tabelle 18: Effizienzen der RFB mit modifizierten Filzen auf beiden Seiten

Elektrode	Membran	Fluss [mL/min]	Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]	CE [%]	VE [%]	EE [%]
IrO <sub>2</sub> / IrO <sub>2</sub>	F-1850	15	50	96,5	83,8	80,9
WO <sub>3(CA)</sub> / WO <sub>3(CA)</sub>	F-1850	15	50	96,4	85,4	82,3
WO <sub>3</sub> / WO <sub>3</sub>	F-1850	15	50	96,1	87,1	83,7
MoO <sub>3(CA)</sub> / MoO <sub>3(CA)</sub>	F-1850	15	50	96,5	83,5	80,6
MoO <sub>3</sub> / MoO <sub>3</sub>	F-1850	15	50	96,4	83,7	81,0

Tabelle 19: Messdaten BZ O<sub>2</sub>-Seite Laden VO<sup>2+</sup> zu VO<sub>2</sub><sup>+</sup>

I [mA]		100	200	300	500	700	1000
<b>Filz 10 ml/min O<sub>2</sub></b>	E [V] <sub>nach t/2</sub>	0,21	0,25	0,28	0,30	0,33	0,37
	Q [C]	3496	3461	3671	3485	3404	3404
	t [min]	583	288	203	116	81	57
<b>Oxidierter Filz 10 ml/min O<sub>2</sub></b>	E [V] <sub>nach t/2</sub>	0,25	0,32	0,40	0,34	0,37	0,44
	Q [C]	3597	3568	3592	3421	3408	3364

	<b>t [min]</b>	580	290	199	114	80	56
<b>Oxidierter Filz 20 ml/min O<sub>2</sub></b>	<b>E [V]<sub>nach t/2</sub></b>	0,28	0,31	0,315	0,315	0,33	0,34
	<b>Q [C]</b>	3586	3620	3540	3438	3370	3327
	<b>t [min]</b>	579	270	196	114	80	55

Tabelle 20: Brennstoffzelle O<sub>2</sub>-Seite mit RFB VO<sup>2+</sup> zu VO<sub>2</sub><sup>+</sup>

Gas	Flussgeschwindigkeit [mL/min] Gas	I [mA]	VO <sup>2+</sup> [mL]	Flussgeschwindigkeit [mL/min]		t [min] bis 1V
				VO <sup>2+</sup>		
O <sub>2</sub>	10	200	30	11		281,9
O <sub>2</sub>	10	200	30	16,5		242,8
O <sub>2</sub>	10	300	30	11		171,8
O <sub>2</sub>	10	300	30	16,5		164,5
O <sub>2</sub>	20	200	30	11		258,1
O <sub>2</sub>	20	200	30	16,5		253,3
Luft	50	200	30	11		255,3

## 11.5. Verwendete Geräte und Chemikalien

Tabelle 21: Geräteliste

Methode	Geräteart	Hersteller	Gerätetyp
CV	Multi Potentiostat	Bio-Logic	VMP-2
Impedanz	Multi Potentiostat	Bio-Logic	VMP-2
Galvanostatische Lade- Entladeversuche	Potentiostat	Bio-Logic	SP-150
	Amplifier	Bio-Logic	VMP3B-10
REM	REM	Jeol	JxA-840A
ICP-OES	ICP-OES-Gerät	Varian	720-ES
XRD	Diffraktometer	PANalytical	X'Pert Pro
UV-VIS	UV-Visible Spectrophotometer	Cary	50 Scan

**Tabelle 22: Chemikalienliste**

Chemikalien	Hersteller
Vanadium(IV)oxisulfat xH <sub>2</sub> O	ChemPUR
95% Schwefelsäure p. q.	AnalaR Normapur
Magnesiumsulfat 99% reinst DAC	Grüssing GmbH
Hexachloroplatinsäure	Umicore, 40 wt.% Pt
Rutheniumtrichlorid	ChemPUR
Iridium(III)chlorid hydrat	ABCR GmbH & Co KG
Iridiumterachloridhydrat (Ir 54,2%)	ChemPUR
Hydrogenperoxid 33 %	BDH PRO LABO
Kaliumcarbonat	AnalaR NORMAPUR
Oxalsäuredehydrat (≥ 99,9 %)	Roth
Wolfram (99,9 %)	ACROR Organics
Molybdän (99,9%)	RIEDEL-DEHAËN AG SEELZE-HANNOVER
Vanadiumelektrolyt (1,6 M (VO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) 4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	GfE Metalle und Materialien GmbH

## 11.6. Veröffentlichungen

### Posterbeiträge:

- Die Vanadium – Redox – Fluss – Batterie  
 Britz, A. B.; Mitzel, J.; Schuster, M.; Hempelmann R.  
 7. LeLa – Jahrestagung der Schülerlabore, Chemnitz 18.03-20.03.2012
- Anion exchange membranes and modification of the electrode material for Redox-Flow- Battery  
 Britz, A. B.; Mitzel, J.; Schuster, M.; Hempelmann R.  
 Electrochemistry 2012 GDCh Tagung, München 17.09-19.09.2012
- Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB): Ein Energiespeicher der Zukunft  
 Britz, A., Baumgarten, J., Hempelmann, R., Universität des Saarlandes, Saarbrücken/D  
 Energietransformationen - Die Rolle der Chemie, Karlsruhe 15./16.11.2012  
 Horizon 2020, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 07.2013



- Studies on functional components of the Redox-Flow- Battery  
J. Baumgarten, A. B. Britz, R. Hempelmann  
Energy Research / Research Energy poster symposium at the INM, Saarbrücken,  
08.08.2013
- Non-aqueous Redox-Flow-System containing ionic liquids  
J. Baumgarten, A. B. Britz, R. Hempelmann  
GDCH Wissenschaftsforum, Darmstadt, 02-04.09.2013
- The Redox-Flow-Battery: Development of Functional Components  
A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann  
Euromat 2013 European Congress and Exhibition on Advanced Materials and  
Processes, Sevilla, 08.-13.09.2013
- Studies on Functional Materials in the Redox-Flow-Battery and coupling of the RFB  
to the anode side of fuel cell  
A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann  
1. Doktorandentag, Saarbrücken, 13.11.2013
- Studies on Functional Materials in the Redox-Flow-Battery and coupling with one fuel  
cell side  
A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann  
Electrochemistry for surface modification and analysis: environmental and energy  
issues, Workshop, Nancy, 29.11.2013
- Electrochemically modified electrodes for the Vanadium-Redox-Flow Battery  
A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann  
Electrochemistry, Mainz, 22-24.09.2014
- Studies on Functional Materials in the Redox-Flow-Battery and coupling of the RFB  
to the anode side of fuel cell  
A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann  
2. Doktorandentag der Fakultät 8, 12.11.2014

- Investigation of the HCl-system and comparison to the conventional H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system for Vanadium-Redox-Flow Batteries

J. Baumgarten, A. B. Britz, K. Belener, R. Hempelmann

The International Flow Battery Forum, 16-17.06.2015, Glasgow Schottland

### Vorträge:

- The Vanadium-Redox-Flow-Battery  
Britz, A. B.; Mitzel, J.; Schuster, M.; Hempelmann R.  
International Workshop on Electrocatalysis, Saarbrücken 25.03-27.03.2012
- Non-aqueous vanadium redox flow systems containing ionic liquids  
J. Baumgarten, A. B. Britz, V. Fossog, R. Hempelmann  
Postervortrag, GDCh Wissenschaftsforum, Darmstadt, 09.2013
- Redox-Flow-Batterien als Zwischenspeicher von Solarenergie für Elektromobilität  
A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann  
Vernetzungstreffen zum Thema „Redox-Flow-Batterien“, Goslar, 08.10.2013
- Die Redox-Flow-Batterie  
A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann  
Laborgespräche, Dudweiler 04.12.2013
- Functional materials of the Vanadium Redox Flow Battery  
A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann  
Batterietagung, Münster, 24-26.03.14
- Redox-Flow-batteries as temporary storage systems of solar energy for electromobility  
J. Baumgarten, A. B. Britz, R. Hempelmann  
Vernetzungstreffen zum Thema „Redox-Flow-Batterien“, Frankfurt, 02.12.2014

**Paper:**

- Batterien als Speicher für regenerative Energien  
Prof. Dr. Rolf Hempelmann, Julia Baumgarten, Anette Beata Britz, Vinoba Vijayaratnam, Bernd Schley  
Magazin Forschung, Universität des Saarlandes, Ausgabe 1, 2014
- “Graphite electrodes electrochemically modified with  $\text{WO}_3$  and  $\text{MoO}_3$  for the positive side of a Vanadium Redox Flow Battery”, Anette Beata Britz, Julia Baumgarten, Harald Natter, Rolf Hempelmann, eingereicht bei PCCP.

**Öffentlichkeitsarbeit:**

- 17.01.2013: Rund 50 Schülerinnen und Schüler aus dem lothringischen Saint Avold zu Besuch
- 02.02; 23.02; 02.03; 16.03.2013: Schülerversuche (BnE-Projekt)  
Strom-/Spannungskurven  
Reduktion von  $\text{V}^{5+}$  zu  $\text{V}^{2+}$   
Permeationstests mit  $\text{V}^{4+}$  mit Nafin-115 und FAP-5
- 08.05.2013: Business meets Research in Luxemburg
- 16.05.2013: Menschenrechte in Europa, Saarbrücken
- 03.07.2013: EU-Forschungscampus 2020, Saarbrücken
- 30.08.2013: Mint Campus, St. Ingbert
- 21-24.09.2013: Welt der Familie, Saarbrücken
- 10.10.2013: Umweltforum Saar 2013 „Energiewende konkret“ ,IHK Saarbrücken
- 21.11.2013: Energiekongress der Großregion, Trier
- 2014: Faites du Solair, Nancy

## 11.7. Danksagung

Hier möchte ich mich bei all denen Bedanken, die mich bei der vorliegenden Arbeit unterstützt haben.

- Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann für die aktuelle und interessante Themenstellung, die Unterstützung und fachlichen Diskussionsbereitschaft sowie den wertvollen Anregungen während der Arbeit. Ebenso danke ich für die Möglichkeit, an Konferenzen und Workshops teilnehmen zu dürfen.
- Herrn Dr. Harald Natter für die Hilfestellung und Problemlösung verschiedener Themenstellungen.
- Frau Elfi Jungblut für die ICP-OES-Messungen und Beschaffungen von Laborutensilien sowie als gute Vegetarierin, die mir stets zur Seite stand.
- Herrn Dieter Münch, der mit seiner praktischen Erfahrung stets eine große Hilfe für Reparaturarbeiten an den Referenzelektroden war und für die Materialversorgung.
- Frau Sylvia Kuhn für Anfertigung der Rasterelektronenmikroskopie Aufnahmen und den interessanten Austausch über Urlaubserlebnisse.
- Herrn Rudolf Richter für die Anfertigung verschiedener Zelldesigne und allen Werkstattmitarbeitern für die Herstellung der Zellen.
- Frau Petra Theobald, der guten Seele des Arbeitskreises, für die Hilfe in bürokratischen Angelegenheiten.
- Frau Julia Baumgarten für die gute und angenehme Zusammenarbeit im Projekt RFB-Solar sowie für ihr offenes Ohr für jegliche Probleme.
- Herrn Dr. Martin Weinmann für die fachlichen Diskussionen und Hilfestellungen bei Computerproblemen sowie für die vielen unterhaltsamen aber auch aufmunternden Gespräche.
- Frau Dr. Dr. Anne Jung für die Motivation und beratenden Worte.
- Herrn Dr. Michael Schmidt und Herrn Florian Heib für die technische Hilfestellung in Saarbrücken.
- Herrn Dan Durneta für die Reparaturen an den Potentiostaten sowie fachlichen Diskussionen.
- Dem ganzen Team aus Dudweiler: Bernd Schley, Julia Baumgarten, Matthias Niebergall, Stefan Keck, Konstantin Weißhaar und Kevin Belener für die

unterhaltsamen Mittagspausen und für Hilfestellungen, Diskussionen und das tolle Arbeitsklima.

- Frau Dokyoung Kim und Eunah Jo für die angenehme Zusammenarbeit im Projekt.
- Dem RFB-Solar-Team: Université de Lorraine und CNRS unter der Leitung von Prof. Dr. Alain Walcarius, die NANO-X GmbH, der IZES gGmbH und ganz besonders der Firma FuMA-Tech GmbH für die Bereitstellung der Membranen.
- Interreg IV A für die Finanzielle Unterstützung.
- Dem gesamten Arbeitskreis, inbegriffen ehemalige Mitarbeiter, für die schöne gemeinsame Zeit und gegenseitige Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinem Freund, die mich im Laufe des Studiums und während der Promotion in allen Bereichen unterstützt haben. Insbesondere danke ich meinen Eltern und Großeltern, ohne deren Unterstützung ich diesen Weg nicht hätte bestreiten können.

### **11.8. Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angaben der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den \_\_\_\_\_

X

---

Anette Beata Britz