

***Untersuchung alternativer Elektrolyte und  
Membranen für die Vanadium-Redox-Flow-Batterie  
sowie die Kopplung der Batterie mit der  
photoelektrochemischen Wasserspaltung***

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

von

**Diplom-Chemikerin  
Julia Baumgarten**

Saarbrücken

**2017**

Tag des Kolloquiums:	25. August 2017
Dekan:	Prof. Dr. Gregor Jung
Berichterstatter:	Prof. Dr. Rolf Hempelmann Prof. Dr. Michael Springborg
Vorsitz:	Prof. Dr. Gerhard Wenz
Akademischer Mitarbeiter:	Dr. Christian Weyler

## **Kurzzusammenfassung**

Für die Leistung einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) sind die Funktionskomponenten Elektrode, Separator und Elektrolyt von entscheidender Bedeutung. In der konventionellen VRFB wird als Elektrolyt meist ein Vanadiumsulfatsalz, das in Schwefelsäure gelöst ist, verwendet. Da dieses aber nur eine begrenzte Löslichkeit aufweist, ist die Energiedichte der Batterie ebenfalls begrenzt. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb ein HCl-Elektrolytsystem untersucht, das eine erhöhte Löslichkeit für Vanadiumsulfat aufzeigt und damit eine erhöhte Energiedichte. Die Energie-Effizienzen dieses Systems sind mit denen des konventionellen Systems vergleichbar, wobei die Coulomb-Effizienzen etwas höher und die Spannungs-Effizienzen etwas niedriger liegen. Außerdem wurde ein organisches Vanadiumacetylacetonat-System untersucht, dem eine ionische Flüssigkeit zugesetzt wurde. Hier wurden im Vergleich zum konventionellen System höhere Spannungen erreicht, da die Potentialbegrenzung durch die Wasserelektrolyse entfällt. Darüber hinaus wurde eine Zelle konstruiert, in der der negative Elektrolyt der VRFB mittels photoelektrochemischer Wasserspaltung wieder regeneriert werden konnte. Zusätzlich wurden in einer Kooperation mit der KIST Europe Forschungsgesellschaft PBI-Membranen als Separatormaterialien in der VRFB untersucht. Die Systeme mit diesem Membrantyp zeigten eine deutlich erhöhte Coulomb- und Energie-Effizienz verglichen mit Systemen, in denen Nafion als Separator verwendet wurde.

## **Abstract**

The functional materials like electrode, separator and electrolyte have a huge influence on the performance of the Vanadium Redox Flow Battery (VRFB). In the conventional VRFB system, a vanadyl-sulphate salt, diluted in sulfuric acid, is commonly used as an electrolyte. But the solubility of vanadyl-sulphate is limited and by consequence, the energy density is limited as well. In the present work, an HCl-electrolyte was investigated which showed a higher solubility for vanadium sulphate and as a result an increased energy density. Within this system, energy efficiencies are comparable to the conventional system, while coulombic efficiencies are lower and voltage efficiencies are higher. Furthermore, an organic vanadium-acetylacetonate system was tested, in which an ionic liquid was added. Compared to the conventional system, increased voltages were measured since the limitation caused by water electrolysis was not observed. Moreover, a new method for regenerating the negative electrolyte in a VRFB was developed. For this purpose, a cell was constructed in which the negative electrolyte is charged by photoelectrochemical water oxidation. Additionally, in the course of the cooperation with KIST Europe, PBI membranes were investigated in the VRFB. These systems showed a distinctly increased coulombic and energy efficiency compared to systems with Nafion membranes.



## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	3
2. Theorie .....	6
2.1 Die (Vanadium-)Redox-Flow-Batterie.....	6
2.1.1 Aufbau und Funktionsweise der konventionellen VRFB .....	6
2.1.2 Elektroden.....	9
2.1.3 Membran .....	10
2.1.4 Elektrolyt.....	12
2.1.5 Alternative RFB-Systeme .....	14
2.2 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden .....	17
2.2.1 Lade-/Entladezyklen.....	17
2.2.2 Strom-Spannungskennlinien.....	19
2.2.3 Cyclovoltammetrie (CV) .....	20
2.2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) .....	24
2.3 Optische Charakterisierungsmethoden .....	25
2.3.1 UV-Vis-Spektroskopie.....	25
2.3.2 Induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektrometrie .....	26
3. Ergebnisse und Diskussion.....	27
3.1 Das Projekt RFB-Solar.....	27
3.1.1 Aufbau der Batterie-Einzelzelle .....	28
Der Aufbau der Zelle .....	28
Reproduzierbarkeit .....	33
Graphitfilzmodifizierung .....	35
Diskussion.....	45
3.1.2 Untersuchung eines Sulfat-/Chlorid-Batteriesystems und Vergleich mit einem konventionellen Sulfat-Batteriesystem .....	47

Vanadium-Gehalt .....	49
Bestimmung der Permeation .....	51
Bestimmung der Ladeerhaltungsdauer .....	57
Lade- und Entladezyklen .....	59
Strom-Spannungskennlinien .....	68
Vergleich mit einem reinen Schwefelsäuresystem.....	73
Diskussion.....	76
3.1.3 Untersuchung eines organischen Systems mit einer Ionischen Flüssigkeit 78	
Diskussion.....	86
3.1.4 Kopplung der Vanadium-Redox-Flow-Batterie mit der photo- elektrochemischen Wasserspaltung.....	87
Diskussion.....	104
3.1.5 Arbeiten im KIST (Korea Institute of Science and Technology) Elektrochemische Tests an PBI-(Nafion-)Membranen .....	105
Diskussion.....	121
4. Zusammenfassung und Ausblick .....	122
5. References .....	125
6. Anhang .....	132
6.1 Technische Zeichnungen .....	132
6.2 Liste der verwendeten Chemikalien und Materialien .....	135
6.3 Messergebnisse .....	137
6.4 Veröffentlichungen .....	142
6.5 Öffentlichkeitsarbeit .....	145
6.6 Danksagung .....	146
6.7 Eidesstattliche Erklärung .....	148

## 1. Einleitung

Die Lösung des globalen Energieproblems gilt als eine der größten gesellschaftlichen und politischen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Ein wichtiger Schritt ist hierbei die Energiewende [1], also die Umstellung der Energieversorgung von fossilen und nuklearen Energieträgern auf erneuerbare Energien. Ausschlaggebend für diese Entwicklung ist die globale Erderwärmung [2], die hauptsächlich auf die Freisetzung von CO<sub>2</sub> und Treibhausgasen, die bei der Verbrennung fossiler Energieträger entstehen, zurückzuführen ist. Aus der Klimaerwärmung resultieren weitere negative Effekte wie das Schmelzen der Polkappen, der Anstieg des Meeresspiegels sowie das häufigere Auftreten von Klimaextremen [3,4]. Wenn keine Maßnahmen gegen den Klimawandel getroffen werden, sind weltweit etwa 16 Prozent aller Lebewesen, wie zum Beispiel die Eisbären, vom Aussterben bedroht [3,5]. Außerdem sind durch das vermehrte Auftreten von Naturkatastrophen auch Menschenleben bedroht [4].

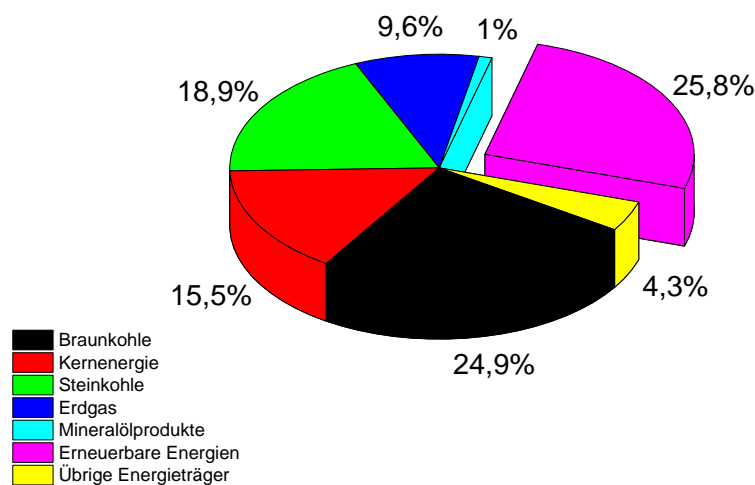
Ein weiterer Punkt, der für die Energiewende spricht, ist die Endlichkeit der fossilen Energieträger, die je nach Art nur noch wenige Jahrzehnte bis Jahrhunderte verfügbar sind [2,6]. Mit deren Begrenztheit ist auch die langfristige Energiesicherheit verknüpft: Da fossile Energieträger immer schwerer zu finden und abzubauen sind, steigen ihre Preise stetig. Dies führt dazu, dass sie auch verstärkt als politisches Machtmittel missbraucht werden.

Als letzter Punkt seien noch die Gründe zu nennen, die gegen die Nutzung der Kernenergie sprechen. Die Reaktorkatastrophen in Tschernobyl und Fukushima haben gezeigt, welche Folgen Kernschmelzen mit unkontrollierbarer Freisetzung radioaktiver Verbindungen für Natur und Mensch haben können [6]. Daneben besteht das noch ungelöste Problem der Endlagerung [7] des gespaltenen Materials, dessen Abbau ebenfalls zu großen Umweltbelastungen führt.

Das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG), das im Jahr 2000 in Deutschland in Kraft getreten ist [2], stellt ein wichtiges Instrument der Energiewende dar. Insgesamt sollen die erneuerbaren Energien mindestens 35 Prozent der Stromerzeugung im Jahr

2020 übernehmen, im Jahr 2050 sogar 80 Prozent. Die Treibhausgasemissionen sollen bis 2020 um 40 Prozent, bis 2050 um mindestens 80 Prozent sinken.

Zu den erneuerbaren Energieträgern zählen Wind-, Wasser- und Solarenergie sowie die Biomasse. 2014 wurden ca. 26 Prozent der Bruttostromerzeugung in Deutschland über erneuerbare Energien bewerkstelligt, wobei mit 9 Prozent die Windenergie den größten Beitrag leistete (Abb. 1) [8].



**Abbildung 1: Bruttostromerzeugung in Deutschland im Jahr 2014 (625,3 Mrd. kWh) [8].**

Der Anteil der erneuerbaren Energien an der Bruttostromerzeugung hat sich damit zwar in den letzten 20 Jahren versechsfacht, doch um die 80 Prozent zu erreichen, müssen noch einige Fortschritte gemacht werden. Es ist zum Beispiel notwendig, Technologien zu entwickeln, die den in den Spitzenzeiten entstehenden Energieüberschuss speichern und ihn bei Bedarf, wenn es beispielsweise windstill ist, wieder zur Verfügung stellen [2,9]. Als Speicher kommen dabei Pump-, Batterie- und Druckluftspeicherkraftwerke in Frage [9], wobei vor allem bei der Batterietechnik große technologische Fortschritte zu verzeichnen sind. Für stationäre Anwendungen hat dabei die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) ein großes Anwendungspotential.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Elektrolyten in einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie zu optimieren und die Kopplung der Batterie mit der photoelektrochemischen Wasserspaltung zu bewerkstelligen. Außerdem wurden verschiedene PBI (Poly-



benzimidazol)-Membranen als Separatoren in der VRFB getestet. Die Verbesserung des Elektrolyten sollte zu einer Erhöhung der Energiedichte führen, was über den Wechsel des Lösemittels erreicht werden konnte. Die Kopplung der Batterie mit der Wasserspaltung sollte zur Wiederaufladung und Regenerierung der negativen Halbzelle führen. Durch Verwendung von PBI-Membranen sollte eine höhere Coulomb-Effizienz im Batterie-System erreicht werden.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeitspanne von Juli 2012 bis Dezember 2015 im Transferzentrum für Nano-Elektrochemie (TNE) in Dudweiler und im Korea Institute of Science and Technology (KIST Europe) in Saarbrücken durchgeführt.

## **2. Theorie**

### **2.1 Die (Vanadium-)Redox-Flow-Batterie**

Die Redox-Flow-Batterie (RFB) wurde schon 1884 von dem Franzosen Charles Renard erfunden. Zusammen mit Arthur Krebs setzte er ein Militär-Luftschiff mit einem Propeller in Bewegung, der durch eine Zink-Chlor-RFB betrieben wurde [2,10]. Diese Erfindung ist später jedoch schnell in Vergessenheit geraten. Erst 1973 trieb die National Aeronautics and Space Administration (NASA) die Forschung an diesem Batterietyp weiter, wobei sie Eisen und Chrom als aktive Spezies einsetzte [10–12]. Zu einer konventionellen Anwendung kam es allerdings nie, da die frühen Redox-Flow-Batterien einige signifikante Nachteile zeigten: Einerseits fanden die elektrochemischen Reaktionen unter hohen Temperaturen und hohem Druck statt, andererseits waren die beteiligten Reagenzien sehr giftig. Dies änderte sich, als Maria Skyllas-Kazacos und ihre Mitarbeiter an der University of South Wales in Australien 1984 die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) entwickelten [13,14].

#### **2.1.1 Aufbau und Funktionsweise der konventionellen VRFB**

Die Besonderheit bei Redox-Flow-Batterien besteht darin, dass die chemische Energie hier nicht wie üblich im Elektrodenmaterial, sondern in einem flüssigen Elektrolyten in Form von löslichen Redoxpaaren gespeichert wird. Der Elektrolyt lagert in zwei externen Reservoirs und kann bei Bedarf in die Zelle gepumpt und dort umgesetzt werden [15–23]. Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, besteht eine VRFB-Zelle aus zwei Halbzellen, die von dem negativen bzw. positiven Elektrolyten durchströmt werden und durch eine ionenleitende Membran voneinander getrennt sind.

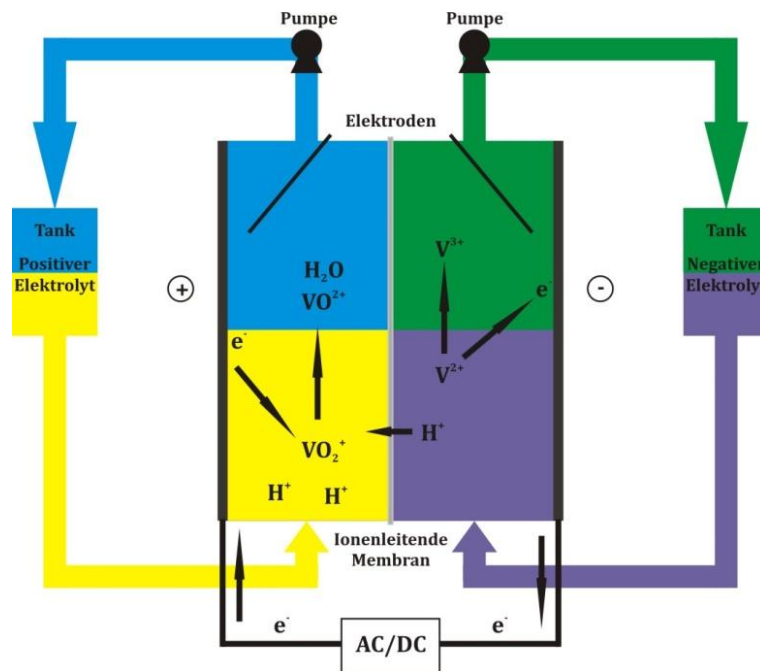


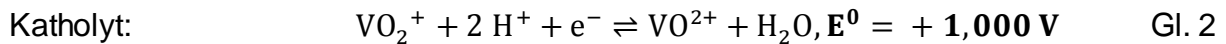
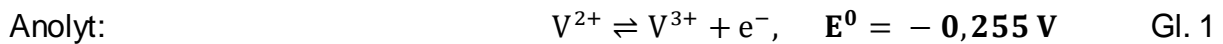
Abbildung 2: Schema einer konventionellen Vanadium-Redox-Flow-Batterie, Vorgänge beim Entladen.

Bei dem Elektrolyten handelt es sich um ein Vanadiumsulfatsalz, das in Schwefelsäure gelöst ist. Dieses Salz kann in vier unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen: + 2, + 3, + 4 und + 5, wobei das Redoxpaar  $V^{2+}/V^{3+}$  den Anolyten und das Redoxpaar  $VO^{2+}/VO_2^+$  den Katholyten repräsentiert. Die vier Oxidationsstufen sind leicht anhand der Farben zu unterscheiden; ihre Farbskala ist in Abbildung 3 dargestellt.

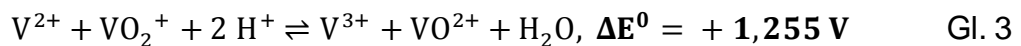


Abbildung 3: Farbskala der verschiedenen Oxidationsstufen, von links nach rechts:  $V^{2+}$  (violett),  $V^{3+}$  (grün),  $VO^{2+}$  (blau),  $VO_2^+$  (gelb).

An den Elektroden aus porösem Graphitfilz finden beim Entladen folgende Reaktionen statt (Gleichungen 1 und 2):



Da es sich um eine wiederaufladbare Batterie handelt, laufen beim Aufladen die entsprechenden Rückreaktionen ab. Für die Gesamtreaktion ergibt sich (Gleichung 3):



Die Zellspannung einer einzelnen Batteriezelle beträgt somit 1,255 V. In der Praxis kommt die VRFB nicht als Einzelzelle vor, sondern besteht wie beispielsweise Brennstoffzellen aus einem Zusammenschluss von einzelnen Batteriezellen, dem sogenannten Stack. Die Einzelzellen sind meist elektrisch in Reihe geschaltet, um die Leistung zu erhöhen. Die Kapazität der Batterie kann über das Elektrolytvolumen bzw. über die Vanadium-Konzentration erhöht werden. Somit ergibt sich der Vorteil, dass Leistung und Kapazität der Batterie getrennt voneinander optimierbar sind. Des Weiteren zeichnet sich die Vanadium-Redox-Flow-Batterie durch eine hohe Zyklenbeständigkeit und die relativ niedrigen Kosten pro Wh bei größeren Installationen aus, womit sie sehr gut als stationärer Speicher geeignet ist. Ein zusätzliches Plus der VRFB ist die Tatsache, dass auf beiden Seiten der Membran die gleichen chemischen Elemente verwendet werden, wodurch eine teure Regeneration im Fall einer Kreuzkontamination entfällt. Negativ zu erwähnen ist die limitierte Energiedichte der VRFB, die auf die begrenzte Löslichkeit der Vanadiumsalze zurückzuführen ist. Die maximale Löslichkeit von  $VO_2^{+}$  in  $H_2SO_4$  beträgt im Temperaturbereich von 10 bis 40 °C etwa 1,7 mol/L, was zu einer maximalen Energiedichte von etwa 25 Wh/L führt. Weitere Nachteile sind das korrosive  $VO_2^{+}$ -Ion und der hohe Preis der ionenleitenden Membran [23].

## 2.1.2 Elektroden

In der VRFB werden sowohl in der negativen als auch in der positiven Halbzelle traditionell Kohlenstoff-Materialien als Elektroden verwendet [15–18,18,21]. Studien haben gezeigt, dass die elektrochemische Aktivität dieser Stoffe stark von den Sauerstoff-Funktionsgruppen auf der Oberfläche abhängig ist [24–26]. Um die Anzahl dieser Gruppen zu erhöhen, stehen thermische [24,26], chemische [25–27], elektrochemische [28,29] und elektromagnetische Methoden [30] zur Verfügung. Die gebildeten C-OH-, C=O- oder COOH-Oberflächengruppen bewirken eine höhere Spannungseffizienz und teilweise sogar eine erhöhte Coulomb-Effizienz, da weniger Nebenreaktionen stattfinden. Durch die temporäre Bildung einer -C-O-V-Bindung wird der Elektronen- und Sauerstofftransfer erleichtert, was zu einer Verbesserung der Aktivität auf beiden Seiten der Batterie führt. Dies gilt auch bei der Verwendung von Kohlenstoff-Nanotubes: Diese erhöhen in beiden Halbzellen der Batterie die Reversibilität und katalytische Aktivität, womit sich ebenfalls eine verbesserte Coulomb- und Spannungseffizienz ergibt [31–33].

Da die Lade- und Entladereaktionen auf der positiven Seite (Gl. 2) eine Umlagerung der Koordinationsstruktur beinhalten, wurde lange Zeit vermutet, dass diese Seite die elektrochemische Kinetik am meisten beeinflusst. Dementsprechend gibt es häufiger Bemühungen, diese Seite zu optimieren. Zu nennen ist hierbei die thermische Behandlung der Filze in einer  $\text{NH}_3/\text{O}_2$ -Atmosphäre [34] oder einer reinen  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre [35], was zu einer Erhöhung der Anzahl von Sauerstoff- und Stickstoffgruppen führt. Durch diese wird die positive Halbzellenreaktion ebenfalls begünstigt. Ebenso ist durch die Verwendung von Graphen-basierten Materialien [36] eine Erhöhung der elektrochemischen Aktivität und Reversibilität für das Redoxpaar  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  zu beobachten. Darüber hinaus wurden die Filze mit  $\text{WO}_3$  [37,38],  $\text{PbO}_2$  [39],  $\text{CuPt}_3$  [40], Bi [41], Ir [42],  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [43],  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [44] und Pt [45] modifiziert. In allen Fällen war eine Verbesserung der elektrochemischen Aktivität und vor allem der Spannungseffizienz sichtbar. Einige Katalysatoren, wie zum Beispiel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , Bi oder  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , zeigten zudem eine verbesserte Kinetik für das Redoxpaar  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ . Überdies gab es Versuche, die oxidierten Filze mit  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  und  $\text{Ir}^{3+}$  [46] zu

imprägnieren, wobei jedoch Pt, Pd und Au die unerwünschte H<sub>2</sub>-Entwicklung begünstigen. Ir zeigte hierbei sehr gute Resultate.

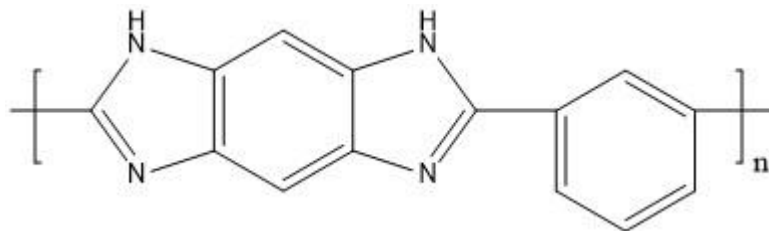
Auf der negativen Zelleseite ist es möglich, durch die Modifizierung des Filzes mit Bi während des Aufladens die H<sub>2</sub>-Entwicklung zu unterdrücken und die V<sup>3+</sup>-Reduktion zu begünstigen; somit kann eine Erhöhung der Kapazität und Coulomb-Effizienz erreicht werden [47,48]. Außerdem führt die Verwendung von TiO<sub>2</sub> in Kombination mit carbon black zu einer Erhöhung der aktiven Oberfläche und Kapazität [49].

### 2.1.3 Membran

Ein zentraler Bestandteil der Vanadium-Redox-Flow-Batterie ist die Ionenaustauscher-Membran (IEM, *Ion Exchange Membrane*), die nicht nur die Vermischung von Anolyt und Katholyt verhindert, sondern auch als Ionenleiter dient. Man unterscheidet Anionen- (AEM, *Anion Exchange Membrane*) und Kationenaustauscher-Membranen (CEM, *Cation Exchange Membrane*): Die AEMs haben positive funktionelle Gruppen, stoßen die ebenfalls positiv geladenen Vanadiumspezies ab und leiten in der Regel Sulfat-Ionen. Die CEMs hingegen haben negative funktionelle Gruppen und leiten Protonen. Darüber hinaus gibt es auch Ionenaustauscher-Membranen, die keiner der beiden Gruppen zuzuordnen sind (Kapitel 3.2).

Die wohl am häufigsten verwendete Membran ist die Nafion-Membran von DuPont, eine CEM, die aus einem sulfonierten Tetrafluorethylen-Polymer besteht [50]. Die Nafion-Membran weist zwar eine hohe chemische Stabilität im stark oxidierenden positiven Elektrolyten und eine hohe Protonenleitfähigkeit auf, aber leider auch extrem hohe Kosten und eine hohe Permeabilität für Vanadium-Ionen. Da dies die Kapazität und die Coulomb-Effizienz der Batterie verringert, ist die Forschung an Alternativmaterialien unerlässlich. Obwohl es schon entscheidende Verbesserungen in Bezug auf die Ionenselektivität und den Preis gibt, ist es schwierig, alle Anforderungen zu erfüllen [51].

Eine Möglichkeit zur Erzielung höherer Coulomb-Effizienzen liegt beispielsweise in der Verwendung von PBI (Polybenzimidazol)-Membranen (siehe auch Kapitel 3.2), die in der Vergangenheit bereits in Nanofiltrationsanlagen [52,53] und in Hoch-Temperatur-PEM-Brennstoffzellen [54–57,57–59] verwendet wurden. Die chemische Struktur von PBI ist in Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4: Chemische Struktur von meta-PBI.**

PBI hat ein chemisch stabiles Polymergerüst, weshalb es in dem stark sauren und oxidierenden Vanadium-Schwefelsäure-Elektrolyt beständig ist. Bei Verwendung in der Batterie können im Vergleich zur Nafion-Membran höhere Coulomb-Effizienzen erreicht werden, wobei die Spannungs-Effizienzen aber etwas niedriger sind.

Um eine IEM anzufertigen, gibt es unterschiedliche Möglichkeiten: Als erstes kommt das Spritzgussverfahren in Frage, bei dem die Polymere z. B. über Polykondensation hergestellt werden. Dabei werden funktionelle Gruppen wie Sulfonsäure- oder quartäre Ammoniumgruppen eingebaut, um eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit zu erreichen. Die zweite Möglichkeit ist die Verstärkung ionenleitender Membranen mit Hilfe eines Trägermaterials [60]. Ein Ionenaustauscher-Harz wird beispielsweise in einen porösen Träger aus Polyethylen (PE) oder Polytetrafluorethylen (PTFE) eingeführt und dann quervernetzt. Der Träger sorgt hierbei für die mechanische Stabilität, das Harz für den Transport der Ionen und der Cross-Linker für die chemische Stabilität. Die letzte Technik ist die Propfcopolymerisation, über die zum Beispiel PVDF-g-PSSA-Membranen (poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(styrene sulfonic acid)) synthetisiert werden können [61]. Dabei hat der Propfungsgrad (GY, *grafting yield*) einen großen Einfluss auf die Membraneigenschaften. Ein hoher GY bewirkt unter anderem eine höhere Ionenleitfähigkeit.

Die größte Herausforderung bei CEMs ist es, ein Gleichgewicht zwischen der Stabilität gegenüber der Oxidation und der Ionenleitfähigkeit zu finden. Zum Beispiel ist es möglich, bei Membranen, die auf sulfonierten, aromatischen Polymeren basieren, die Protonenleitfähigkeit über den Sulfonierungsgrad einzustellen; doch sinkt mit steigendem Sulfonierungsgrad auch die chemische Stabilität der Membran. Bei AEMs und Membranen, die mit Hilfe eines Trägers hergestellt wurden, besteht die Schwierigkeit darin, eine höhere Ionenleitfähigkeit zu erreichen.

Methoden zur Charakterisierung von Ionen-Austauscher-Membranen werden in den Kapiteln 3.1.2 und 3.2 näher beschrieben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vor allem fluorierte Kationen-Austauscher-Membranen der Firma FuMA-Tech sowie PBI-Membranen untersucht.

#### **2.1.4 Elektrolyt**

Um den Elektrolyten zu optimieren, gibt es zwei unterschiedliche Optionen. Zum einen ist es möglich die Energiedichte zu erhöhen, indem man alternative Lösemittel oder Zusätze verwendet; zum anderen kann durch die Nutzung geeigneter Additive die Kinetik der Elektrodenreaktionen entscheidend verbessert werden.

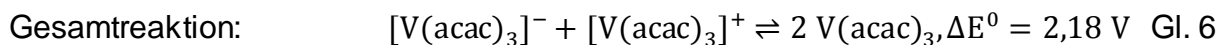
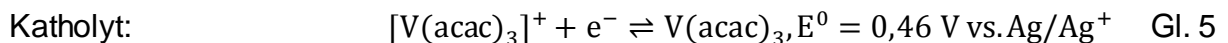
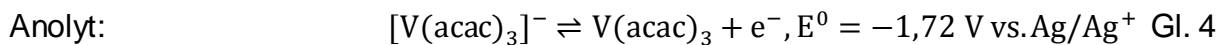
Um die Energiedichte zu erhöhen, ist es nötig die Löslichkeit der Vanadiumsalze zu verbessern. Eine Möglichkeit hierfür bietet der Wechsel vom reinen Schwefelsäureelektrolyten in ein Salzsäuresystem [62–64]. In diesem ist es möglich, die Löslichkeit des Vanadiumsulfatsalzes auf 2,5 M zu erhöhen und damit die Energiedichte um etwa 25 % zu steigern. Außerdem ist der Elektrolyt hier im Temperaturbereich von -5 bis 50 °C stabil, während sich im reinen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-System bei  $\theta > 40$  °C bereits ein Niederschlag von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bildet und bei  $\theta < 10$  °C die restlichen Vanadium-Spezies ausfallen.

Durch den Zusatz von speziellen Niederschlagsinhibitoren lässt sich die Löslichkeit der Vanadiumsulfatsalze ebenfalls erhöhen. Beispielsweise adsorbieren NaHMP und



Harnstoff [65] auf der Oberfläche der Vanadiumsulfat-Salze und blockieren somit die aktiven Zentren zum Kristallwachstum.  $K_2SO_4$  [65] bildet mit den Vanadiumsulfat-Spezies stabile Verbindungen, wodurch der Sättigungsgrad reduziert wird und eine Stabilisierung gegenüber Niederschlag eintritt.

Eine weitere Methode, um die Energiedichte zu vergrößern, ist der Wechsel in ein organisches System [66]. Hier steht nicht die Erhöhung der Löslichkeit des Vanadiumsalzes im Vordergrund, sondern die Steigerung der Zellspannung. In organischen Systemen entfällt die Wasserelektrolyse, womit sich Potentialfenster bis 5 V ergeben können. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Temperaturstabilität organischer Lösemittel. Beispielsweise ist Acetonitril bis  $-45\text{ °C}$  flüssig, womit es auch für Anwendungen in kälteren Klimata in Frage kommt. Ein wichtiges nicht-wässriges System ist Vanadiumacetylacetonat ( $V(acac)_3$ ) [67–69], in dem beim Entladen folgende Reaktionen ablaufen (Gleichungen 4 bis 6):



Als Lösemittel wird hier z. B. Acetonitril, das mit Leitsalzen wie Tetraethylammonium-tetrafluoroborat ( $TEABF_4$ ), Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat ( $TBAPF_6$ ) [70] oder 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-hexafluorophosphat ( $EMIPF_6$ ) versetzt ist, gewählt. Als Membran wird hier eine Anionenaustauscher-Membran eingesetzt.

Zur Verbesserung der Kinetik in wässrigen Systemen wurden verschiedene Additive gewählt. Als erste Gruppe sind dabei die Metallionen zu erwähnen.  $Mn^{2+}$ - [71,72],  $In^{3+}$ - [73] und  $Co^{2+}$ - Ionen [71] beispielsweise reduzieren den Ladungswiderstand und erhöhen damit die Elektronenleitfähigkeit, was zu einer verbesserten Spannungseffizienz führt.  $Cr^{3+}$ -Ionen [74] verbessern Reversibilität und elektrochemische Aktivität des Redoxpaares  $VO^{2+}/VO_2^+$ . Auf der negativen Seite führen  $Bi^{3+}$ -Ionen [48] zu einer verbesserten Coulomb-Effizienz, da sie sich während des Aufladens als

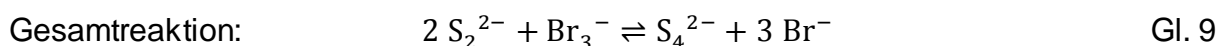
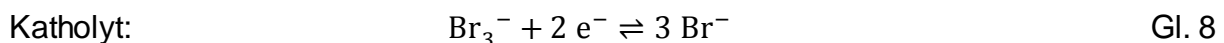
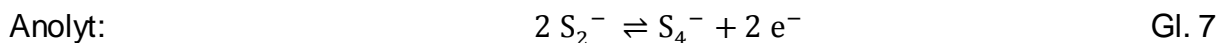
Bismutpartikel abscheiden und die unerwünschte Wasserstoffentwicklung unterdrücken.

Als zweite Gruppe kommen organische Additive wie zum Beispiel Zucker [75,76] in Frage. Wenn diese Hydroxylgruppen in gegensätzlicher Orientierung besitzen, können sie zum einen  $VO^{2+}$  komplexieren und zum anderen auch selbst an der Graphitfilzoberfläche adsorbieren, wodurch mehr Hydroxylgruppen zum Elektronentransfer zur Verfügung stehen. Weitere organische Additive, die untersucht wurden, sind Phytinsäure [76], Methylorange, Triton-X-100, Na-Ligninsulfonat, Na-Dodecylsulfat und Polyvinylalkohol [77]. Durch Zusatz dieser Additive wird nicht nur die elektrochemische Aktivität erhöht, sondern auch die thermische Stabilität. Speziell auf der negativen Seite wurden Apfel- und Asparaginsäure [78] getestet, die auch hier einen Niederschlag an Vanadiumsalzen verhindern und die elektrochemische Aktivität durch einen erleichterten Ladungstransfer erhöhen. Polyacrylsäure [79] stabilisiert ebenfalls den negativen Elektrolyten, während eine Mischung aus Polyacrylsäure und Methylsulfonsäure den positiven Elektrolyten stabilisiert.

### 2.1.5 Alternative RFB-Systeme

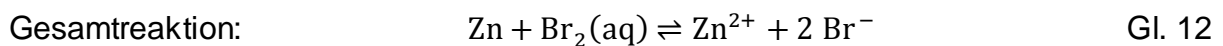
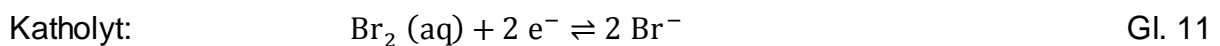
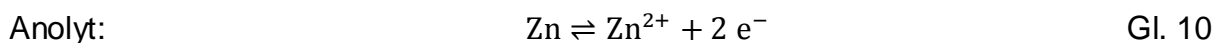
Neben der Vanadium-Redox-Flow-Batterie gibt es noch weitere wässrige Redox-Flow-Systeme.

Die **Polysulfid-Brom-Flow-Batterie (PSB)** [15] basiert auf den elektrochemischen Reaktionen zwischen Natriumpolysulfid ( $NaS_x$ ) und Natriumbromid (Gleichungen 7 bis 9).



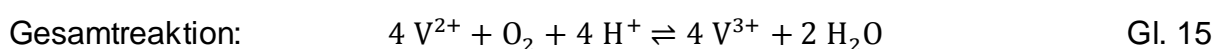
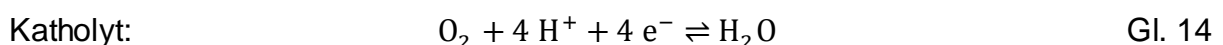
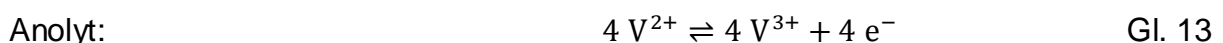
Aus den Gleichungen resultiert eine Zellspannung von 1,5 V. Als Membran wird eine Kationenaustauscher-Membran verwendet, die für Na<sup>+</sup>-Ionen durchlässig ist. Vorteile dieses Redox-Flow-Systems sind die hohe Verfügbarkeit des Elektrolyten, die niedrigen Kosten für die Chemikalien und deren hohe Löslichkeit in wässriger Umgebung. Die Herausforderung bei dieser Zelle besteht in der Vermeidung der Kreuzkontamination und der Abscheidung von Schwefel-Spezies auf der Membran. Außerdem ist die Bildung von H<sub>2</sub>S und Br<sub>2</sub> zu vermeiden [15].

Die **Zink-Brom-Flow-Batterie (ZBB)** ist keine Redox-Flow-Batterie im klassischen Sinne, da während des Ladevorgangs Zink abgeschieden wird. Folgende Reaktionen laufen ab (Gleichungen 10 bis 12):



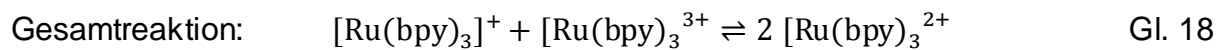
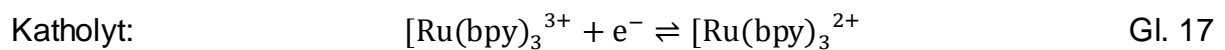
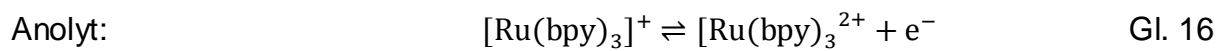
Die hohe Konzentration an Brom bzw. Bromid steigert die Energiedichte. Doch sind hier Leistung und Kapazität nicht getrennt voneinander optimierbar, da die Kapazität hier stark von der Dicke und Morphologie der Zinkschicht abhängt. Darüber hinaus sind die relativ hohen Kosten, die Dendritenbildung beim Aufladen und die relativ niedrige Zyklenlebensdauer von Nachteil [15,17].

Ein weiteres vielversprechendes System ist die **Vanadium-Luft-Flow-Batterie (VOFC)**, die die höchste Energiedichte aufweist. Folgende Reaktionen laufen während des Entladevorgangs ab (Gleichungen 13 bis 15):



Die Zellspannung beträgt hier 1,49 V. Obwohl die Energiedichte sehr hoch ist, stellen das hohe Gewicht und die damit geringe Leistungsdichte limitierende Faktoren dar.

Darüber hinaus gibt es auch noch weitere nicht-wässrige Redox-Flow-Systeme [66]. Beispielsweise werden Rutheniumkomplexe in einem organischen Lösemittel wie Acetonitril verwendet, das mit einem Leitsalz versetzt ist. Folgende Reaktionen laufen dabei ab (Gleichungen 16 bis 18).

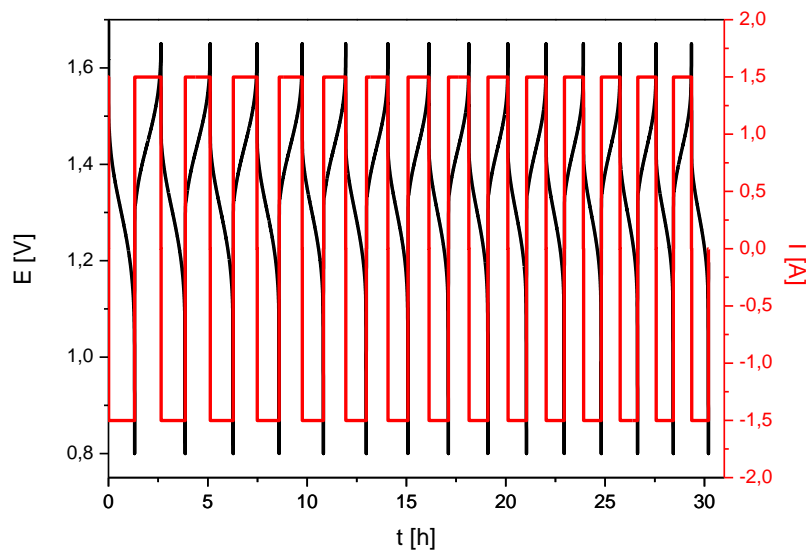


Die Zellspannung beträgt in diesem Fall 2,6 V.

## 2.2 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden

### 2.2.1 Lade-/Entladezyklen

Lade-/Entladezyklen werden aufgenommen, um die Effizienzen des zu untersuchenden Batteriesystems zu berechnen. Hierbei wird mit einem definierten Strom bzw. einer definierten Stromdichte bis zu einer bestimmten Potentialobergrenze geladen und anschließend bis zu einer bestimmten Potentialuntergrenze wieder entladen. Währenddessen wird ein Spannungs-Zeit-Diagramm registriert (Abb. 5). Dies wird in der Regel über mehrere Zyklen wiederholt, um die Langzeitstabilität des Systems zu testen.



**Abbildung 5: 15 Lade-/Entladezyklen bei +/- 1,5 A (+/- 30 mA/cm<sup>2</sup>),  
Potentialgrenzen: 1,65 V (~ 97 % SoC)/0,8 V (~ 47 % SoC).**

Als Ober- und Untergrenze wird auch häufig der State of Charge (SoC) angegeben. Dieser ist ein Kennwert für den Ladezustand von Akkumulatoren, der die noch verfügbare Kapazität des Akkus im Verhältnis zum Nominalwert kennzeichnet. Der SoC wird in Prozent vom vollgeladenen Zustand angegeben. 30 % bedeuten somit, dass der Akku noch eine Restladung von 30 % bezogen auf die Vollladung von 100 % hat.

Man unterscheidet drei Effizienzen: Die Coulomb-Effizienz (CE), die Spannungseffizienz (VE) und die Energie-Effizienz (EE) [22].

Die Coulomb-Effizienz ist als Quotient aus ausgetauschter Ladung beim Entladen und ausgetauschter Ladung beim Laden definiert (Gleichung 19):

$$CE [\%] = \frac{Q_{\text{Entladen}}}{Q_{\text{Laden}}} * 100 \% = \frac{\int I_{\text{Entladen}} * t_{\text{Entladen}}}{\int I_{\text{Laden}} * t_{\text{Laden}}} * 100 \% \quad \text{Gl. 19}$$

Verluste kommen hier hauptsächlich durch die sinkende Kapazität des Systems während des Betriebs zustande. Ursachen dafür können unerwünschte Nebenreaktionen wie die H<sub>2</sub>- bzw. O<sub>2</sub>-Entwicklung sein, sowie das Auftreten der sogenannten Cross-Kontamination durch die Membran, auf die später konkreter eingegangen wird.

Die Spannungseffizienz ist definiert als Quotient der mittleren Entladespannung durch die mittlere Ladespannung (Gleichung 20):

$$VE [\%] = \frac{E_{\text{Entladen}}}{E_{\text{Laden}}} * 100 \% \quad \text{Gl. 20}$$

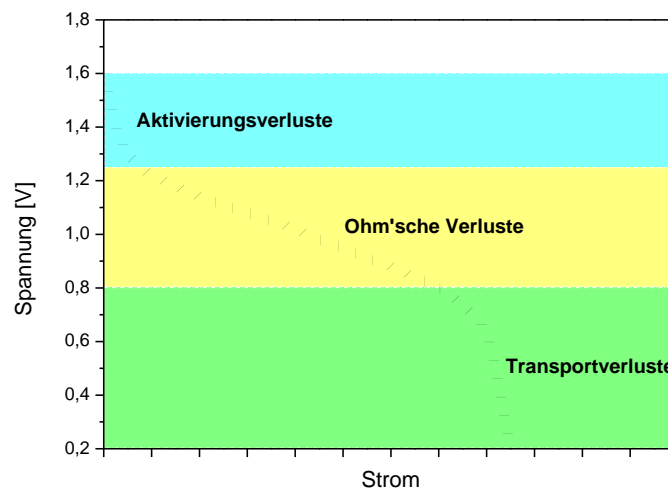
Hier treten hauptsächlich Ohm'sche Verluste auf, etwa durch eine schlechte Protonenleitfähigkeit der Membran oder durch kinetisch gehemmte Elektrodenreaktionen.

Die Energie-Effizienz ist das Produkt aus Coulomb- und Spannungseffizienz (Gleichung 21):

$$EE [\%] = \frac{\int I_{\text{Entladen}} * t_{\text{Entladen}}}{\int I_{\text{Laden}} * t_{\text{Laden}}} * \frac{E_{\text{Entladen}}}{E_{\text{Laden}}} * 100 \% \quad \text{Gl. 21}$$

## 2.2.2 Strom-Spannungskennlinien

Mittels Strom-Spannungskennlinien (Strom-Spannung-Polarisationskurven) ist es möglich, genau zu ermitteln, wo die Leistungsverluste einer Batterie herrühren [80]. Dazu wird die Batterie vollständig geladen und anschließend mit immer größer werdendem Strom entladen. Nach jedem Entladeschritt wird die Zellspannung registriert und man erhält ein Strom-Spannungs-Diagramm (Abb. 6).



**Abbildung 6: Skizze einer Strom-Spannungskennlinie der Vanadium-Redox-Flow-Batterie.**

Die Aktivierungsverluste bei niedrigen Strömen werden durch die Elektrodenkinetik bestimmt und resultieren aus einem langsamen Ladungstransfer an der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt. Der folgende lineare Bereich ist den Ohm'schen Verlusten zuzuordnen, die z.B. durch einen hohen Widerstand beim Ionentransfer entstehen. Dies umfasst den Ionentransport innerhalb der Elektrolytlösung wie auch innerhalb der Polymermembran. Daneben spielen auch der elektrische Widerstand der Elektroden sowie die Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Zellkomponenten eine Rolle. Die Transportverluste kommen dadurch zustande, dass nicht mehr genug aktive Spezies zur Umsetzung an die Elektrode nachgeliefert werden.

## 2.2.3 Cyclovoltammetrie (CV)

Bei der Cyclovoltammetrie, auch Dreieckspannungsmethode genannt, wird ein dreieckförmiger Potential-Zeit-Verlauf vorgegeben (Abb. 7) und als Resultat ein Strom-Potential-Diagramm registriert (s. Abb. 7+8) [81].

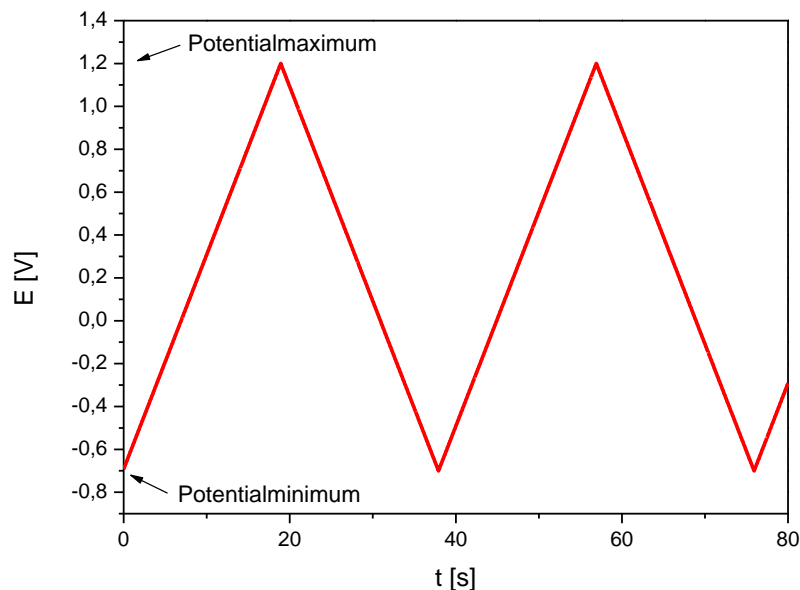


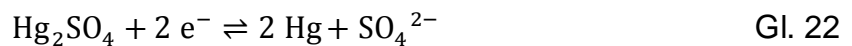
Abbildung 7: Potentialverlauf einer cyclovoltammetrischen Messung.

Um den gewünschten Potentialverlauf zu erzeugen, bedient man sich einer sogenannten Dreielektrodenanordnung aus Arbeits- (AE), Referenz- (RE) und Gegenelektrode (GE). Die Einstellung des gewünschten Potentials erfolgt dabei über den Vergleich mit dem Potential der RE. Zwischen AE und RE besteht eine Potentialdifferenz  $U_{\text{Ist}}$ , die mit einer Sollspannung  $U_{\text{Soll}}$  verglichen wird. Wenn ein Unterschied zwischen  $U_{\text{Ist}}$  und  $U_{\text{Soll}}$  besteht, gleicht eine Regelschaltung (Potentiostat) die Istspannung dem vorgegebenen Sollwert an, indem ein entsprechender Strom durch die Zelle fließt. Die Abweichungen der Spannung vom Sollwert sind auf die elektrochemischen Reaktionen zurückzuführen, die an der AE ablaufen.

Bei den Referenz- oder Bezugselektroden handelt es sich um sogenannte Elektroden zweiter Art [81]. Diese sind Metallionenelektroden, bei denen die potentialbestimmende Metallionenaktivität der Elektrolytphase im Gleichgewicht steht mit einer



zweiten festen Phase, wobei die zweite feste Phase ein schwerlösliches Salz des Elektrodenmetalls ist. Das Gleichgewichtspotential der Elektrode wird hier durch das Löslichkeitsprodukt des Bodenkörpers bestimmt. Beispiele für Elektroden zweiter Art sind die Ag/AgCl-Referenzelektrode, die Kalomelektrode (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) oder die Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Referenzelektrode. Im Folgenden wird deren Funktionsweise anhand einer Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Referenzelektrode näher erläutert. Folgende Gleichung liegt dieser Elektrode zugrunde:



Drückt man die Redoxreaktion des Quecksilbers mit der Nernst-Gleichung aus, erhält man folgenden Ausdruck:

$$E(\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}) + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad \text{Gl. 23}$$

Dabei ist E das Gleichgewichtspotential, E<sup>0</sup> das Standardpotential, R die ideale Gas- konstante ( $8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ ), T die Temperatur und F die Faraday-Konstante ( $96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ ).

Das Löslichkeitsprodukt  $K_{\text{Hg}_2\text{SO}_4}$  von Quecksilbersulfat ist folgendermaßen definiert:

$$K_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad \text{Gl. 24}$$

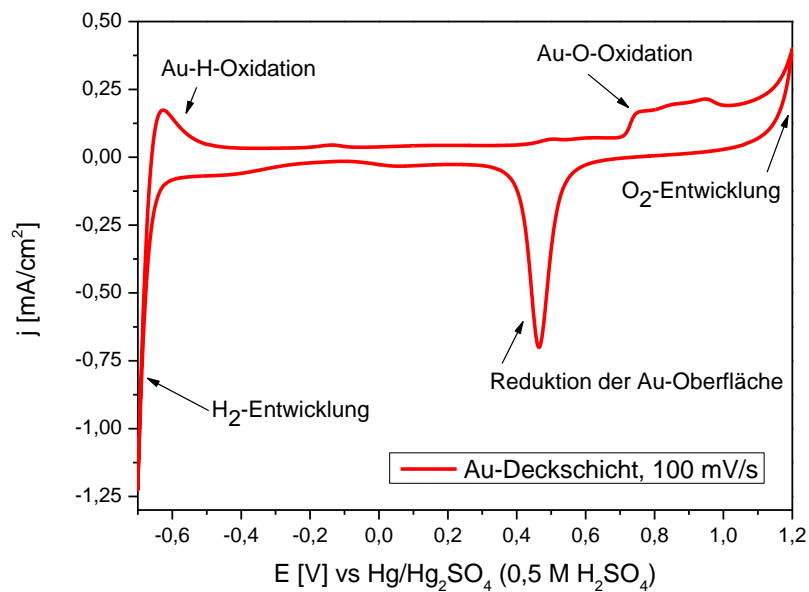
Eingesetzt in die Nernst-Gleichung, erhält man folgenden Ausdruck:

$$E(\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{Hg}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad \text{Gl. 25}$$

Bei Betrachtung von Gleichung 25 wird ersichtlich, dass das Gleichgewichtspotential nur von der Aktivität der Sulfat-Anionen abhängt. Da diese immer konstant ist, bleibt auch das Gleichgewichtspotential der Elektrode immer konstant.

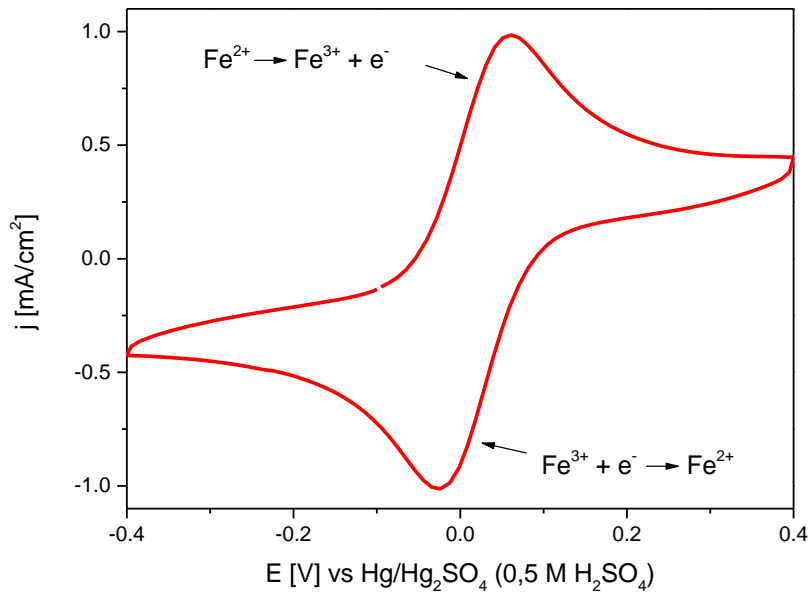
Bei der Cyclovoltammetrie wird die Spannung zeitlich linear, also mit konstanter Spannungsvorschubgeschwindigkeit (Scangeschwindigkeit), zwischen einem Potentialmaximum und einem Potentialminimum variiert.

Wenn sich bei der Aufnahme des Strom-Potential-Diagramms keine Stoffe in der wässrigen Lösung befinden, die umgesetzt werden können, beobachtet man die Ströme, die aus dem Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemisorptionsschichten resultieren (Deckschichten, s. Abb. 8).



**Abbildung 8: Deckschichtdiagramm einer Goldoberfläche, aufgenommen bei 100 mV/s in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , GE: Pt.**

Enthält der Elektrolyt elektrochemisch aktive Substanzen, wird den Deckschichtströmen der Strom-Spannungs-Verlauf der entsprechenden Elektrodenreaktionen überlagert (s. Abb. 9).



**Abbildung 9: CV-Diagramm einer Glaskohlenstoffelektrode, aufgenommen bei 100 mV/s in einer 5 mM  $K_3[Fe(CN)_6]/0,5$  M  $H_2SO_4$ -Lösung, GE: Pt.**

Während eines Scans laufen drei verschiedene Prozesse ab: Die Diffusion der redoxaktiven Spezies zur Elektrode, die Adsorption an die Elektrode sowie der Ladungsaustausch mit der Elektrode. Jeder dieser Schritte kann geschwindigkeitsbestimmend sein. Man unterscheidet deshalb grundsätzlich zwischen reversiblen bzw. diffusionskontrollierten und irreversiblen Reaktionen, sowie dem Übergang zwischen diesen beiden Fällen, den quasireversiblen Reaktionen. Darüber hinaus können die Adsorption wie auch das Lösemittel und kapazitive Effekte eine Bedeutung haben.

Liegt z.B. eine reversible, diffusionskontrollierte Reaktion (Abb. 9) vor, so kann der Peakstrom im oxidativen Halbscan mittels Randles-Sevcik-Gleichung beschrieben werden (im reduktiven Halbscan: negatives Vorzeichen):

$$j_p = 2,69 * 10^5 n^{\frac{3}{2}} D_{red}^{\frac{1}{2}} c_{red}^0 v^{1/2} \quad \text{Gl. 26}$$

$$\left( j_p \text{ in } \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}, c_{red}^0 \text{ in } \frac{\text{mol}}{\text{mL}}, D_{red} \text{ in } \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, v \text{ in } \frac{\text{V}}{\text{s}} \right)$$

Aus Gleichung 26 wird ersichtlich, dass durch die Aufnahme von Zyklovoltammogrammen (CVs) bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten und der anschließenden

Bestimmung des maximalen oxidativen Stroms der Diffusionskoeffizient der redoxaktiven Substanz bestimmt werden kann.

Tritt eine irreversible Reaktion auf, ist im CV nur ein Peak zu erkennen, die Rückreaktion findet hier nicht statt. Bei adsorptionskontrollierten Reaktionen werden in die Formel zur Berechnung des Peakstroms auch die Adsorptionsisothermen mit einbezogen.

#### **2.2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)**

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie bezeichnet eine Untersuchungsmethode, bei der der komplexe, elektrische Widerstand (die Impedanz) eines Systems bei verschiedenen Wechselspannungsfrequenzen gemessen und analysiert wird [81,82]. Aufgrund ihrer verschiedenen Zeitkonstanten treten die Prozesse an der Arbeitselektrode (Diffusion, Adsorption, Ladungstransfer) bei verschiedenen Frequenzen auf, wodurch es möglich ist, das Strom-Spannungsverhalten eines beliebigen Elektrodenprozesses zu registrieren. Auch hier wird in der Regel mit einer Dreielektrodenanordnung gemessen. Zwischen AE und GE wird eine sinusförmige Wechselspannung angelegt (1 MHz bis 1 mHz), die Amplituden der Wechselspannung werden dabei meist zwischen 1 mV und 200 mV gewählt. Als Antwortsignal wird der Zellstrom gemessen, indem dessen Amplitude und Phasenverschiebung gegenüber der Spannung registriert wird.

## 2.3 Optische Charakterisierungsmethoden

### 2.3.1 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-VIS-Spektroskopie basiert auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung aus dem ultravioletten und sichtbaren Bereich mit einer Probe [83]. Durch die Bestrahlung werden die Valenzelektronen eines Ions oder Moleküls angeregt, d.h. in ein höheres Energieniveau  $E_A$  angehoben. Die Basis dafür bildet die Bohr'sche Frequenzbedingung:

$$\Delta E = E_A - E_G = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad E_A > E_G \quad \text{Gl. 27}$$

Dabei ist  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum ( $6,6 \cdot 10^{-34}$  J·s),  $\nu$  die Frequenz des emittierten Lichts,  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit ( $3 \cdot 10^8$  m/s) und  $\lambda$  die Wellenlänge des emittierten Lichts. Die absorbierte Strahlung kann dabei bestimmten Energiedifferenzen zugeordnet werden. Der UV-Bereich umfasst die Wellenlängen von 200 bis 400 nm, der sichtbare Bereich liegt zwischen 400 und 800 nm.

Die Grundlage für Absorptionsmessungen im UV-Vis bildet das Lambert-Beersche Gesetz:

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d = A \quad \text{Gl. 28}$$

$I_0$  ist die Intensität des in die Probe eintretenden Lichts,  $I$  die Intensität des aus der Probe austretenden Lichts.  $c$  ist die Konzentration des lichtabsorbierenden Stoffes,  $d$  ist die Schichtdicke der Probe und  $\varepsilon$  der molare Absorptionskoeffizient.  $A$  wird als Absorptionsmaß (bzw. ‚Absorbance‘, früher Extinktion) der Probe bezeichnet. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt nur für verdünnte Lösungen, bei konzentrierten Lösungen ist  $\varepsilon$  nicht mehr konstant, sondern hängt vom Brechungsindex der Lösung ab.

Die Messung geschieht nach folgendem Prinzip: Licht der Intensität  $I_0$  wird auf eine Probenküvette gestrahlt. Der Küvette ist ein Monochromator nachgeschaltet, der nur

Licht einer bestimmten  $\lambda$  auf den Detektor durch lässt. Dieser misst dann die Intensität der auftreffenden Strahlung  $I$ . Dadurch, dass die Probensubstanz ein Teil der Energie des einfallenden Lichts absorbiert hat, ist  $I < I_0$ . Aufgrund dieser Differenz können Rückschlüsse auf den Analyten gezogen werden.

### 2.3.2 Induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektrometrie

Die Induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-OES) beruht auf der Nutzung eines sehr heißen Argon-Plasmas, das zur Anregung der optischen Emission der Probe dient [84]. Durch die Energiezufuhr lassen sich die Elektronen in den Probe-Atomen oder -Ionen aus den Orbitalen des Grundzustandes  $E_G$  in Orbitale mit höherer Energie  $E_A$  anregen. Bei der Rückkehr in ein niedrigeres Energieniveau senden sie Licht derjenigen Wellenlänge aus, die dem Abstand der Energieniveaus entspricht. Dies wird auch hier durch die Bohr'sche Frequenzbedingung ausgedrückt.

Bedingt durch bestimmte Auswahlregeln sind Übergänge nur zwischen bestimmten Energieniveaus möglich. Weil jedes Element andere Energiezustände besitzt, sind die emittierten Linien elementspezifisch. Um diese Linien zu detektieren, werden diese zuerst im Spektrometer mittels Prisma oder Gitter spektral zerlegt.

Während eines Messvorgangs wird der flüssige Analyt (z. B. wässrige Lösung von Metallsalzen) im Zerstäuber versprüht und anschließend in das Ar-Plasma geleitet. Das Plasma wird durch Anlegen eines Hochfrequenzfeldes induktiv erzeugt. Durch die hohen Temperaturen (bis zu 8000 K) bilden sich Atome und oft auch Ionen, so dass man neben Atom- auch Ionenspektren erhält. Der angeregte Zustand hat nur eine begrenzte Lebensdauer, die Atome fallen danach wieder in ihren Grundzustand zurück und emittieren dabei das charakteristische Spektrum. Die Intensität der emittierten Linien kann dabei zur quantitativen Analyse hinzugezogen werden. Mit der ICP-OES ist es möglich, mehrere Elemente gleichzeitig zu untersuchen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Das Projekt RFB-Solar

Die vorliegende Dissertation wurde im Rahmen des Projektes „RFB-Solar“ der Forschungsinitiative INTERREG IV-A (Redox-Flow-Batterien als Zwischenspeicher von Solarenergie für Elektromobilität) angefertigt. Das EU-Projekt befasste sich mit der Entwicklung und Optimierung von Funktionsmaterialien für die Vanadium-Redox-Flow-Batterie und der Kopplung dieser Batterie mit verschiedenen anderen elektrochemischen Systemen. Das Konsortium setzte sich aus folgenden Gruppen zusammen:

- 1) **Physikalische Chemie der Uds** (Universität des Saarlandes): Entwicklung und Optimierung von Funktionskomponenten für die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (Elektrode, Membran, Elektrolyt) und die Kopplung dieser Batterie mit anderen elektrochemischen Systemen
- 2) **CNRS** (Centre National de la Recherche Scientifique)/**LCPME** (Laboratoire de Chimie, Physique et Microbiologie pour l'Environnement) in Nancy (Frankreich): Entwicklung einer semi-solid-Redox-Flow-Batterie sowie die Optimierung und Modifizierung der Elektroden
- 3) **FuMA-Tech GmbH** (Gesellschaft für funktionelle Membranen und Anlagentechnologie mbH): Bereitstellung der Ionenaustauschermembranen
- 4) **NANO-X GmbH**: Entwicklung und Produktion maßgeschneiderter Werkstoffe der chemischen Nanotechnologie
- 5) **IZES** (Institut für Zukunfts-Energie-Systeme): Angewandte Forschung und Entwicklung in der Energiewirtschaft
- 6) **EURICE** (European Research and Project Office GmbH): Projekt-Management

Während der Laufzeit des Projektes wurden regelmäßige Treffen veranstaltet, um den Fortschritt des Projektes zu diskutieren und weitere Planungen durchzuführen. Das Ziel des Projektes war die Entwicklung eines Demonstrators aus einem Redox-Flow-Batterie-Stack, der ein kleines Elektrofahrzeug aufladen kann. Das Laden der

Vanadium-Redox-Flow-Batterie sollte über die Anode einer photoelektrochemischen Wasserspaltungszelle und die Kathode einer Brennstoffzelle erfolgen. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeit wurde in verschiedene Pakete untergliedert, deren Bearbeitung sich die Forscher aus den Instituten in Saarbrücken und Nancy aufteilten.

In der vorliegenden Arbeit sollte vor allem der Elektrolyt untersucht und optimiert werden, um eine Erhöhung der Energiedichte zu erreichen. Außerdem sollte eine Vorrichtung konstruiert werden, die es ermöglicht, den negativen Elektrolyten der Vanadium-Redox-Flow-Batterie mit der Wasseroxidationsseite der elektrochemischen Wasserspaltung zu kombinieren.

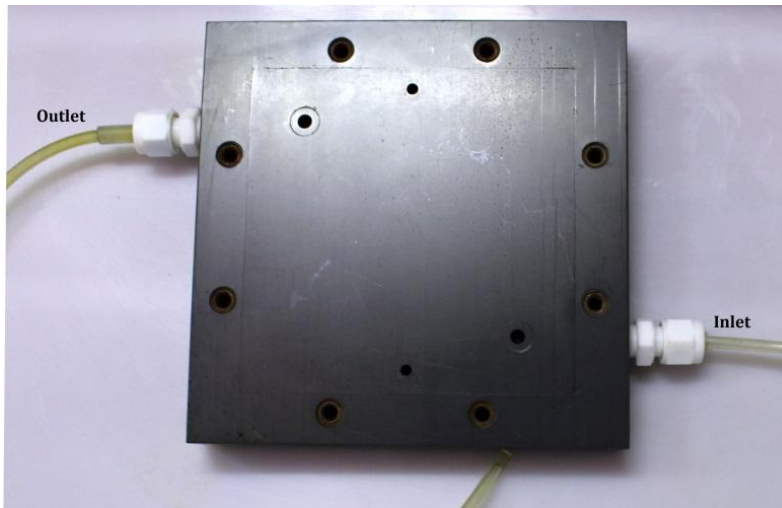
### **3.1.1 Aufbau der Batterie-Einzelzelle**

#### **Der Aufbau der Zelle**

Der Aufbau der Batterie-Einzelzelle (50 cm<sup>2</sup> aktive Fläche), mit der Lade-/Entlade-, Selbstentladungs- sowie Strom-Spannungstests durchgeführt wurden, ist in den folgenden Abbildungen dargestellt. Die genauen technischen Zeichnungen befinden sich im Anhang (Kapitel 6).

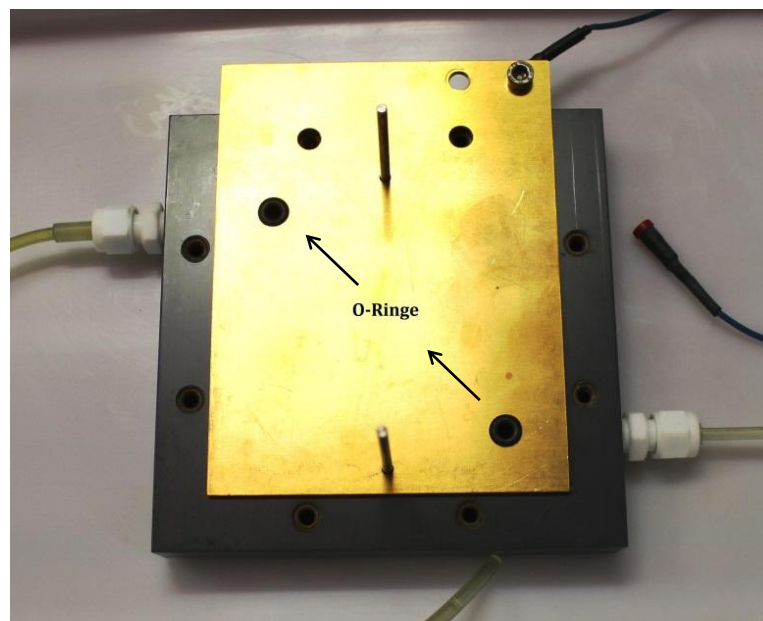
Das äußerste Modul einer Halbzelle ist die Endplatte, die aus Polyvinylchlorid (PVC) besteht und über ein In- und Outlet für den Anolyten bzw. Katholyten verfügt. PVC wurde als Material gewählt, da es gegen den stark sauren und oxidierenden negativen Elektrolyten (VO<sub>2</sub><sup>+</sup>) beständig ist (Abb. 10).





**Abbildung 10: Endplatte aus PVC mit In- und Outlet.**

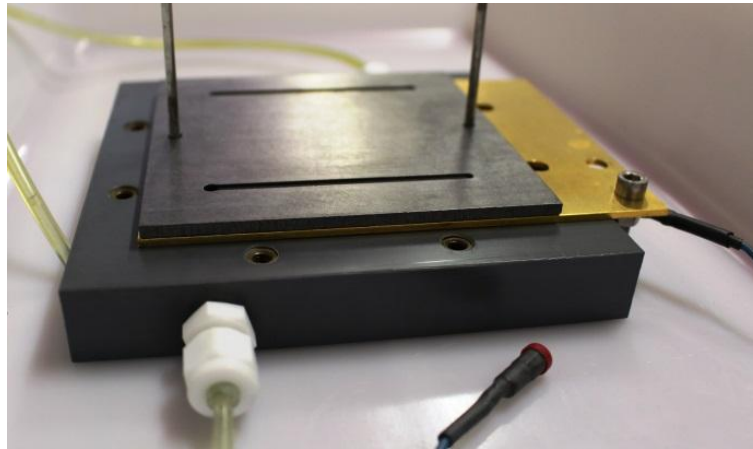
Weiter besteht die Zelle aus einer Kupferplatte pro Halbzelle, die als Stromableiter dient. Auf die Kupferplatte ist eine dünne Schicht (5  $\mu\text{m}$ ) Gold aufgebracht, um die Platte bei Kontakt mit der Elektrolytflüssigkeit vor Korrosion zu schützen. Außerdem werden hier die elektrischen Kontakte für den Stromabnehmer befestigt (Abb. 11).



**Abbildung 11: Endplatte mit vergoldeter Kupferplatte und O-Ringen.**

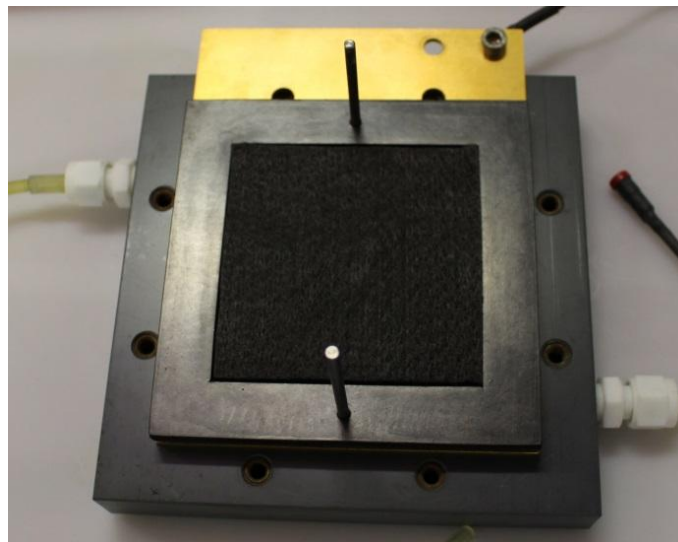
In den Öffnungen der vergoldeten Kupferplatte, die als Ein- und Auslass für den Elektrolyten dienen, werden zusätzlich O-Ringe zum Abdichten implementiert.

Auf die Kupferplatte folgt die Bipolarplatte aus Graphit und Polypropylen (PPG 86 der Firma Eisenhuth), die zur elektrischen Kontaktierung der Zelle dient (Abb. 12).



**Abbildung 12: Endplatte, Kupferplatte, Graphitplatte.**

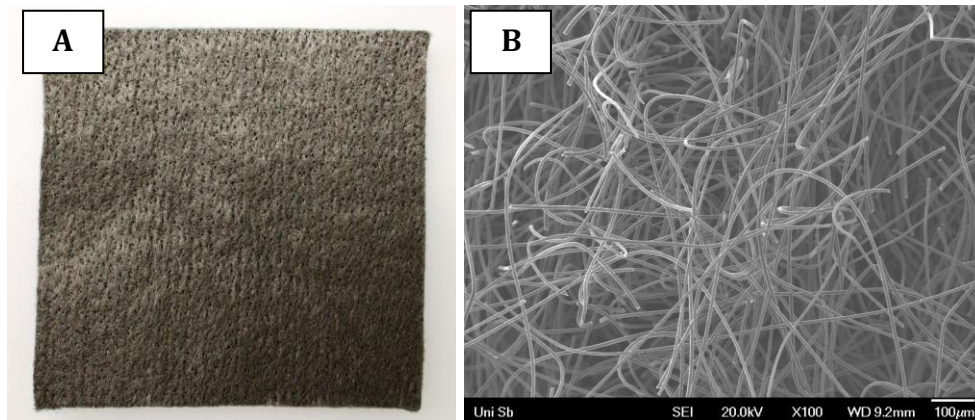
Die Graphitplatte ist 3 mm dick und hat zwei 1 mm tiefe Kanäle zur besseren Verteilung des Elektrolyten [85]. Als Elektroden dienen Graphitfilze der Firma SGL (GFD 4.6 mm EA), die das Polymer Polyacrylnitril als Binder enthalten.



**Abbildung 13: Endplatte, Kupferplatte, Graphitplatte, Filz.**

Die etwa 5 mm dicken Graphitfilze werden in einen Viton-Dichtrahmen mit 4 mm Dicke eingebaut (Abb. 13). Dies ist wichtig, da beim späteren Zusammenschrauben der Batteriezelle der Filz komprimiert und dadurch eine verbesserte Leitfähigkeit erzielt

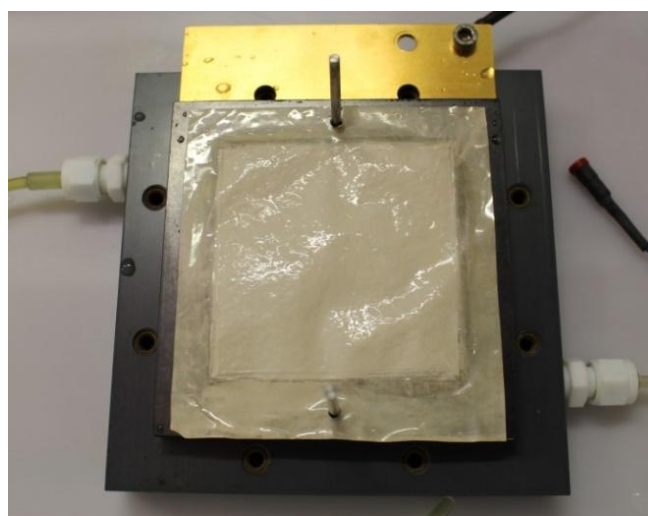
wird [86]. Die Abbildungen 14 A und B zeigen eine photographische sowie eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Graphitfilzes.



**Abbildung 14: A: Photographische Aufnahme eines Graphitfilzes,  
B: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Graphitfilzes.**

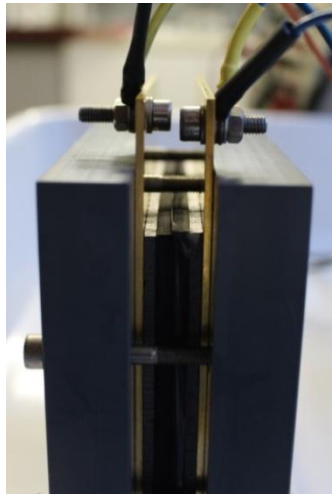
Wie zu erkennen ist, bietet die Faserstruktur eine extrem große geometrische Oberfläche. Wenn der Filz mit Elektrolyt vollgesogen ist, steht somit eine große aktive Fläche für die entsprechenden elektrochemischen Reaktionen zur Verfügung.

Nach dem Einbau der Graphitfilzelektrode folgt das Einsetzen der Membran (hier: FX-7050, FuMA-Tech, 50 µm, Abb. 15). Diese trennt die beiden Halbzellen und soll durch den Transport von Ionen das Ladungsgleichgewicht gewährleisten.



**Abbildung 15: Endplatte, Kupferplatte, Graphitplatte, Elektrode  
und Membran (hier: FX-7050, FuMA-Tech).**

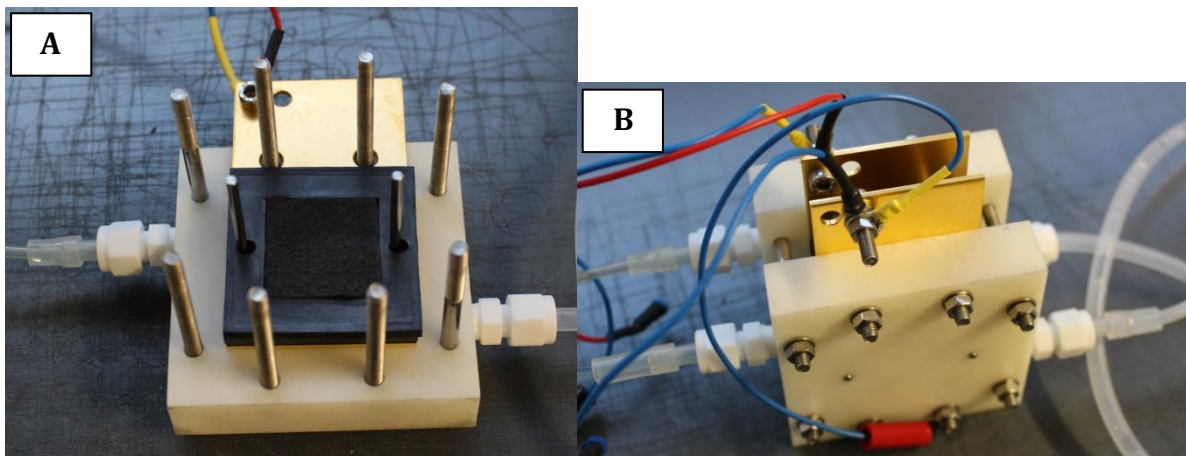
Die zweite Halbzelle ist analog aufgebaut. In Abbildung 16 ist ein Querschnitt der Zelle dargestellt.



**Abbildung 16: Querschnitt der kompletten Batterie-Einzelmesszelle.**

Nach dem Einbau der Membran folgen also die Elektrode, die Graphitplatte, die Kupferplatte und die Endplatte.

Neben den 50 cm<sup>2</sup>-PVC-Zellen wurden auch 10 cm<sup>2</sup>-Zellen verwendet (Abb. 17).

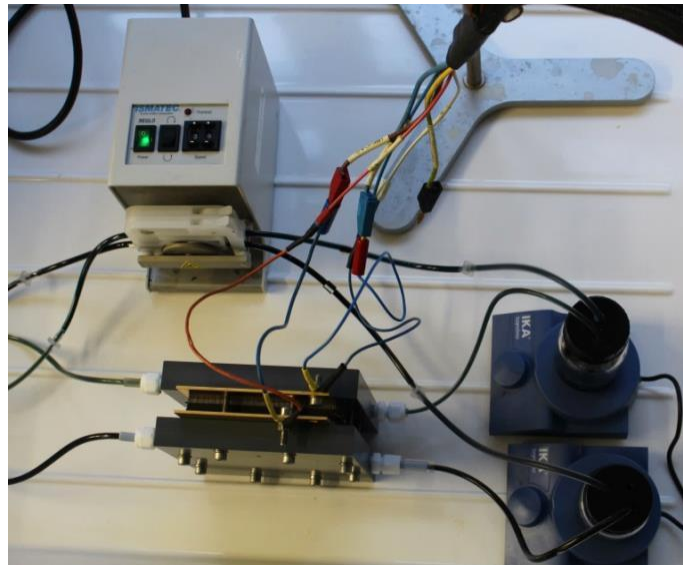


**Abbildung 17: 3D-gedruckte Zelle, A: Halbzelle, B: Gesamtaufbau.**

Die Endplatten dieser Zellen wurden jedoch mittels 3D-Printer hergestellt und bestehen aus dem Polymer Polyanilin. Sie wurden zusätzlich mit einer Dichtlösung (dichtol

WFT, 1-Komponenten-Imprägniersystem) behandelt, um eine Beschädigung durch den Elektrolyten und damit ein Lecken zu verhindern.

Der gesamte Aufbau einer Messung mitsamt Pumpe, Vorratstanks und Kontakten ist in Abbildung 18 dargestellt. Bei den verwendeten Pumpen handelt es sich um Mehrkanalschlauchpumpen, die von der Firma ISMATEC® stammen. Die Schläuche bestehen aus einem thermoplastischen, auf PVC basierenden Material.



**Abbildung 18: Gesamter Aufbau einer Messung.**

## **Reproduzierbarkeit**

Vor Inbetriebnahme der 3D-gedruckten Zellen wurden diese zuerst auf ihre Reproduzierbarkeit hin überprüft.

Um sie mit den 50 cm<sup>2</sup>-Zellen zu vergleichen, wurden in beiden Zellen unter den gleichen Bedingungen Lade-/Entladetests durchgeführt und im Anschluss die Effizienzen sowie die Energiedichte berechnet. In Tabelle 1 sind die Versuchsparameter zusammengefasst.



Tabelle 1: Versuchsparameter zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit.

<b>Flussrate</b>	0,4 mL/(min cm <sup>2</sup> )
<b>Elektrolytvolumen</b>	50 mL
<b>Aufbau</b>	Zirkulierend
<b>+j/-j</b>	+/- 30 mA/cm <sup>2</sup> , danach jeweils 30s bei 0 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Potentialgrenzen</b>	0.8 V – 1.65 V (~ 47 % bis ~ 97 % SoC)
<b>Membran</b>	F-9120 (FuMA-Tech)
<b>Elektroden</b>	Graphitfilze (GFD 4.6), oxidiert, 5 mm dick
<b>Elektrolyt</b>	2,5 M V in 6 M HCl

Abbildung 19 zeigt die Lade-/Entladekurve und die Effizienzen, die in der gedruckten 10 cm<sup>2</sup>-Zelle und in der 50 cm<sup>2</sup>-Zelle gemessen wurden.

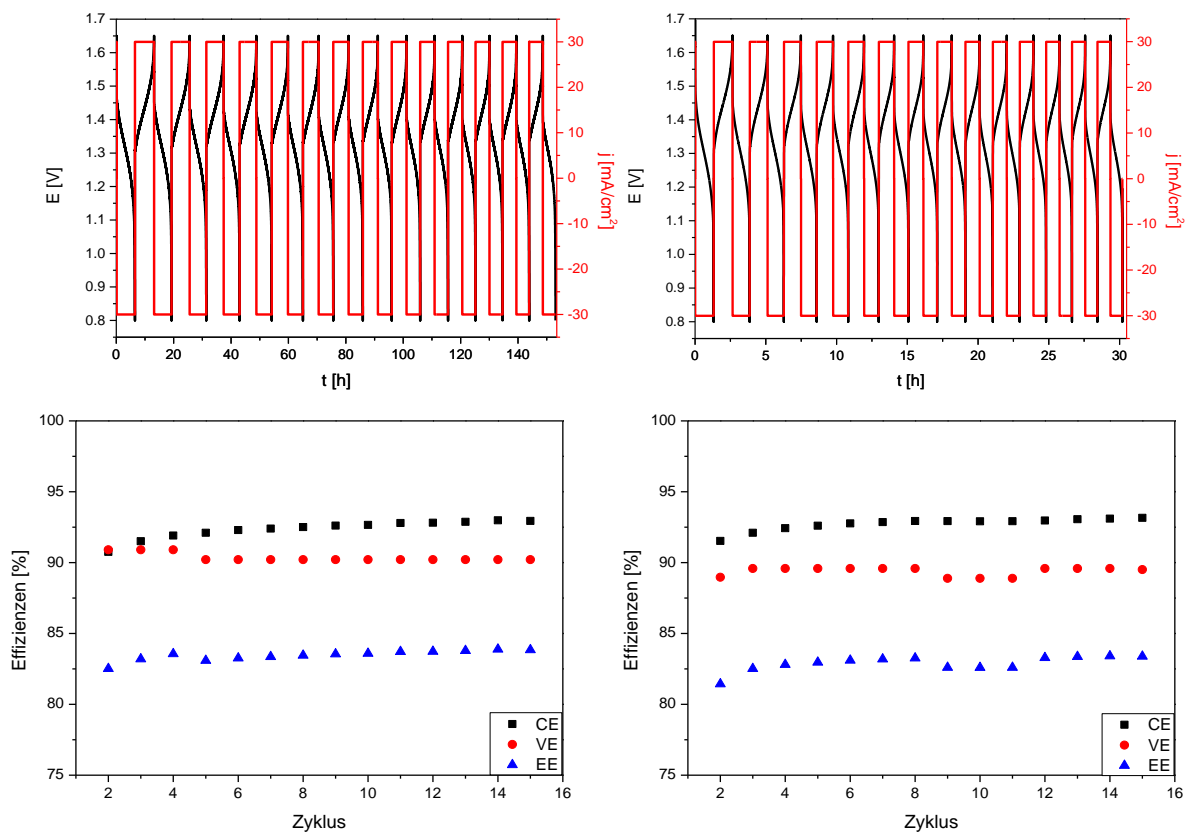


Abbildung 19: Lade-/Entladekurven (oben) und berechnete Effizienzen (unten) der 3D-gedruckten Zelle (links) und der 50 cm<sup>2</sup>-Zelle (rechts).

Es ist erkennbar, dass die Werte der Coulomb-, Spannungs- und Energie-Effizienzen fast identisch sind. Außerdem dauert die Messung in der 10 cm<sup>2</sup>-Zelle etwa fünfmal so lange wie die Messung in der 50 cm<sup>2</sup>-Zelle, was auf die fünfmal kleinere Elektrodenoberfläche zurückzuführen ist.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der beiden Messungen zusammengefasst.

**Tabelle 2: Ergebnisse der Lade-/Entladetests.**

Zelle	CE [%]	VE [%]	EE [%]	$\omega_{\max}$ [Wh/L]
50 cm <sup>2</sup>	92,7	89,4	82,9	41,9
10 cm <sup>2</sup>	92,4	90,4	83,5	40,2
Abweichung [%]	0,3	1,1	0,7	4,1

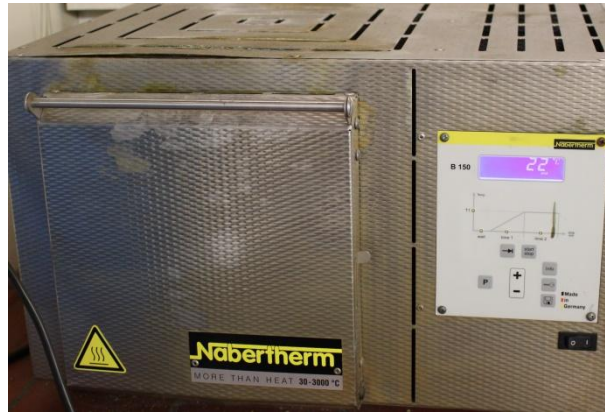
Es ist ersichtlich, dass die durchschnittlichen Effizienzen wie auch die Energiedichte nahezu identisch sind und somit beide Zellen reproduzierbare Ergebnisse liefern. Die Energiedichte  $\omega$  wurde dabei über folgende Gleichung berechnet (Gleichung 29):

$$\omega = \frac{E \cdot I \cdot t}{V} \quad \left[ \frac{V \cdot A \cdot h}{L} = \frac{W \cdot h}{L} \right] \quad \text{Gl. 29}$$

Dabei ist E die gemessene Spannung, I der Betrag des Entladestroms, t die Entladezeit und V das Volumen der Elektrolytlösung.

### **Graphitfilzmodifizierung**

Der Filz wurde vor dem Einbau in die Messzelle zusätzlich einer Vorbehandlung unterzogen: Zuerst wurde er über Nacht in konzentrierte Schwefelsäure eingelegt, danach mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend 30 Stunden bei 400 °C [85] in einem Ofen der Firma Nabertherm thermisch oxidiert (Abb. 20). Die Steuerung der Temperatur erfolgte dabei über den Controller B 150.



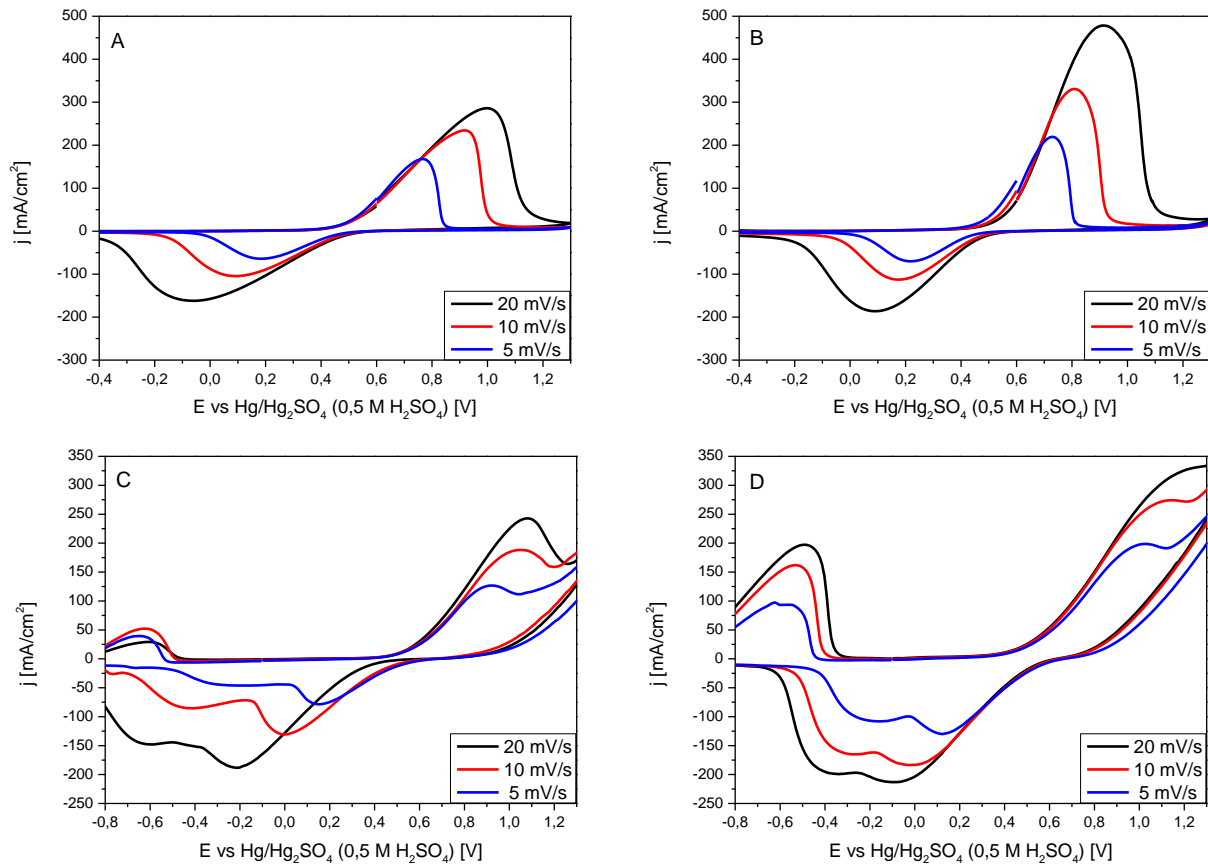
**Abbildung 20: Ofen der Firma Nabertherm.**

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass durch thermische [24] oder saure [25] Behandlung oder durch eine Kombination aus beidem [26] die Aktivität der Filze und damit die Effizienz der Batterie um ein Vielfaches gesteigert werden kann. Außerdem wird der Filz durch die Behandlung hydrophiler, wodurch er sich besser mit dem wässrigen Elektrolyten vollsaugen kann.

In Abbildung 21 ist eine zykovoltammetrische Messung dargestellt, die den Unterschied zwischen einem modifizierten und einem nichtmodifizierten Filz zeigt.

Die zykovoltammetrische Messung lässt erkennen, dass nach der Vorbehandlung eine deutlich höhere Stromdichte und damit eine erhöhte Aktivität für das Redoxpaar  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$  auftreten. Dies gilt für die Messung im Schwefelsäure- wie auch die Messung im Salzsäure-Elektrolyten.





**Abbildung 21: Cyclovoltammogramme für das Redoxpaar  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ , oben: 0,2 M V in 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (A: unbehandelter Filz, B: oxidiertes Filz), unten: 0,25 M V in 0,6 M HCl (C: unbehandelter Filz, D: oxidiertes Filz).**

Aus der Literatur ist bekannt, dass durch die höhere Konzentration an C-O-Oberflächengruppen die Reaktionen der Vanadium-Spezies, die über Komplex-Zwischenstufen verlaufen, katalysiert werden. Der Oberflächenmechanismus, der zu der verbesserten Kinetik führt, ist in den Abbildungen 22 bis 24 dargestellt.

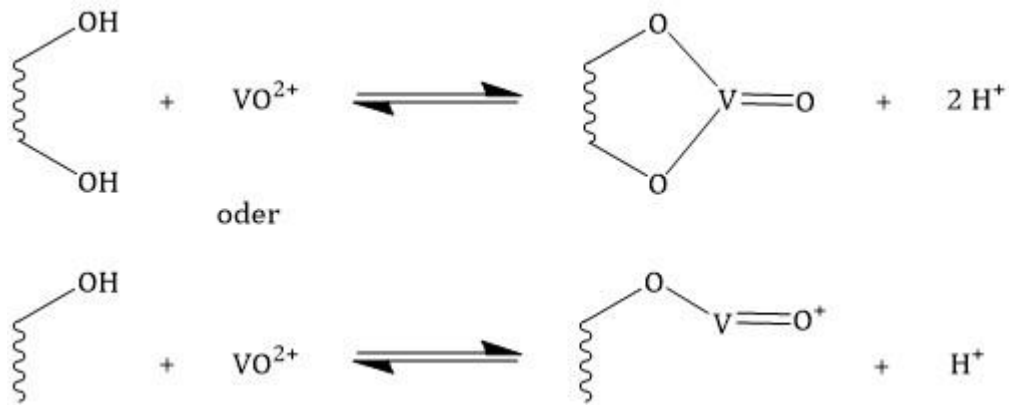


Abbildung 22: Schritt 1 des Oberflächenmechanismus: Ionenaustausch.

Im ersten Schritt werden die  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen aus dem Bulk an die Elektrodenoberfläche transportiert. Dort erfolgt ein Ionenaustausch mit den Protonen der OH-Gruppe und die  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen binden an die Graphitoberfläche (Abb. 22).

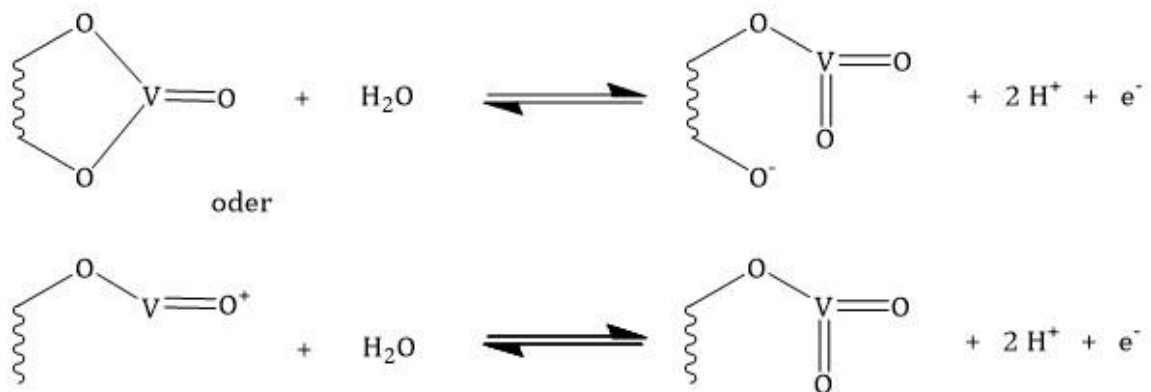


Abbildung 23: Schritt 2 des Oberflächenmechanismus: Elektronen- und Sauerstofftransfer .

Im zweiten Schritt findet entlang der  $-\text{C}-\text{O}-\text{V}$ -Bindung der Elektronentransfer vom  $\text{VO}^{2+}$  zur Elektrode statt und gleichzeitig der Übergang eines Sauerstoffatoms an das  $\text{VO}^{2+}$ -Ion, wobei ein Oberflächen- $\text{VO}_2^+$  geformt wird (Abb. 23).

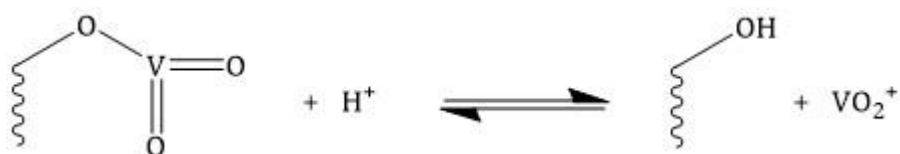
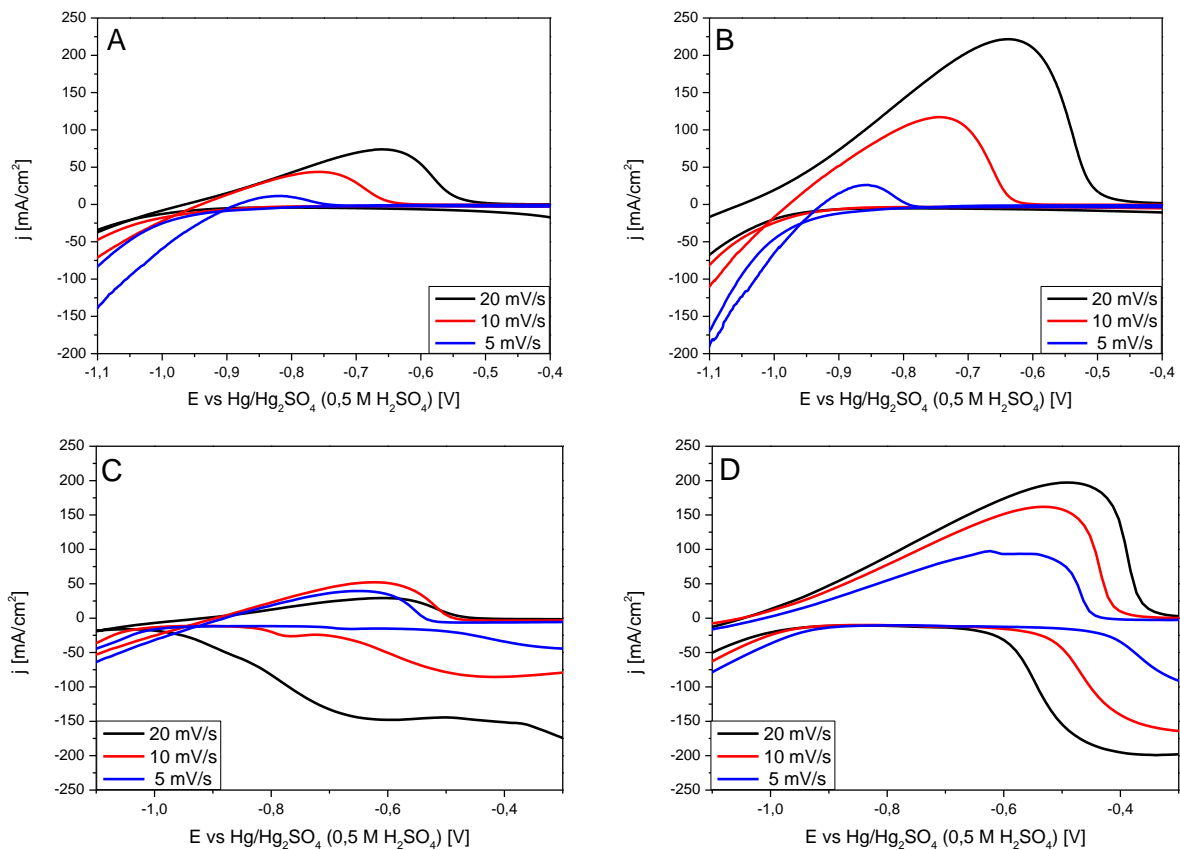


Abbildung 24: Schritt 3 des Oberflächenmechanismus: Ionenaustausch.

Der letzte Schritt ist der Platzwechsel zwischen dem  $\text{VO}_2^+$ -Ion und einem Proton aus dem Bulk (Abb. 24).

Auch die negative Seite der Batterie zeigt durch die Vorbehandlung in beiden Elektrolyten eine gesteigerte Aktivität (Abb. 25).



**Abbildung 25: Cyclovoltammogramme für das Redoxpaar  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ , oben: 0,2 M V in 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (A: unbehandelte Filz, B: oxidiertes Filz), unten: 0,25 M V in 0,6 M HCl (C: unbehandelte Filz, D: oxidiertes Filz).**

Der Oberflächenmechanismus für die negative Seite ist in den Abbildungen 26 bis 28 dargestellt.



**Abbildung 26: Schritt 1 des Oberflächenmechanismus: Ionenaustausch.**

Zuerst diffundiert das  $V^{3+}$ -Ion aus dem Bulk zur Elektrodenoberfläche und wechselt den Platz mit dem Proton der OH-Gruppe (Abb. 26). Danach folgt der Elektronentransfer von der Elektrode zum  $V^{3+}$  entlang der  $-C-O-V$ -Bindung (Abb. 27).



Abbildung 27: Schritt 2 des Oberflächenmechanismus: Elektronentransfer.

Der letzte Schritt ist wieder ein Ionenaustausch mit einem Proton aus der Lösung (Abb. 28).



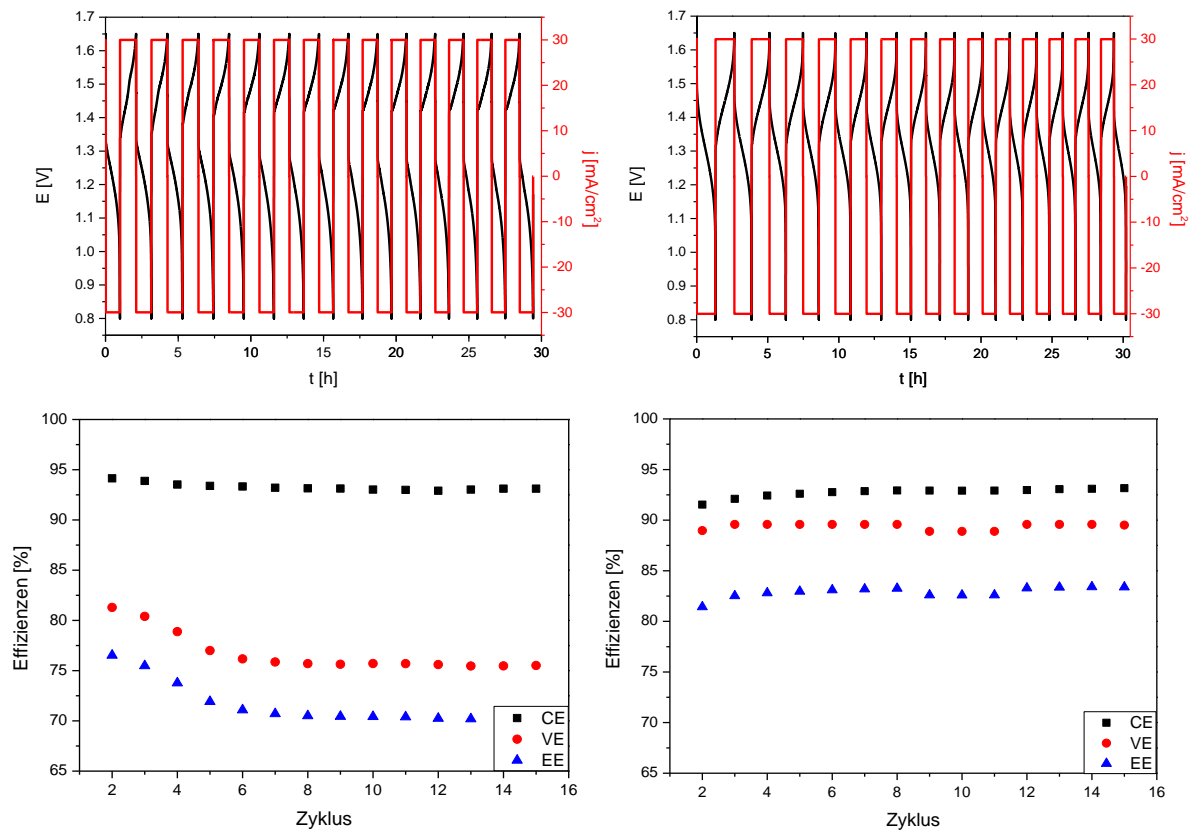
Abbildung 28: Schritt 3 des Oberflächenmechanismus: Ionenaustausch.

Um den Unterschied zwischen einem modifizierten und einem unbehandelten Filz in der Batterie zu verdeutlichen, wurden Lade-/Entladetests durchgeführt. Bei der ersten Messung wurde auf beiden Seiten eine unbehandelte Graphitfilzelektrode verwendet, bei der zweiten wurden auf beiden Seiten oxidierte Filze verwendet. Die Versuchsparemeter sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Versuchsparemeter beim Vergleich eines oxidierten und eines unbehandelten Filzes.

<b>Flussrate</b>	0,4 mL/(min cm <sup>2</sup> )
<b>Elektrolytvolumen</b>	50 mL
<b>Aufbau</b>	Zirkulierend
<b>+j/-j</b>	+/- 30 mA/cm <sup>2</sup> , danach jeweils 30s bei 0 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Potentialgrenzen</b>	0.8 V – 1.65 V (~ 47 % bis ~ 97 % SoC)
<b>Membran</b>	F-9120 (FuMA-Tech)
<b>Elektrolyt</b>	2,5 M V in 6 M HCl

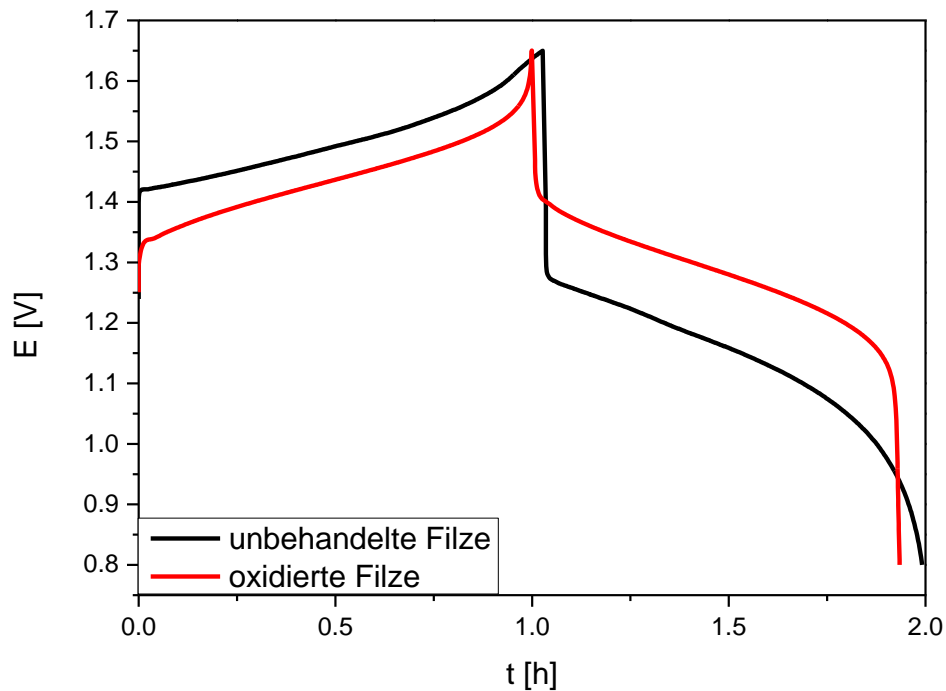
Die Lade- und Entladekurven mit den dazugehörigen Effizienzen sind in der Abbildung 29 dargestellt.



**Abbildung 29: Lade-/Entladekurven (oben) und berechnete Effizienzen (unten) für den unbehandelten Filz (links) und den oxidierten Filz (rechts), Randbedingungen siehe Tabelle 3.**

Es ist ersichtlich, dass die Spannungs-Effizienzen im Falle der unbehandelten Graphitfilze erwartungsgemäß deutlich geringer ausfallen. Die Ladespannungen liegen hier also höher als bei den oxidierten Filzen, die Entladespannungen niedriger. Dies wird nochmals in Abbildung 30 verdeutlicht: Hier ist der 10. Zyklus beider Messungen gegen die Zeit aufgetragen.

Die mittlere Ladespannung beim unbehandelten Filz beträgt 1,50 V, beim oxidierten beträgt sie 1,44 V. Bei der Entladespannung fällt der Unterschied noch deutlicher aus: Beim unbehandelten Filz beläuft sie sich auf 1,14 V, beim oxidierten auf 1,28 V.



**Abbildung 30: Vergleich Lade- und Entladekurve von Zyklus 10.**

Die Mittelwerte der Coulomb-, Spannungs- und Energie-Effizienzen sowie die maximalen Energiedichten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4: Ergebnisse beim Vergleich eines oxidierten und eines unbehandelten Filzes.**

<b>Filz</b>	<b>CE [%]</b>	<b>VE [%]</b>	<b>EE [%]</b>	<b><math>\omega_{\max}</math> [Wh/L]</b>
<b>oxidiert</b>	<b>92,7</b>	<b>89,4</b>	<b>82,9</b>	<b>41,9</b>
<b>unbehandelt</b>	<b>93,3</b>	<b>76,7</b>	<b>71,6</b>	<b>30,9</b>

Während die Spannungs-Effizienz beim unbehandelten Filz um über 10% niedriger ist, bleibt die Coulomb-Effizienz ungefähr gleich. Die maximale Energiedichte sinkt bei der unbehandelten Elektrode ebenfalls um 10%, was auf die Verringerung der Entladespannung zurückzuführen ist.

Die Lade-/Entladetests mit den modifizierten und den unbehandelten Filzen wurden nur für den HCl-Elektrolyten durchgeführt, da die Effizienzsteigerung im konventionellen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten bereits in früheren Arbeiten nachgewiesen wurde [24–26,85].

Alle genannten elektrochemischen Messungen (auch die in den nachfolgenden Kapiteln) wurden unter Verwendung von Geräten der Firma Bio Logic Science Instruments durchgeführt, wobei unterschiedliche Gerätetypen bei den jeweiligen Messungen zum Einsatz kamen. Am häufigsten wurde ein Einkanal-Potentiostat des Typs SP-150 verwendet, der mit einem Booster (Typ VMP3B-10) gekoppelt ist (siehe Abb. 31).



**Abbildung 31: Potentiostat SP-150, gekoppelt mit Booster VMP3B-10.**

Mit diesem Aufbau können Ströme bis zu 10 A erreicht werden, was vor allem bei den Lade-/Entladetests in den 50 cm<sup>2</sup>-Zellen wichtig ist. Des Weiteren wurden Potentiostaten vom Typ VMP3, VMP2 und SP-150 verwendet, mit denen Ströme bis zu 400 bzw. 800 mA erreichbar sind. Diese Geräte wurden vor allem bei den Cyclovoltammetrie-Messungen und bei den Tests in den 10 cm<sup>2</sup>-Zellen eingesetzt.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in eigens dafür angefertigten Zellen durchgeführt (siehe Abb. 32).



**Abbildung 32: Zelle für cyclovoltammetrische Messungen.**

Die Zelle besteht aus drei Teilen (von links nach rechts): Das Unterteil beinhaltet die Arbeitselektrode, die über die Unterseite mit dem Potentiostaten kontaktiert wird. Zur Abdichtung befindet sich auf der Arbeitselektrode ein O-Ring. Dieser legt gleichzeitig die geometrische Oberfläche der Arbeitselektrode fest ( $1 \text{ cm}^2$ ). Das Mittelteil wird auf das Unterteil aufgeschraubt und der Elektrolyt eingefüllt. Dann wird das Oberteil aufgeschraubt, das jeweils eine Öffnung für die Gegen- sowie für die Referenzelektrode besitzt. Durch diesen Aufbau wird die Reproduzierbarkeit der Messungen gewährleistet, da hier immer die gleiche Menge an Elektrolyt sowie ein gleicher Abstand der Elektroden zueinander realisiert werden kann.



## Diskussion

Im Zuge der Projektarbeit wurden erfolgreich Batterie-Einzelmesszellen mit unterschiedlichen geometrischen Oberflächen angefertigt, die die elektrochemische Untersuchung der verschiedenen Funktionsmaterialien im wässrigen Elektrolyten ermöglichten. Während der Nutzung der Zellen kam es zu keinerlei Leckagen, da die Zellen optimal abgedichtet waren. Auch waren die Materialien der einzelnen Komponenten so gewählt, dass sie dem korrosiven Elektrolyten standhielten. Darüber hinaus zeigte sich, dass die Messungen in den Zellen reproduzierbar und somit alle vergleichbar miteinander waren.

Durch die Vorbehandlung der Graphitfilze und die Bildung der C-O-Gruppen an deren Oberflächen konnte die elektrochemische Aktivität für die Reaktionen auf der negativen wie auch auf der positiven Halbzellen-Seite gesteigert werden. Die Aktivitätssteigerung war in einem konventionellen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten sowie in einem HCl-Elektrolyten zu beobachten.

In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass die Effizienzen sehr stark von den Messparametern abhängen. Wird beispielsweise mit einer hohen Stromdichte auf- bzw. entladen, sind die Spannungs-Effizienzen gering, die Coulomb-Effizienzen jedoch hoch. Die niedrigen Spannungs-Effizienzen sind darauf zurückzuführen, dass die Ladespannung mit steigender Stromdichte steigt, während die Entladespannung sinkt. Die höheren Coulomb-Effizienzen kommen daher, dass mit steigender Stromdichte die Lade- bzw. Entladezeiten abnehmen und dadurch weniger Zeit für die Diffusion der verschiedenen Vanadium-Spezies auf die jeweils andere Elektroden-seite bleibt (siehe auch Kapitel 3.1.2). Wird mit einer geringen Stromdichte auf- bzw. entladen, verhält es sich genau umgekehrt.

Aufgrund der Abhängigkeit des Batterie-Systems von den Messparametern, wäre es wünschenswert, wie in der Brennstoffzellentechnik, ein einheitliches Messsystem mit festgelegten Parametern zu schaffen, so dass Messresultate einfacher und schneller mit den Ergebnissen der Literatur bzw. denen anderer Arbeitsgruppen verglichen werden können.

Um ein einheitliches System zu schaffen, fanden gegen Ende der Anfertigung der vorliegenden Arbeit regelmäßige ‚Redox-Flow-Vernetzungstreffen‘ statt, bei denen alle Arbeitsgruppen Deutschlands, die an der Redox-Flow-Batterie forschen, anwesend waren. Dabei hat man sich auf folgende Messparameter geeinigt (Tabelle 5).

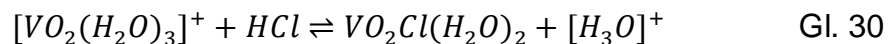
**Tabelle 5: Einheitliche Messparameter zur Bestimmung der Effizienzen.**

<b>Flussrate</b>	3 mL/(min cm <sup>2</sup> )
<b>Elektrolytvolumen</b>	100 mL auf beiden Seiten
<b>Elektrodenfläche</b>	10 cm <sup>2</sup>
<b>+j/-j</b>	+/- 20, 40, 60, 80 mA/cm <sup>2</sup> , danach jeweils 2 min bei 0 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Potentialgrenzen</b>	0.8 V – 1.7 V (~ 47 % bis ~ 99 % SoC)
<b>Elektroden</b>	Graphitfilze (GFA 6 SGL), 6 mm
<b>Membran</b>	F-1850 (FuMA-Tech)
<b>Elektrolyt</b>	1,6 M V in 4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (GfE)

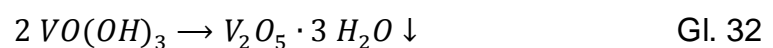
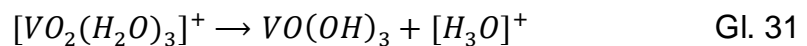
Da die Parameter jedoch erst gegen Ende der vorliegenden Arbeit festgelegt wurden, wurden in der vorliegenden Arbeit noch andere Messeinstellungen verwendet.

### 3.1.2 Untersuchung eines Sulfat-/Chlorid-Batteriesystems und Vergleich mit einem konventionellen Sulfat-Batteriesystem

Die konventionelle Vanadium-Redox-Flow-Batterie, die einen reinen Schwefelsäure-Elektrolyten nutzt, weist trotz vieler Vorteile einen entscheidenden Nachteil auf, nämlich die begrenzte Energiekapazität von unter 25 Wh/L [62]. Dies ist ein Resultat der geringen Löslichkeit ( $< 1,7 \text{ M}$ ) der Vanadiumsalze in der verwendeten Schwefelsäure. Bei erhöhten Temperaturen ( $\theta > 40^\circ\text{C}$ ) entsteht ein Niederschlag von  $\text{V}_2\text{O}_5$ , während bei niedrigen Temperaturen ( $\theta < 10^\circ\text{C}$ )  $\text{VOSO}_4$  ausfällt. Somit ist zusätzlich eine Kontrolle der Betriebstemperatur von Nöten, die zu weiteren Energieverlusten führt und eine Erhöhung der Kosten mit sich zieht. Der Wechsel vom konventionellen Schwefelsäure- in ein Salzsäuresystem, das auch  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen enthält, stellt eine Möglichkeit dar, die Löslichkeit der Vanadiumsalze und damit die Energiedichte zu erhöhen [62]. Außerdem kann der Betriebstemperaturbereich auf  $-5$  bis  $50^\circ\text{C}$  erhöht werden. Die verbesserte Stabilität von  $\text{V}^{5+}$  ist auf die Bildung der löslichen Spezies  $\text{VO}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$  zurückzuführen (Gleichung 30), deren Existenz mit Hilfe des Amsterdam Density Functional (ADF) Programms vorausgesagt und mittels NMR bestätigt wurde.



In Schwefelsäure treten hingegen folgende Reaktionen auf, die zu dem bereits erwähnten unlöslichen Niederschlag von  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  führen:



$\text{V}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{V}^{4+}$  liegen in beiden Systemen als  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  und  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  vor.  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{V}^{4+}$  sind in einem  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ -System stabiler als in einem reinen  $\text{SO}_4^{2-}$ -System.

In der vorliegenden Arbeit wurde erst ein Salzsäure-System aus 2,5 M Vanadium (2,5 M  $\text{SO}_4^{2-}$ ) in 6 M HCl untersucht und dann mit einem konventionellen Schwefelsäuresystem aus 2 M Vanadium (2 M  $\text{SO}_4^{2-}$ ) in 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verglichen. Dabei wurden folgende Anionen- und Kationenaustauscher-Membranen verwendet:

**Tabelle 6: Verwendete Anionen- und Kationenaustauscher-Membranen.**

Name	Typ	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	Polymer
fumapem <sup>®</sup> VX-20	AEM	20	Polyaromat mit Amingruppen
fumasep <sup>®</sup> FAP-PE-420	AEM	20	fluoriert, PE-verstärkt
fumasep <sup>®</sup> FAP-PE-325	AEM	25	fluoriert, PE-verstärkt
fumasep <sup>®</sup> F-920-PE	CEM	20	fluoriert, PE-verstärkt, Äquivalenzmasse* = 900
fumasep <sup>®</sup> F-930-rfd	CEM	30	PFSA, verstärkt, Äquivalenzmasse* = 900
fumasep <sup>®</sup> F-930-rfdd	CEM	30	PFSA, doppelt verstärkt, Äquivalenzmasse* = 900
fumapem <sup>®</sup> F-1850	CEM	50	PFSA, Äquivalenzmasse* = 1800
fumapem <sup>®</sup> FX-7050	CEM	50	PFSA, quervernetzt, Äquivalenzmasse* = 7000
fumasep <sup>®</sup> F-9120	CEM	120	PFSA, quervernetzt, Äquivalenzmasse* = 900
Nafion115 <sup>®</sup> DuPont	CEM	127	PFSA, Äquivalenzmasse* = 1100

\* = x g Nafion/mol Sulfonsäuregruppen

Die Nafion115-Membran von DuPont wird als Referenz verwendet und basiert auf einem nicht-verstärkten perfluorierten Copolymer aus Sulfonsäure und Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Kationenaustauscher-Membranen des strategischen Partners FuMA-Tech basieren auf dem gleichen Polymer-Typ, wobei die Membranen FX-7050 und F-9120 zusätzlich quervernetzt sind. Die F-920-Membran ist zusätzlich mit Polyethylen verstärkt.

Die Nomenklatur der Membranen setzt sich wie folgt zusammen: Die erste(n) Ziffer(n) (in grün) bezeichnen die Äquivalenzmasse der Membranen, die letzte(n) Zif-

fer(n) (in rot) die Membrandicke. Bei der Nafion-Membran muss jedoch noch in  $\mu\text{m}$  umgerechnet werden, da die Zahl 5 für 5 Milli-Inch steht, also für  $5 \times 25,4 \mu\text{m}$ .

## Vanadium-Gehalt

Um den Vanadium-Gehalt der Membranen nach Lagerung im stark oxidierenden  $\text{VO}_2^+$ -Elektrolyten zu untersuchen, wird jeweils ein rundes Stück Membran mit einem Durchmesser von 2 cm für eine Dauer von 2 Wochen in einer 2,5 M  $\text{VO}_2^+$ -Lösung in 6 M HCl gelagert. Danach wird die Membran mit destilliertem Wasser gespült. Anschließend wird sie eine Woche in 6 M HCl gelagert, damit sich die Vanadium-Ionen aus der Membran herauslösen. Die HCl-Lösung wird anschließend mittels ICP-OES auf ihren Vanadium-Gehalt untersucht [87]. Als Träger- und Plasmagas wurde dabei Argon verwendet. Anhand der Spektrallinien 268,8 nm, 292,4 nm, 292,5 nm, 309,3 nm, 311,3 nm, 311,8 nm und 326,7 nm erfolgte die quantitative Auswertung.

Die ICP-OES-Messungen wurden an einem ICP-OES-Gerät der Firma Varian durchgeführt (Typ 720-ES).

Als Elektrolyt wurde eine  $\text{VO}_2^+$ -Lösung in 6 M HCl gewählt, da die Vanadium-Ionen mit Oxidationsstufe +5 die am meisten oxidierende Spezies sind, d. h. sie besitzen das höchste Nernst-Potential [87].

Um die Membranen besser miteinander vergleichen zu können, wurde ihr Vanadium-Gehalt auf die Dicke bezogen, d.h. die Massenkonzentration durch die Dicke dividiert.

Wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist, weisen die Anionenaustauscher-Membranen nach der Lagerung im  $\text{VO}_2^+$ -Elektrolyten einen deutlich höheren Vanadium-Gehalt auf, als die Kationenaustauscher-Membranen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass diese im stark sauren und oxidierenden Elektrolyten stärker angegriffen werden und deshalb vermehrt Vanadium aufnehmen. Bei der fumapem<sup>®</sup>VX-20 ist zudem auch eine Farbänderung der Membran zu erkennen, was auf eine Reaktion mit der

Elektrolyt-Lösung hindeutet. Bei den weiteren Untersuchungen werden deshalb nur noch die Kationenaustauscher-Membranen berücksichtigt.

**Tabelle 7: Vanadium-Gehalt in den untersuchten Membranen, ermittelt über ICP-OES.**

Membran	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	Vanadium-Gehalt [ $\text{mg/L}\cdot\mu\text{m}$ ]
<b>AEM</b>		
fumapem <sup>®</sup> VX-20	20	1,6
fumasep <sup>®</sup> FAP-PE-420	20	4,3
fumasep <sup>®</sup> FAP-PE-325	25	6,8
<b>CEM</b>		
fumasep <sup>®</sup> F-920-PE	20	0,5
fumasep <sup>®</sup> F-930-rfd	30	0,4
fumasep <sup>®</sup> F-930-rfdd	30	0,3
fumapem <sup>®</sup> F-1850	50	0,3
fumapem <sup>®</sup> FX-7050	50	0,9
fumasep <sup>®</sup> F-9120	120	0,3
Nafion115 <sup>®</sup> DuPont	127	1,0

Bei diesen ist zu erkennen, dass vor allem die Nafion-Membran und die fumapem<sup>®</sup>FX-7050-Membran einen hohen Vanadium-Gehalt aufweisen. Die restlichen Membranen zeigen alle einen Vanadium-Gehalt unter  $0,5 \text{ mg/L}\cdot\mu\text{m}$ .

Für die weiteren Messungen ist deshalb zu erwarten, dass beispielsweise die Nafion-Membran auch eine hohe Permeation für Vanadium-Ionen besitzt und als Folge eine niedrige Coulomb-Effizienz und Ladeerhaltungsdauer aufweist.

Die hohe chemische Stabilität der Kationenaustauscher-Membranen ist vermutlich auf das Polymergerüst des perfluorierten Copolymers aus Sulfonsäure und Polytetrafluorethylen (PTFE) zurückzuführen.

## Bestimmung der Permeation

Mit Hilfe einer Diffusionszelle wurde die Permeation von  $\text{VO}^{2+}$  in 6 M HCl bestimmt (Abb. 33). Das rechte Reservoir einer Diffusionszelle wurde mit 60 mL einer Lösung aus 2,5 M  $\text{VOSO}_4$  und 6 M HCl gefüllt, das linke mit 60 mL einer Lösung aus 2,5 M  $\text{MgSO}_4$  und 6 M HCl. Das Magnesiumsulfat dient dazu, die Ionenstärke anzugleichen und osmotische Effekte zu minimieren.

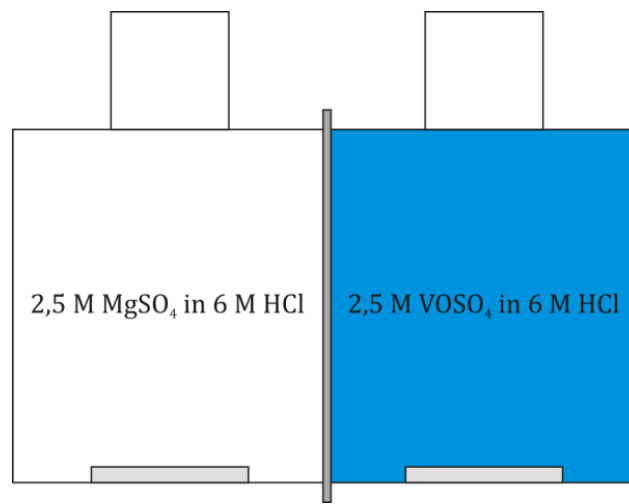
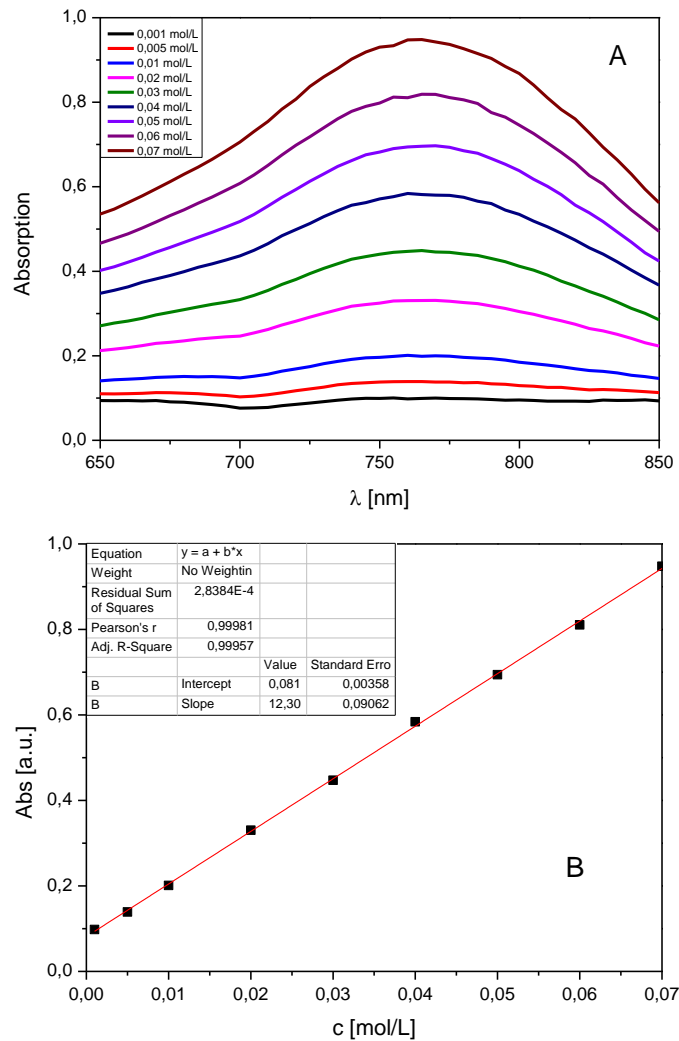


Abbildung 33: Aufbau zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von  $\text{VO}^{2+}$ .

In der Mitte befindet sich die zu testende Membran, welche die beiden Reservoirs trennt. Die beiden Lösungen werden kontinuierlich gerührt, um eine Konzentrationspolarisation an der Membranoberfläche zu vermeiden. In regelmäßigen Zeitabständen werden Proben aus dem linken Reservoir entnommen und per UV-Vis-Spektroskopie die Konzentration an Vanadium-Ionen bestimmt. Die Probenflüssigkeit wird danach in das Reservoir zurückgeschüttet, um ein Volumengleichgewicht der beiden Seiten zu gewährleisten [88].

Die UV-VIS-Messungen wurden dabei mit einem Varian-Gerät, Modell Cary 50 BIO mit zugehörigem Programm Cary WinUV realisiert.

Um die  $\text{VO}^{2+}$ -Konzentration bestimmen zu können, musste erst eine Kalibriergerade erstellt werden. Die Absorptionsspektren und die dazugehörige Kalibriergerade sind in Abbildung 34 dargestellt.



**Abbildung 34: Absorptionsspektren (A) und Kalibriergerade (B) verschiedener  $\text{VO}^{2+}$ -Konzentrationen.**

In Abbildung 34 A wurde die Absorption, die bei verschiedenen  $\text{VO}^{2+}$ -Konzentrationen gemessen wurde, gegen die entsprechende Wellenlänge aufgetragen. Die Kalibriergerade (Abbildung 34 B) wurde erstellt, indem für jede Konzentration das Absorptionsmaximum aus Abbildung 34 A abgelesen und gegen die entsprechende Konzentration aufgetragen wurde. Das Absorptionsmaximum für die  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen liegt etwa bei 760 nm.

Die Grundlage zur Berechnung der Permeation bildet das Fick'sche Gesetz, das besagt, dass die Teilchenstromdichte proportional zum Konzentrationsgradienten ist [89]. Die Permeation ist dabei die Proportionalitätskonstante (Gleichung 33).



$$V_D = \frac{dc_D(t)}{dt} = A \frac{D}{L} (c_E - c_D(t)) \quad \text{Gl. 33}$$

$$D = \text{Permeation} \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$$

$$V_D = \text{Volumen der Defizitseite (Mg)} = 60 \text{ cm}^3$$

$$A = \text{Effektive Fläche der Membran} = 7.07 \text{ cm}^2$$

$$L = \text{Dicke der Membran}$$

$$c_E, c_D = \text{Vanadium – Ionen – Konzentration auf der Überschuss – und Defizitseite}$$

Es werden hierbei folgende Näherungen angewendet: Die Volumina in beiden Zellhälfen bleiben konstant und die Konzentrationsänderung auf der Überschussseite ( $c_E = 2,5 \text{ mol/L}$ ) ist vernachlässigbar [90]. Daraus ergeben sich folgende Gleichungen (Gleichungen 34 bis 37):

$$\frac{dc_D(t)}{c_E - c_D(t)} = A \frac{D}{V_D L} dt \quad \text{Gl. 34}$$

$$- \int_0^{c_D} \frac{d(c_E - c_D(t))}{c_E - c_D(t)} = A \frac{D}{V_D L} \int_0^t dt \quad \text{Gl. 35}$$

$$\ln \left( \frac{c_E}{c_E - c_D} \right) = A \frac{D}{V_D L} t \quad \text{Gl. 36}$$

$$\rightarrow D = \frac{\text{slope} \cdot V_D \cdot L}{A} \quad \text{Gl. 37}$$

Wenn man nun den Logarithmus gegen die Zeit aufträgt, kann man aus der Steigung die Permeation  $D$  berechnen.

Aus den Graphen in Abbildung 35 werden die jeweiligen Steigungen abgelesen und in Gleichung 37 eingesetzt, um die Permeation der  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen durch die verschiedenen Membranen zu berechnen.

In Tabelle 8 sind die Permeationen der  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen für die verschiedenen Membranen aufgelistet.

**Tabelle 8: Permeation der VO<sup>2+</sup>-Ionen durch die untersuchten Kationenaustauscher-Membranen.**

Membrane	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	D [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
fumasep <sup>®</sup> F-920-PE	20	$4,6 \cdot 10^{-9}$
fumasep <sup>®</sup> F-930-rfd	30	$9,6 \cdot 10^{-9}$
fumasep <sup>®</sup> F-930-rfdd	30	$1,1 \cdot 10^{-8}$
fumapem <sup>®</sup> F-1850	50	$1,3 \cdot 10^{-9}$
fumapem <sup>®</sup> FX-7050	50	$4,2 \cdot 10^{-9}$
fumasep <sup>®</sup> F-9120	120	$2,1 \cdot 10^{-8}$
Nafion115 <sup>®</sup> DuPont	127	$1,9 \cdot 10^{-8}$

Die fumapem<sup>®</sup>F-1850-Membran weist die niedrigste Permeation für VO<sup>2+</sup>-Ionen auf. Dies ist konform mit dem Ergebnis der Vanadium-Gehalt-Bestimmung: Der Vanadium-Gehalt ist bei genannter Membran sehr gering. Die höchste Vanadium-Permeation weisen die fumasep<sup>®</sup>F-9120- und die Nafion115-Membran auf. Das Ergebnis für die Nafion115-Membran war ebenso zu erwarten, da der Vanadium-Gehalt in dieser Membran sehr hoch war. Die F-930-Membranen weisen ebenfalls eine hohe Permeation für die VO<sup>2+</sup>-Ionen auf.

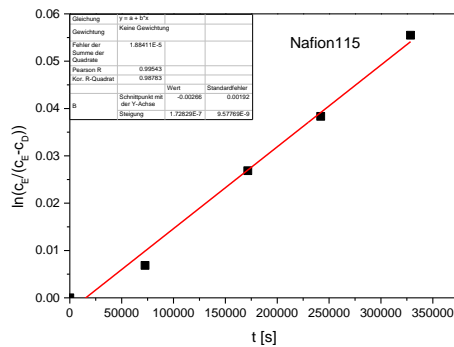
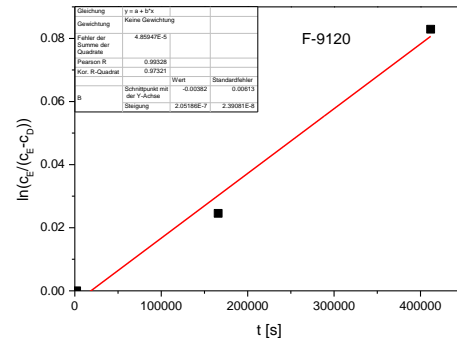
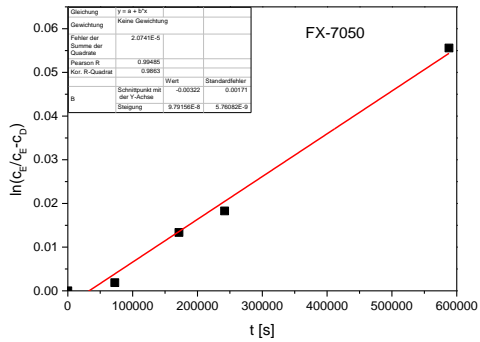
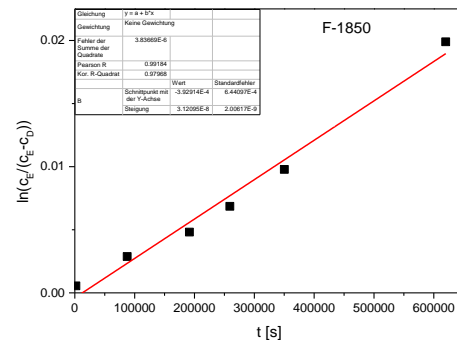
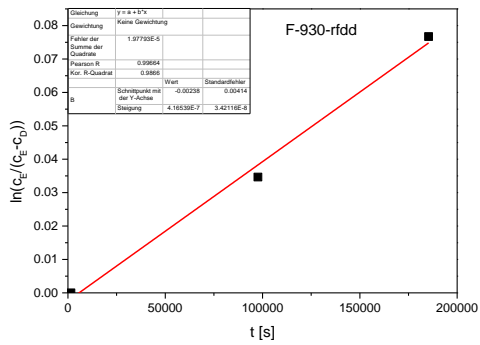
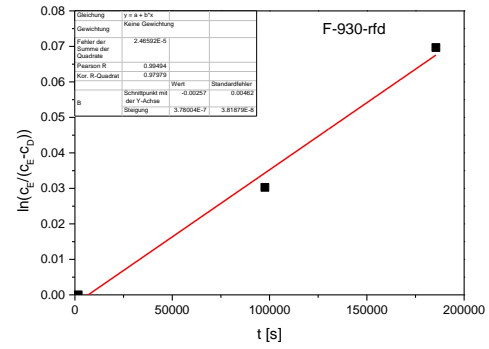
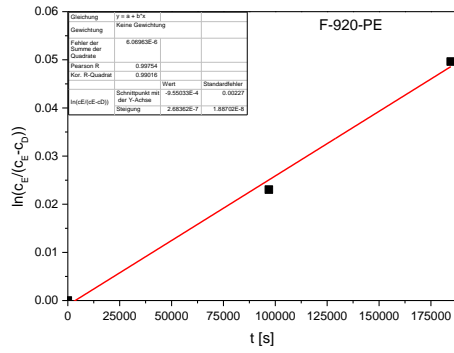
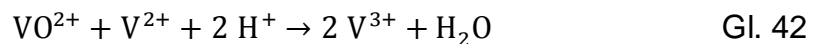
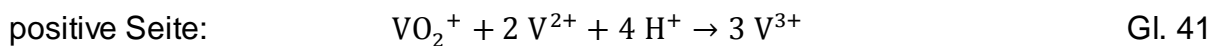
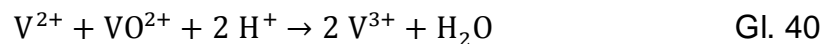
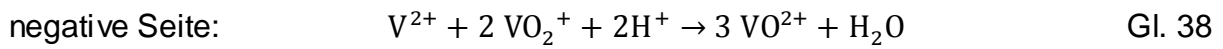


Abbildung 35: Auftragung des  $\ln\left(\frac{c_E}{c_E-c_D}\right)$  gegen die Zeit  $t$  zur Ermittlung der Permeation  $D$  für die verschiedenen Membranen.

In den weiteren Tests ist somit eine hohe Coulomb-Effizienz für die fumapem®F-1850-Membran zu erwarten. Die Nafion115-Membran wird vermutlich eine niedrigere Coulomb-Effizienz aufweisen.

Wenn die verschiedenen Vanadium-Spezies durch die Membran diffundieren, kann es zu Selbstentladereaktionen und damit zu Kapazitätsverlusten kommen. Auf der negativen Seite sinkt die Konzentration an  $V^{2+}$ -Ionen, während die Konzentration an  $VO_2^+$ - und  $V^{3+}$ -Ionen steigt. Auf der positiven Seite sinkt die Konzentration an  $VO_2^+$ -Ionen, während auch hier die Konzentration an  $V^{3+}$ - und  $VO_2^+$ -Ionen steigt. Die Reaktionen, die zur Selbstentladung führen, sind im Folgenden dargestellt (Gleichungen 38 bis 43) [91].



Um eine Selbstentladung der Batterie zu verhindern ist es wünschenswert, dass die Membranen eine möglichst geringe Permeation für die Vanadium-Ionen aufweisen.

Im Falle der Kationenaustauscher-Membranen werden die  $VO_2^+$ -Ionen, die von einer Hydrathülle umgeben sind, zum Teil an der Oberfläche der Membran oder in den Kanälen angelagert und dadurch zurückgehalten (siehe Abbildung 36). Dabei bilden sie entweder über die Hydrathülle Wasserstoffbrückenbindungen aus (Abb. 36 a)) oder das Vanadiumatom des  $VO_2^+$ -Ions bindet direkt über eine kovalente Bindung an die Sulfonsäuregruppen (Abb. 36 b)).

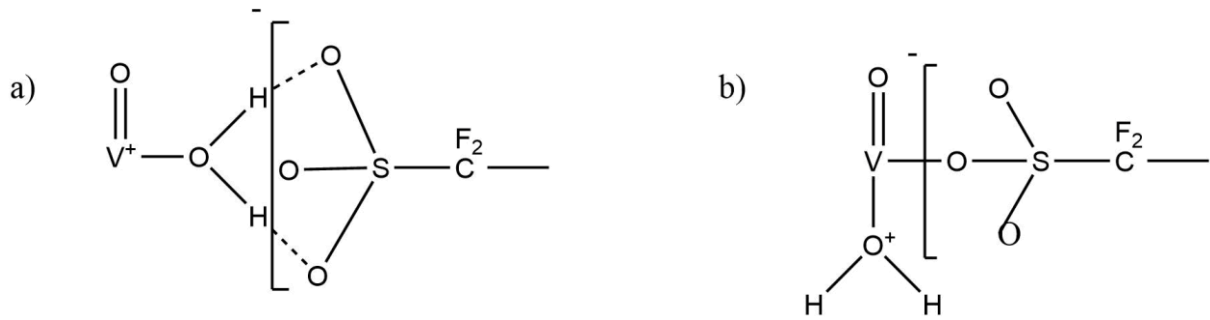


Abbildung 36: a) H-Brücken zur Bindung des  $\text{VO}_2^+$ -Ions zur Sulfonsäuregruppe, b) Kovalente Bindung des  $\text{VO}_2^+$ -Ions zu einem O-Atom der Sulfonsäuregruppe.

### Bestimmung der Ladeerhaltungsdauer

Die Ladeerhaltungsdauer ist die Zeit, die die Batterie benötigt, um eine bestimmte Spannungs-Untergrenze zu erreichen, d.h. sie sagt aus, wie schnell die Selbstentladereaktionen (Gleichungen 38 bis 43) ablaufen. Wenn eine Membran sehr viele Vanadium-Ionen durchlässt, ist die Ladeerhaltungsdauer folglich eher gering. Zur Bestimmung der Ladeerhaltungsdauer wird die Batterie zuerst auf 2 V geladen, danach wird stromlos das Potential gemessen [92].

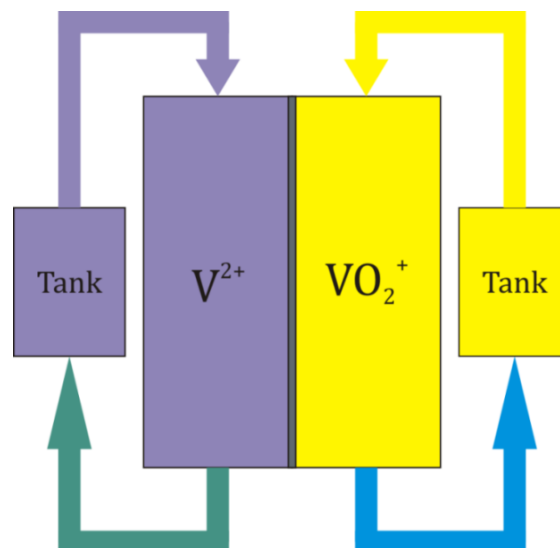


Abbildung 37: Aufbau eines Selbstentladetests.

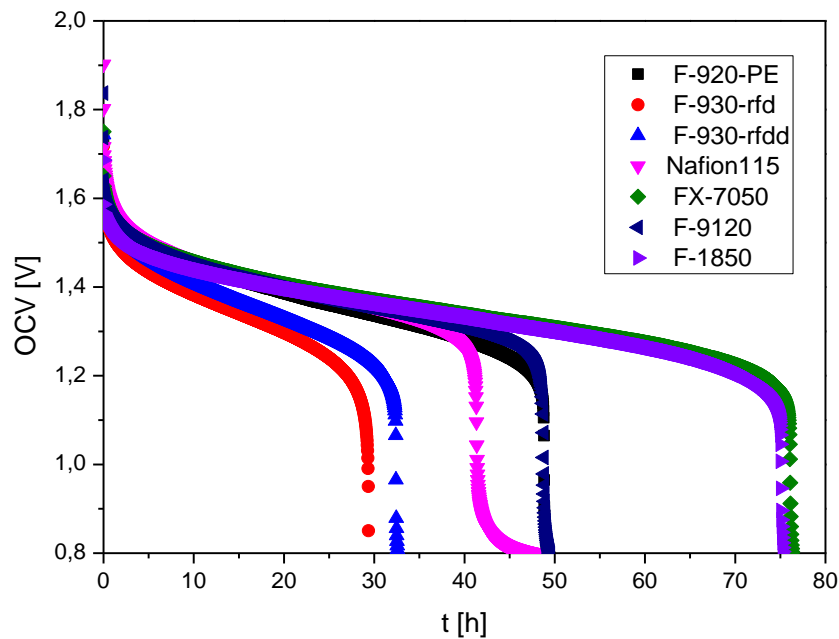
Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 37 dargestellt. Er ist bei diesem Versuch zirkulierend, das heißt die Elektrolyt-Flüssigkeiten auf der negativen sowie auf der positiven Seite werden nach Durchströmen der Batteriezelle wieder in ihren Ursprungstank zurückgepumpt. Vorliegend wird eine geringere Elektrolytmenge (20 mL pro Seite) eingesetzt als beispielsweise bei der Aufnahme der Entlade-/Ladezyklen, um die Messzeit niedriger zu halten.

Als Potentialuntergrenze wurde 0,8 V gewählt. In Tabelle 9 sind die genauen Versuchsparemeter zur Bestimmung der Ladeerhaltungsdauer aufgelistet.

**Tabelle 9: Versuchsparemeter des Selbstentladetests.**

<b>Flussrate</b>	0,4 mL/(min cm <sup>2</sup> )
<b>Elektroden</b>	Graphitfilze (GFD 4.6), thermisch oxidiert, 5 mm
<b>Elektroden-Fläche</b>	50 cm <sup>2</sup>
<b>Elektrolyt-Volumen</b>	20 mL
<b>Elektrolyt</b>	2,5 M VOSO <sub>4</sub> in 6 M HCl
<b>Aufbau</b>	Zirkulierend
<b>Potentialobergrenze</b>	2 V
<b>Potentialuntergrenze</b>	0,8 V (~ 47 % SoC)

Die Ergebnisse des Selbstentladetests sind in Abbildung 38 dargestellt. Dabei ist das gemessene Potential gegen die Zeit aufgetragen. Beim Erreichen eines Potentials von 0,8 V wird die Messung gestoppt. Im Spannungsbereich von 1,5 bis 1,3 V sinkt das Potential langsam ab, ab einer Spannung von ca. 1,3 V sinkt die Spannung sehr schnell ab.



**Abbildung 38: Potential aufgetragen gegen die Zeit zur Ermittlung der Ladeerhaltungsdauer.**

Wie Abbildung 38 zu entnehmen ist, weist, wie erwartet, die F-1850-Membran die längste Ladeerhaltungszeit auf. Dies ist konform mit den Resultaten der vorangegangenen Tests: Die F-1850-Membran zeigte beim Vanadium-Gehalt und bei der Permeations-Messung den niedrigsten Wert. Die beiden F-930-Membranen hingegen erreichen am schnellsten ein Potential von 0,8 V. Sie zeigten auch bei der Permeations-Messung mit einen der höchsten Werte. Nafion-115, F-9120 und FX-7050 haben eine Ladeerhaltungszeit im mittleren Bereich.

Aufgrund des schlechten Abschneidens wurden die weiteren Tests ohne die F-930-Membranen durchgeführt.

### Lade- und Entladezyklen

Um die Coulomb-, Spannungs- und Energie-Effizienzen bei Verwendung verschiedener Membranen zu bestimmen, wurden Lade-/Entladetests durchgeführt. Folgende Messparameter wurden dabei verwendet (Tabelle 10).

Tabelle 10: Messparameter bei der Aufnahme der Lade-/Entladezyklen.

<b>Flussrate</b>	0,4 mL/(min cm <sup>2</sup> )
<b>Elektroden</b>	Graphitfilz (GFD 4.6), thermisch oxidiert
<b>Elektroden-Fläche</b>	50 cm <sup>2</sup>
<b>Elektrolyt-Volumen</b>	50 mL
<b>Elektrolyt</b>	2,5 M VOSO <sub>4</sub> in 6 M HCl
<b>Aufbau</b>	Zirkulierend
<b>+j/-j</b>	+/- 20, 40, 80 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Potentialgrenzen</b>	0.8 V – 1.65 V (~ 47 % bis ~ 97 % SoC)
<b>Zyklen</b>	50

Jede Membran wurde bei drei verschiedenen Stromdichten gemessen, nämlich bei 20, 40 und 80 mA/cm<sup>2</sup>.

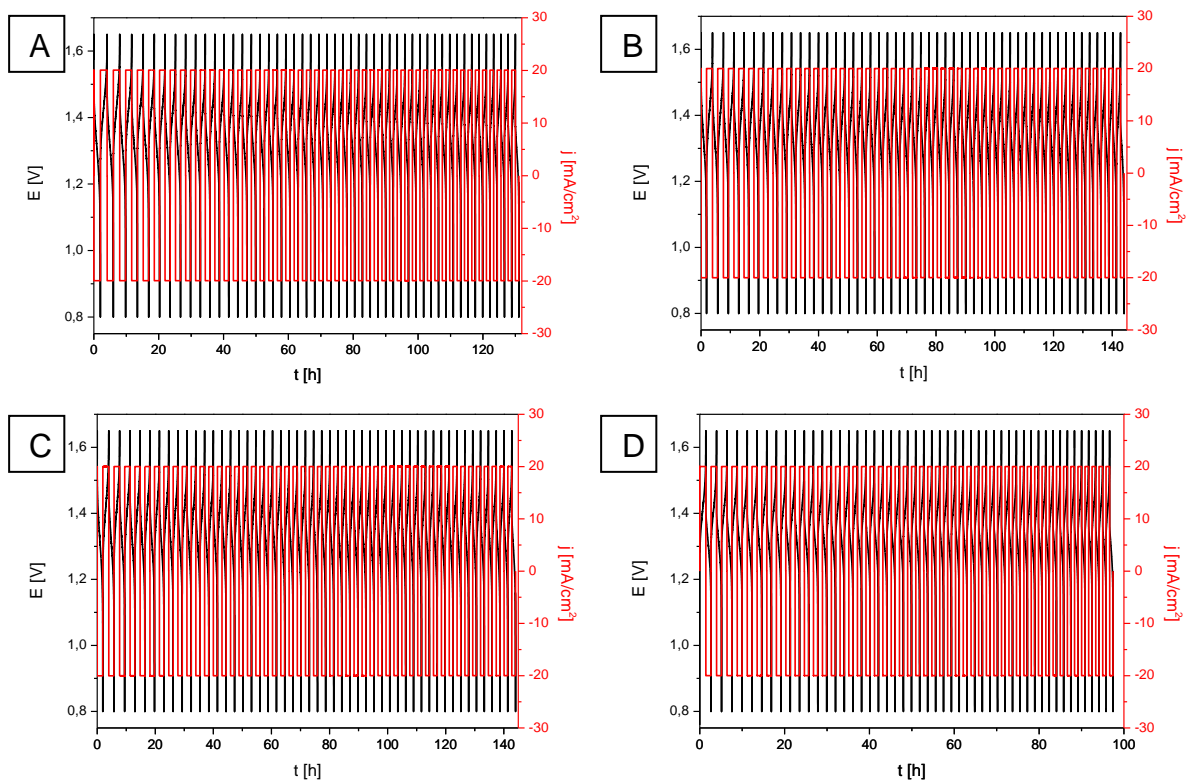
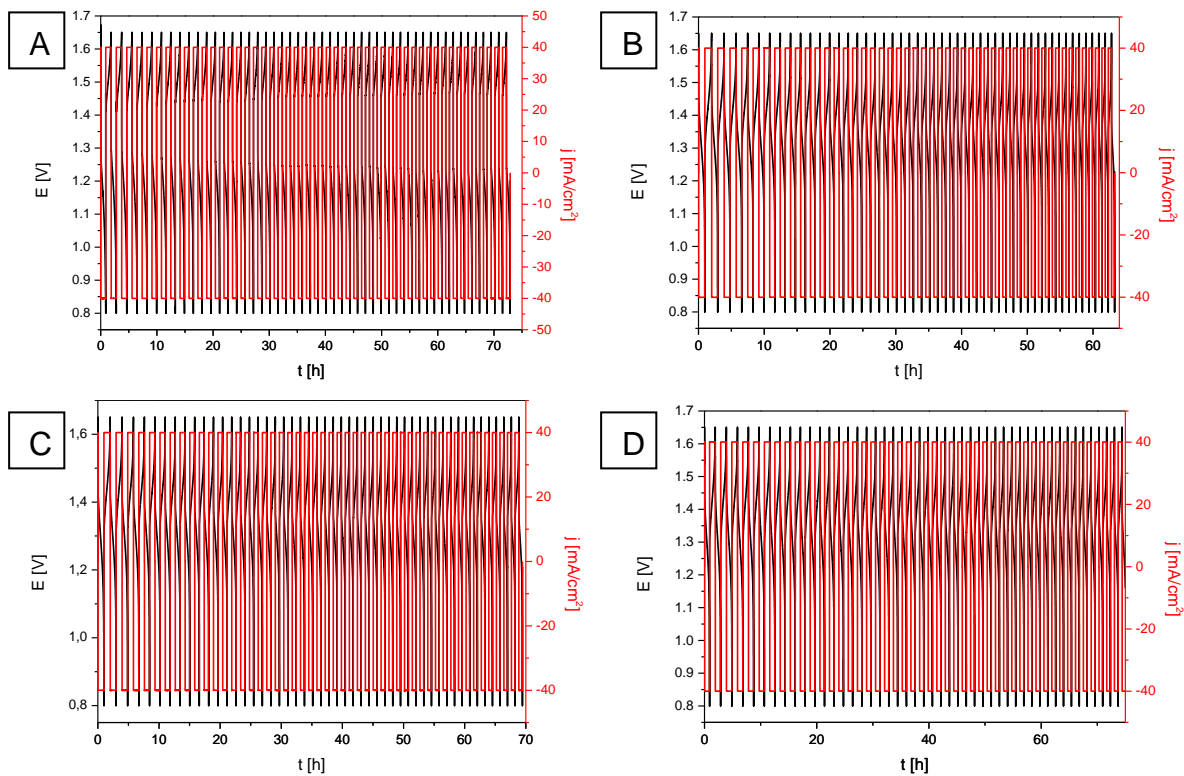


Abbildung 39: Lade-/Entladekurven bei  $+j/-j = +/- 20 \text{ mA/cm}^2$  der Membranen F-1850 (A), FX-7050 (B), F-9120 (C) und Nafion-115 (D), Zyklenanzahl = 50.

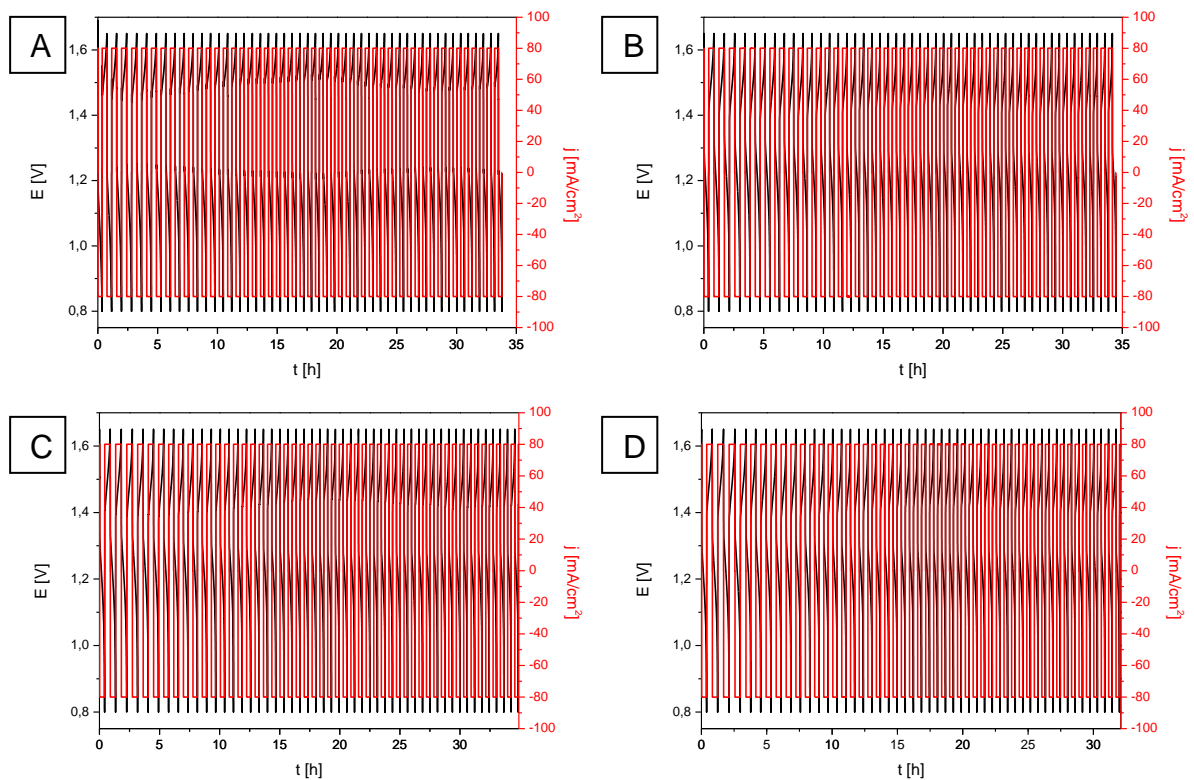


In den Abbildungen 39 bis 41 sind die zugehörigen Mess-Graphen dargestellt. Aus den Mess-Graphen ist ersichtlich, dass sich die Messzeit  $t$  umgekehrt proportional zur Stromdichte  $j$  verhält: Bei Verdopplung der Stromdichte halbiert sich die Lade- bzw. Entladezeit. Die verschiedenen Membranen weisen bei gleicher Stromdichte  $j$  ähnliche Messzeiten auf, was auf eine ähnliche Performance hindeutet.

Liegt in einem System die Ladespannung niedrig und die Entladespannung hoch, wird eine hohe Spannungs-Effizienz erreicht. Da mit steigender Stromdichte die Ladespannung steigt und die Entladespannung sinkt, werden hier niedrigere Spannungs-Effizienzen erreicht als mit niedrigen Stromdichten.



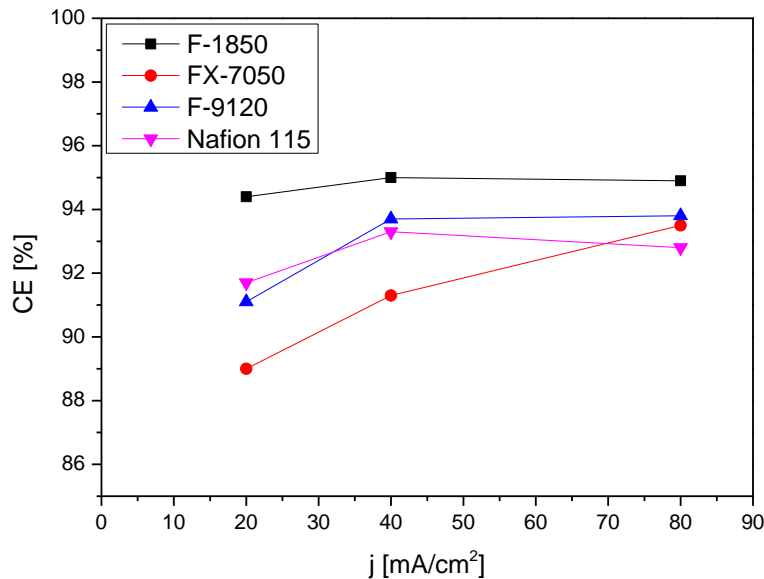
**Abbildung 40: Lade-/Entladekurven bei  $+j - j = +/- 40 \text{ mA/cm}^2$  der Membranen F-1850 (A), FX-7050 (B), F-9120 (C) und Nafion-115 (D), Zyklanzahl = 50.**



**Abbildung 41: Lade-/Entladekurven bei  $+j-j = \pm 80 \text{ mA/cm}^2$  der Membranen F-1850 (A), FX-7050 (B), F-9120 (C) und Nafion-115 (D), Zyklenanzahl = 50.**

In den Abbildungen 42, 45 und 47 sind die nach den Gleichungen 19 bis 21 berechneten Effizienzen graphisch dargestellt. Die Effizienzen für jeden einzelnen Zyklus sind im Anhang in den Abbildungen 98 bis 101 dargestellt. Abbildung 42 zeigt die Coulomb-Effizienzen der Systeme mit den verschiedenen Membranen bei den unterschiedlichen Stromdichten.

Wie zu sehen ist, steigt die Coulomb-Effizienz mit steigender Stromdichte an. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass mit steigender Stromdichte die Lade- bzw. Entladezeit abnimmt und somit weniger Zeit für die Diffusion der verschiedenen Vanadium-Spezies auf die jeweils andere Elektroden-seite bleibt.



**Abbildung 42: Coulomb-Effizienzen bei unterschiedlichen Stromdichten.**

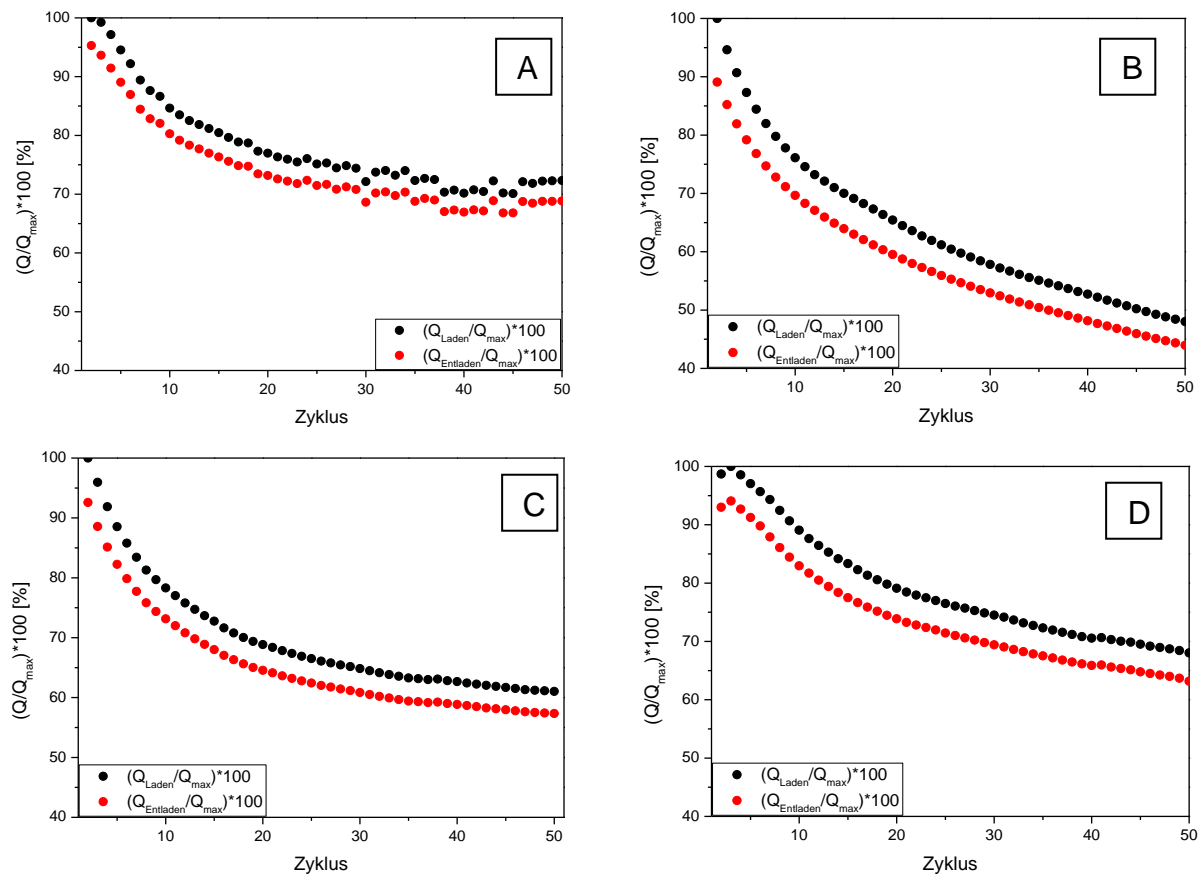
Die Membran F-1850 zeigt die höchste Coulomb-Effizienz, womit die Ergebnisse aus den vorangehenden Versuchen bestätigt wurden. Da diese Membran die geringste Durchlässigkeit für die Vanadium-Ionen aufweist, ist hier der geringste Kapazitätsverlust zu beobachten. Die niedrigste Coulomb-Effizienz ist bei der FX-7050-Membran zu beobachten. Die Nafion-115- und die F-9120-Membran zeigen ähnliche Coulomb-Effizienzen. Dies ist auch konform mit den vorangehenden Ergebnissen. Außerdem weisen die beiden Membranen neben dem gleichen Polymer auch ähnliche Dicken (120 und 127  $\mu\text{m}$ ) auf. Des Weiteren sind größere Unterschiede bei den Effizienzwerten bei niedrigeren Stromdichten zu beobachten. Dies ist vermutlich auch darauf zurückzuführen, dass bei niedrigeren Stromdichten mehr Zeit bleibt für die Diffusion der Vanadium-Spezies.

In den Abbildungen 43 und 44 sind Ladeverhältnisse gemäß

$$\frac{Q_{\text{Laden/Entladen}}}{Q_{\text{Laden,max}}} * 100 \% \quad \text{Gl. 44}$$

dargestellt. Das heißt die Lade- bzw. Entlademenge pro Zyklus wird durch die maximale Lademenge dividiert. So ist sehr deutlich die Abnahme der Kapazität über die steigende Zyklenzahl zu erkennen.

Abbildung 43 zeigt die Ladeverhältnisse der unterschiedlichen Membranen aufgetragen gegen die Zyklenzahl bei einer Stromdichte von +/- 40 mA/cm<sup>2</sup>.



**Abbildung 43: Verhältnis Entlade-/Lademenge zu maximaler Lademenge bei 40 mA/cm<sup>2</sup> der Membranen F-1850 (A), FX-7050 (B), F-9120 (C) und Nafion-115 (D).**

Der Verlauf der Ladeverhältnisse in Abbildung 43 entspricht genau den Ergebnissen der Coulomb-Effizienzen. Nach 50 Zyklen beträgt die Entlademenge bei der F-1850-Membran noch etwa 70 % der maximalen Ladungsmenge, wohingegen bei der FX-7050 nur noch etwa 45 % der ursprünglichen Ladungsmenge beim Entladen genutzt werden können. Bei der F-9120- und der Nafion-Membran entspricht die nutzbare Ladungsmenge beim Entladen nach 50 Zyklen etwa 60 bzw. 65 % der maximalen Ladungsmenge beim Laden.

Abbildung 44 zeigt den Verlauf der Ladeverhältnisse bei steigender Stromdichte für die Membran F-1850.

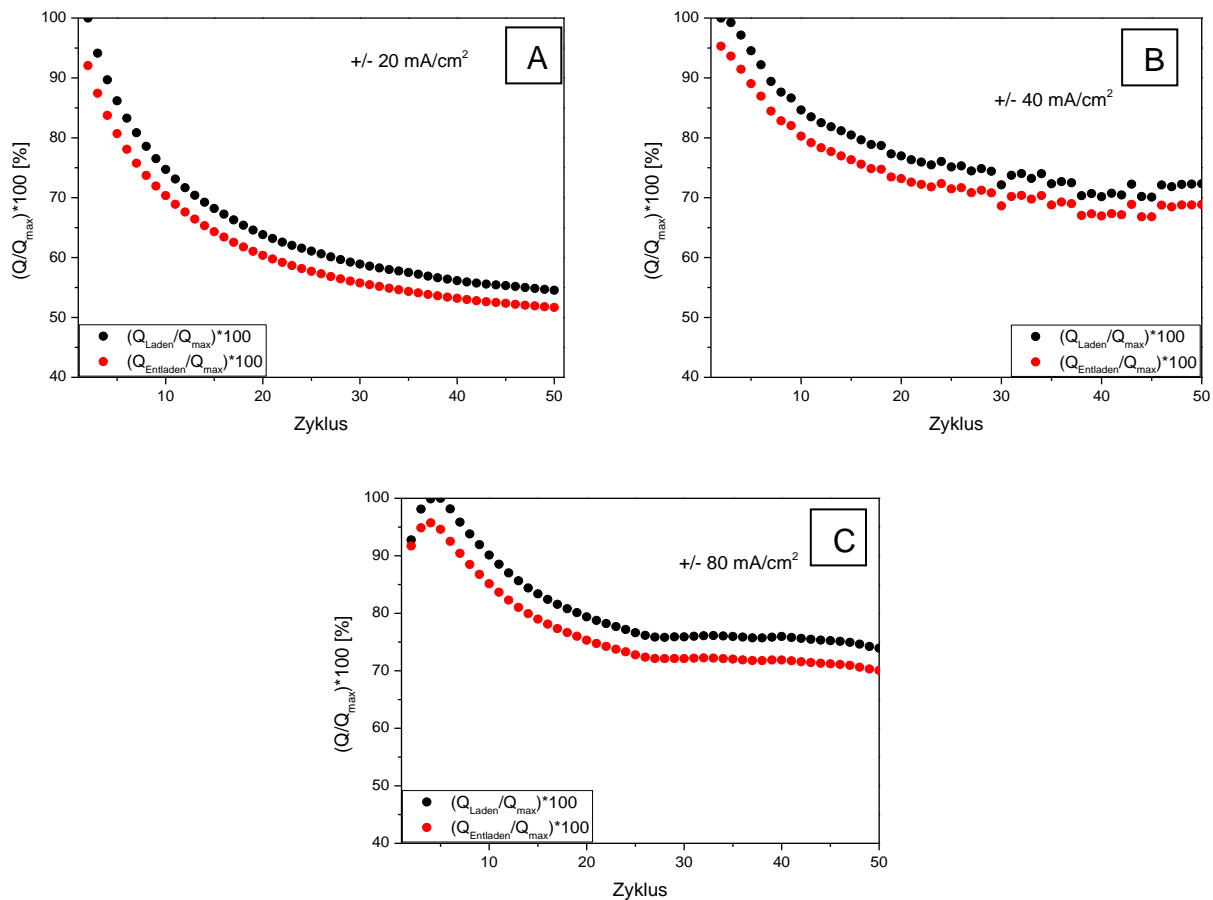
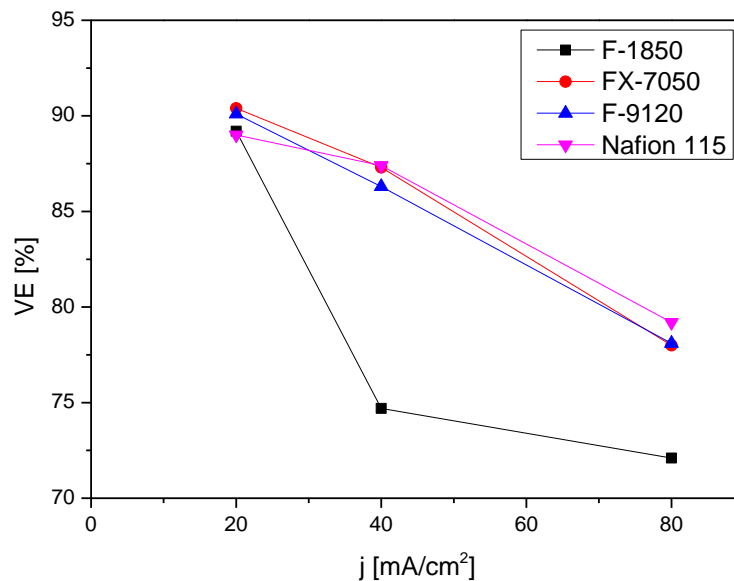


Abbildung 44: Verhältnis Entlade-/Lademenge zu maximaler Lademenge bei steigender Stromdichte  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$  (A),  $40 \text{ mA/cm}^2$  (B) und  $80 \text{ mA/cm}^2$  (C) für die Membran F-1850.

Beim Vergleich der Graphen aus Abbildung 44 wird deutlich, dass bei einer niedrigen Stromdichte als  $20 \text{ mA/cm}^2$  die Kapazität aufgrund der längeren Diffusionszeit für die Vanadium-Spezies stärker abnimmt. Bei steigender Stromdichte nimmt die Kapazität bzw. die Ladungsmenge beim Entladen deutlich weniger ab.

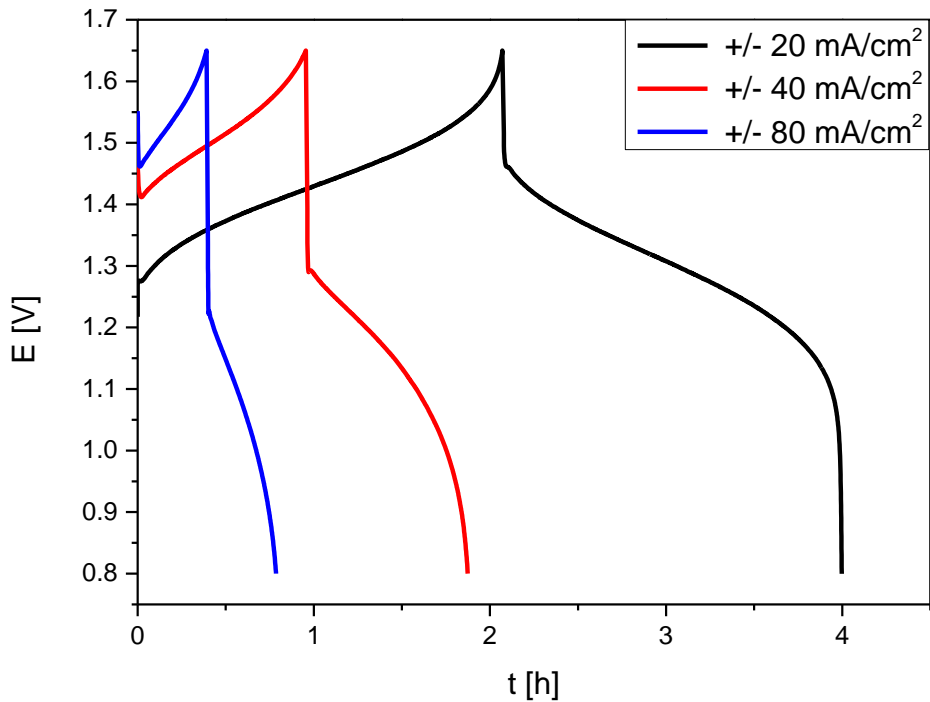
In Abbildung 45 sind die Spannungs-Effizienzen der verschiedenen Membranen gegen die Stromdichte  $j$  aufgetragen.



**Abbildung 45: Spannungseffizienzen bei unterschiedlichen Stromdichten.**

Es ist ersichtlich, dass die Spannungseffizienz mit steigender Stromdichte sinkt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Ladespannung mit steigender Stromdichte steigt und die Entladespannung sinkt.

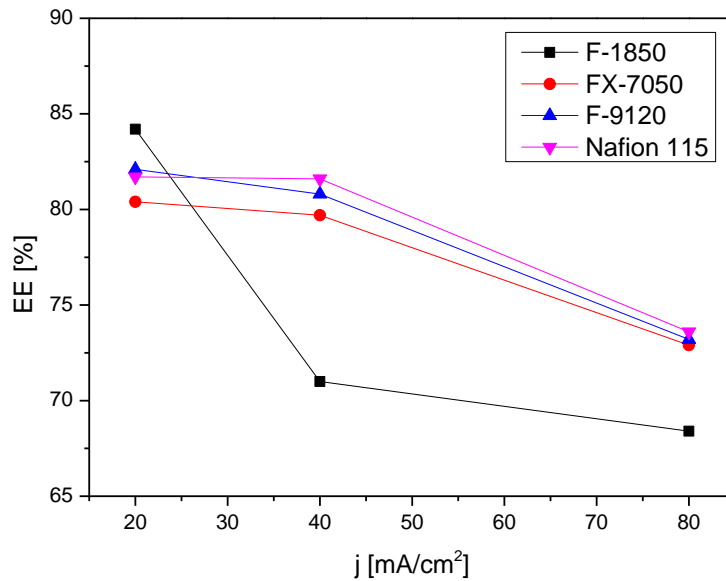
Dieses Phänomen ist auch nochmals in Abbildung 46 am Beispiel der Membran F-1850 dargestellt. Bei einer Lade- und Entladestromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  liegt hier die Ladespannung bei etwa  $1,4 \text{ V}$  und die Entladespannung bei  $1,25 \text{ V}$ . Bei einer Lade- und Entladestromdichte von  $80 \text{ mA/cm}^2$  hingegen liegt die Ladespannung bei etwa  $1,55 \text{ V}$ , die Entladespannung bei  $1 \text{ V}$ . Des Weiteren ist, wie oben ersichtlich, die Lade-bzw. Entladezeit bei höheren Stromdichten geringer.



**Abbildung 46: Vergleich 2. Zyklus der Lade-/Entlademessungen der F-1850-Membran bei +/- 20, +/- 40 und +/- 80 mA/cm<sup>2</sup>.**

Die Spannungs-Effizienzen der untersuchten Kationenaustauscher-Membranen sind alle bis auf die der F-1850-Membran mit über 75 % sehr hoch. Dies ist auf die hohe Protonenleitfähigkeit der Kationenaustauscher-Membranen zurückzuführen, wodurch der Zellwiderstand herabgesetzt wird. Folglich muss bei Verwendung der F-1850-Membran, vor allem bei höheren Stromdichten, die Protonenleitfähigkeit sehr viel geringer sein als bei den anderen untersuchten Membranen, womit auch bei den Strom-Spannungskennlinien ein schlechteres Ergebnis für die F-1850-Membran erwartet wird. Ein Einfluss der Dicke der Membran konnte bei den Spannungs-Effizienzen nicht beobachtet werden. Aus diesem Grund müssen die Unterschiede auf strukturelle Merkmale der Membranen zurückzuführen sein.

Da die Spannungs-Effizienz sehr stark von der Stromdichte beeinflusst wird, sinkt auch die Energieeffizienz mit steigender Stromdichte (s. Abb. 47).



**Abbildung 47: Energieeffizienzen bei unterschiedlichen Stromdichten.**

Bei der niedrigsten Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  hat zwar die F-1850-Membran noch die höchste Energie-Effizienz, doch mit steigender Stromdichte macht sich hier die schlechtere Spannungs-Effizienz bemerkbar. Die drei anderen untersuchten Membranen haben alle eine Energie-Effizienz im gleichen Bereich.

### **Strom-Spannungskennlinien**

Bei der Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien werden im Unterschied zu den Lade-/Entlademessungen und den OCV-Messungen vier Reservoirs verwendet. Der geladene Anolyt bzw. Katholyt wird in die Zelle gepumpt, dort entladen und anschließend in separate Gefäße gepumpt. Der Aufbau zur Messung der Polarisationskurven ist in Abbildung 48 dargestellt.



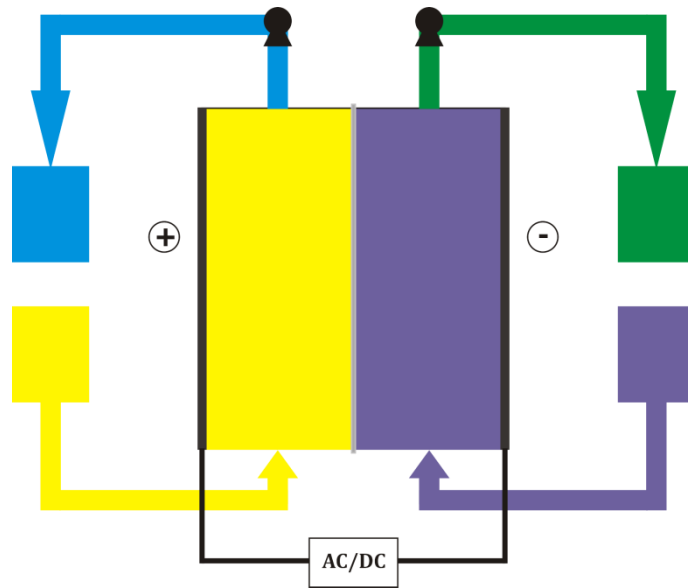


Abbildung 48: Aufbau zur Messung von Strom-Spannungskennlinien.

Zuerst wird die Batterie mit  $60 \text{ mA/cm}^2$  auf  $2 \text{ V}$  geladen und danach mit immer höheren Strömen  $15 \text{ s}$  entladen (Abb. 49). Dabei wird die Spannung aufgezeichnet und von den letzten  $30 \%$  der aufgezeichneten Spannungswerte der Mittelwert bestimmt. Dies ist dann der entsprechende Spannungswert, der dem Entladestrom zugeordnet wird.

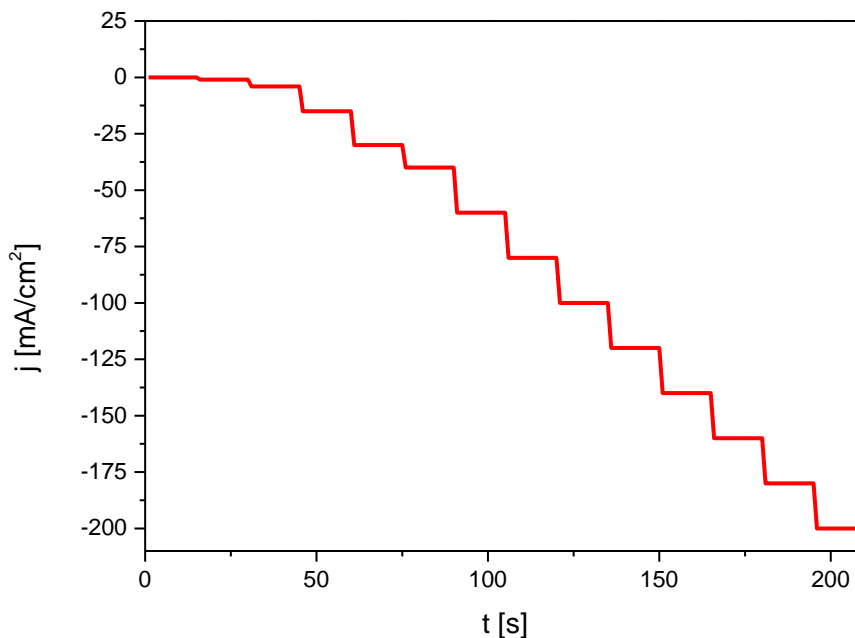


Abbildung 49: Verlauf der Stromdichte bei Aufnahme einer Strom-Spannungskennlinie.

Folgende Parameter werden bei dem Polarisationsversuch verwendet (Tab. 11).

**Tabelle 11: Parameter zur Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien.**

<b>Flussrate</b>	0,3 mL/(min cm <sup>2</sup> )
<b>Elektroden</b>	Graphitfilz (GFD 4.6), thermisch oxidiert, 5 mm
<b>Elektrodenfläche</b>	je 50 cm <sup>2</sup>
<b>Elektrolytvolumen</b>	100 mL
<b>Elektrolyt</b>	2,5 M VOSO <sub>4</sub> in 6 M HCl
<b>Programme</b>	1) PEIS: $f_i = 100$ kHz $f_f = 100$ Hz $V_a = 10$ mV 2) OCV 3) $I = 0$ bis $-200$ mA/cm <sup>2</sup>

Vor und nach Aufnahme der Kurve wird jeweils die Impedanz gemessen, um eine IR-Korrektur durchführen. Diese ist notwendig, da aufgrund des Zellwiderstandes ein geringerer Spannungswert als der reale Wert gemessen wird (Gl. 45).

$$E_{\text{real}} = E_{\text{gemessen}} + IR \quad \text{Gl. 45}$$

Dabei ist  $E_{\text{gemessen}}$  das mit dem Potentiostaten gemessene Potential,  $I$  die Stromstärke und  $R$  der mit der Impedanzmessung bestimmte Zellwiderstand.

Der Unterschied zwischen einer korrigierten und einer nicht korrigierten Kurve ist in Abbildung 50 dargestellt. Mit steigender Stromdichte wird der Unterschied zwischen diesen beiden Kurven größer. Durch Addition des Produkts aus Stromstärke und Zellwiderstand zur gemessenen Spannung wird diese deshalb korrigiert.

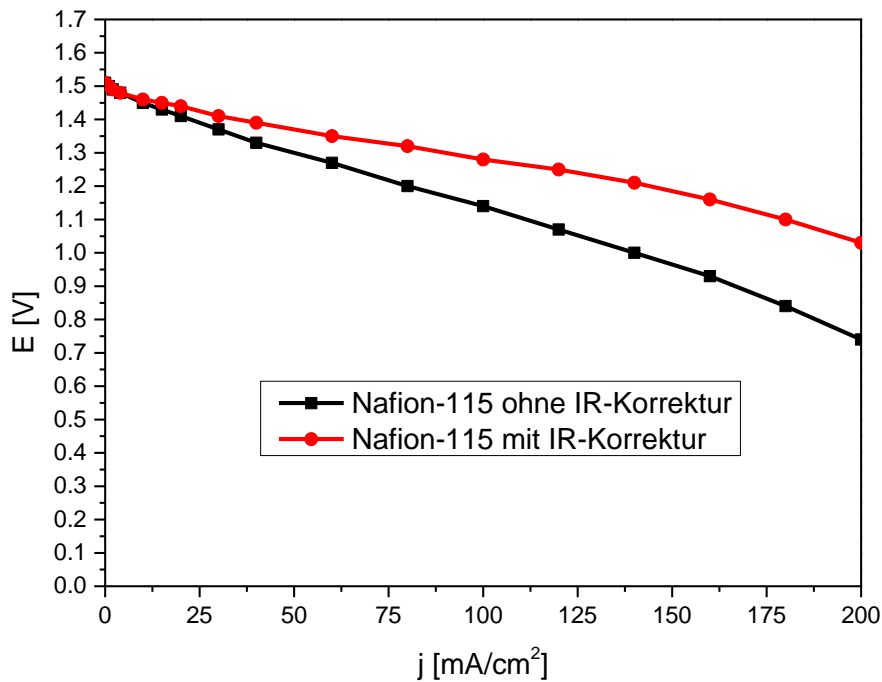


Abbildung 50: Gemessene Spannung und korrigierte Spannung am Beispiel von Nafion115.

In Abbildung 51 sind die Impedanzmessungen für die Membranen F-1850, FX-7050 und Nafion115 dargestellt. Die Ergebnisse spiegeln die Resultate der Spannungseffizienzen wieder: Nafion115 hat den geringsten Widerstandswert mit unter 0,03  $\Omega$ , gefolgt von FX-7050 und F-1850 mit jeweils 0,3  $\Omega$  und 0,5  $\Omega$ .

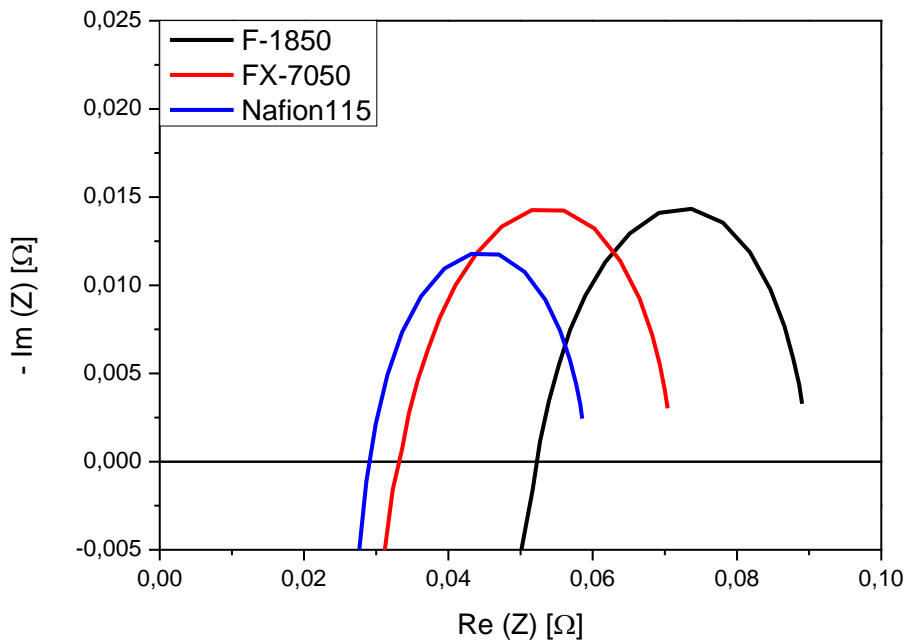
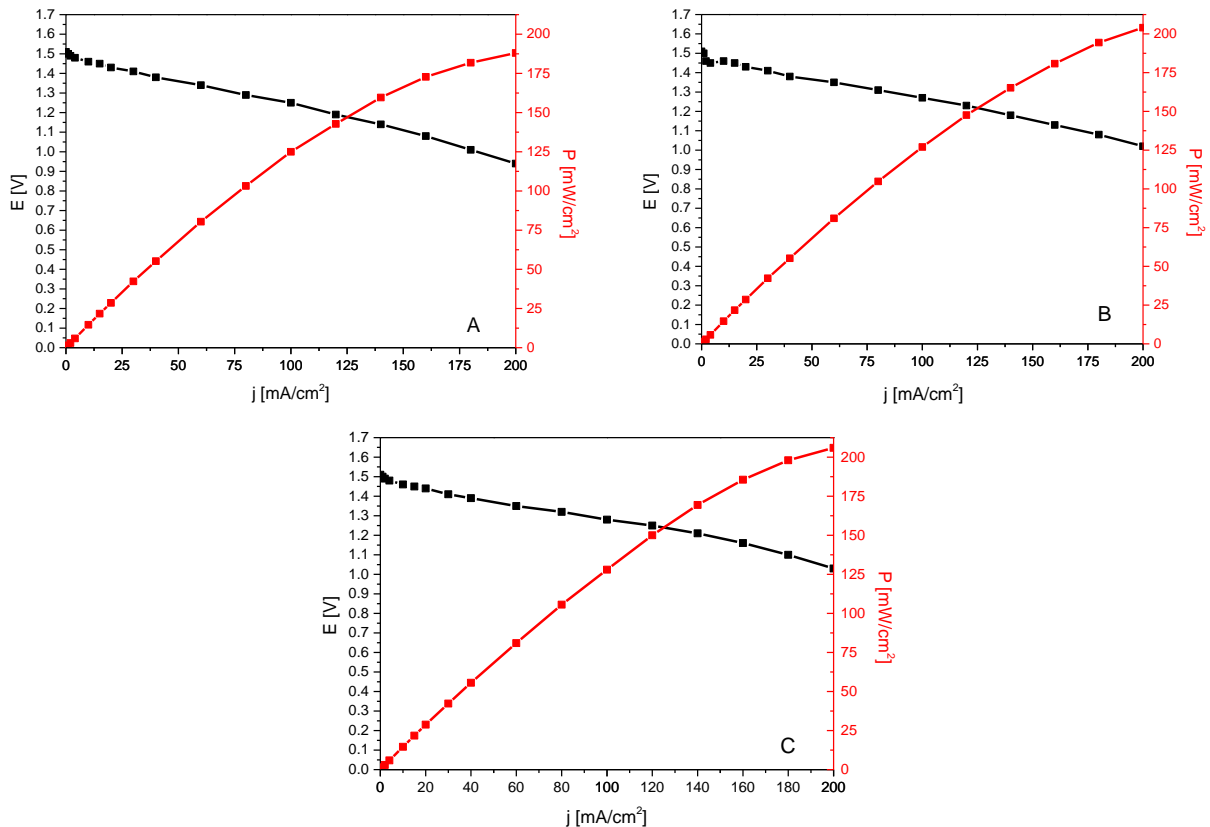


Abbildung 51: Zellwiderstände der Batterie unter Einsatz verschiedener Membranen.

Die gemessenen Widerstände werden gemäß Gleichung 45 mit der Stromstärke multipliziert und zur gemessenen Spannung addiert. In Abbildung 52 sind die Strom-Spannungskennlinien der Membranen F-1850, FX-7050 und Nafion 115 dargestellt.



**Abbildung 52: Strom-Spannungskennlinien der Membranen F-1850 (A), FX-7050 (B) und Nafion115 (C).**

Die Zellspannung sinkt für alle Membranen linear mit steigender Stromdichte, was auf die Ohm'schen Verluste zurückzuführen ist. Ein scharfes Abfallen der Kurve gegen 0 Volt bei hohen Stromdichten ist bei keiner der Membranen zu beobachten.

Wie erwartet liegt die maximale Leistung bei der F-1850-Membran am niedrigsten, da hier auch die niedrigste Spannungs-Effizienz und auch der höchste Widerstandswert gemessen wurden. Bei  $200 \text{ mA/cm}^2$  liegt die Spannung bei den Membranen FX-7050 und Nafion115 bei über 1 V, wohingegen die F-1850 eine Spannung von lediglich 0,9 V aufweist.

Bei der Beurteilung der Leistung der Batterie ist zu berücksichtigen, dass die maximale Leistung bei extrem hohen Stromdichten erreicht wird; jedoch sind bei hohen Stromdichten die Spannungs- und Energie-Effizienzen der Batterie sehr niedrig. Deshalb haben die Strom-Spannungskennlinien bei der Bewertung der Tauglichkeit der Vanadium-Redox-Flow-Batterie eine eher untergeordnete Bedeutung. Anhand der Kennlinien lassen sich zwar Spannungsverluste skizzieren, doch über die Effizienzen oder die Kapazität der Batterie lässt sich anhand dieser Kurven keine direkte Aussage machen.

### **Vergleich mit einem reinen Schwefelsäuresystem**

Die Ergebnisse des HCl-Systems wurden mit den Ergebnissen [85] aus den Messungen in einem reinen Schwefelsäuresystem (2 M Vanadium in 3 M Schwefelsäure) verglichen.

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse des Vergleichs der Permeationsmessungen von  $\text{VO}^{2+}$  dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Permeation der Vanadium-Ionen im HCl-System etwa doppelt so hoch ist wie die Permeation im konventionellen Schwefelsäure-System. Die fumapem F-1850-Membran zeigt jedoch in beiden Systemen die niedrigste Permeation, die F-9120- und die Nafion115-Membranen die höchste. Somit ist für das Schwefelsäure-System insgesamt eine höhere Coulomb-Effizienz zu erwarten. Die F-1850-Membran sollte in diesem System ebenfalls die höchste Coulomb-Effizienz zeigen.

Tabelle 12: Vergleich der Permeation in einem HCl- und einem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-System.

Membran	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	D [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] VO <sup>2+</sup> HCl-System	D [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] VO <sup>2+</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -System [85]
fumapem <sup>®</sup> F-1850	50	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$7,19 \cdot 10^{-10}$
fumapem <sup>®</sup> FX-7050	50	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$2,02 \cdot 10^{-9}$
fumasep <sup>®</sup> F-9120	120	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$
Nafion-115 <sup>®</sup> DuPont	127	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,31 \cdot 10^{-8}$

In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der Lade-/Entladetests bei Stromdichten von jeweils 20 mA/cm<sup>2</sup> und 40 mA/cm<sup>2</sup> in beiden Systemen dargestellt.

Tabelle 13: Vergleich der Effizienzen im Salzsäure- und im Schwefelsäuresystem.

Membran	j [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	HCl-System			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -System [85]		
		CE [%]	VE [%]	EE [%]	CE [%]	VE [%]	EE [%]
F-1850	20	94,4	89,2	84,2	97,1	81,2	78,8
	40	95,0	74,7	71,0	97,5	76,1	74,2
FX-7050	20	89,0	90,4	80,4	97,1	87,7	85,2
	40	91,3	87,3	79,7	97,6	75,7	73,9
F-9120	20	91,1	90,1	82,1	98,2	72,1	70,8
	40	93,7	86,3	80,8	98,5	67,5	66,5
Nafion115	20	91,7	89,0	81,7	96,4	86,2	83,0
	40	93,3	87,4	81,6	96,4	77,7	73,4

Es ist ersichtlich, dass die Coulomb-Effizienzen im Salzsäure-System deutlich geringer sind als im Schwefelsäure-System, was auf die erhöhten Permeationswerte zurückzuführen ist. Wie erwartet zeigt die F-1850-Membran auch im Schwefelsäuresystem eine sehr hohe Coulomb-Effizienz. Die Spannungs-Effizienzen liegen im HCl-System deutlich über den Werten im Schwefelsäure-System, was vermutlich auf die erhöhte Protonenkonzentration und damit erhöhte Protonenleitfähigkeit zurückzuführen

ren ist. Im HCl-System beträgt die  $H^+$ -Konzentration annähernd 6 M, da die Salzsäure fast vollständig dissoziiert ist. Im Schwefelsäuresystem ist die Schwefelsäure nicht vollständig dissoziiert, da dort hauptsächlich  $HSO_4^-$ -Ionen statt  $SO_4^-$ -Ionen vorliegen. Da die Spannungs-Effizienzen im Salzsäuresystem viel höher als die Spannungs-Effizienzen im Schwefelsäuresystem sind, liegen die Energie-Effizienzen im HCl-System insgesamt etwas höher.

Beim Vergleich der Leistungsspitzen ist zu erkennen, dass im Schwefelsäuresystem Leistungen von höchstens  $150 \text{ mW/cm}^2$  [85] erreicht werden, wohingegen im HCl-System Leistungen von über  $200 \text{ mW/cm}^2$  zu beobachten sind. Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls auf die erhöhte Protonenkonzentration und damit erhöhte Leitfähigkeit im Salzsäure-System zurückzuführen.

Die Energiedichten der Salzsäuresysteme wurden gemäß Gleichung 29 berechnet und die Ergebnisse mit der Energiedichte eines Schwefelsäuresystems mit einer F-9120-Membran verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt. Die Berechnungen wurden mittels Lade-/Entladekurven bei  $20 \text{ mA/cm}^2$  durchgeführt.

**Tabelle 14: Energiedichten der Batterie bei verschiedenen Membranen im HCl- und  $H_2SO_4$ -System.**

Elektrolyt	Membran	$\omega$ max. [Wh/L]
2,5 M $VOSO_4$ in 6 M HCl	fumapem <sup>®</sup> F-1850	43,0
2,5 M $VOSO_4$ in 6 M HCl	fumapem <sup>®</sup> FX-7050	43,4
2,5 M $VOSO_4$ in 6 M HCl	fumasep <sup>®</sup> F-9120	41,9
2 M $VOSO_4$ in 3 M $H_2SO_4$	fumasep <sup>®</sup> F-9120	34,8
2,5 M $VOSO_4$ in 6 M HCl	Nafion115 <sup>®</sup> DuPont	40,3

Die Energiedichten im HCl-System liegen alle deutlich über  $40 \text{ Wh/L}$ , während die Energiedichte im Schwefelsäuresystem nur  $34,8 \text{ Wh/L}$  beträgt. Dies ist auf die erhöhte Löslichkeit von Vanadium in Salzsäure zurückzuführen: Im HCl-System sind 2,5 M

Vanadium-Ionen gelöst, während im Schwefelsäuresystem 2 M Vanadium-Ionen gelöst sind.

## Diskussion

In einem HCl-System wurden verschiedene Membranen eingesetzt und die erzielten Ergebnisse verglichen. Dabei konnte mit einer F-1850-Membran mit etwa 95 % die beste Coulomb-Effizienz bei einer Stromdichte von  $80 \text{ mA/cm}^2$  erreicht werden. Da bei Verwendung dieser Membran die Spannungs-Effizienzen allerdings besonders bei höheren Stromdichten sehr gering sind (etwa 72 % bei  $80 \text{ mA/cm}^2$ ), waren die Resultate der Spannungs- und Energie-Effizienzen bei den anderen getesteten Membranen FX-7050, F-9120 und Nafion115 höher. Bei einer Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  zeigte die F-1850-Membran jedoch die höchste Energie-Effizienz verglichen mit den anderen Membranen. Die FX-7050-, die F-9120- und die Nafion115-Membranen eignen sich daher besser für den Einsatz in der VRFB, da in der Praxis die Stromdichten sehr hoch sind.

Die höchste Leistung bei der Aufnahme der Strom-Spannungskennlinien konnte mit über  $200 \text{ mW/cm}^2$  mit der FX-7050- und der Nafion115-Membran bei einer Stromdichte von  $200 \text{ mA/cm}^2$  erreicht werden. Zu den Werten der Strom-Spannungskennlinien ist jedoch zu sagen, dass es sich hierbei um „kurzfristige“ Werte handelt, d.h. die Spannungswerte werden kurzzeitig (während 15 s) bei einer bestimmten Stromdichte bestimmt. Sie sagen also nichts darüber aus, wie sich die Batterie bei längerem Betrieb bei einer bestimmten Stromdichte verhält. Die maximale Leistung der Batterie wird hier bei extrem hohen Stromdichten erreicht ( $200 \text{ mA/cm}^2$ ). Bei dieser Stromdichte wäre jedoch die Spannungs- und folglich die Energie-Effizienz der Batterie sehr niedrig. Da diese Werte aber wichtiger sind, da sie die „längerfristige“ Performance der Batterie widerspiegeln, werden diese hauptsächlich zur Beurteilung der Tauglichkeit der Vanadium-Redox-Flow-Batterie herangezogen. Anhand der Strom-Spannungskennlinien lassen sich aber sehr gut die Spannungsverluste in der Batterie skizzieren, die bei den getesteten Batterien hauptsächlich auf Ohm'sche Verluste zurückzuführen sind.



Die gewonnenen Resultate aus dem HCl-System wurden mit denen aus einem konventionellen Schwefelsäure-System verglichen, wobei die Permeation der  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen im HCl-System deutlich höher liegt als die in einem Schwefelsäure-System. Dies macht sich auch beim Vergleich der Coulomb-Effizienzen bemerkbar: Diese sind im HCl-System verglichen mit denen in einem konventionellen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -System deutlich niedriger. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Membranen in dem chloridhaltigen und sehr stark sauren HCl-Elektrolyten stärker angegriffen werden als in einem schwefelsauren System. Beim Vergleich der Spannungs- und Energie-Effizienzen ist das HCl-System deutlich besser. Dies liegt an der hohen Protonenleitfähigkeit aufgrund der höheren Protonenkonzentration im System. Dies spiegelt sich auch in den Polarisationskurven wieder. Dort können mit einem HCl-System höhere Leistungen erreicht werden. Die Energiedichten liegen im Salzsäuresystem ebenfalls deutlich höher, da hier 2,5 M Vanadium-Ionen gelöst sind.

### 3.1.3 Untersuchung eines organischen Systems mit einer Ionischen Flüssigkeit

Wie in Kapitel 2.1.4 erklärt, ist es möglich mit dem Wechsel von einem wässrigen in ein organisches System die Spannung der Vanadium-Redox-Flow-Batterie zu erhöhen [23,93]. Da in organischen Systemen die Wasserelektrolyse entfällt, ist das nutzbare Potentialfenster in diesen Systemen sehr viel größer, wodurch sich zum Beispiel auch eine breitere Auswahl an Redoxpaaren ergibt. Des Weiteren können organische Lösemittel wie Acetonitril auch in kälteren Gebieten eingesetzt werden, da sie auch bei geringen Temperaturen stabil sind, d.h. nicht gefrieren. Doch trotz dieser Vorteile ist die geringe Leitfähigkeit von organischen Lösemitteln problematisch. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit werden Leitsalze bzw. Ionische Flüssigkeiten dem Elektrolyten zugegeben. In Abbildung 53 ist das Cyclovoltammogramm von 0,5 M TEABF<sub>4</sub> (Tetraethylammonium-tetrafluorborat) in einer Mischung aus Acetonitril und Acetylaceton (50/50) dargestellt.

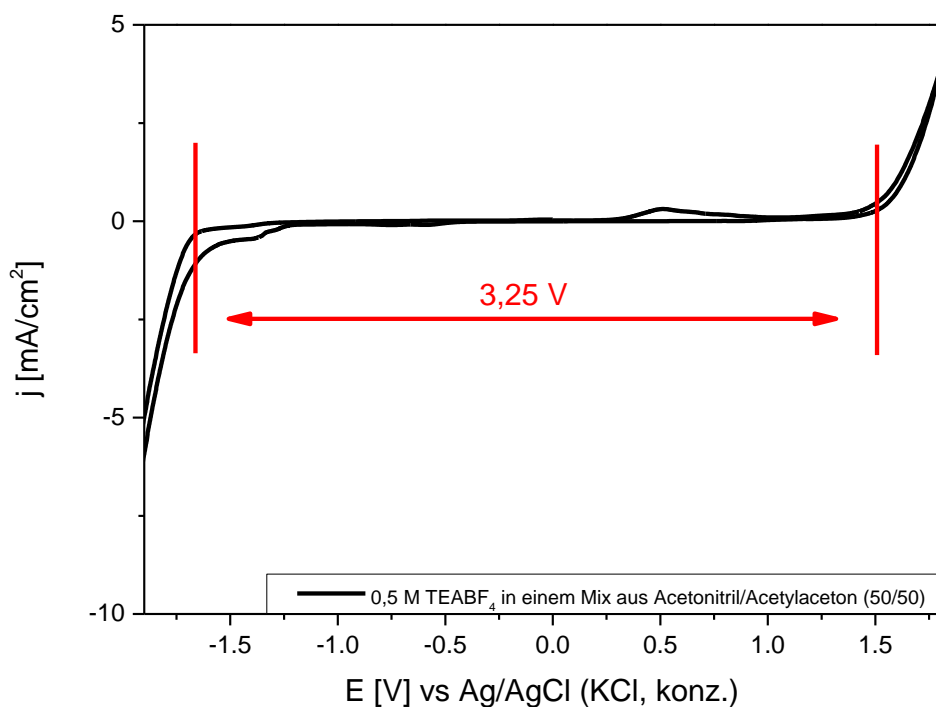


Abbildung 53: Cyclovoltammogramm in 0,5 M TEABF<sub>4</sub> in Acetonitril/Acetylaceton (50/50),  $v = 1\text{mV/s}$ , AE: Glaskohlenstoff, GE: Platin.

Das Potentialfenster beträgt hier etwa 3,25 V. Acetonitril alleine besitzt beispielsweise lediglich eine Leitfähigkeit von  $6 \cdot 10^{-7}$  mS/cm, während nach Zusatz von 1 M TEABF<sub>4</sub> eine Leitfähigkeit von 56 mS/cm [93] erzielt werden kann.

Das am häufigsten verwendete organische System in der VRFB ist das Vanadium-acetylacetonat-System [67–69]. Bei Vanadiumacetylacetonat handelt es sich um einen oktaedrischen Komplex, der folgendermaßen aufgebaut ist (Abb. 54).

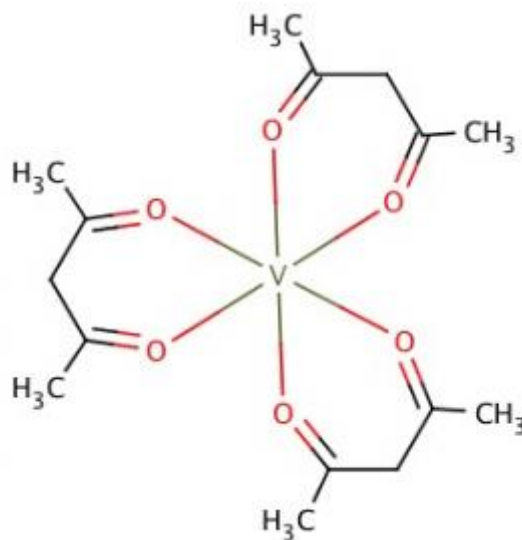
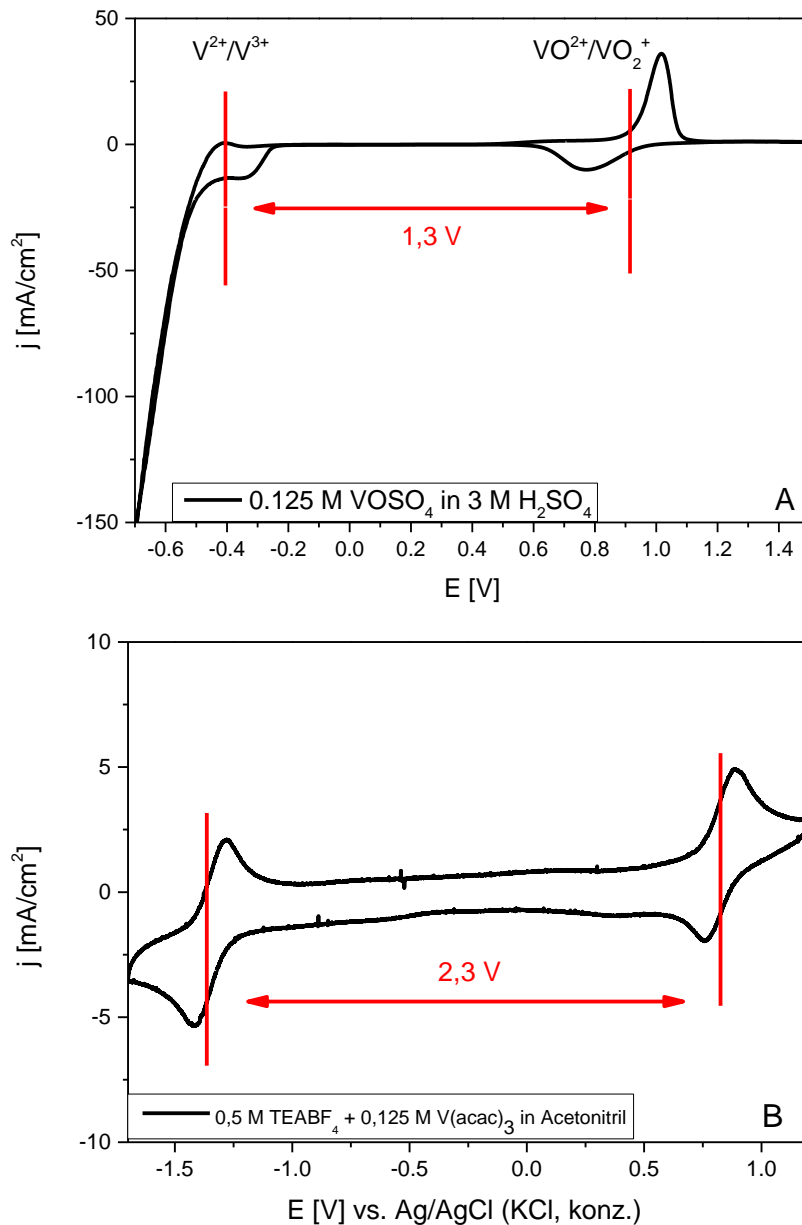


Abbildung 54: Struktur von Vanadiumacetylacetonat [94].

Das Metallzentrum ist hierbei für das Redoxpotential verantwortlich, die Liganden für die Lösungschemie. Vanadiumacetylacetonat reagiert gemäß den Gleichungen 4 bis 6 (siehe Seite 13).

In Abbildung 55 sind zur Veranschaulichung zwei cyclovoltammetrische Messungen dargestellt, die den Unterschied zwischen dem wässrigen (55 A) und dem organischen Vanadium-System (55 B) verdeutlichen. Durch Verwendung eines organischen Systems kann das Potential von 1,3 V auf 2,3 V erhöht werden. Es ist jedoch zu erkennen, dass trotz der Verwendung von TEABF<sub>4</sub> die Stromstärke im wässrigen System etwa 10-mal höher ist als im organischen System.

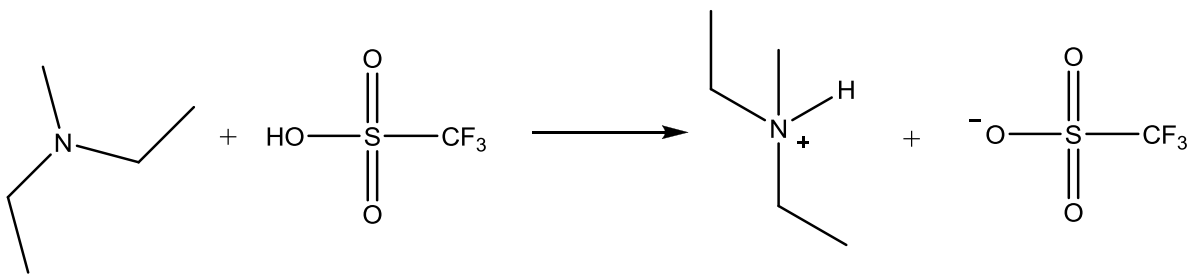


**Abbildung 55: Vergleich der Cyclovoltammogramme eines wässrigen (A) mit denen eines organischen (B) Vanadiumsystems,  $v = 10 \text{ mV/s}$ , AE: Glaskohlenstoff, GE: Pt.**

Auf dem Gebiet der Brennstoffzellen gibt es bereits sehr viele Veröffentlichungen über die Verwendung Ionischer Flüssigkeiten (IL, ionic liquids) im oder als Elektrolyt [95]. Die ILs zeichnen sich durch Eigenschaften wie geringen Dampfdruck, hohe thermische Stabilität, hohe ionische Leitfähigkeit sowie ein großes Potentialfenster aus [96,97].

Eine häufig verwendete ionische Flüssigkeit in Brennstoffzellen ist zum Beispiel Diethylmethylamin-trifluormethansulfonsäure (DEMA-TfO). Deshalb wurde diese in der vorliegenden Arbeit synthetisiert, charakterisiert und auf ihre Verwendung in der Vanadium-Redox-Flow-Batterie getestet.

Zuerst wurde DEMA-TfO über direkte Neutralisation gemäß folgender Gleichung synthetisiert [98] (Abb 56):



**Abbildung 56: Direkte Neutralisation von DEMA-TfO aus Diethylmethylamin und Methansulfonsäure (Strukturgleichungen).**

In einem mit einem Eisbad gekühlten Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden unter Stickstoff 400 mL Ethanol (EtOH, absolut) vorgelegt. Danach werden über 2 Stunden tropfenweise 177 mL (2 mol) Trifluormethansulfonsäure zugetropft und gerührt. Anschließend wird tropfenweise 242 mL (2 mol) Diethylmethylamin zugegeben. Das Eisbad wird entfernt und die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Am Schluss wird das Gemisch 48 h bei 150 °C unter Vakuum getrocknet bzw. das Ethanol entfernt. Als Produkt wird eine gelbliche Flüssigkeit erhalten (Abb. 57).

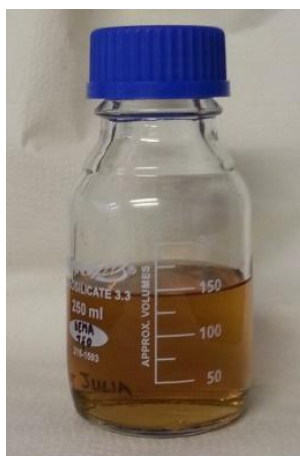


Abbildung 57: Synthetisiertes DEMA-TfO.

Die erhaltene Flüssigkeit wird mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert (Abb. 58).

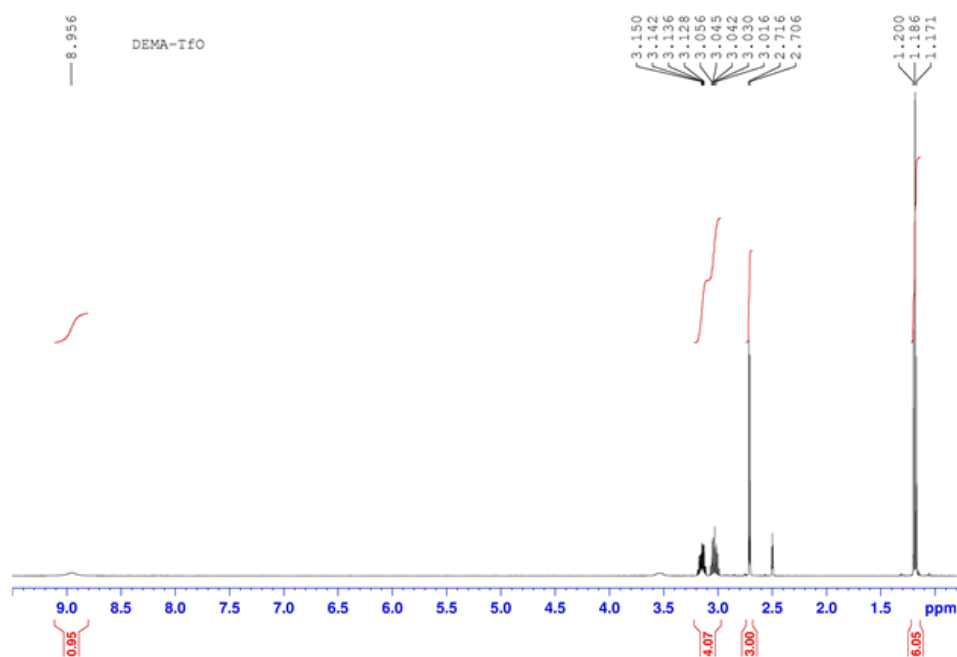
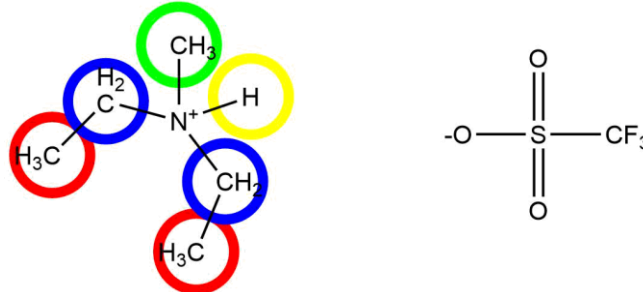


Abbildung 58:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von DEMA-TfO in deuteriertem Dimethylsulfoxid (DMSO).

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ist eine Methode zur Strukturaufklärung in der Organischen Chemie. Sie basiert auf radiofrequenz-induzierten Übergängen zwischen Energieniveaus, die Atomkerne in einem äußeren Magnetfeld aufgrund ihres magnetischen Moments einnehmen [99].

Anhand der Verschiebung und der Aufspaltung der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann man die verschiedenen H-Atome der synthetisierten Verbindung zuordnen. Die Nummerierung ist folgender Abbildung zu entnehmen.

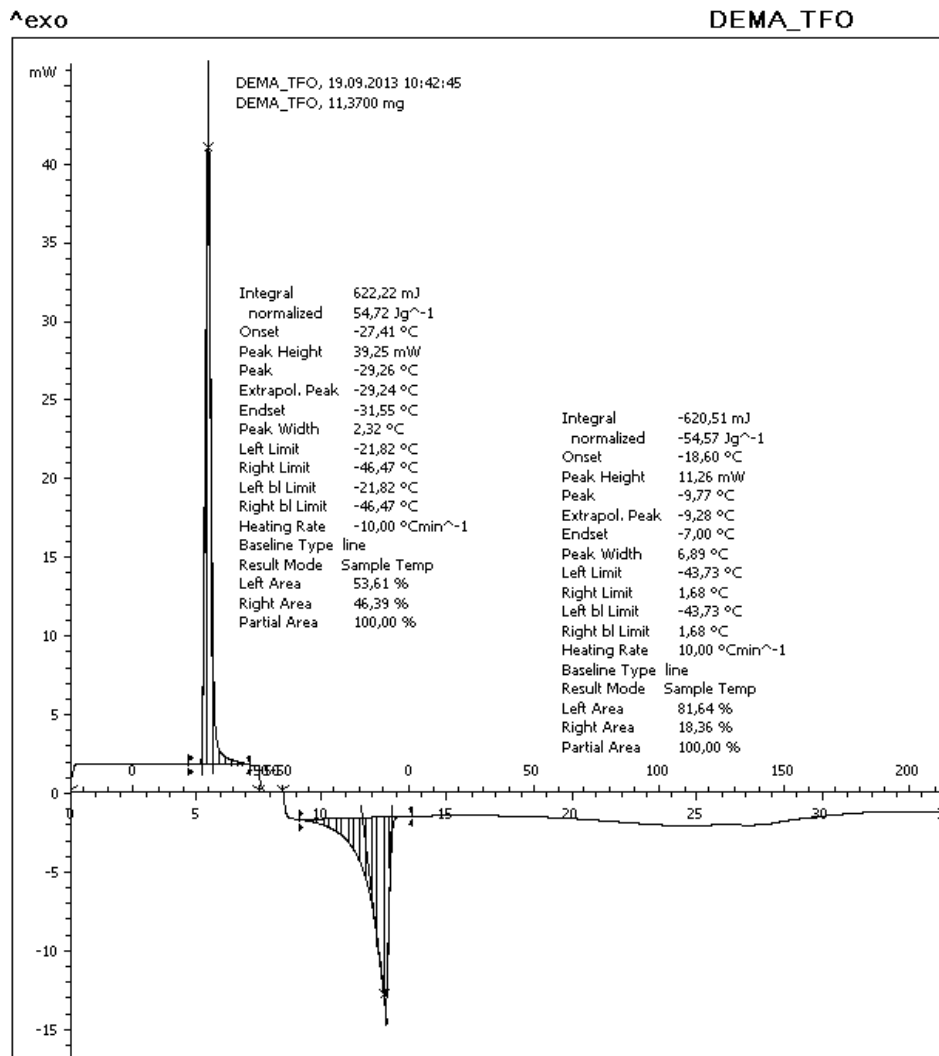


**Abbildung 59: Diethylmethylamin-trifluoromethansäure.**

Die 6 H-Atome bei etwa 1,2 ppm stellen die rot-umrundeten H-Atome der Ethylgruppen dar, bei etwa 2,7 ppm sind die 3 H-Atome der Methylgruppe zu erkennen (grüner Kreis). Die 4 H-Atome bei etwa 3 ppm sind ebenfalls den Ethylgruppen zuzuordnen (blaue Kreise). Das einzelne H-Atom bei etwa 9 ppm ist direkt am N-Atom substituiert (gelber Kreis). Das schwache Signal bei etwa 2,5 ppm ist dem nicht vollständig deuterierten Lösungsmittel DMSO (Dimethylsulfoxid) zuzuordnen.

Weiterhin wurde das erhaltene Produkt mittels Differentialkalorimetrie (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) untersucht. Dabei handelt es sich um eine thermoanalytische Technik, bei der Wärmestrom-Differenzen zwischen einer Probe und einer Vergleichssubstanz während eines definierten Temperaturprogramms gemessen werden. Aus den resultierenden Daten können Phasenumwandlungen wie Schmelzen oder Kristallisation identifiziert werden [100].

Bei den Messungen handelt es sich um sogenannte exo-Messungen, bei denen die exothermen Peaks nach oben zeigen. Dies bedeutet beispielsweise, dass die Kristallisationspeaks nach oben und die Schmelzpeaks nach unten zeigen. Die Probe wird zuerst von Raumtemperatur mit einer Kühlrate von  $-10\text{ °C/min}$  auf  $-50\text{ °C}$  abgekühlt. Bei  $-50\text{ °C}$  wird die Temperatur 1 min gehalten und anschließend mit einer Heizrate von  $10\text{ °C/min}$  auf  $300\text{ °C}$  geheizt. Diese Temperatur wird dann 10 Minuten gehalten. In Abb. 60 ist das zugehörige Diagramm zu erkennen.



**Abbildung 60: DSC von DEMA-TfO.**

Bei  $-27,41\text{ °C}$  ist der Kristallisationspeak zuerkennen, bei  $-10\text{ °C}$  der Schmelzpeak. Mit Hilfe der Schmelztemperatur lässt sich DEMA-TfO gut identifizieren, da der Literaturwert  $-13\text{ °C}$  [98] beträgt.

Des Weiteren wurde bei  $40\text{ °C}$  die Leitfähigkeit der synthetisierten Flüssigkeit bestimmt. Diese betrug  $9\text{ mS/cm}^2$ , wobei der Literaturwert  $10\text{ mS/cm}^2$  [101] beträgt.

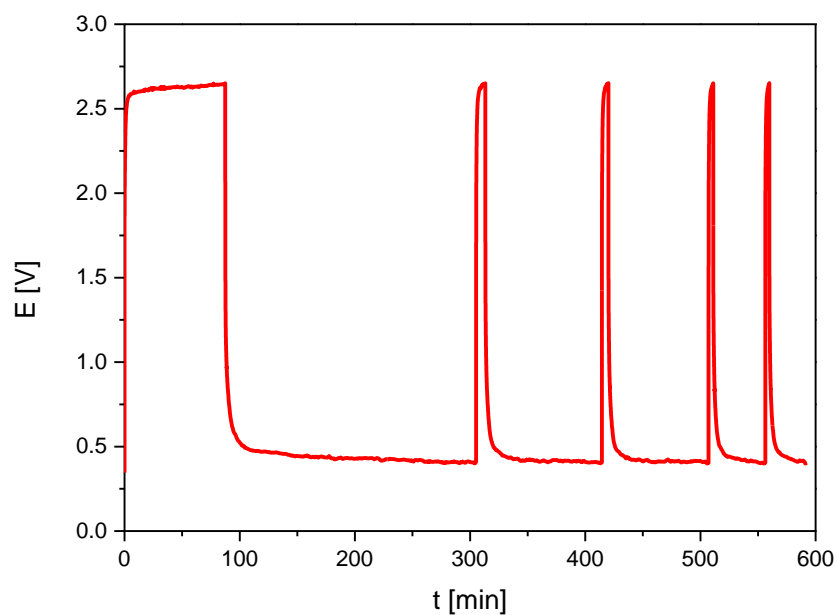
Somit konnte mit oben genannten Messungen die erfolgreiche Synthese der Diethylmethylamin-trifluoromethansulfonsäure nachgewiesen werden.



Das synthetisierte DEMA-TfO wird im Volumen-Verhältnis 50/50 mit Acetonitril gemischt und der Mischung 0,05 M V(acac)<sub>3</sub> zugesetzt. Von diesem Elektrolyten werden in einer H-Typ-Zelle Lade- und Entladekurven aufgenommen. Folgende Parameter werden bei der Messung verwendet.

**Tabelle 15: Parameter bei Aufnahme der Lade-/Entladekurven.**

<b>Elektrode (+/-)</b>	Graphitplatten
<b>+/- j</b>	7,5/-0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
<b>Ladegrenzen</b>	0,5 bis 2,7 V
<b>Elektrolyt</b>	0,05 M V(acac) <sub>3</sub> in 50/50 DEMA-TfO/Acetonitril
<b>Elektrolyt-Volumen</b>	20 mL auf beiden Seiten
<b>Membran</b>	fumapem <sup>®</sup> VX-20, 20 $\mu\text{m}$ , AEM



**Abbildung 61: Lade-/Entladekurven eines V(acac)<sub>3</sub>-Systems in 50/50 (Volumen) DEMA-TfO/Acetonitril.**

Wie der Abbildung 61 zu entnehmen ist, werden die einzelnen Lade- und Entladekurven mit der Zeit immer kürzer, was auf eine sinkende Kapazität des Systems hinweist. Auch ist beispielsweise die Spannungs-Effizienz mit etwa 20 % viel niedriger (mittlere Ladespannung:  $\sim 2,6$  V, mittlere Entladespannung:  $\sim 0,5$  V). Dies ist wahrscheinlich zum einen auf den großen Abstand der Elektroden, zum anderen auf die schlechte Performance der Membran zurückzuführen. Die Lösemittelzusam-

mensetzung sowie die Vanadiumsalz-Konzentration stellen weitere zu optimierende Parameter dar. Auch sollten in diesem System weitere Elektroden getestet werden.

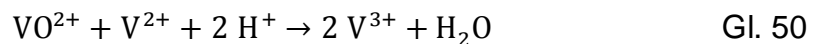
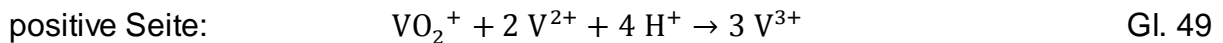
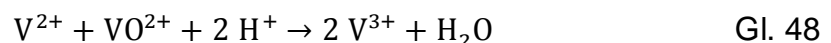
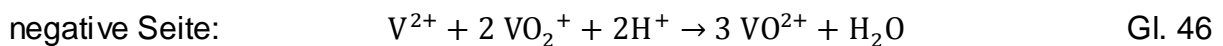
## **Diskussion**

In diesem Kapitel konnte erfolgreich die ionische Flüssigkeit DEMA-TfO synthetisiert, charakterisiert und erste Tests damit in einer H-Zelle durchgeführt werden. Die Resultate sind jedoch nicht vergleichbar mit denen eines wässrigen Systems. Die Aufnahme von Lade-/Entladekurven ist nur bei einer sehr geringen Stromdichte möglich. Die Batterie lädt und entlädt dabei in wenigen Minuten. Die schlechte Performance ist vermutlich zum einen auf die Membran zurückzuführen, zum anderen auf den großen Abstand der Elektroden.

Bei der Verwendung von nicht-wässrigen Systemen in der Vanadium-Redox-Flow-Batterie handelt es sich jedoch um ein relativ junges Forschungsgebiet, das noch nicht mit den state-of-art Redox-Flow-Batterien mithalten kann. In diesen Systemen gibt es noch etliche Herausforderungen wie die geringe Leitfähigkeit der organischen Lösemittel, die hohen Kosten der ionischen Flüssigkeiten und der Leitsalze sowie die geringe Löslichkeit der aktiven Spezies. Außerdem können diese Systeme nur bei geringen Stromdichten betrieben werden. Zudem gibt es bisher wenig Forschung an Elektroden und Membranen.

### 3.1.4 Kopplung der Vanadium-Redox-Flow-Batterie mit der photoelektrochemischen Wasserspaltung

Wie bereits erwähnt, besteht ein großer Vorteil der Vanadium-Redox-Flow-Batterie in der Verwendung des gleichen chemischen Elements auf beiden Seiten der Batterie, wodurch es nicht zu einer Verunreinigung des Elektrolyten durch „Cross-Kontamination“, d.h. durch Permeation fremder Metall-Ionen, kommen kann. Jedoch tritt nach längerem Betrieb der VRFB ein Konzentrationsungleichgewicht in den jeweiligen Halbzellen auf [102–104], welches auf mehrere Prozesse zurückzuführen ist. Zum einen findet eine Permeation der Vanadium-Ionen auf die andere Halbzellenseite statt, wo sie mit den dortigen Vanadium-Ionen reagieren können (siehe Gleichungen 46-51) [91].

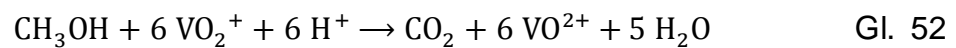


Dadurch ändert sich das Verhältnis von  $V^{2+}$ - zu  $V^{3+}$ -Ionen sowie das Verhältnis von  $VO^{2+}$ - zu  $VO_2^+$ -Ionen und damit der Ladezustand (State of Charge (SoC)) der Batterie. Zum anderen kann es auf der negativen Seite zu einer  $H_2$ -Entwicklung und auf der positiven Seite zu einer  $O_2$ -Entwicklung kommen. Die Bildung von Wasserstoff führt zu einer Verarmung an Protonen in der negativen Halbzelle, was ebenfalls zu einem Ungleichgewicht des SoC auf beiden Seiten führt. Außerdem kann der Luft-sauerstoff das  $V^{2+}$  auf der negativen Seite zu  $V^{3+}$  oxidieren, was, wie die Permeation, zu einer Änderung des  $V^{2+}/V^{3+}$ -Verhältnisses führt [105].

Die aufgeführten Prozesse resultieren gemeinsam in einem Energie- und Kapazitätsverlust während des Langzeitbetriebs der Batterie [91,106]. Dadurch ergibt sich die

Notwendigkeit, von Zeit zu Zeit eine Regenerierung des Elektrolyten durchzuführen, wozu es verschiedene Optionen gibt.

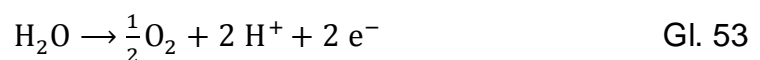
Eine davon ist der Zusatz von organischen Reagenzien wie Oxalsäure, Ethanol oder Methanol auf der positiven Seite, um eine partielle Reduktion der  $\text{VO}_2^+$ -Ionen zu erzielen [105]. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass durch den Zusatz dieser Reagenzien ein Volumen-Ungleichgewicht entsteht, da bei der Reduktion  $\text{CO}_2$  und Wasser gebildet werden. Dieses wirkt sich besonders negativ in großskaligen Batteriesystemen aus. In der folgenden Gleichung ist die Reaktion von  $\text{VO}_2^+$  mit Methanol exemplarisch dargestellt.



Eine weitere Option dem Konzentrations-Ungleichgewicht entgegen zu wirken, ist das Vermischen der beiden Elektrolyte. Da sich jedoch der Anolyt bzw. Katholyt bereits vor dem Mischen im Ungleichgewicht befinden, wird durch das Mischen keine Mischung aus 50 %  $\text{V}^{3+}$  und 50 %  $\text{VO}^{2+}$  erhalten, was dazu führt, dass nach erneutem Aufladen eine Seite immer zu einem höheren Prozentsatz aufgeladen ist als die andere [105].

Darüber hinaus wurde eine Methode entwickelt, um die durch Wasserstoffentwicklung verlorenen Protonen wieder dem System zuzuführen [107]. Dazu wird der in der negativen Halbzelle entstehende Wasserstoff in die positive Halbzelle geleitet, wo er dann mit dem  $\text{VO}_2^+$  zu  $\text{VO}^{2+}$  reagiert. Da diese Reaktion sehr langsam vonstatten geht, wird ein Pt-Ru-Katalysator eingesetzt. Allerdings ist dieses Vorgehen sehr umständlich, zudem wird ein teurer Edelmetall-Katalysator benötigt.

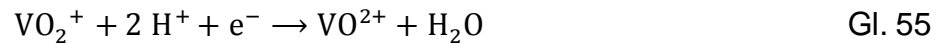
Eine andere Regenerationsmöglichkeit ist die Nutzung von Elektrolysezellen [108]. Dabei findet in der positiven Halbzelle immer folgende Reaktion statt:



In der negativen Halbzelle findet je nach Ausführungsform entweder die Regeneration von  $V^{3+}$  (Gleichung 54)

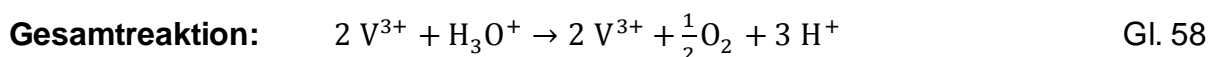
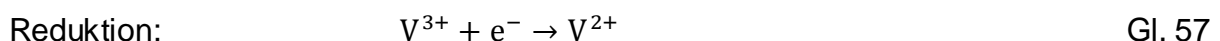
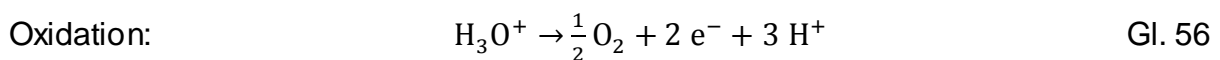


oder die Regeneration von  $VO_2^{+}$  (Gleichung 55) statt.



Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass in der positiven Halbzelle zusätzlich Protonen gebildet werden, die über die Membran auf die negative Seite transportiert werden und dort insbesondere beim  $V^{2+}/V^{3+}$ -Elektrolyten den Protonen-Verlust ausgleichen.

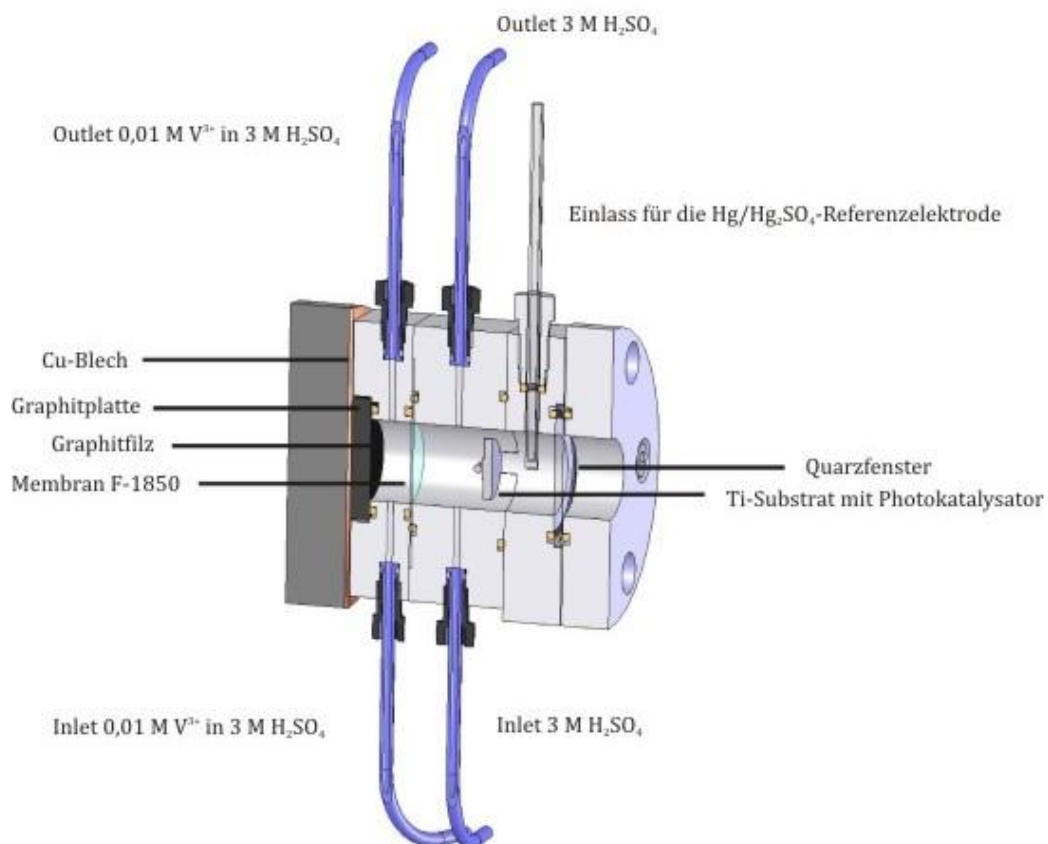
In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Konzept zur Regeneration des negativen Elektrolyten vorgeschlagen, nämlich die Kopplung der Vanadium-Redox-Flow-Batterie mit der photoelektrochemischen Wasserspaltung. Dazu sollte die negative Seite der VRFB mittels photoelektrochemischer Wasseroxidation aufgeladen werden (siehe Gleichungen 56 bis 58).



Die Oxidation des Wassers wird dabei durch einen Photokatalysator beschleunigt. Der Vorteil dieser Methode liegt hier nicht nur in der Reduktion bzw. Regenerierung des  $V^{2+}/V^{3+}$ -Elektrolyten, sondern auch in der Wiederaufnahme von  $H^{+}$ -Ionen, die von der Wasseroxidationsseite auf die  $V^{2+}/V^{3+}$ -Seite diffundieren. Außerdem sind bei dieser Methode keine teuren Edelmetall-Katalysatoren von Nöten.

Als erster Schritt wurde dazu eine geeignete Durchflusszelle entwickelt, wobei folgende Kriterien beachtet werden mussten: Die Membran, die die Oxidations- und

Reduktion-Halbzellen trennt, sollte wenig bzw. nicht sauerstoffdurchlässig sein. Ansonsten würde das entstehende  $V^{2+}$  sofort wieder zu  $V^{3+}$  oxidiert werden. Außerdem musste die Vanadium-Ionen-Konzentration im Vergleich zur konventionellen Batterie verringert werden, was im geringen zu erwartenden Photostrom begründet liegt. Außerdem sollte es einfach sein, verschiedene Photokatalysatoren in die Zelle einzubauen und zu testen. Zu diesem Zweck wurde eine photoelektrochemische Durchflusszelle [109] dahingehend modifiziert, dass die Gleichungen 56 und 57 ablaufen können und die genannten Kriterien erfüllt werden (Abb. 62).



**Abbildung 62: Skizze der modifizierten photoelektrochemischen Durchflusszelle (Querschnitt).**

Wie in Abbildung 62 zu erkennen ist, ist die konstruierte Zelle modular aufgebaut, wodurch ein schnelles und einfaches Wechseln der Photoanode möglich ist. Die Einzelteile der Zelle werden durch lange Schrauben verbunden. Der Teil, der das Quarzfenster umfasst, ist mit kurzen Schrauben separat verschraubt, wodurch das Risiko

einer Beschädigung des Quarzfensters beim Wechsel der Photoanode verringert wird. Die Zellbestandteile sind alle aus Hart-PVC gefertigt, um die chemische Beständigkeit gegenüber der 3 M Schwefelsäure zu gewährleisten [110]. Des Weiteren sind zwischen den einzelnen Modulen Viton-Dichtringe eingebaut, um ein Auslaufen der Zelle zu verhindern.

Nachfolgend wird das Set-up der Durchflusszelle von rechts nach links genauer beschrieben.

In Abbildung 63 ist das Modul zu sehen, in das das Quarzfenster eingebaut ist. Dieses wird von zwei PVC-Teilen umschlossen, die miteinander verschraubt sind.

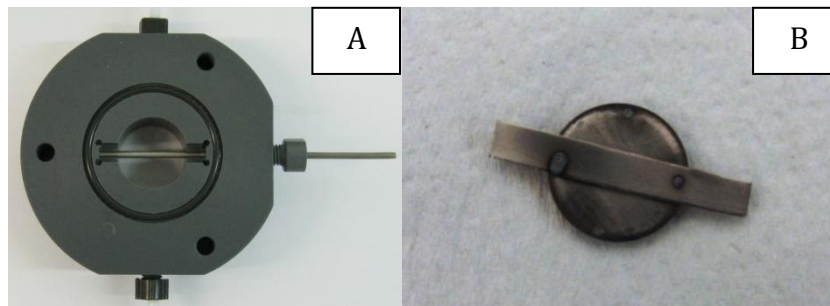


**Abbildung 63: Quarzfenster-Modul der Durchflusszelle.**

Das Quarzfenster lässt neben dem sichtbaren Bereich des Lichtspektrums auch UV-Strahlung durch, so dass das gesamte Wellenlängenspektrum der verwendeten Metallhalogenidlampe (wird später näher beschrieben, S. 93) ausgenutzt werden kann. Oben, in der Mitte dieses Moduls befindet sich zudem eine Öffnung, in die eine Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Referenzelektrode eingelassen werden kann.

Als nächstes folgt das Modul, in das die Photoanoden eingebaut werden (s. Abb. 64). Als Photoanoden werden runde Titanplättchen mit einer Fläche von 1,77 cm<sup>2</sup> ( $\varnothing = 15$  mm, d = 2 mm, Firma Goodfellow) verwendet, auf die die jeweilige Katalysatorschicht aufgetragen wird. Deshalb wird als Halterung für die Elektroden ein Titanblech gewählt, auf das das Titanplättchen an zwei Punkten angeschweißt wird. Die-

ses wird mit einem Titan-Stab kontaktiert, der seitlich in den Photoanodenraum geschoben wird.



**Abbildung 64: Modul zum Einbau der Photoanode (A), Titan-Blech mit Photoanode (B).**

Um eine gute Leitfähigkeit zu gewährleisten, sorgen die beiden Stempel im darüber liegenden Modul (s. Abb. 63) dafür, dass beim Zusammenbau das Titanblech mit der aufgeschweißten Photoanode fest auf den Titanstab gepresst wird. Vor dem Ti-Substrat befindet sich die  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Referenzelektrode, die jedoch das Titan-Plättchen nicht verdeckt. So kann die Strahlung, die durch das Quarzfenster eintritt, den Photokatalysator vollständig erreichen.

Zur Trennung der beiden Zellhälften wird eine F-1850-Kationenaustauscher-Membran der Firma FuMA-Tech verwendet. Diese zeichnet sich laut Herstellerangabe durch eine besonders geringe Durchlässigkeit für Sauerstoff aus. Wie in Abbildung 65 zu erkennen ist, verhindern kleine Stifte das Verrutschen der Membran.

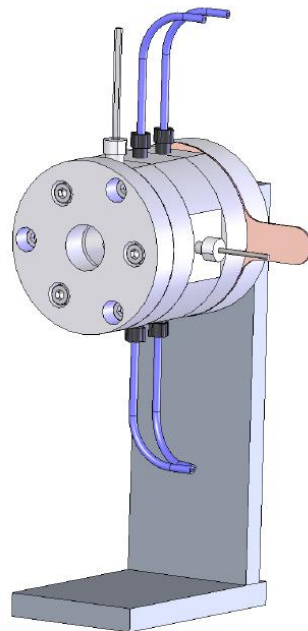


**Abbildung 65: Vanadium-Redox-Flow-Modul der Durchflusszelle mit Kationenaustauscher-Membran.**



In dieses letzte Modul der Durchflusszelle werden die thermisch oxidierten Graphitfilme eingebaut, an denen die Umsetzung von  $V^{3+}$  zu  $V^{2+}$  erfolgen kann (s. Abb. 65). Hinter den Filzen ist eine Graphitplatte (PPG 86 der Firma Eisenhuth, Mischung mit Polypropylen) befestigt, die zur elektrischen Kontaktierung der Halbzelle dient. Die Graphitplatte wurde vor dem Einbau in die Zelle poliert, um etwaige Polymerrückstände auf der Plattenoberfläche zu entfernen und damit die Leitfähigkeit zwischen Elektrode und Graphitplatte sowie zwischen Graphitplatte und Stromableiter zu erhöhen. Der Stromableiter, eine Kupferplatte, an der der elektrische Kontakt für den Stromabnehmer befestigt wird, bildet den Abschluss.

Die komplett zusammengesetzte Durchflusszelle wird an einem Winkel befestigt, so dass eine horizontale Aufstellung möglich ist. Dies ist wichtig, da vor dem Quarzfenster in einem Abstand von 60 cm eine Metallhalogenid-Lampe positioniert wird, die zur Bestrahlung der Photoanode dient. Die verwendete Metallhalogenid-Lampe ist eine Lampe vom Typ SOL500 der Firma hönle UV Technology und emittiert elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 295-780 nm.



**Abbildung 66: Komplettskizze der photoelektrochemischen Durchflusszelle.**

Die beiden Elektrolyte werden über eine Schlauchpumpe durch die jeweiligen Halbzellen gepumpt. Um eine Blasenansammlung zu vermeiden, wird der Elektrolyt von unten nach oben gepumpt. Zum besseren Verständnis ist die konstruierte Durchflusszelle inklusive der Verschraubung an den Winkel nochmals in Abbildung 66 dargestellt.

Der komplette experimentelle Aufbau ist in Abbildung 67 dargestellt. Die Durchflusszelle wird im Abstand von 60 cm vor der Metallhalogenid-Lampe positioniert. Vor der Lampe befindet sich zudem ein Stahlblech mit einer Öffnung von 6 cm. Durch diese Öffnung kann die UV-Vis-Strahlung durchtreten. Sie dient wie das verdunkelte Rohr zur Abschirmung der direkten Strahlung, um so das Arbeiten mit der Lampe zu erleichtern.

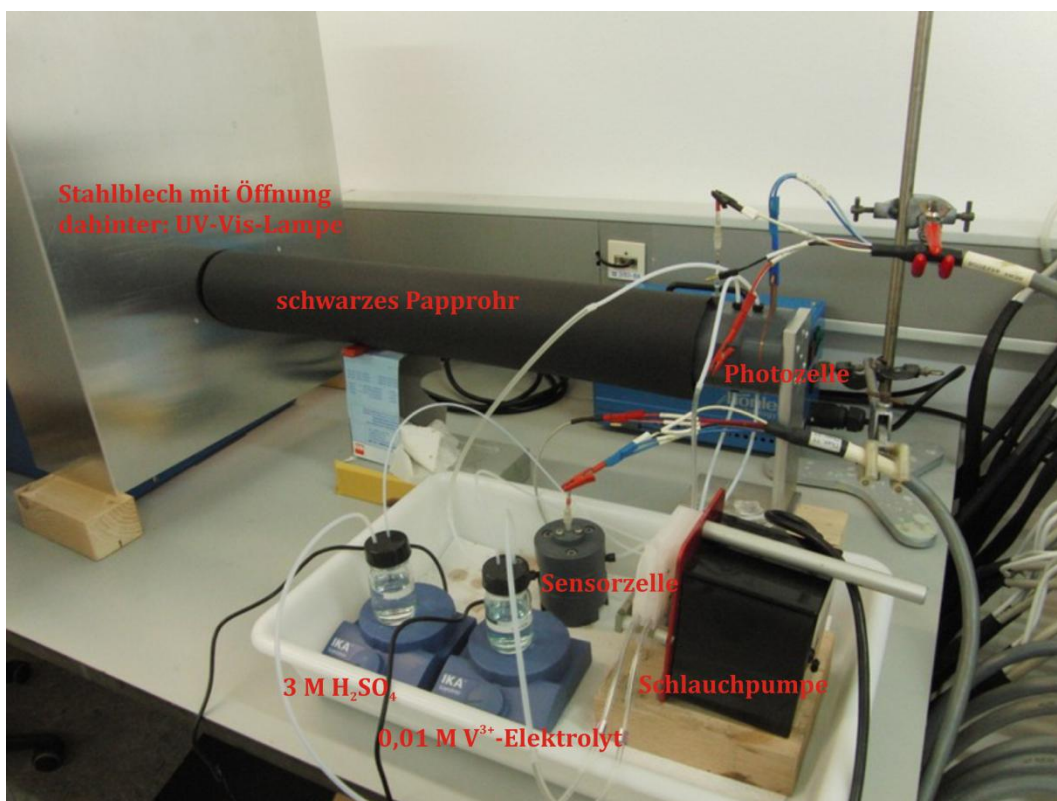
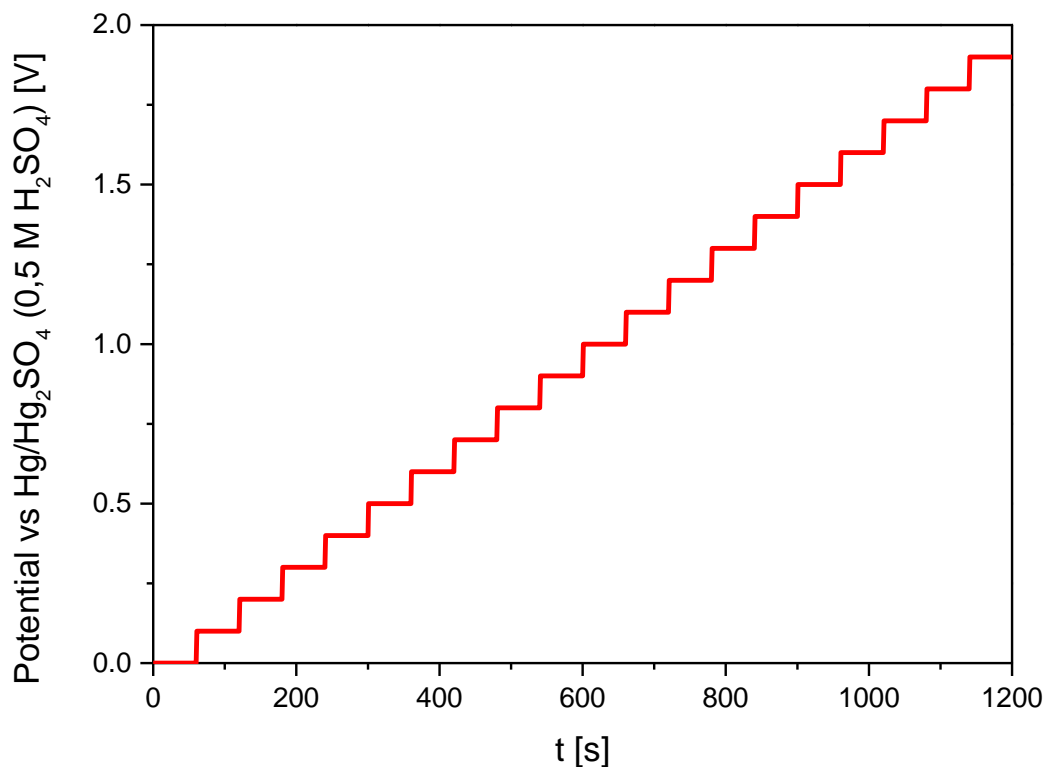


Abbildung 67: Vollständiger Versuchsaufbau mit der konzipierten Durchflusszelle.

Um die Effektivität der Photokatalysatoren und den Umsatz des Vanadium-Elektrolyten zu testen, wurde folgendes Messprogramm generiert:

Zwischen den Photokatalysator und die thermisch oxidierten Graphitfilze wird eine Minute lang eine konstante Spannung angelegt. Diese wird dann nach jeder Minute um 0,1 V erhöht. Der Spannungsbereich, in dem die Photokatalysatoren gemessen werden, reicht von 0 V bis 1,9 V (Referenz: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)). Innerhalb der jeweiligen Spannungsstufen wird der Katalysator in den ersten 30 s ohne und in den darauffolgenden 30 s unter Belichtung mit der UV-Vis-Lampe gemessen, um seine Photoaktivität anhand der Sprünge im Verlauf der Stromstärke erfassen zu können. Für den V<sup>3+</sup>-Elektrolyten und die 3 M Schwefelsäure wird jeweils eine Flussrate von 13 mL/min eingestellt. In folgender Abbildung ist der Potentialverlauf nochmals schematisch dargestellt:



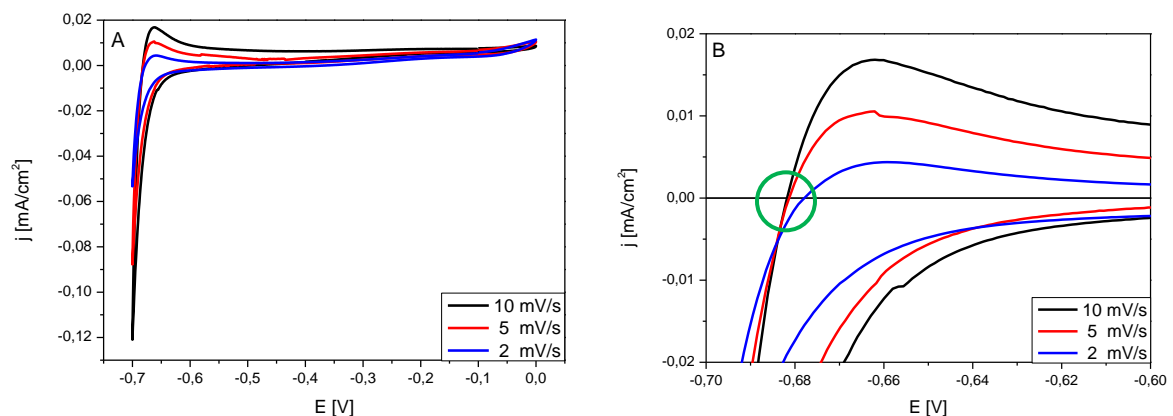
**Abbildung 68: Schematischer Verlauf des Potentials im Messprogramm.**

Bei Katalysatoren, die eine besonders hohe Aktivität aufweisen, soll zudem noch ein Langzeittest durchgeführt werden. Bei diesem Test wird über einen Zeitraum von 95 Stunden die Spannung kontinuierlich auf 1 V gehalten und der Photokatalysator zusätzlich mit der UV-Vis-Lampe bestrahlt. In diesem Fall wird nicht nur der Strom ge-

messen, sondern es kommt auch eine Sensorzelle zum Einsatz (s. Abb. 67), die den Ladezustand des Vanadium-Elektrolyten misst.

Die Sensorzelle besteht aus einem PVC-Gehäuse [85] und ist zwischen die Pumpe und die Photozelle geschaltet. Auf deren Boden befindet sich eine Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode, als Referenz- und Gegenelektrode wird eine Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)-Elektrode verwendet. Somit wird über die Sensorzelle das Ruhepotential (OCV) des Elektrolyten erfasst und der Ladezustand der V<sup>3+</sup>-Lösung kann über die Nernst'sche Gleichung berechnet werden. Die Flussrate der Elektrolyte beträgt auch hier 13 mL/min.

Um das Potential in der Photo- wie auch in der Sensorzelle konstant zu halten wird eine Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)-Referenzelektrode verwendet. Damit auch wirklich eine hohe Messgenauigkeit erreicht wird, wird das Potential dieser Elektrode von Zeit zu Zeit überprüft und gegebenenfalls werden die Messwerte danach angepasst.



**Abbildung 69: Bestimmung des Potentials der Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)-Referenzelektrode, A: gesamtes Cyclovoltammogramm, B: Vergrößerung des Bereichs mit Nulldurchgang.**

Dazu wird eine 3 M Schwefelsäure erst 10 Minuten mit Stickstoff und anschließend 10 Minuten mit Wasserstoff gespült. Im Anschluss wird darin im Potentialbereich von  $-0,7$  V bis  $0$  V unter Verwendung unterschiedlicher Scangeschwindigkeiten (10, 5, 2 mV/s) eine cyclovoltametrische Messung durchgeführt. Als Arbeits- und Gegenelektroden werden hierbei Pt-Bleche verwendet. In Abbildung 69 ist ein zugehöriges

Cyclovoltammogramm dargestellt. Das Potential der Referenzelektrode ist dabei identisch zum Potentialwert am Nulldurchgang der Messkurve.

Die Potentiale beim Nulldurchgang sind in folgender Tabelle dargestellt.

**Tabelle 16: Nulldurchgang der CV's bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten.**

v [mV/s]	Nulldurchgang [V]
10	- 0,682
5	- 0,681
2	- 0,678

Der Durchschnittswert beträgt - 0,680 V und liegt somit sehr nahe am Literaturwert (- 0,682 V) [81].

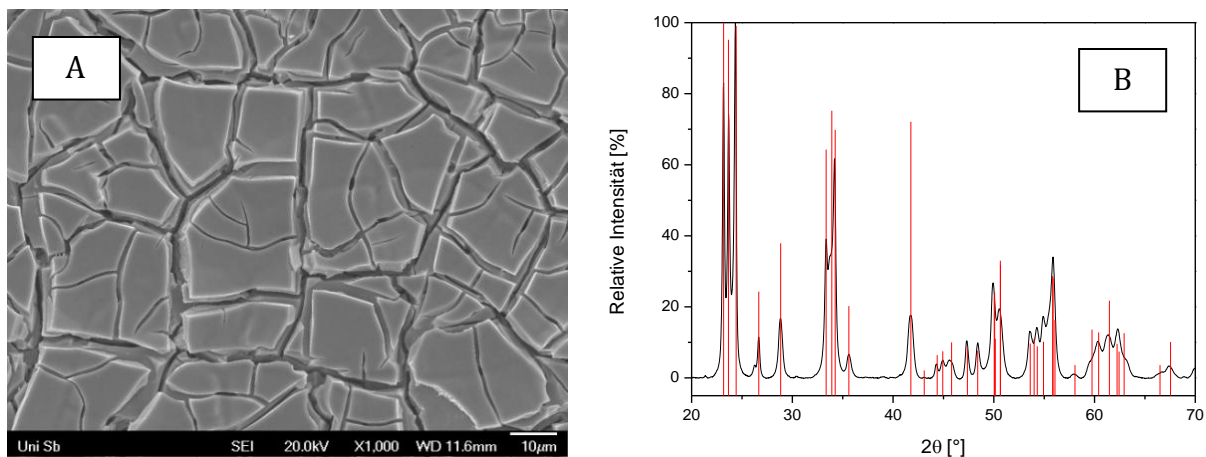
Vor der Beschichtung mit den Photokatalysatoren werden die Plättchen vorbehandelt: Zuerst werden sie gesandstrahlt und anschließend 2 Stunden bei 80 °C in 10 wt%-iger Oxalsäure angeätzt. Um eine Oxidation der Oberfläche zu vermeiden, werden sie in Ethanol aufbewahrt. Bereits verwendete Ti-Scheibchen können nochmals verwendet werden, wenn man sie 1 h bei 80°C in Königswasser reinigt. Danach werden sie wie oben beschrieben, nochmals einer Vorbehandlung unterzogen.

Um die Stabilität der beschichteten Ti-Plättchen unter den oben genannten Messbedingungen zu testen, wurde probeweise eine WO<sub>3</sub>-Beschichtung auf Titan hergestellt und den gewählten Potentialstufen unter Belichtung ausgesetzt. Danach wurde der Wolfram-Gehalt in der 3 M Schwefelsäure per ICP-OES gemessen, um festzustellen, ob sich die Schicht von der Titan-Elektrode abgelöst hat.

Die Herstellung der WO<sub>3</sub>-Schicht erfolgt über eine Sol-Gel-Synthese [111,112]. Dazu werden zuerst 0,65 g Wolfram-Pulver zu 4 mL einer 33%-igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung gegeben und 0,4 mL destilliertes Wasser addiert. Dabei entsteht eine gelblich klare Lösung aus Wolframperoxosäure (PTA) WO<sub>3</sub> \* x H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> \* y H<sub>2</sub>O, wobei der x-Wert zwischen 0,05 und 1 liegt und der y-Wert zwischen 3 und 4. Der Vorgang wird bei 25 °C im Thermostat durchgeführt, da die Reaktion sehr heftig vonstattengeht. Danach wer-

den 4,4 mL Ethanol zugegeben und die Mischung 24 h gerührt. Anschließend wird die Lösung schichtweise auf das Ti-Substrat getropft und nach jeder Schicht wird das Substrat 10 Minuten bei 190 °C sowie 15 Minuten bei 400 °C im Ofen oxidiert (7 Schichten → 3 mg W).

Wie in der Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahme in Abbildung 70 A zu erkennen ist, resultieren sog. mud Crack-Strukturen, bei denen sich Risse über die komplette Katalysatorschicht ziehen. Dadurch wird die Oberfläche der Probe vergrößert und die katalytische Aktivität erhöht.



**Abbildung 70: A: REM-Aufnahme der  $WO_3$ -Probe, B: XRD-Aufnahme der  $WO_3$ -Probe.**

In Abbildung 70 B ist das zugehörige Röntgendiffraktogramm dargestellt, das die Bildung von  $WO_3$  belegt (P12<sub>1</sub>/c1). Die Bildung von Wolframtrioxid wird ebenfalls durch die grüne Farbbildung (s. Abb. 71) der Beschichtung untermauert.



**Abbildung 71: Ti-Substrat mit einer  $WO_3$ -Schicht.**

Röntgendiffraktogramme zur Strukturanalyse der Photoelektroden wurden mit dem XRD-Gerät PANalytical (Modell X'Pert Pro) aufgenommen (siehe Abb. 72).



**Abbildung 72: Röntgendiffraktometer PANalytical X'Pert Pro.**

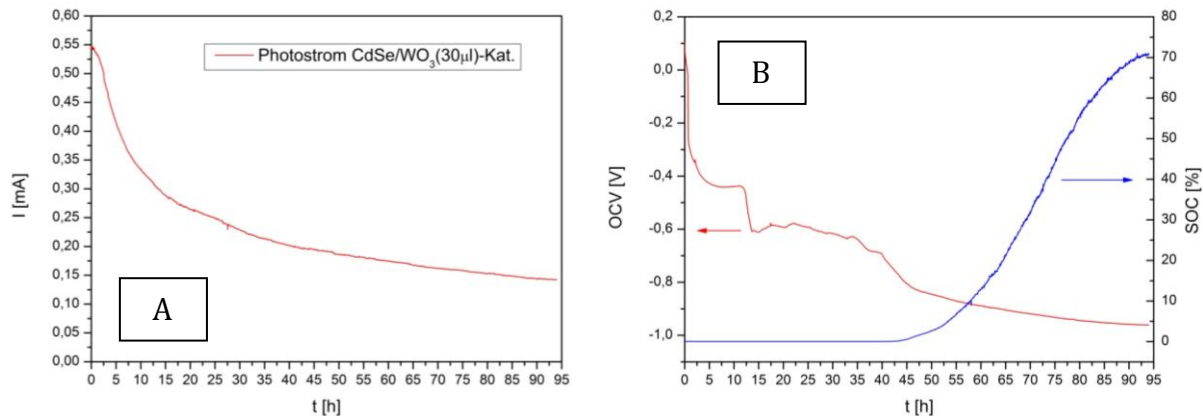
Zur optischen Charakterisierung der Oberflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde ein Gerät der Firma JEOL verwendet (JxA-840A).

Nach Anlegen des Messprogramms unter Belichtung wurde der Elektrolyt per ICP-OES auf die Existenz von Wolfram untersucht. In der Lösung wurden dabei weniger als 0,3 % (9 µg) der ursprünglichen Masse an Wolfram gefunden. Somit ist die Schicht auf dem Ti-Substrat unter den beschriebenen Bedingungen stabil.

Mit der Herstellung und Charakterisierung von weiteren Photokatalysatoren sowie der Analyse des Vanadium-Umsatzes befasste sich Herr Kevin Belener in seiner Masterarbeit [113]. Dabei stellte sich ein Schichtsystem aus CdSe und  $WO_3$  im Kurzzeit- sowie im Langzeittest als aktivstes System heraus. Bei diesem Beschichtungssystem sollte die äußere chemisch stabile  $WO_3$ -Schicht die energiereiche UV-Strahlung absorbieren und dabei gleichzeitig die untere CdSe-Schicht vor der Elektrolytlösung und damit vor Photokorrosion schützen. Da die beiden Verbindungen stark unterschiedliche Bandlücken aufweisen, sollte der unteren CdSe-Schicht damit noch das niedrigerenergetische sichtbare Licht zur Verfügung stehen. Die Ergebnisse der Langzeitmessung sind in den Abbildungen 73 A und B dargestellt.



Mit dem CdSe/WO<sub>3</sub>-Beschichtungssystem wurden zwar die besten Ergebnisse erzielt, es ist jedoch aus den Abbildungen ersichtlich ist, dass nach 95 h lediglich ein SoC von etwa 70 % erreicht wird.



**Abbildung 73: A: Verlauf des Photostroms über die komplette Messzeit, B: Mit der Sensorzelle gemessene OCV und daraus berechneter Verlauf des Ladungszustands des Vanadium-Elektrolyten.**

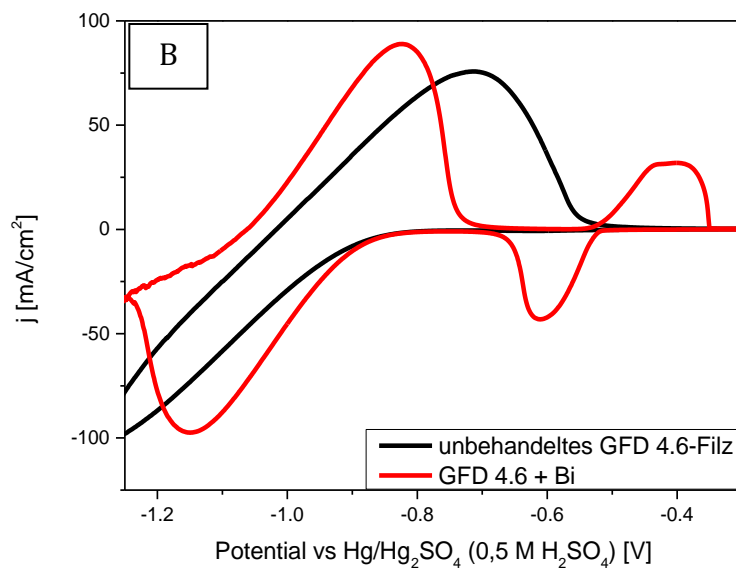
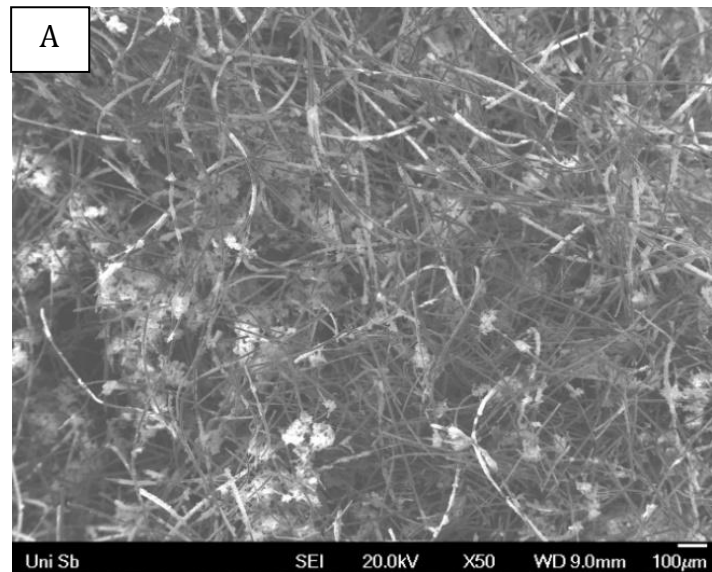
Ein Grund dafür könnte beispielsweise die bereits genannte mud Crack-Struktur des WO<sub>3</sub> sein. Dadurch wird zwar eine große Oberfläche bereitgestellt, die tiefen Risse und Furchen dieser Schicht reichen jedoch bis zur CdSe-Schicht, so dass diese nicht vollständig gegenüber Photokorrosion geschützt ist.

Ein weiterer Begründung für den niedrigen SoC könnte auch die unerwünschte Wasserstoff-Bildung auf der V<sup>3+</sup>-Seite sein. Um diese zu minimieren und um einen höheren SoC zu erreichen, ist zum Beispiel die Verwendung eines Bismut-Katalysators auf dieser Halbzellenseite sinnvoll [41,47,48,114].

In Abbildung 74 sind eine REM-Aufnahme (A) und ein Cyclovoltammogramm (B) einer mit Bismutoxid modifizierten Graphitfilzelektrode dargestellt. Die Elektrode wurde mittels potentiostatischer Abscheidung (- 1.1 V vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), t = 300 s, Elektrolyt: 5 mM Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 0.1 M HNO<sub>3</sub>) hergestellt und anschließend bei 450 °C drei Stunden kalziniert.



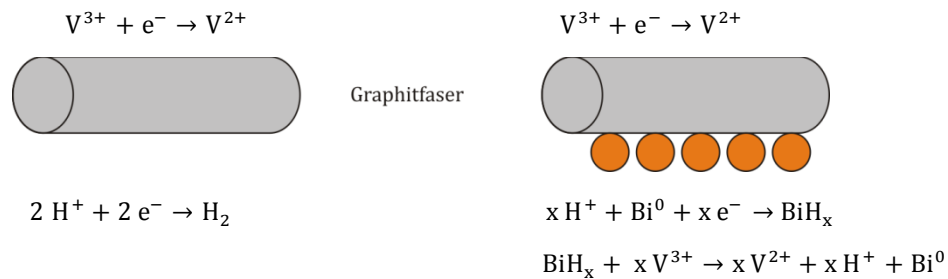
Wie auf der REM-Aufnahme zu erkennen ist, sind die  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Partikel gleichmäßig auf den Filzfasern verteilt.



**Abbildung 74: A: REM-Aufnahme eines Graphitfilzes, modifiziert mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Partikeln, B: CV von einem unbehandelten Filz sowie eines mit Bi modifizierten Filzes, aufgenommen bei 10 mV/s in 0,2 M V/3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , CE: Pt.**

Anhand des Cyclovoltammogramms (s. Abb. 74 B) kann man sehr gut den Mechanismus (s. Abb. 75) erkennen, der die Bildung des Wasserstoffs unterdrückt und die Reduktion von  $\text{V}^{3+}$  zu  $\text{V}^{2+}$  begünstigt [47]. Bevor das  $\text{V}^{3+}$  zu  $\text{V}^{2+}$  reduziert wird, wird

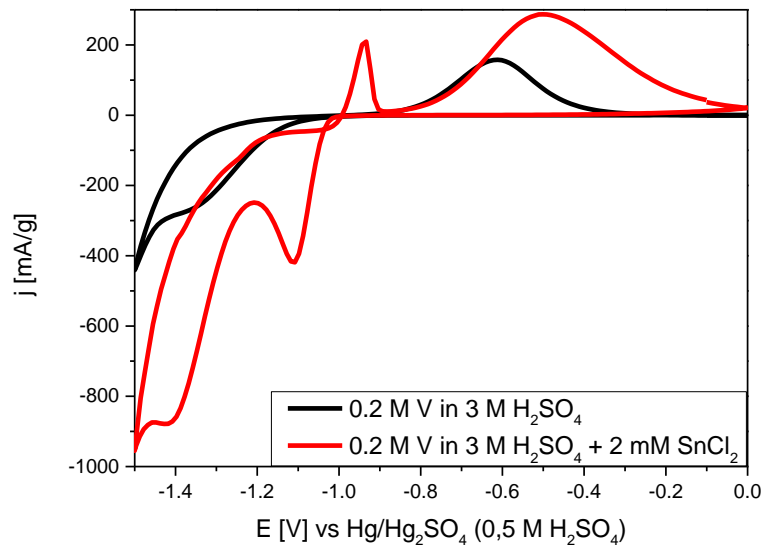
das  $\text{Bi}^{3+}$  auf der Oberfläche des Filzes zu  $\text{Bi}^0$  (bei ca. -0,6 V vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )) reduziert. Dieses kann Protonen unter Verbrauch eines Elektrons binden und anschließend unter Abgabe dieses Elektrons die Reduktion von  $\text{V}^{3+}$  (bei ca. -1,15 V vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )) katalysieren.



**Abbildung 75: Mechanismus der  $\text{V}^{3+}$ -Reduktion mit und ohne Bi.**

Im Cyclovoltammogramm ist sehr schön zu erkennen, dass die  $\text{V}^{3+}$ -Reduktion beim modifizierten Filz sehr viel ausgeprägter ist als es beim unbehandelten Filz der Fall ist. Die Oxidations- und die Reduktionsreaktion sind nun reversibel, was an den etwa gleich hohen kathodischen und anodischen Stromdichten ( $\sim 90 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) zu erkennen ist. Beim unbehandelten Filz gehen die Reduktion der Protonen zu Wasserstoff und die Reduktion von  $\text{V}^{3+}$  zu  $\text{V}^{2+}$  direkt ineinander über.

Ein ähnliches Phänomen ist nach Zusatz von 2 mM  $\text{SnCl}_2$  zu beobachten (s. Abb. 76). Hier findet eine Reduktion des Zinns (-1 V vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )) statt, welches in seiner elementaren Form die Bildung von Wasserstoff zu unterdrücken scheint.



**Abbildung 76: Cyclovoltammogramm eines unbehandelten Filz in 0,2 M V/3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie in 0,2 M V/3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/2 mM SnCl<sub>2</sub>, aufgenommen bei 10 mV/s, CE: Pt.**

Im Vergleich zum Bismut ist hier aber festzustellen, dass die Peakpotentiale etwas weiter auseinander liegen, was auf eine Hemmung der Elektrodenreaktionen hindeutet.

## Diskussion

In diesem Kapitel wurde eine photoelektrochemische Zelle erfolgreich so modifiziert, dass eine Aufladung der negativen Seite der Vanadium-Redox-Flow-Batterie mittels einer CdSe/WO<sub>3</sub>-Beschichtung ermöglicht wurde. Daneben wurden zwei Messprogramme generiert: Ein Kurzzeitmessprogramm, mit dem der Photostrom der Photokatalysatoren gemessen und verglichen werden kann und ein Langzeitmessprogramm, mit dem auch der Umsatz bzw. der State of Charge des Vanadium-Elektrolyten ermittelt werden kann. Die Aufladung einer 0,01 M V-Lösung (70 % SoC) wurde erfolgreich durchgeführt.

Um jedoch noch einen höheren SoC zu erreichen, müssen die Photokatalysatoren sowie die Graphitfilme noch weiter optimiert werden.

Wie vorstehend bereits erwähnt, wird zwar beispielsweise durch die mud Crack-Struktur der WO<sub>3</sub>-Schicht eine hohe Oberfläche bereitgestellt, die darunter liegende CdSe-Schicht wird durch die Risse jedoch nicht ausreichend gegen Photokorrosion geschützt. Wird jedoch die obere Schicht mit einer zu großen Dicke aufgebracht, kann es ebenfalls zu Problemen kommen, da die erzeugten Ladungsträger im Inneren des Photokatalysators, erst an die Oberfläche des Katalysators gelangen müssen bevor sie rekombinieren. Deshalb sollte die obere Schicht die untere gleichmäßig bedecken, allerdings sollte sie auch nicht zu dick sein.

Um eine weitere Verbesserung des SoC zu erreichen, werden zwei Möglichkeiten zur Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung vorgeschlagen. Zum einen kann der Graphitfilm mit Bismutoxid-Partikeln, zum anderen mit Zinn modifiziert werden. Dadurch werden Protonen unter Verbrauch eines Elektrons gebunden, das später die Reduktion von V<sup>3+</sup> katalysiert.

### 3.1.5 Arbeiten im KIST (Korea Institute of Science and Technology) Elektrochemische Tests an PBI-(Nafion-)Membranen

Dank des erworbenen Fachwissens auf dem Gebiet der Redox-Flow-Batterien ist ein Projekt mit der KIST Europe Forschungsgesellschaft mbH in Saarbrücken und NEXT ENERGY (EWE-Forschungszentrum für Energietechnologie e.V.) in Oldenburg entstanden. Dabei geht es um die elektrochemische Charakterisierung von PBI (Polybenzimidazol)- bzw. PBI-Nafion-,Hybridmembranen' für den Einsatz in Vanadium-Redox-Flow-Batterien. Die Membranen werden von Dr. Dirk Henkensmeier im KIST Seoul hergestellt und von NEXT ENERGY und unserem Institut charakterisiert. Hierbei führt NEXT ENERGY externe Tests wie Leitfähigkeits- und Permeabilitätstests durch, während im KIST und im TNE elektrochemische Untersuchungen wie Lade-/Entlade-Tests vorgenommen werden.

PBI-Membranen wurden in der Vergangenheit schon in Nanofiltrationsanlagen [52,53] und in Hoch-Temperatur-PEM-Brennstoffzellen [54–57,57–59] verwendet. Außerdem wurde reines PBI bereits als Membranmaterial in Vanadium-Redox-Flow-Batterien eingesetzt und getestet [115]. Die chemische Struktur von meta-PBI ist in Abbildung 77 dargestellt.

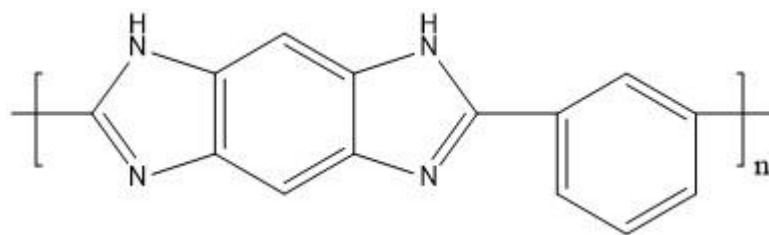


Abbildung 77: Chemische Struktur von meta-PBI.

PBI hat ein chemisch stabiles Polymergerüst, weshalb es in dem stark sauren und oxidierenden Vanadium-Schwefelsäure-Elektrolyt beständig ist. Bei Verwendung in der Batterie können im Vergleich zur Nafion-Membran höhere Coulomb-Effizienzen erreicht werden, wobei die Spannungs-Effizienzen aber etwas niedriger sind. Die höhere CE ist auf die Größe der Poren in der Membran zurückzuführen, die mit 0,5 bis 2 nm um einiges geringer ist als die der Poren in Nafion (2 bis 4 nm) [52,53,53].

Durch den size-exclusion-Effekt kommt es daher zu einer Reduzierung der Vanadium-Kreuzkontamination. Die niedrigere VE ist eine Folge der geringeren Leitfähigkeit des PBI im Vergleich zu dem PFSA/PTFE-Copolymer in der Nafionmembran [115].

Im Zuge dieser Kooperation hat Dr. Dirk Henkensmeier modifizierte PBI-Membranen sowie Hybridmembranen aus PBI und Nafion synthetisiert. In Tabelle 17 sind die hergestellten Membranen mit den jeweiligen Molverhältnissen aufgeführt:

**Tabelle 17: Hergestellte und getestete Membranen.**

Probe	
1	Methyliertes PBI
2	Meta-PBI
3	Meta-PBI/Nafion 3/1
4	Meta-PBI/Nafion 1/1
5	Meta-PBI/Nafion 1/3

Dabei stammt das Nafion der Hybridmembranen aus einer Nafion2021-Dispersion.

Die Membranen haben alle eine Dicke zwischen 20 und 30  $\mu\text{m}$ , weshalb als Referenzen eine Nafion<sup>®</sup> PFSA NR-211-Membran von DuPont und eine fumasep<sup>®</sup> F-930-rfdd von fumatech ausgewählt wurden. Die Dicken der Membranen liegen im gleichen Bereich wie die der PBI-Membranen. Die Kenndaten der Referenz-Membranen sind in Tabelle 18 aufgeführt.

**Tabelle 18: Referenzmembranen mit Kenndaten.**

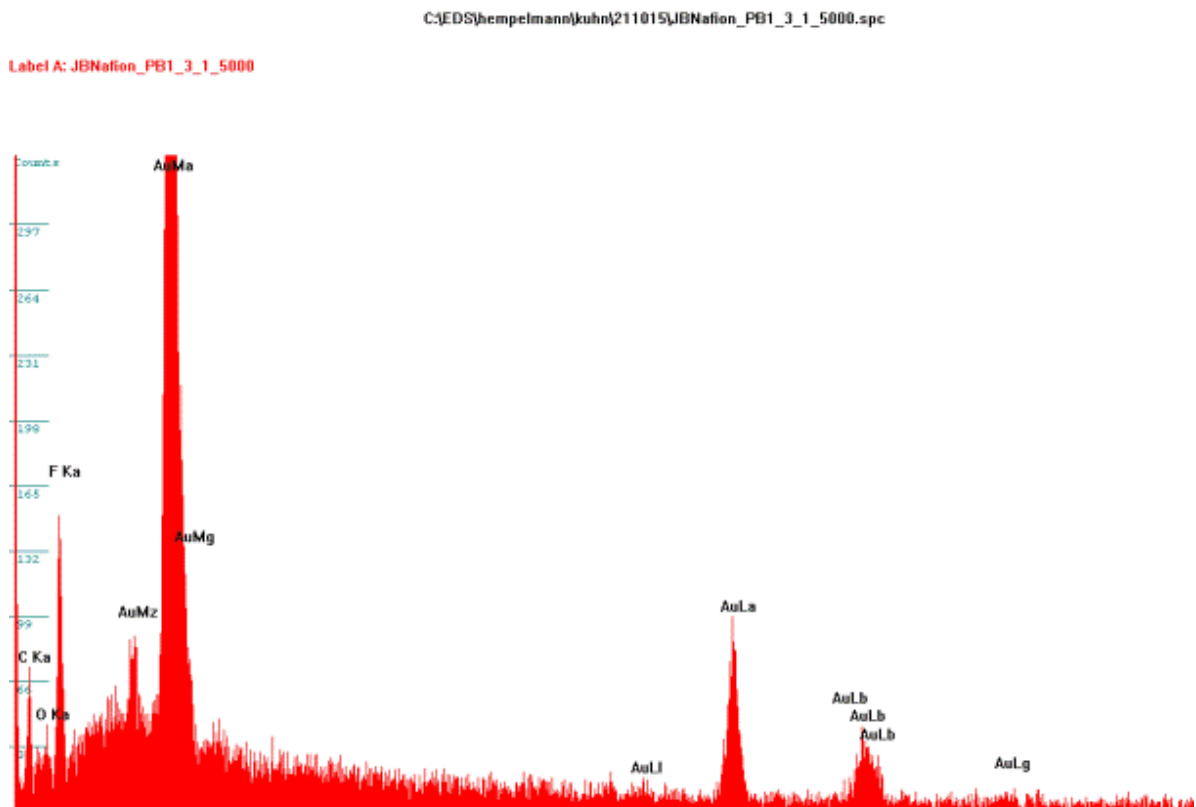
Membran	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	Material
Nafion <sup>®</sup> PFSA NR-211	25,4	PFSA/PTFE-Copolymer
fumasep <sup>®</sup> F-930-rfdd	30	Perfluorierte CEM, ePTFE-verstärkt

Die Hybridmembranen wurden vor den Messungen mittels EDX untersucht. Anhand der Atomprozentzahl des Fluors, das ausschließlich im Nafion vorliegt, ist der steigende Nafion-Anteil in Probe 3 bis 5 zu festzustellen (Tabelle 19).

**Tabelle 19: Anteil von Fluor in Atomprozent.**

Meta-PBI/Nafion 3/1	2,43 At %
Meta-PBI/Nafion 1/1	15,85 At %
Meta-PBI/Nafion 1/3	26,70 At %

Abbildung 78 zeigt den Graphen zur Membran Meta-PBI/Nafion 1/3. Der Gold-Peak ist auf die Besputterung zurückzuführen, die nötig ist, um Aufladungen des Kohlenstoffgerüsts während der Messungen zu vermeiden.



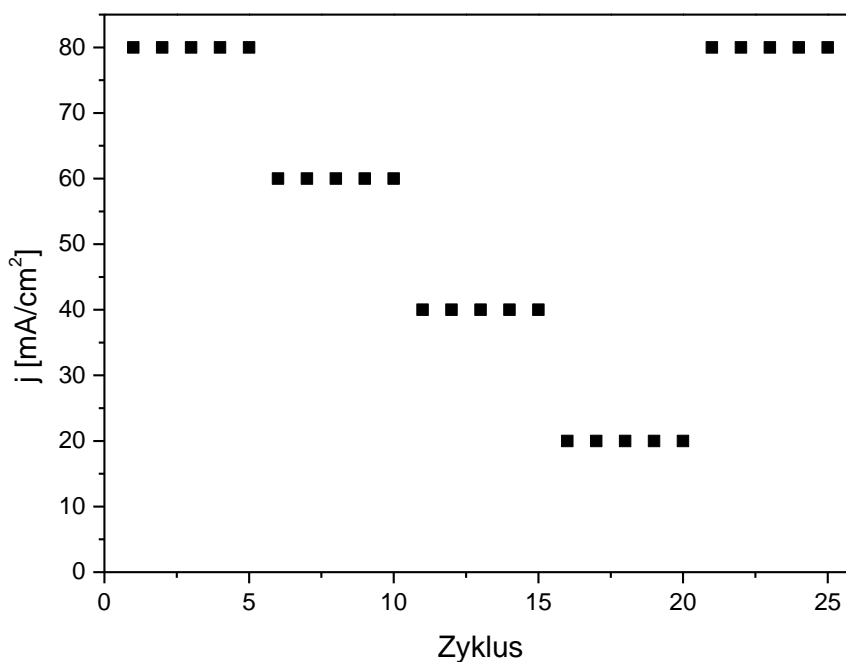
**Abbildung 78: EDX-Messungen der Hybridmembranen.**

Als erstes werden Lade- und Entladetests zur Bestimmung der mit den Membranen erreichbaren Effizienzen durchgeführt. Dabei werden jeweils 5 Zyklen bei Stromdichten zwischen 100 bzw. 80 bis 20 mA/cm<sup>2</sup> gemessen.

**Tabelle 20: Versuchparameter bei den Lade-/Entladetests.**

<b>Aktive Fläche der Zelle</b>	10 cm <sup>2</sup>
<b>Elektrolytfluss</b>	2 mL/min cm <sup>2</sup>
<b>Elektrode (+/-)</b>	Sigracell GFD 4.6 EA (SGL), thermisch oxidiert
<b>+/- j</b>	(100), 80, 60, 40, 20, 80, (100) mA/cm <sup>2</sup>
<b>Ladegrenzen</b>	1,0 bis 1,7 V (~ 59 % bis ~ 99 % SoC)
<b>Elektrolyt</b>	1,6 M V in 4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (GfE)
<b>Elektrolyt-Volumen</b>	20 mL auf beiden Seiten

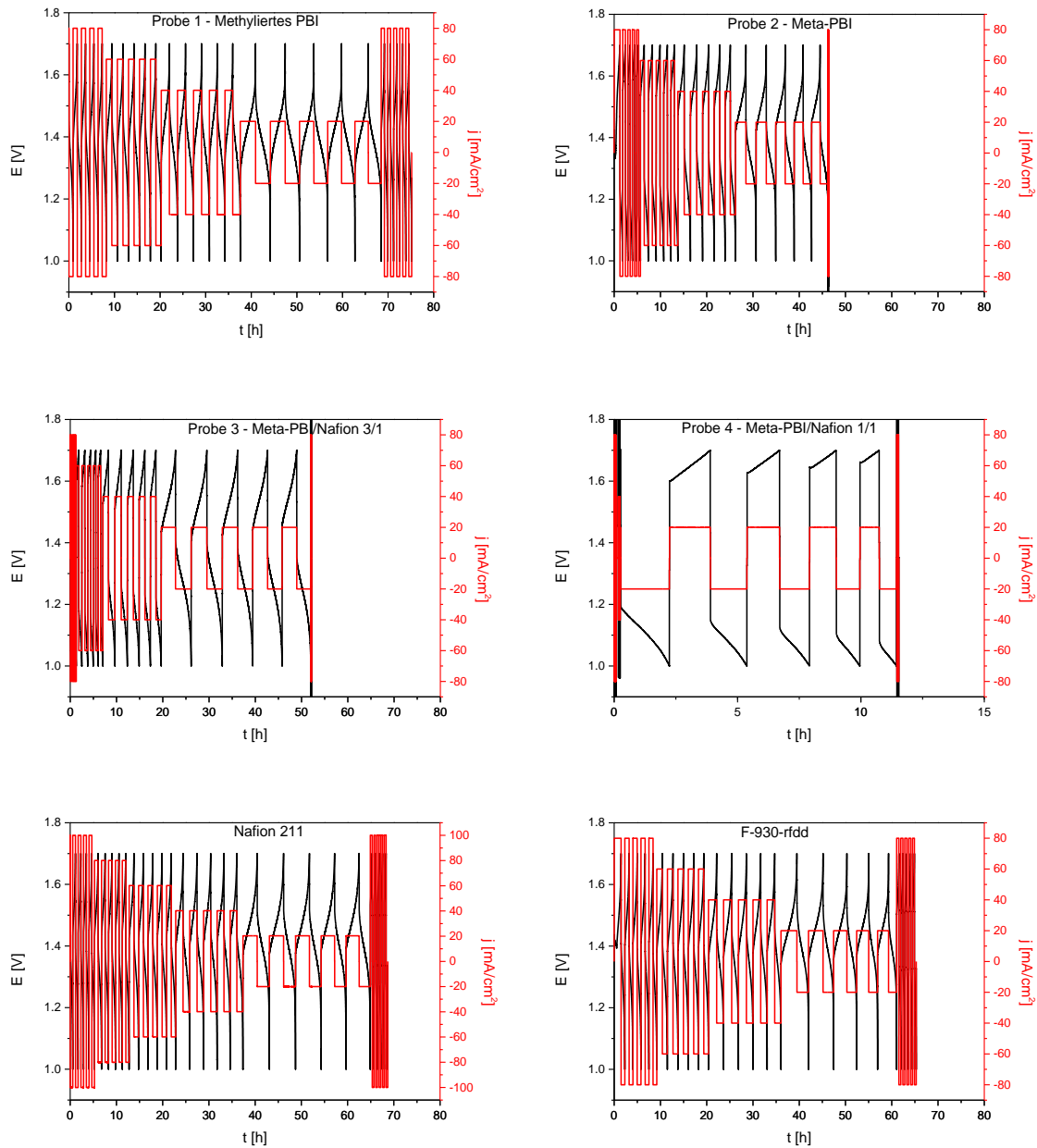
Danach wird noch einmal bei 100 bzw. 80 mA/cm<sup>2</sup> gemessen, um eventuelle Unterschiede in den Effizienzen, nach längerem Betrieb bei anderen Stromdichten, festzustellen. Die genauen Versuchparameter sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Das genaue Messprofil ist in Abbildung 79 dargestellt.



**Abbildung 79: Messprofil Lade-/Entladekurven.**



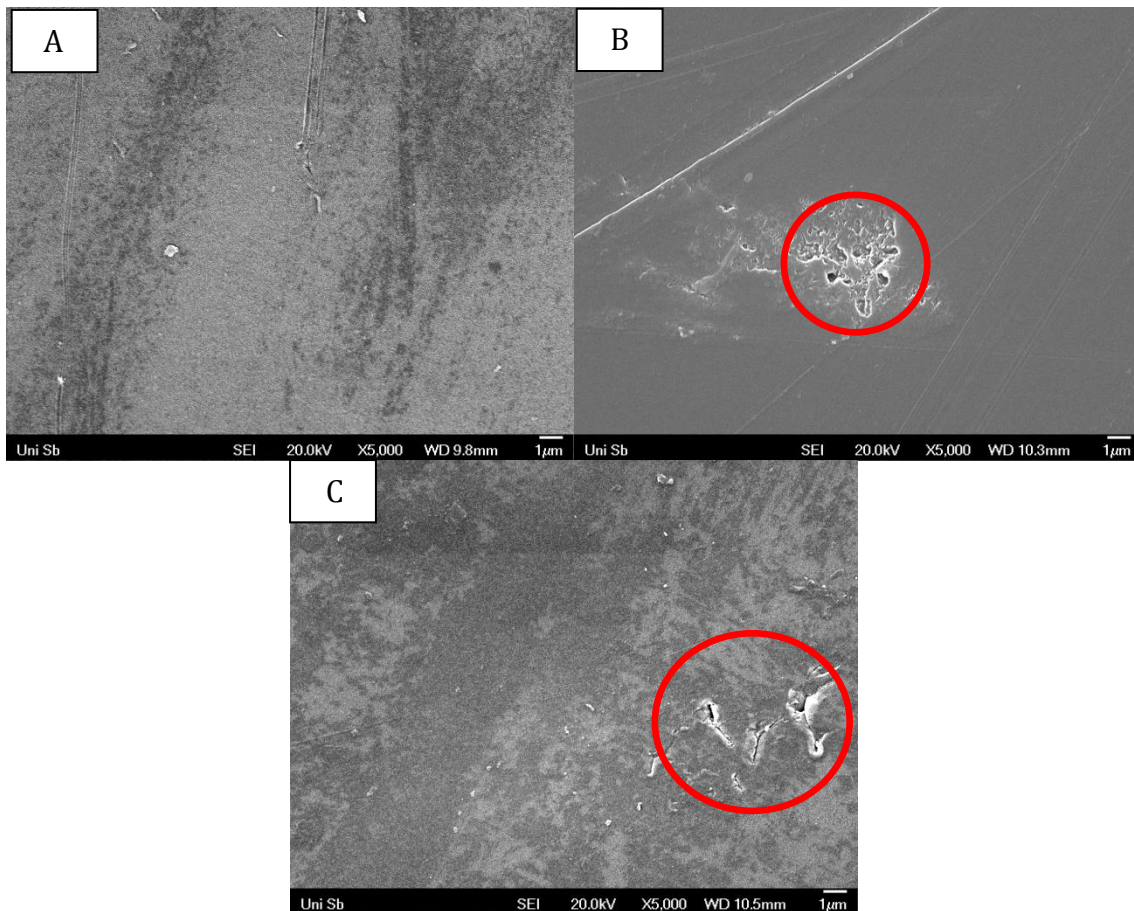
Die zugehörigen Lade-/Entladekurven der Messungen mit den verschiedenen Membranen sind in Abbildung 80 dargestellt.



**Abbildung 80: Lade-/Entladekurven der untersuchten Membranen.**

Die Nafion 211-Membran wurde als einzige Membran bei  $100 \text{ mA/cm}^2$  vermessen. Dies liegt daran, dass diese Membran an einem Potentiostaten getestet wurde, mit dem diese Stromdichte erreichbar war.

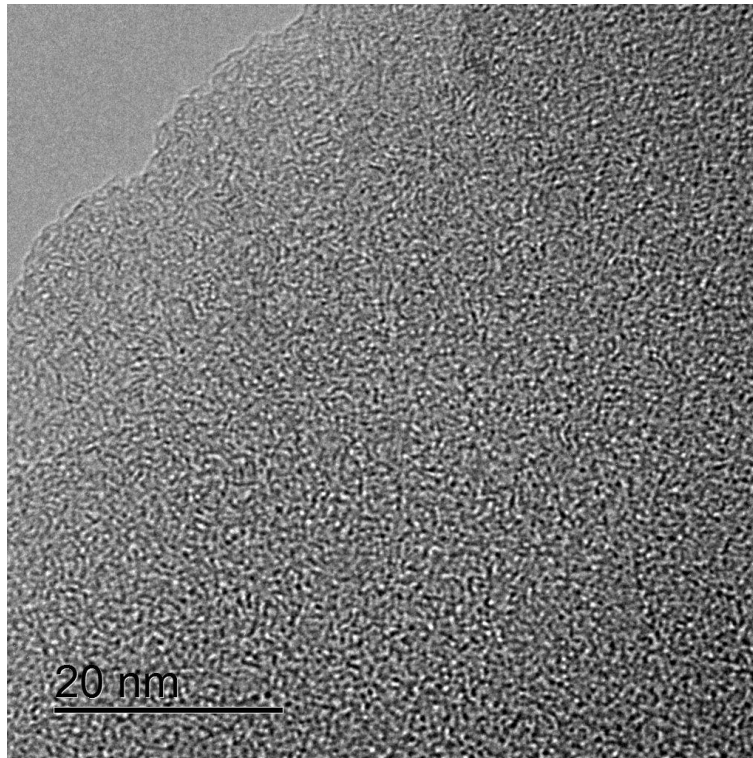
Eine Messung der Probe 5, also der Hybridmembran aus 25 Mol-% Meta-PBI und 75 Mol-% Nafion, war leider nicht möglich. An diesem Punkt ist zu erwähnen, dass die Hybridmembranen (Probe 3 bis 5) allesamt leichte Beschädigungen in Form von kleinen Löchern und Rissen aufwiesen (siehe auch Abb. 81).



**Abbildung 81: REM-Aufnahmen der Hybridmembranen, A: Meta-PBI/Nafion 3/1, B: Meta-PBI/Nafion 1/1, C: Meta-PBI/Nafion 1/3, Markierung: Löcher und Risse.**

Diese haben, wie auf obigen REM-Aufnahmen zu erkennen ist, mit steigendem Nafion-Anteil zugenommen, weshalb die Durchführung der Lade-/Entlade-Messungen mit steigendem Nafion-Anteil immer schwieriger wurde. Eine Messung der Probe 4 war nur bei einer Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  möglich, lediglich Probe 3 ließ sich bei allen Stromdichten vermessen. Die Loch- und Rissbildung ist möglicherweise auf den Syntheseprozess zurückzuführen, der für weitere Messungen noch optimiert werden müsste.

In Abbildung 82 ist jedoch eine Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahme der Meta-PBI/Nafion 1/3-Hybridmembran dargestellt (gemessen von Marcus Koch, INM), auf der man erkennt, dass zumindest das „Blenden“ der beiden Polymere funktioniert hat.



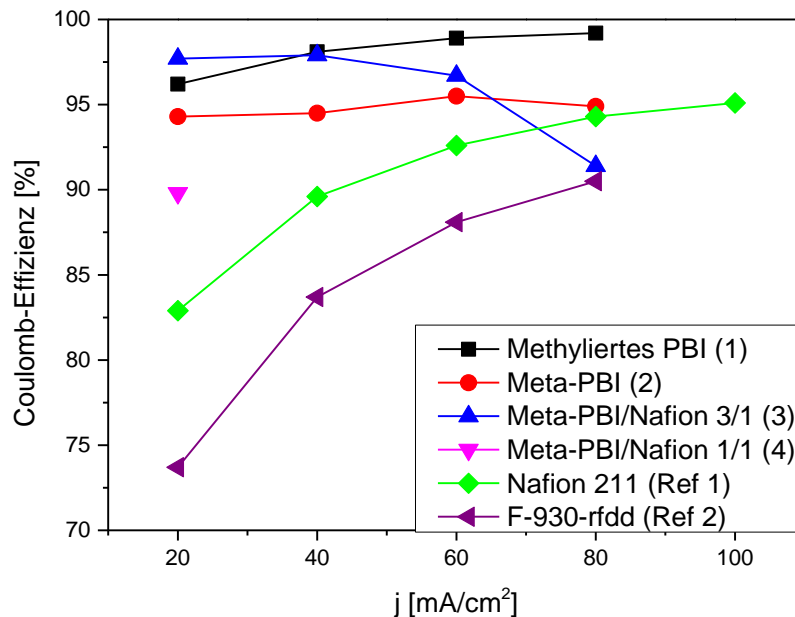
**Abbildung 82: TEM-Aufnahme der Meta-PBI/Nafion 1/3-Membran**

Des Weiteren ist die typische Mikrophasentrennung des Nafions zu erkennen, die auf verschiedene Polymerabschnitte zurückzuführen ist.

Anhand der Messzeiten (Abb. 80) ist zu erkennen, dass Probe 1 eine sehr gute Performance im Vergleich zu den Referenzmessungen zeigt. Je länger ein System zum Entladen braucht, also je länger es seine Spannung halten kann, desto höher ist seine Coulomb-Effizienz.

Die genauen berechneten Effizienzen der Messungen mit den unterschiedlichen Membranen sind in den Abbildungen 83, 84 und 86 dargestellt.

Abbildung 83 zeigt die Coulomb-Effizienzen der verschiedenen Membranen in Abhängigkeit von der Stromdichte.



**Abbildung 83: Coulomb-Effizienzen der verschiedenen Membranen in Abhängigkeit von der Stromdichte.**

Bei Probe 1, Ref 1 und Ref 2 steigt die Coulomb-Effizienz mit steigender Stromdichte. Dieses Verhalten ist bei den meisten Membranen zu beobachten, da mit steigender Stromdichte die Lade- bzw. Entladezeit abnimmt und somit weniger Zeit bleibt für die Diffusion der verschiedenen Vanadium-Spezies auf die jeweils andere Elektroden-seite. Bei Probe 2 bleibt die Coulomb-Effizienz relativ konstant, während bei Probe 4 ein Abnehmen der Coulomb-Effizienz ab 60 mA/cm<sup>2</sup> zu beobachten ist. Die konstanten Coulomb-Effizienzen bei verschiedenen Stromdichten von Probe 2 sind positiv zu bewerten, da hier offensichtlich schon bei niedrigen Stromdichten eine hohe Coulomb-Effizienz erreichbar ist. Das Abnehmen der Coulomb-Effizienz bei Probe 4 ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass sich die Membran bei höheren Stromdichten verändert und dadurch eine Permeation der Vanadium-Spezies erleichtert wird.

Insgesamt zeigen die Membranen mit dem höchsten PBI-Anteil, wie erwartet, auch die höchsten Coulomb-Effizienzen (über 93 %). Die beiden Referenz-Membranen aus sulfoniertem Tetrafluorethylen-Polymer hingegen zeigen die niedrigsten Cou-

lomb-Effizienzen. Hier werden Coulomb-Effizienzen von 93 % erst ab einer Stromdichte von  $60 \text{ mA/cm}^2$  erreicht.

Zur Bestätigung der Ergebnisse der Coulomb-Effizienzen wurde auch hier wie in Kapitel 3.1.2 die Ladeerhaltungsdauer gemessen. Untersucht wurden die methylierte PBI- und die Nafion-Membran. Die Ladeerhaltungsdauer ist die Zeit, die die Batterie benötigt, um eine bestimmte Spannungs-Untergrenze zu erreichen, d.h. sie sagt aus, wie schnell die Selbstentladereaktionen (Gleichungen 38 bis 43) ablaufen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 37 dargestellt.

Als Potentialuntergrenze werden  $0,5 \text{ V}$  gewählt. In Tabelle 21 sind die genauen Versuchsparameter zur Bestimmung der Ladeerhaltungsdauer aufgelistet.

**Tabelle 21: Parameter bei der Bestimmung der Ladeerhaltungsdauer.**

<b>Flussrate</b>	$2 \text{ mL/min cm}^2$
<b>Elektroden</b>	Graphitfilze (GFD 4.6), thermisch oxidiert
<b>Elektroden-Fläche</b>	$10 \text{ cm}^2$
<b>Elektrolyt-Volumen</b>	$20 \text{ mL}$
<b>Elektrolyt</b>	$1,6 \text{ M V}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (GfE)
<b>Aufbau</b>	Zirkulierend

Abbildung 84 zeigt den dazugehörigen Graphen.

Wie diesem zu entnehmen ist, weist, wie erwartet, die methylierte PBI-Membran (siehe Abb. 91) die längste Ladeerhaltungszeit auf. Dies ist konform mit den Resultaten der vorangegangenen Tests: Die methylierte PBI-Membran zeigte bei der Coulomb-Effizienz den höchsten Wert, was auf weniger Nebenreaktionen durch die Diffusion der Vanadium-Ionen zurückzuführen ist.

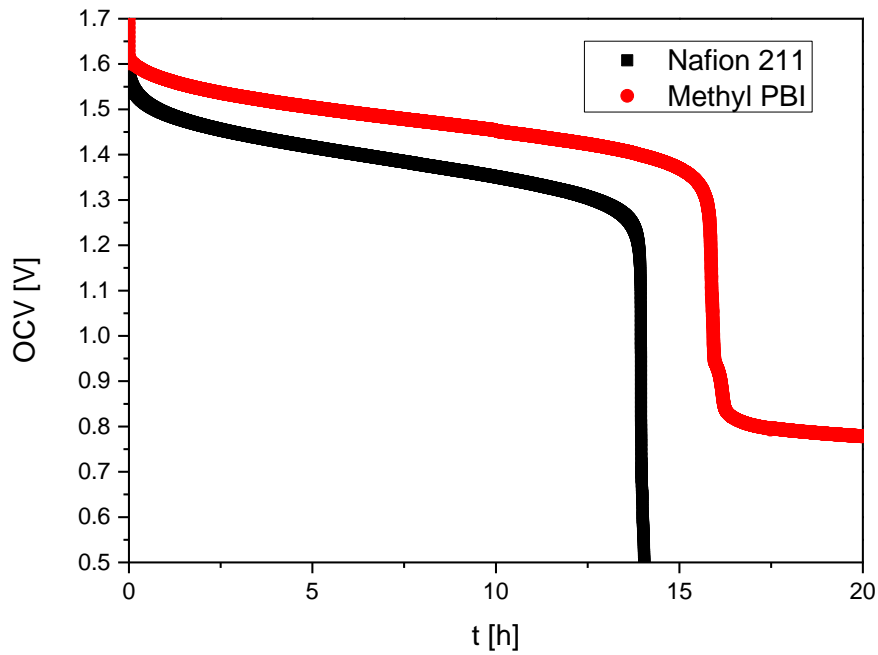


Abbildung 84: Potential aufgetragen gegen die Zeit zur Ermittlung der Ladeerhaltungsdauer.

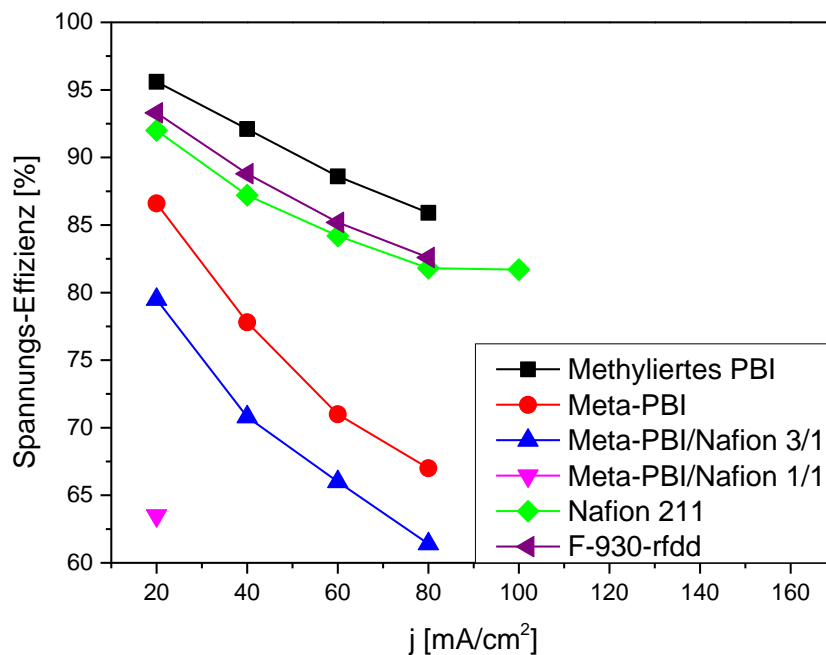


Abbildung 85: Spannungs-Effizienzen der verschiedenen Membranen in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Bei den Spannungs-Effizienzen, aufgetragen gegen die Stromdichte, ist der Verlauf umgekehrt verglichen mit dem der Coulomb-Effizienzen (Abb. 85). Hier werden die Spannungs-Effizienzen mit steigender Stromdichte immer kleiner, was auf steigende

Überspannungen des Systems zurückzuführen ist. Wie erwartet zeigen die Referenzmembranen insgesamt eine höhere Spannungs-Effizienz als die Membranen mit Meta-PBI. Überraschenderweise zeigt die methylierte PBI-Membran jedoch eine sehr hohe Spannungs-Effizienz.

Die Werte der Spannungs-Effizienzen werden auch durch die Werte der Impedanzmessungen bestätigt (siehe Tabelle 22).

**Tabelle 22: Widerstandswerte der gemessenen Membranen.**

Probe		R [ $\Omega$ ]
1	Methyliertes PBI	0,1
2	Meta-PBI	0,3
3	Meta-PBI/Nafion 3/1	0,3
4	Meta-PBI/Nafion 1/1	1,0
5	Meta-PBI/Nafion 1/3	4,6 bis 5 (nicht genau bestimmbar)
Ref	Nafion <sup>®</sup> PFSA NR-211	0,04

Nafion hat den niedrigsten Widerstandswert, gefolgt von der methylierten PBI-Membran. Hier sind auch die höchsten Spannungs-Effizienzen zu erkennen. Die Hybridmembranen mit einem Nafion-Anteil über 50 Mol-% zeigen die höchsten Widerstandswerte, was sich in den niedrigen Spannungs-Effizienzen äußert.

Die Impedanzmessungen wurden unter Verwendung folgender Parameter durchgeführt (Tabelle 23):

**Tabelle 23: Parameter Impedanzmessung.**

Setting	PEIS
$f_i$	100 kHz
$f_f$	100 Hz
$V_a$	10 mV

Die höchste Energie-Effizienz zeigt die methylierte PBI-Membran, gefolgt von den beiden Referenzelektroden Abb. 86).

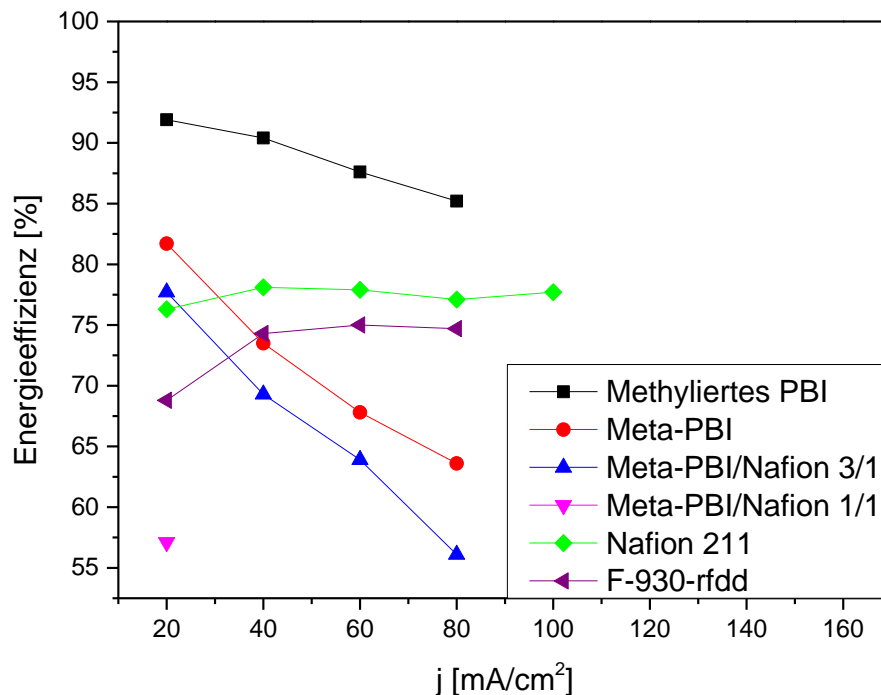


Abbildung 86: Energieeffizienzen der verschiedenen Membranen in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Es ist jedoch auch zu sehen, dass die Referenz Nafion den konstantesten Verlauf zeigt. Hier bleibt die Energie-Effizienz bei sowohl niedrigen als auch höheren Stromdichten relativ gleich. Die Energiedichte der PBI-Membranen sinkt mit steigender Stromdichte.

Wie oben erwähnt, wurde nach jeder Messreihe wieder eine Messung mit der höchsten Stromdichte durchgeführt, um zu sehen, ob sich die Effizienzen verändern. Die Effizienzwerte dieser Messungen sind in Tabelle 24 dargestellt. Die Werte in grün beziehen sich auf den Anfang der Messreihe, die Werte in rot wurden am Schluss bei 80 mA/cm<sup>2</sup> gemessen (Ausnahme: Nafion bei 100 mA/cm<sup>2</sup>). Wie bereits erwähnt, war die Messung bei diesen hohen Stromdichten bei den Hybridmembranen nicht durchführbar.



Tabelle 24: Effizienzen zu Beginn und nach der Messreihe bei 80 mA/cm<sup>2</sup> bzw. 100 mA/cm<sup>2</sup>.

Membran	CE [%]	VE [%]	EE [%]	CE [%]	VE [%]	EE [%]
Methyliertes PBI	99,2	85,9	85,2	99,0	83,5	82,7
Nafion® PFSA NR-211	95,1	81,7	77,7	95,9	74,5	71,5
fumasep® F-930-rfdd	90,5	82,6	74,7	92,3	78,5	72,5

Es ist zu erkennen, dass sich bei Verwendung der Referenzmembranen besonders die Spannungs-Effizienz während des längeren Betriebs verschlechtert, während die Coulomb-Effizienz relativ konstant bleibt. Bei Verwendung der methylierten PBI-Membran verändern sich die Effizienzen kaum. Damit zeigt die methylierte PBI-Membran die konstanteste Performance, was sehr wichtig für den Langzeitbetrieb der Batterie ist.

Um die unterschiedlichen Effizienzen der Membranen zu erklären, ist es wichtig die genaue Struktur der Membranen zu kennen. In Abbildung 87 ist die Struktur von Nafion dargestellt.

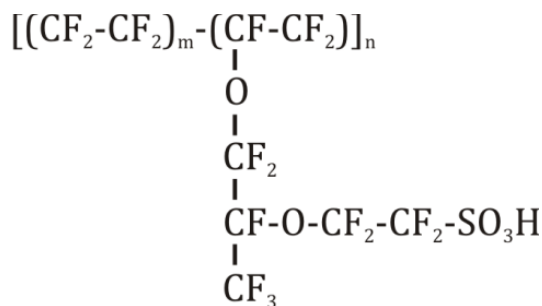
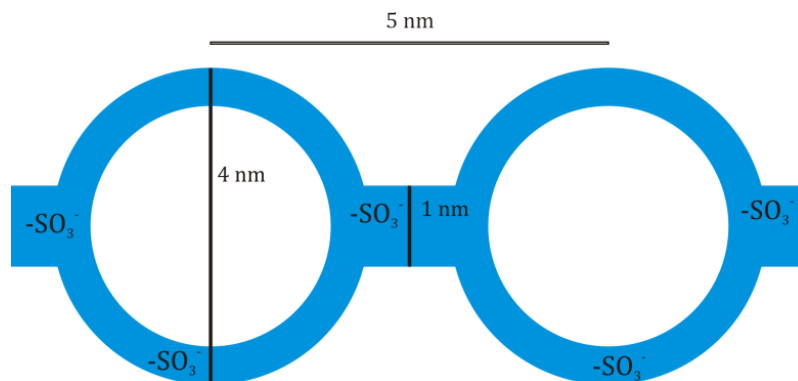


Abbildung 87: Struktur von Nafion.

Bei der Nafion-Membran handelt es sich um eine perfluorierte Membran, die durch das Einbetten von Perfluorovinylethergruppen mit Sulfonat-Endgruppen in ein Tetrafluorethylen-(Teflon-)Gerüst gebildet wird. Das Teflon-Gerüst ist hierbei für die ausgezeichnete mechanische und chemische Stabilität zuständig, während die hydrophilen Sulfonat-Gruppen die hohe Ionenleitfähigkeit gewährleisten. Um die Funktionsweise der Nafion-Membran zu erklären, gibt es unterschiedliche Modelle. Zum einen ist das Cluster-Network-Model [116] zu nennen, dem eine gleichmäßige Verteilung

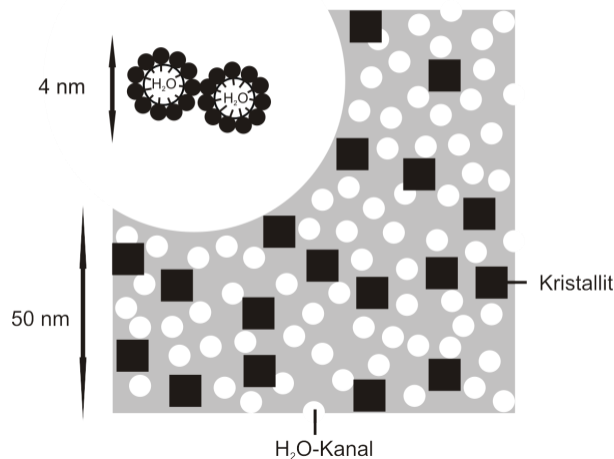
von sulfonierten Ionenclustern zugrunde liegt. Diese Ionencluster liegen als ‚invertierte Mizellen‘ vor mit einem Durchmesser von 4 nm (Abb. 88).



**Abbildung 88: Cluster-Network-Model** <sup>[10]</sup>.

Die Cluster befinden sich in einem Fluorkohlenwasserstoff-Netzwerk und werden durch Kanäle mit einem Durchmesser von 1 nm verbunden, wobei die Kanäle für den Transport der Protonen zuständig sind.

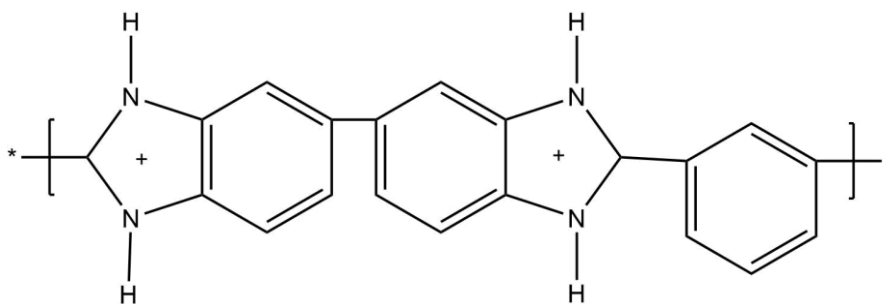
Zum anderen existiert das Water-Channel-Model [117], das am weitesten verbreitet ist (Abb. 89). Hier organisieren sich die Sulfonsäuregruppen selbst zu hydrophilen Wasserkanälen mit 2,5 nm Durchmesser, durch die kleinere Ionen problemlos transportiert werden können. Das hydrophobe, teilkristalline Gerüst ist dabei für die gute mechanische Stabilität verantwortlich.



**Abbildung 89: Water-Channel-Model** <sup>[11]</sup>.

Aus beiden Modellen ist jedoch die sehr gute Ionen- bzw. Protonenleitfähigkeit herleitbar. Allerdings hat die Nafion-Membran den Nachteil, dass sie nicht nur Protonen hervorragend leitet, sondern auch für die positiv geladenen Vanadium-Spezies durchlässig ist. Dies schlägt sich in einer niedrigen Coulomb-, aber einer hohen Spannungs-Effizienz nieder.

Im Gegensatz dazu hat die PBI-Membran, wie bereits erwähnt, zum einen kleinere Poren als die Nafion-Membran, aber zum anderen kommt noch ein weiterer Effekt hinzu, der für die hohe Coulomb-Effizienz spricht: Bei Kontakt der PBI-Membran mit dem sauren Elektrolyten wird das PBI nämlich protoniert, was zu einer positiven Ladung führt (Abb. 90).

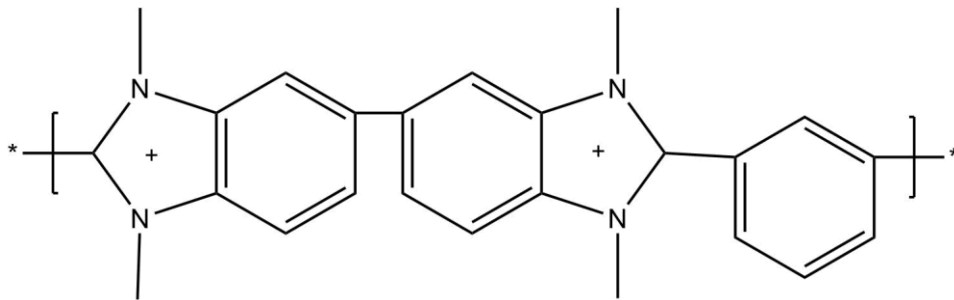


**Abbildung 90: Struktur des protonierten PBI.**

Dadurch tritt ein repulsiver Effekt auf, der ebenfalls dazu führt, dass weniger Vanadium-Spezies durch die Membran diffundieren und höhere Coulomb-Effizienzen er-

reicht werden können. Außerdem ist es möglich, dass durch die positive Ladung eine bessere Resistenz gegenüber dem oxidativen  $\text{VO}_2^+$  erreicht wird.

Um die bessere Coulomb-Effizienz beim methylierten PBI (siehe Abb. 91) zu erklären gibt es mehrere Möglichkeiten.



**Abbildung 91: Struktur des methylierten PBI.**

Zum einen wirkt die positive Ladung ebenfalls abstoßend, so dass die positiven Vanadium-Spezies abgestoßen werden, zum anderen ist es möglich, dass die Substituenten eine weitere Verengung der Kanäle bewirken und somit auch ein zusätzlicher size-exclusion-Effekt auftritt. Somit ist bei dieser Membran die Coulomb-Effizienz auch höher als bei der reinen PBI-Membran.

## Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass die methylierte PBI-Membran ausgezeichnete Effizienzen bei Verwendung in der Vanadium-Redox-Flow-Batterie aufzeigt. Dies ist auf die Struktur der Membran zurückzuführen, die neben im Vergleich zur Nafion-Membran kleineren Kanälen auch eine positive Ladung bei Kontakt mit dem sauren Elektrolyten aufzeigt. Durch den repulsiven Effekt kommt es zu einer sehr hohen Coulombeffizienz. Die höhere Leitfähigkeit ist möglicherweise ebenfalls durch die positive Ladung erklärbar, die den Transport von  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{HSO}_4^-$ -Ionen begünstigt.

Des Weiteren verändern sich die Effizienzen bei längerer Verwendung der methylierten PBI-Membran kaum, wohingegen bei den Referenz-Membranen besonders die Spannungs-Effizienz abnimmt. Damit zeigt die methylierte PBI-Membran auch eine konstanteste Performance, was für den Langzeitbetrieb der Batterie extrem wichtig ist.

Die synthetisierten Hybridmembranen zeigten in den Versuchen jedoch eher eine schlechte Performance. Hier müsste der Syntheseprozess optimiert werden, um Risse und Löcher in der Membran zu vermeiden.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge der vorliegenden Arbeit konnten erfolgreich Batterie-Einzelzellen mit unterschiedlichen geometrischen Oberflächen angefertigt werden, die die Untersuchung der verschiedenen Funktionsmaterialien sowohl im Schwefelsäure- als auch im Salzsäure-Elektrolyten ermöglichten. Durch die Vorbehandlung der Graphitfilz-Elektroden und die Bildung der C-O-Gruppen an deren Oberflächen konnte die elektrochemische Aktivität für die Reaktionen auf beiden Halbzellen-Seiten gesteigert werden. Die Verbesserung der Aktivität war sowohl im Schwefelsäure- wie auch im Salzsäure-Elektrolyten beobachtbar. Um die Kinetik und Reversibilität der ablaufenden Elektrodenreaktionen und damit die Spannungs-Effizienz der Vanadium-Redox-Flow-Batterie noch weiter zu steigern, ist es unerlässlich in Zukunft weiter an billigen, hochaktiven Elektrodenmaterialien zu forschen. Dabei werden vermutlich weiterhin die Kohlenstoff-basierten Materialien eine große Rolle spielen [118], da diese bisher die besten Eigenschaften in der Batterie zeigen.

Darüber hinaus wurde in der vorliegenden Arbeit ein Salzsäure- mit einem konventionellen Schwefelsäure-System verglichen. Dabei zeigt das Salzsäure-System bei gleichen Messbedingungen eine geringere Coulomb-, aber eine deutlich höhere Spannungs-Effizienz. Die erhöhte Spannungs-Effizienz ist hier auf die höhere Protonenkonzentration im Elektrolyten zurückzuführen, die folglich zu einer höheren Protonenleitfähigkeit führt. Da die niedrigere Coulomb-Effizienz im Salzsäure-System vermutlich auf die schlechtere chemische Stabilität der Membranen im Salzsäure-Elektrolyten zurückzuführen ist, wäre es künftig vorteilhaft auch an Membranen zu forschen, die in diesem System stabiler sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde zudem eine geeignete ionische Flüssigkeit synthetisiert und in einer organischen Vanadium-Redox-Flow-Batterie getestet. Mit einem solchen System sind zwar aufgrund des größeren Potentialfensters höhere Spannungen erreichbar, jedoch ist ein großes Manko dieser Systeme die niedrige Stromdichte und die niedrige Löslichkeit. Um die organischen Batterien zur Marktreife zu bringen ist es erforderlich, Systeme zu entwickeln die eine höhere Stromdichte auf-

weisen. Zudem ist es erforderlich Komponenten zu entwickeln, die weniger empfindlich auf Feuchtigkeit und Sauerstoff reagieren.

Außerdem war es in der vorliegenden Arbeit möglich, mit Hilfe einer modifizierten photoelektrochemischen Zelle die Aufladung der negativen Seite der Vanadium-Redox-Flow-Batterie zu ermöglichen. In diesem Zusammenhang wäre es interessant noch weitere Photokatalysatoren zu testen, so dass in Systemen mit einer höheren Vanadium-Konzentration eine schnelle und effektive Regenerierung des negativen Elektrolyten vonstattengehen kann.

Im Zuge der Kooperation mit der KIST Europe Forschungsgesellschaft mbH in Saarbrücken konnte gezeigt werden, dass eine methylierte Polybenzimidazol-Membran ausgezeichnete Coulomb- und Spannungs-Effizienzen bei Verwendung in der Vanadium-Redox-Flow-Batterie aufweist. Die Resultate sind vermutlich auf die Membran-Struktur zurückzuführen, die neben im Vergleich zur Nafion-Membran kleineren Kanälen auch eine positive Ladung bei Kontakt mit dem sauren Elektrolyten besitzt. Durch den repulsiven Effekt kommt es zu einer sehr hohen Coulomb-Effizienz. Die höhere Leitfähigkeit ist möglicherweise ebenfalls durch die positive Ladung erklärbar, die den Transport von  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{HSO}_4^-$ -Ionen begünstigt. Um die Funktionsweise dieser Membranen erklären zu können, sind jedoch noch weitere Tests durchzuführen. Auch wäre es interessant, Hybridmembranen zu synthetisieren, die die vorteilhaften Eigenschaften von Polybenzimidazol und einem anderen Polymer verbinden. Die Synthesen hierfür müssten jedoch noch weiter entwickelt und optimiert werden. Ebenso wäre es aufschlussreich, methylierte PBI-Membranen in verschiedenen Dicken herzustellen, um zu testen, wie sich dann Coulomb- und Spannungs-Effizienz verändern.

Insgesamt ist zu sagen, dass die (Vanadium-)Redox-Flow-Batterie als stationäre Energiespeichermethode in Zukunft weiter stark an Bedeutung gewinnen wird. Auf der Nordsee-Insel Pellworm wurde beispielsweise 2013 ein Energie-Großspeichersystem in Betrieb genommen, das mit Li-Ionen- und Redox-Flow-Batterien zwei moderne Akkutechniken verbindet [119]. Es ist zu erwarten, dass künftig noch weitere solche Systeme aufgebaut werden, da immer mehr auf regene-

relative Energien zurückgegriffen werden soll. Inzwischen sind auch bereits deutsche Firmen wie die SCHMID GmbH in Freudenstadt auf diese Technologie aufmerksam geworden [120]. Vor einigen Jahren war diese hauptsächlich in den asiatischen Ländern und den USA populär. Doch um eine weitere kommerzielle Verbreitung zu beschleunigen, ist es unerlässlich, die Funktionsmaterialien innerhalb der Vanadium-Redox-Flow-Batterie weiter zu optimieren oder neue Funktionsmaterialien zu entwickeln. Dabei muss ein besonderes Augenmerk auf den Preis gelegt werden, der vor allem aufgrund der teuren Separatormaterialien sehr hoch liegt. Zusätzlich ist es notwendig, alternative Elektrolyte zu finden, die zum einen eine höhere Energiedichte sowie einen niedrigeren Preis als der aktuelle Vanadium-Elektrolyt aufweisen. Dafür kommen beispielsweise Polymer-basierte Redox-Flow-Batterien in Frage, die ganz ohne Säure oder teure Metallsalze auskommen [121].



## 5. References

- [1] J.-F. Hake, W. Fischer, S. Venghaus, C. Weckenbrock, *Energy* 92 (2015) 532–546.
- [2] Deutsche Bundesregierung, 2015, [http://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/\\_node.html](http://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/_node.html), accessed November 2015.
- [3] Greenpeace e.V., 2006, <https://www.greenpeace.de/sites/www.greenpeace.de/files/20061101-Klimawandel-Alarm-fuer-die-Gletscher.pdf>, accessed Dezember 2017.
- [4] Greenpeace e.V., 2014, [https://www.greenpeace.de/sites/www.greenpeace.de/files/publications/ggreenpeace-fuer-eine-welt-ohne-klimachaos-ds-h00341\\_0.pdf](https://www.greenpeace.de/sites/www.greenpeace.de/files/publications/ggreenpeace-fuer-eine-welt-ohne-klimachaos-ds-h00341_0.pdf), accessed Dezember 2017.
- [5] M. C. Urban, *Science* 348 (2015) 571–573.
- [6] K.-D. Maubach, *2050: Energiewende*, 2nd ed., Springer VS, 2013.
- [7] Greenpeace e.V., 2015, <http://www.greenpeace.de/themen/energiewende/atomkraft/atommuell>, accessed November 2015.
- [8] AG Energiebilanzen e.V., 2015, <http://www.ag-energiebilanzen.de/>, accessed November 2015.
- [9] D. Oertel, *Energiespeicher – Stand und Perspektiven*, 2008, <https://www.tab-beim-bundestag.de/de/pdf/publikationen/berichte/TAB-Arbeitsbericht-ab123.pdf>, accessed Januar 2018.
- [10] GALAXY, 2015, <http://galaxy01.com/english/vrfb.htm>, accessed November 2015.
- [11] N. H. Hagedorn, National Aeronautics and Space Administration, Lewis Research Center, Final report, DOE/NASA/12726-24, NASA TM-83677 (1984).
- [12] M. Bartolozzi, *Journal of Power Sources* 27 (1989) 219–234.
- [13] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychick, R. Robins, Unisearch Limited, All-vanadium redox battery, US 4786567 A, Patent (1986).
- [14] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane, *Journal of the Electrochemical Society* 133 (1986) 1057–1058.
- [15] M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, *Journal of the Electrochemical Society* 158 (2011) R55-R79.
- [16] F. Cheng, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Advanced Materials* 23 (2011) 1695–1715.

- [17] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (2011) 1137–1164.
- [18] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* 101 (2013) 27–40.
- [19] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 (2014) 325–335.
- [20] M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon, H. Verseema, *International Journal of Energy Research* 34 (2010) 182–189.
- [21] M. R. Mohamed, H. Ahmad, M. N. Abu Seman, *International Review of Electrical Engineering* 7 (2012) 5610–5622.
- [22] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, F. C. Walsh, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 716–732.
- [23] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, *Advanced Functional Materials* 23 (2013) 970–986.
- [24] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 1253–1260.
- [25] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 2459–2465.
- [26] L. Xiao-gang, H. Ke-long, L. Su-qin, C. Li-quan, *Journal of Central South University of Technology* 14 (2007) 51–56.
- [27] C. Gao, N. Wang, S. Peng, S. Liu, Y. Lei, X. Liang, S. Zeng, H. Zi, *Electrochimica Acta* 88 (2013) 193–202.
- [28] J. M. Sieben, M. M. E. Duarte, C. E. Mayer, *ChemCatChem* 2 (2010) 182–189.
- [29] Y. Men, T. Sun, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 3482–3488.
- [30] X. Wu, H. Xu, P. Xu, Y. Shen, L. Lu, J. Shi, J. Fu, H. Zhao, *Journal of Power Sources* 263 (2014) 104–109.
- [31] G. Wei, C. Jia, J. Liu, C. Yan, *Journal of Power Sources* 220 (2012) 185–192.
- [32] W. Li, J. Liu, C. Yan, *Journal of Solid State Electrochemistry* 17 (2013) 1369–1376.
- [33] W. Li, J. Liu, C. Yan, *Electrochimica Acta* 79 (2012) 102–108.
- [34] C. Flox, J. Rubio-García, M. Skoumal, T. Andreu, J. Morante, *Carbon* 60 (2013) 280–288.
- [35] Y. Shao, X. Wang, M. Engelhard, C. Wang, S. Dai, J. Liu, Z. Yang, Y. Lin, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 4375–4379.

- [36] Z. González, C. Botas, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Álvarez, R. Menéndez, *Journal of Power Sources* 241 (2013) 349–354.
- [37] C. Yao, H. Zhang, T. Liu, X. Li, Z. Liu, *Journal of Power Sources* 218 (2012) 455–461.
- [38] Y. Shen, H. Xu, P. Xu, X. Wu, Y. Dong, L. Lu, *Electrochimica Acta* 132 (2014) 37–41.
- [39] X. Wu, H. Xu, L. Lu, H. Zhao, J. Fu, Y. Shen, P. Xu, Y. Dong, *Journal of Power Sources* 250 (2014) 274–278.
- [40] C. Flox, J. Rubio-Garcia, R. Nafria, R. Zamani, M. Skoumal, T. Andreu, J. Arbiol, A. Cabot, J. R. Morante, *Carbon* 50 (2012) 2347–2374.
- [41] Z. González, A. Sánchez, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 1379–1382.
- [42] W. H. Wang, X. D. Wang, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6755–6762.
- [43] K. J. Kim, M.-S. Park, J.-H. Kim, U. Hwang, N. J. Lee, G. Jeong, Y.-J. Kim, *Chemical Communications* 48 (2012) 5455–5457.
- [44] B. Li, M. Gu, Z. Nie, X. Wie, C. Wang, V. Sprenkle, W. Wang, *Nano Letters* 14 (2014) 158–165.
- [45] T.-M. Tseng, R.-H. Huang, C.-Y. Huang, K.-L. Hsueh, F.-S. Shieu, *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2013) A690-A696.
- [46] B. Sun, M. Skylas-Kazacos, *Electrochimica Acta* 36 (1991) 513–517.
- [47] D. J. Suárez, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *ChemSusChem* 7 (2014) 914–918.
- [48] B. Li, M. Gu, Z. Nie, Y. Shao, Q. Luo, X. Wie, X. Li, J. Xiao, C. Wang, V. Sprenkle, W. Wang, *Nano Letters* 13 (2013) 1330–1335.
- [49] T.-M. Tseng, R.-H. Huang, C.-Y. Huang, C.-C. Liu, K.-L. Hsueh, F.-S. Shieu, *Journal of the Electrochemical Society* 161 (2014) A1132-A1138.
- [50] Ion Power, Nafion Store, 2015,  
[http://www.nafionstore.com/NAFION\\_Membranes\\_s/58.htm](http://www.nafionstore.com/NAFION_Membranes_s/58.htm), accessed Oktober 2015.
- [51] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, I. Vankelecom, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 1147–1160.
- [52] K.Y. Wang, T. S. Chung, *Journal of Membrane Science* 281 (2006) 307–315.

- [53] K.Y. Wang, Y. Xiao, T. S. Chung, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 5807–5817.
- [54] B. Xing, O. Savadogo, *Electrochemistry Communications* 2 (2000) 697–702.
- [55] L. An, L. Zeng, T. S. Zhao, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 10602–10606.
- [56] X. Glipa, B. Bonnet, B. Mula et al., *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 3045–3049.
- [57] L. An, T. S. Zhao, Y. Li, Q. X. Wu, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 7536–7538.
- [58] L. An, T. S. Zhao, Q. X. Wu, L. Zeng, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 14536–14542.
- [59] H. Hou, G. Sun, R. He, B. Sun, W. Jin, H. Liu, Q. Xin, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 7172–7176.
- [60] T. Mohammadi, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Membrane Science* 98 (1995) 77–87.
- [61] X. Luo, Z. Lu, J. Xi, Z. Wu, W. Zhu, L. Chen, X. Qiu, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 20310–20314.
- [62] L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, J. Liu, Z. Yang, *Advanced Energy Materials* 1 (2011) 394–400.
- [63] S. Kim, M. Vijayakumar, W. Wang, J. Zhang, B. Chen, Z. Nie, F. Chen, J. Hu, L. Li, Z. Yang, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 18186–18193.
- [64] S. Kim, E. Thomsen, G. Xia, Z. Nie, J. Bao, K. Recknagle, W. Wang, V. Viswanathan, Q. Luo, X. Wie, A. Crawford, G. Coffey, G. Maupin, V. Sprenkle, *Journal of Power Sources* 237 (2013) 300–309.
- [65] M. Skyllas-Kazacos, C. Peng, M. Cheng, *Electrochemical and Solid-State Letters* 2 (1999) 121–122.
- [66] S.-H. Shin, S.-H. Yun, S.-H. Moon, *RSC Advances* 3 (2013) 9095–9116.
- [67] Q. Liu, A. E. S. Sleightholme, A. A. Shinkle, Y. Li, L. T. Thompson, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2312–2315.
- [68] A. A. Shinkle, A. E. S. Sleightholme, L. D. Griffith, L. T. Thompson, C. W. Monroe, *Journal of Power Sources* 206 (2012) 490–496.
- [69] D. Zhang, Q. Liu, X. Shi, Y. Li, *Journal of Power Sources* 203 (2012) 201–205.

- [70] T. Herr, P. Fischer, J. Tübke, K. Pinkwart, P. Elsner, *Journal of Power Sources* 265 (2014) 317–324.
- [71] W. Wang, X. Wang, *Rare Metals* 26 (2007) 131–135.
- [72] H. Fei, W. Gui-Xin, Y. Kang-Ping, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 28 (2012) 898–904.
- [73] Z. He, L. Chen, Y. He, C. Chen, Y. Jiang, Z. He, S. Liu, *Ionics* 19 (2013) 1915–1920.
- [74] H. Fei, Z. Qiang, L. ChunHui, W. GuiXin, Y. KangPing, L. DongMei, *Chinese Science Bulletin* 57 (2012) 4237–4243.
- [75] S. Li, K. Huang, S. Liu, D. Fang, X. Wu, D. Lu, T. Wu, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5483–5487.
- [76] X. Wu, S. Liu, N. Wang, S. Peng, Z. He, *Electrochimica Acta* 78 (2012) 475–482.
- [77] G. Wang, J. Chen, X. Wang, J. Tian, H. Kang, X. Zhu, Y. Zhang, X. Liu, R. Wang, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 709 (2013) 31–38.
- [78] J. Liu, S. Liu, Z. He, H. Han, Y. Chen, *Electrochimica Acta* 130 (2014) 314–321.
- [79] J. Zhang, L. Li, Z. Nie, B. Chen, M. Vijayakumar, S. Kim, W. Wang, B. Schwenzer, J. Liu, Z. Yang, *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (2011) 1215–1221.
- [80] D. Aaron, Z. Tang, A. B. Papandrew, T. A. Zawodzinski, *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (2011) 1175–1182.
- [81] C. H. Haman, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4th ed., WILEY, 2005.
- [82] J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*, WILEY, 1987.
- [83] H.-H. Perkampus, *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer-Verlag, 2013.
- [84] J. W. Olesik, *Analytical Chemistry* 63 (1991) 12A–21A.
- [85] A. B. Britz, *Elektrokatalyse in der Vanadium-Redox-Fluss-Batterie und Kopplung der Redox-Fluss-Batterie mit der Brennstoffzelle*, Dissertation, Saarbrücken, 2016.
- [86] SGL GROUP, 2015, [http://www.sglgroup.com/cms/\\_common/downloads/products/product-groups/gs/brochures/Specialty\\_Graphites\\_for\\_Energy\\_Storage\\_e.pdf](http://www.sglgroup.com/cms/_common/downloads/products/product-groups/gs/brochures/Specialty_Graphites_for_Energy_Storage_e.pdf), accessed Oktober 2015.

- [87] S. Kim, T. B. Tighe, B. Schwenzer, J. Yan, J. Zhang, J. Liu, Z. Yang, M. A. Hickner, *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (2011) 1201–1213.
- [88] C. Jia, J. Liu, C. Yan, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 4380–4383.
- [89] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4th ed., WILEY, 2006.
- [90] C. Sun, J. Chen, H. Zhang, X. Han, Q. Luo, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 890–897.
- [91] A. Tang, J. Bao, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 10737–10747.
- [92] C. Jia, J. Liu, C. Yan, *Journal of Power Sources* 203 (2012) 190–194.
- [93] M. Ue, K. Ida, S. Mori, *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 2989–2992.
- [94] Santa Cruz Biotechnology, 2017,  
[https://www.google.de/search?q=vanadium+acetylacetonate&client=firefox-b&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiG5\\_qhg4TTAhWBmywKHBYbkBdEQ\\_AUIBigB&biw=1600&bih=766#imgrc=3\\_EX\\_JT241O-qM](https://www.google.de/search?q=vanadium+acetylacetonate&client=firefox-b&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiG5_qhg4TTAhWBmywKHBYbkBdEQ_AUIBigB&biw=1600&bih=766#imgrc=3_EX_JT241O-qM;)., accessed März 2017.
- [95] T. Yasuda, M. Watanabe, *Material Research Society Bulletin* 38 (2013) 560–566.
- [96] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chemical Reviews* 108 (2008) 206–237.
- [97] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 35 (2006) 1475–1517.
- [98] H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chemical Communications* 24 (2007) 2539–2541.
- [99] R. J. Abraham, M. Mobli, *Modelling 1H NMR Spectra of Organic Compounds: Theory, Applications and NMR Prediction Software*, WILEY, 2008.
- [100] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, WILEY-VCH, 2005.
- [101] S.-Y. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda, M. Watanabe, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 9764–9773.
- [102] T. Sukkar, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004) 137–145.
- [103] T. Sukkar, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Membrane Science* 222 (2003) 235–247.
- [104] T. Sukkar, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Membrane Science* 222 (2003) 249–264.

- [105] S. Corcuera, M. Skyllas-Kazacos, *European Chemical Bulletin* 1 (2012) 511–519.
- [106] S. Peng, N. Wang, C. Gao, Y. Lei, X. Liang, S. Liu, Y. Liu, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 4388–4396.
- [107] A. H. Whitehead, M. Harrer, *Journal of Power Sources* 230 (2013) 271–276.
- [108] S. Rudolph, U. Schröder, I. M. Bayanov, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 703 (2013) 29–37.
- [109] A. Eberhardt, *Herstellung und Charakterisierung von Halbleiterkatalysator-Systemen zur Photo(elektro)katalytischen Wasserspaltung*, Dissertation, Saarbrücken, 2014.
- [110] bürkert, 2016,  
[https://www.buerkert.de/de/content/download/9318/335016/version/4/file/DEBestandig\\_D.pdf](https://www.buerkert.de/de/content/download/9318/335016/version/4/file/DEBestandig_D.pdf), accessed März 2016.
- [111] C. L. Wu, C. K. Wang, C. K. Lin, S. C. Wang, J. L. Huang, *Surface and Coatings Technology* 231 (2013) 403–407.
- [112] C.-Y. Kim, M. Lee, S.-H. Huh, E.-K. Kim, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 53 (2010) 176–183.
- [113] K. Belener, *Optimierung zweier Vanadium-Redox-Flow-Batterie-Hybridsysteme*, Masterarbeit, 2015.
- [114] T. Ndlovu, B. B. Mamba, S. Sampath, R. W. Krause, O. A. Arotiba, *Electrochimica Acta* 128 (2014) 48–53.
- [115] X. L. Zhou, T. S. Zhao, L. An, L. Wei, C. Zhang, *Electrochimica Acta* 153 (2015) 492–498.
- [116] W. Y. Hsu, T. D. Gierke, *Journal of Membrane Science* 13 (1983) 307–326.
- [117] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, *Nature Materials* 7 (2007) 75–83.
- [118] M. Chakrabartia, N. Brandonc, S. Hajimolanaa, F. Tariqc, V. Yufit, M. Hashim, M. Hussian, C. J. Low, P. Aravind, *Journal of Power Sources* 253 (2014) 150–166.
- [119] NORDSEE-INSEL Pellworm, 2016, <http://www.pellworm.de/so-schoen-ist-es-hier/natur-und-oekologie/smartregion-pellworm.html>, accessed Mai 2016.
- [120] SCHMID, 2016, <http://schmid-energy-systems.com/>, accessed Mai 2016.
- [121] T. Janoschka, N. Martin, U. Martin, C. Friebe, S. Morgenstern, H. Hiller, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Nature* 527 (2015) 78–81.

## 6. Anhang

### 6.1 Technische Zeichnungen

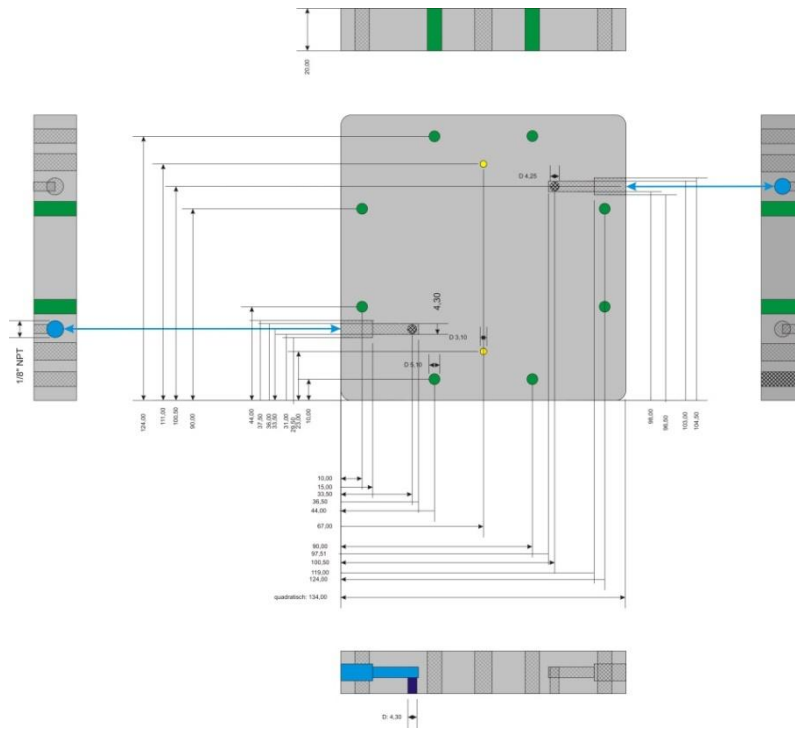


Abbildung 92: Endplatte aus PVC (Kathodenseite).

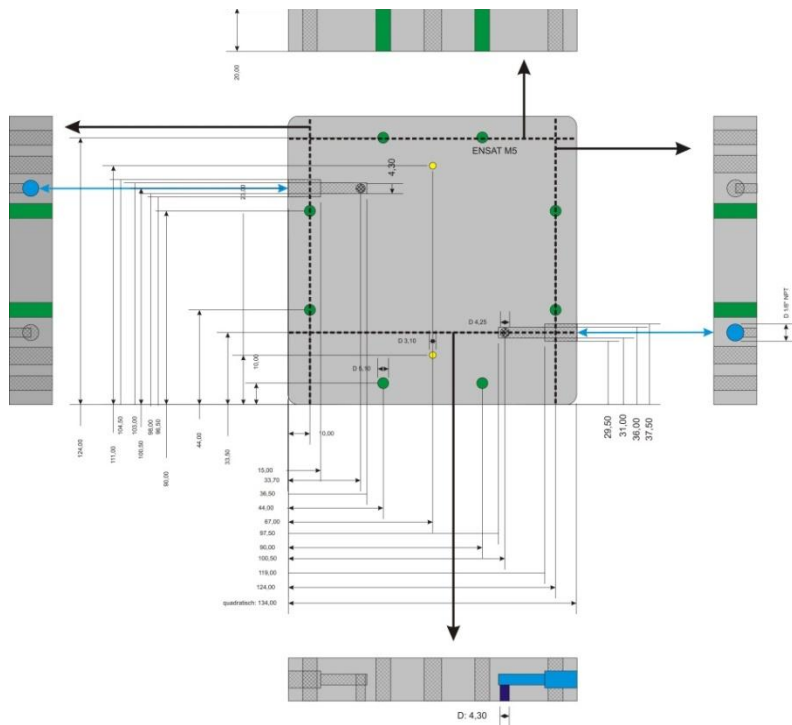
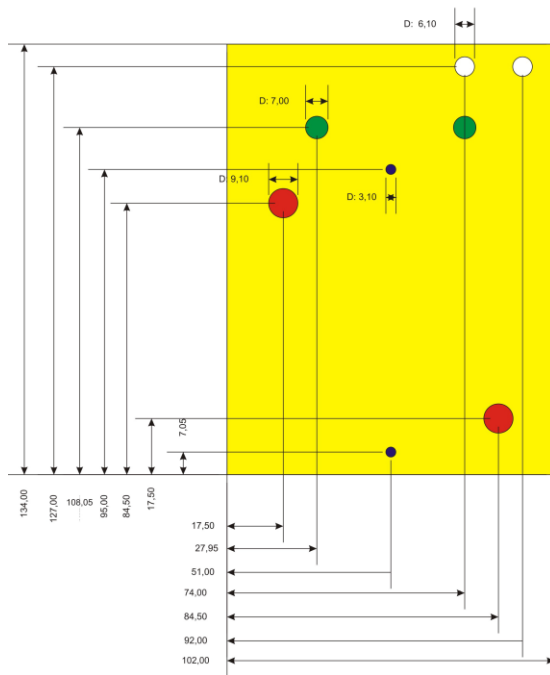


Abbildung 93: Endplatte aus PVC (Anodenseite).



Körpermaterial: Kupfer  
 Materialdicke: 1,45 mm



Körpermaterial: Kupfer  
 Materialdicke: 5,2 mm

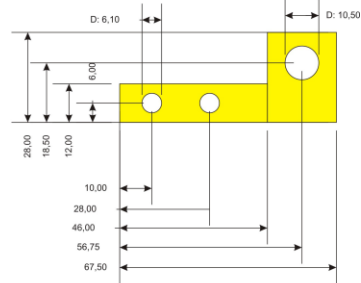


Abbildung 94: Kollektorplatte aus Kupfer.

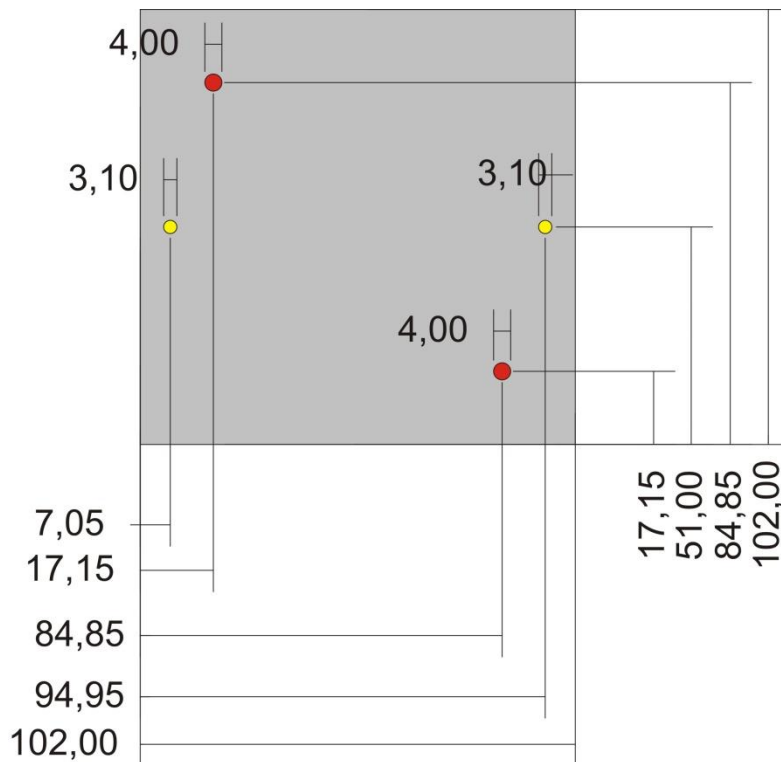


Abbildung 95: Graphitplatte (Anode).

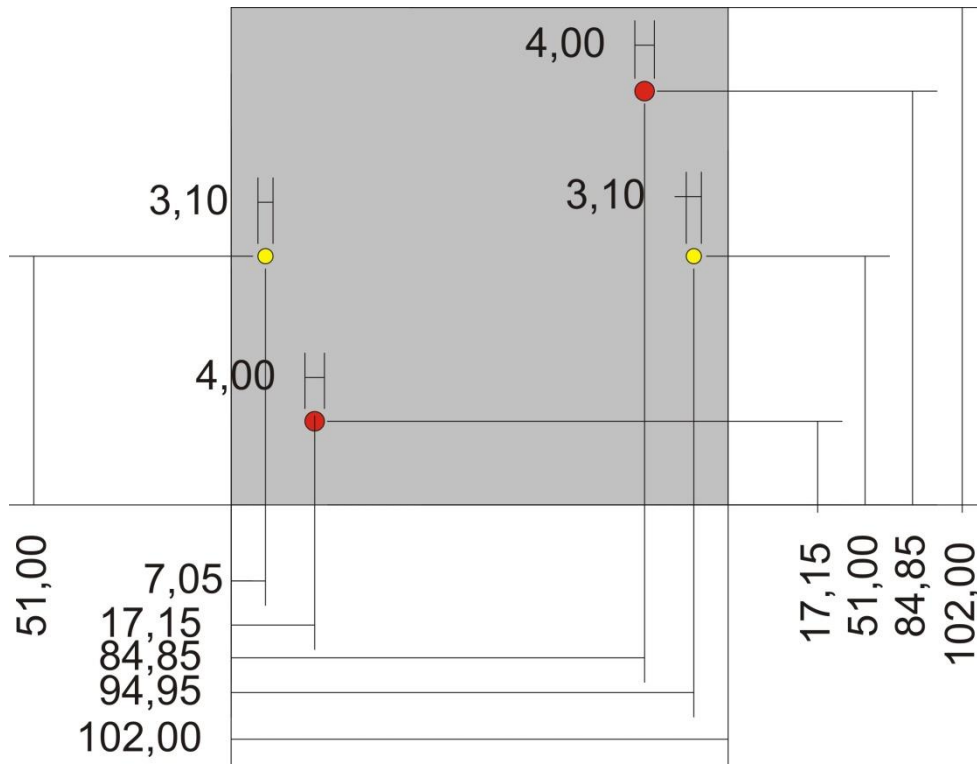


Abbildung 96: Graphitplatte (Kathode).

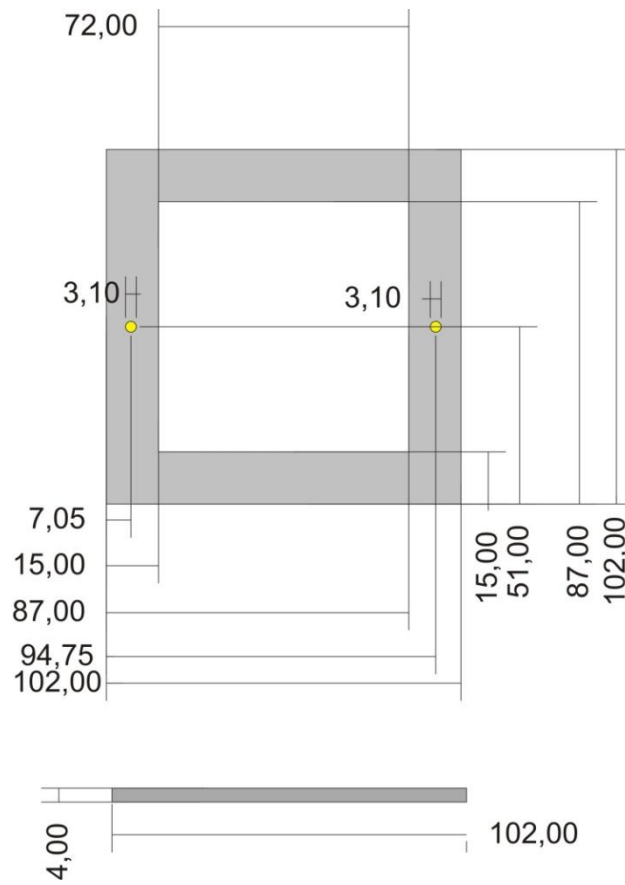


Abbildung 97: Viton-Rahmen.

## 6.2 Liste der verwendeten Chemikalien und Materialien

**Tabelle 25: Liste der verwendeten Chemikalien.**

Substanz	Hersteller
Vanadium(IV)oxisulfat · x H <sub>2</sub> O	ChemPUR
Schwefelsäure, 95 %	AnalaR Normapur
Salzsäure, 37 %	ZChL
Magnesiumsulfat, 99 %, reinst	Grüssing GmbH
Tetraethylammonium-tetrafluoroborat (TEA-BF <sub>4</sub> ), 99 %	Alfa Aesar
Vanadium(III)acetylacetonat	Aldrich
Oxalsäure-Dihydrat	Roth
Acetonitril, reinst	ZChL
Acetylaceton	ZChL
Wolfram, 99,9 %	Acros
Wasserstoffperoxid, 33 %	VWR
Ethanol, 99 %	ZChL

**Tabelle 26: Titanscheiben (Goodfellow)**

Eigenschaften	
Titangehalt	99,6 %
Härtegrad	geglüht
Dicke	2,0 mm +/- 10 %
Durchmesser	15,0 mm +/- 0,5 mm

**Tabelle 27: Graphitfilz GFD 4.6 EA**

Eigenschaften	
Rohdichte	0.09 g/cm <sup>3</sup>
Dicke	4.6 mm
Polymer	Polyacrylnitril (PAN)

**Tabelle 28: Bipolarplatte (PPG 86)**

<b>Eigenschaften</b>	
Polymer	Polypropylen
Rohdichte	1,85 g/cm <sup>3</sup>
Dicke	3 mm

## 6.3 Messergebnisse

### Ergebnisse der Lade-/Entladetests des HCl-Systems (Kapitel 3.1.2)

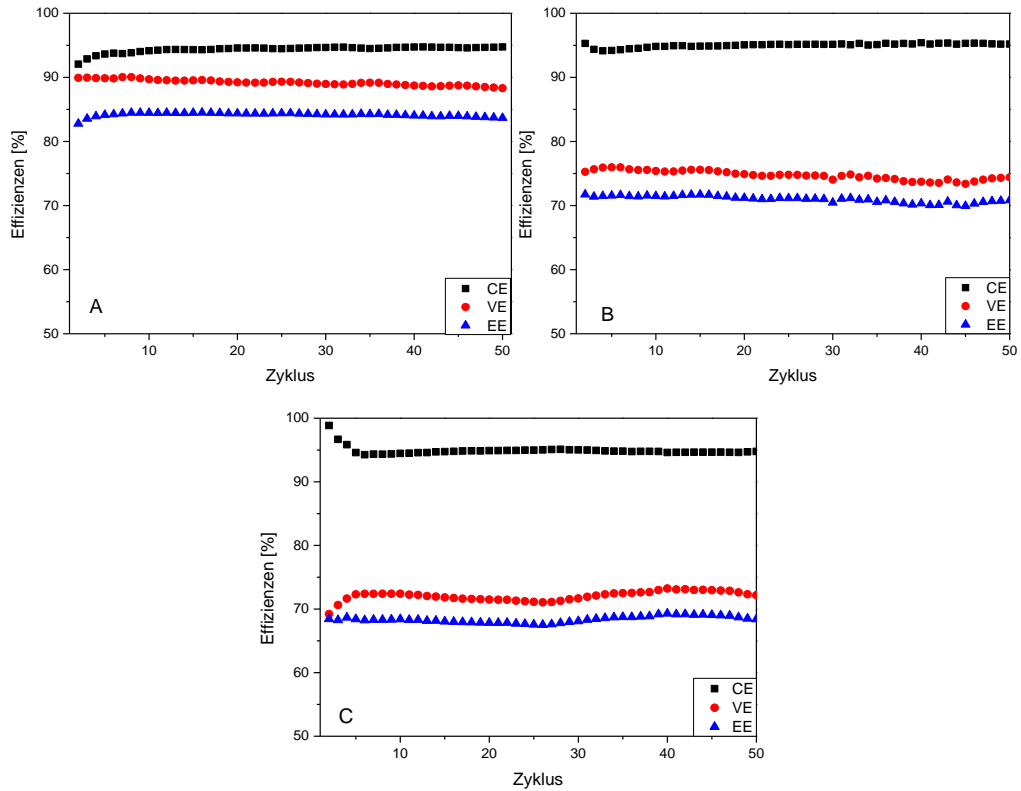


Abbildung 98: Effizienzen bei Verwendung der F-1850-Membran bei allen 50 Zyklen bei 20 mA/cm<sup>2</sup> (A), 40 mA/cm<sup>2</sup> (B) und 80 mA/cm<sup>2</sup> (C).

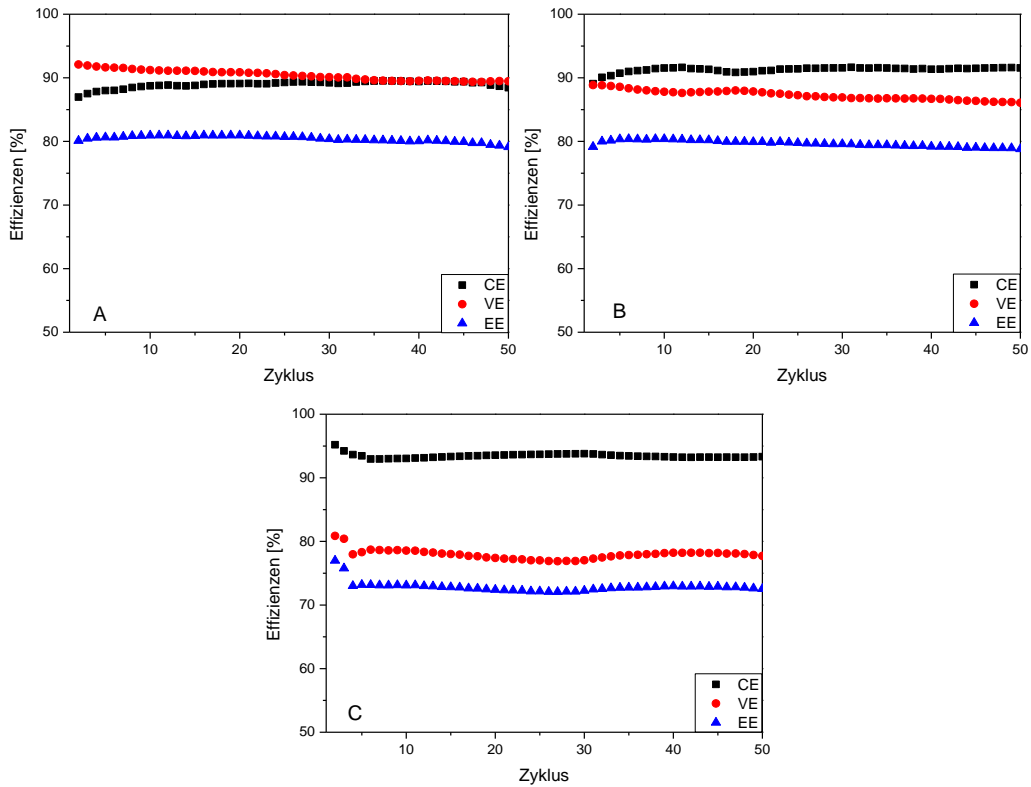


Abbildung 99: Effizienzen bei Verwendung der FX-7050-Membran bei allen 50 Zyklen bei 20 mA/cm<sup>2</sup> (A), 40 mA/cm<sup>2</sup> (B) und 80 mA/cm<sup>2</sup> (C).

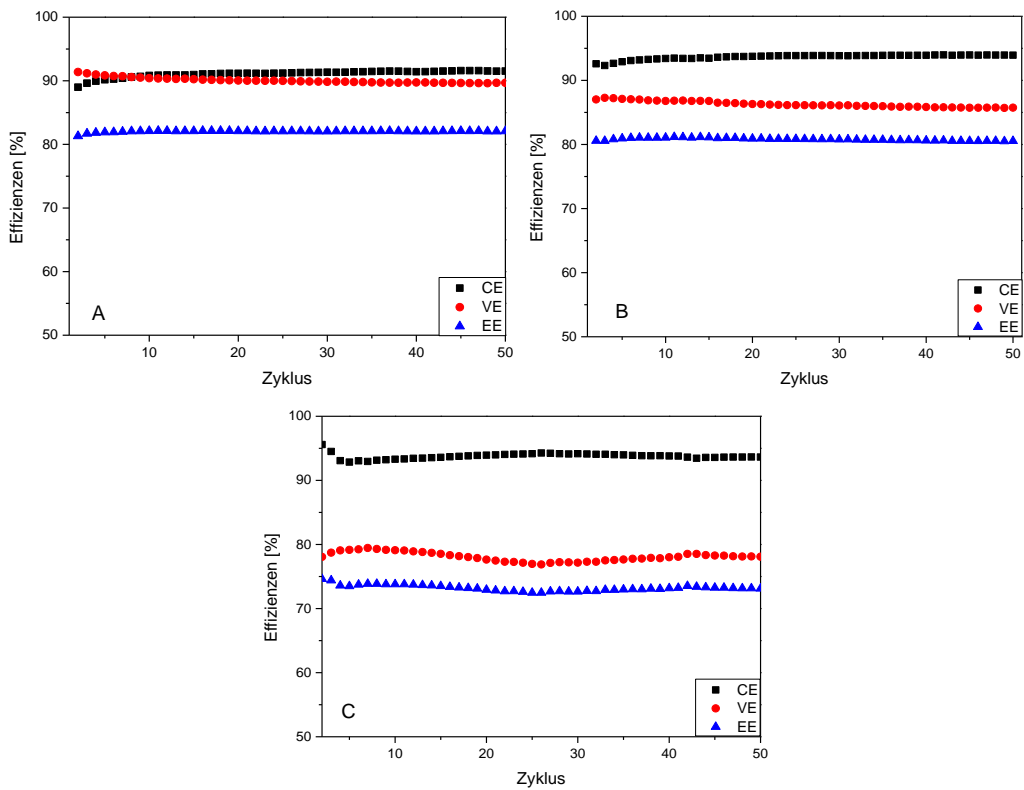


Abbildung 100: Effizienzen bei Verwendung der F-9120-Membran bei allen 50 Zyklen bei 20 mA/cm<sup>2</sup> (A), 40 mA/cm<sup>2</sup> (B) und 80 mA/cm<sup>2</sup> (C).

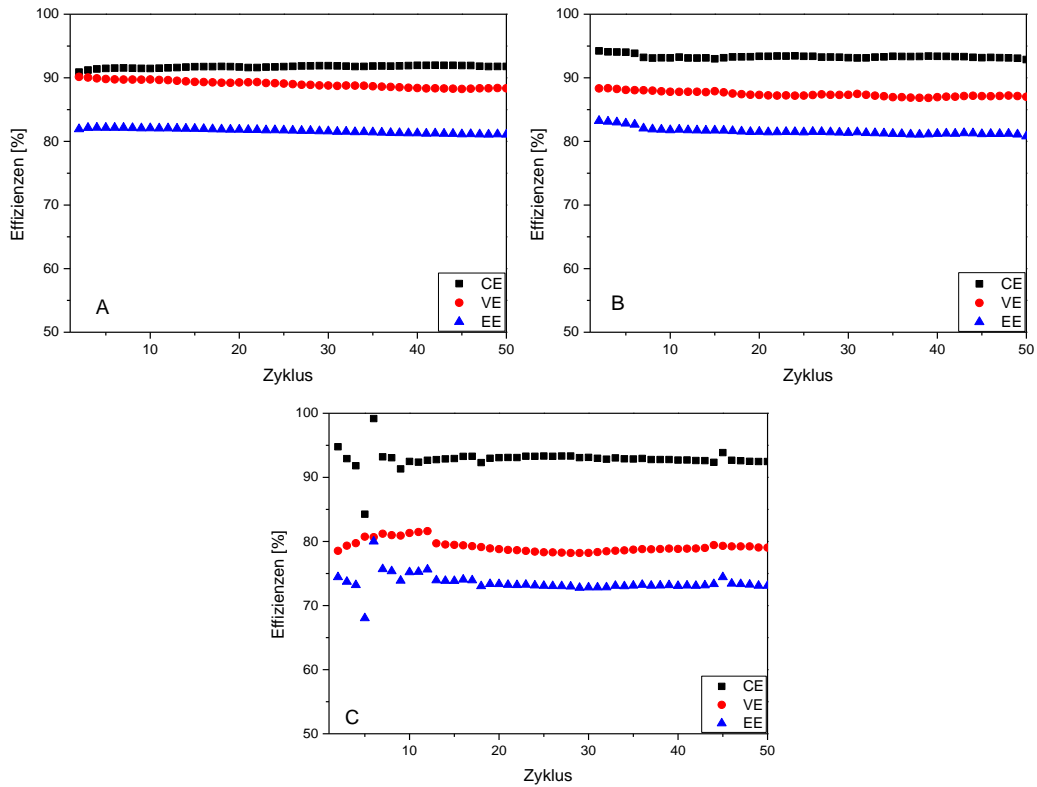
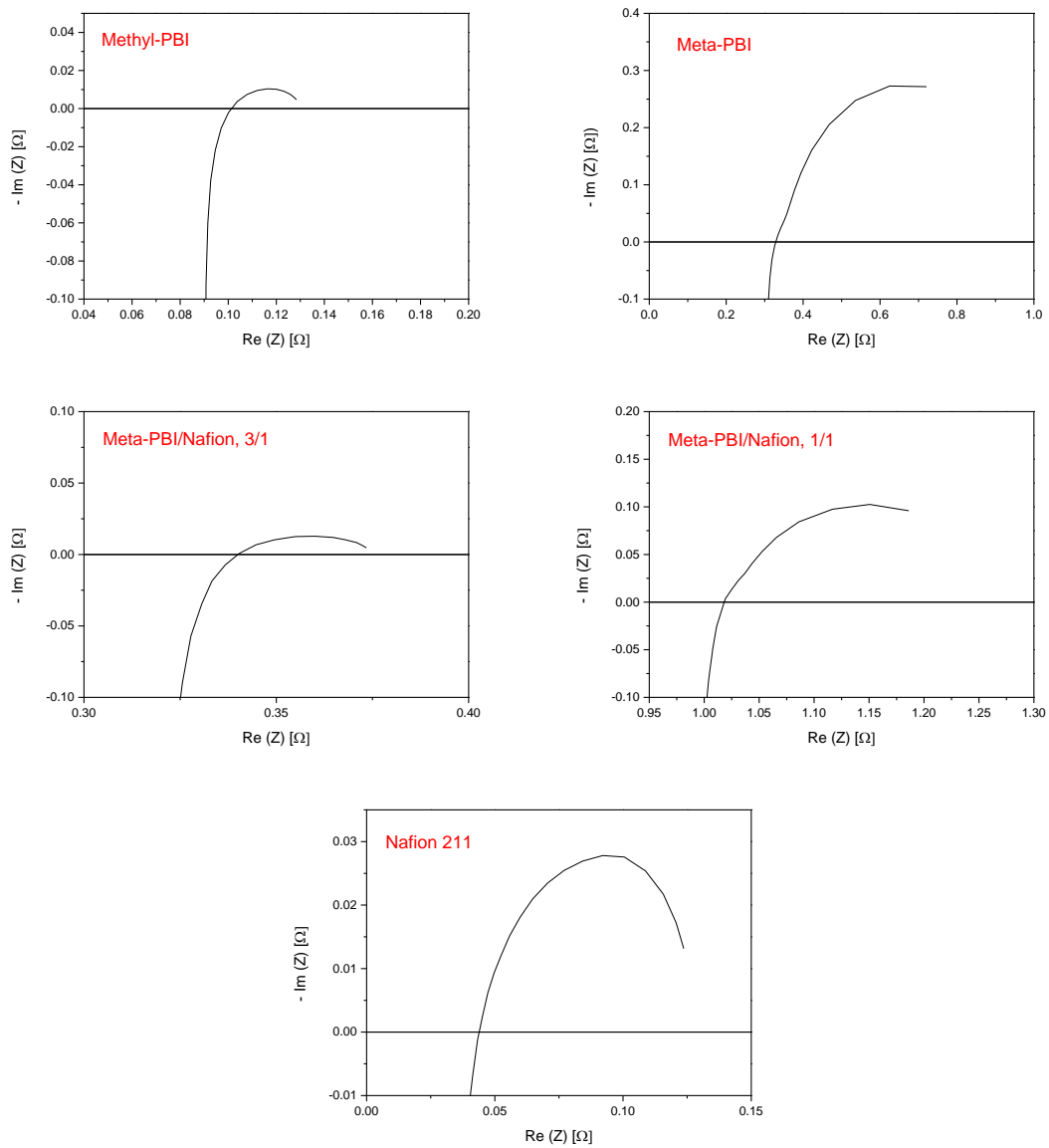


Abbildung 101: : Effizienzen bei Verwendung der F-9120-Membran bei allen 50 Zyklen bei 20 mA/cm<sup>2</sup> (A), 40 mA/cm<sup>2</sup> (B) und 80 mA/cm<sup>2</sup> (C).

Tabelle 29: Effizienzen (Mittelwert), berechnet aus den Lade-/Entladekennlinien des HCl-Systems.

	j [mA/cm <sup>2</sup> ]	CE [%]	VE [%]	EE [%]
<b>F-1850</b>	20	94,4	89,2	84,2
	40	95,0	74,7	71,0
	80	94,9	72,1	68,4
<b>FX-7050</b>	20	89,0	90,4	80,4
	40	91,3	87,3	79,7
	80	93,5	78,0	72,9
<b>F-9120</b>	20	91,1	90,1	82,1
	40	93,7	86,3	80,8
	80	93,8	78,1	73,2
<b>Nafion 115</b>	20	91,7	89,0	81,7
	40	93,3	87,4	81,6
	80	92,8	79,2	73,6

## Impedanzmessungen (Kapitel 3.2)



**Abbildung 102: Impedanzmessungen in der  $10 \text{ cm}^2$ -Zelle für verschiedene Membranen mit dem konventionellen Schwefelsäure-Elektrolyten.**



## EDX – Messungen der Hybridmembranen

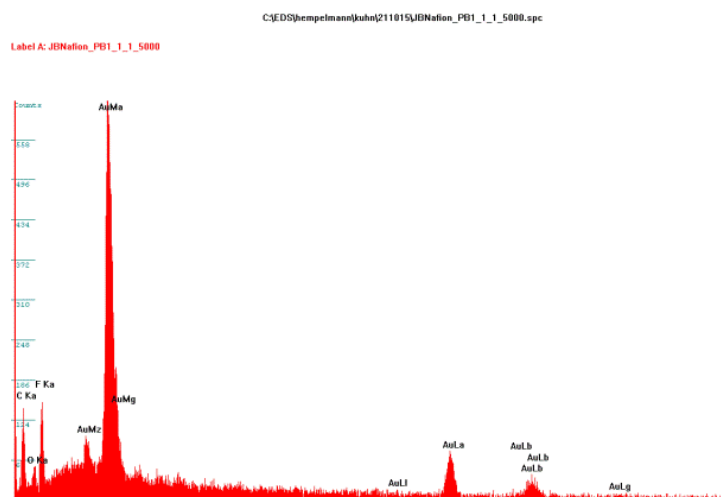
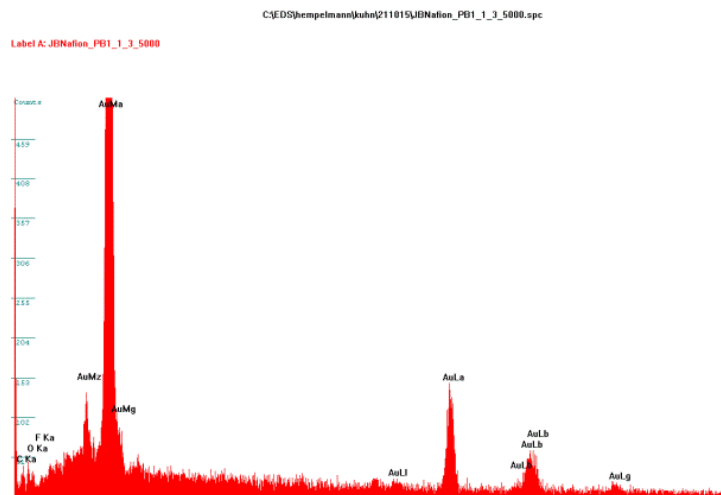


Abbildung 103: EDX-Messung der Meta-PBI/Nafion 3/1 (oben)- und der Meta-PBI/Nafion 1/1-Membranen (unten).

## 6.4 Veröffentlichungen

### Publikationsliste

- R. Hempelmann, J. Baumgarten, A. B. Britz, V. Vijayaratnam, B. Schley, *Batterien als Speicher für regenerative Energien*, magazin forschung, **2014**, Ausgabe 1, 4-11.
- A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann, *Graphite electrodes electrochemically modified with  $WO_3$  and  $MoO_3$  for the positive side of a Vanadium Redox FlowBattery*, eingereicht bei Physical Chemistry Chemical Physics, **2015**.
- J. Baumgarten, A. B. Britz, R. Hempelmann, *Direct comparison of a pure sulfate to a sulfate-chloride mixed electrolyte system for the all-vanadium redox flowbattery*, **2017**.
- K. L. A. Belener, J. Baumgarten, A. B. Britz, R. Hempelmann, *A new Vanadium Redox FlowBattery hybrid system*, **2016**.

### Posterbeiträge

- A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann, *Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB): Ein Energiespeicher der Zukunft*, **November 2012**, Energietransformationen – Die Rolle der Chemie, Karlsruhe
- A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann, *Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB): Ein Energiespeicher der Zukunft*, **Juli 2013**, Auf zu neuen Horizonten: Horizon 2020, EU-Forschungscampus, Universität des Saarlandes, Saarbrücken
- J. Baumgarten, A. B. Britz, R. Hempelmann, *Studies on functional components of the Redox-Flow-Battery*, **August 2013**, Energy Research / Research

Energy, Postersymposium, INM – Leibniz Institute for New Materials, Saarbrücken

- J. Baumgarten, A. B. Britz, V. Fossog, R. Hempelmann, *Non-aqueous vanadium redox flow systems containing ionic liquids*, **September 2013**, GDCh Wissenschaftsforum, Darmstadt, Spitzenposter
- A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann, *The Redox-Flow-Battery: Development of functional components*, **September 2013**, EUROMAT European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Sevilla
- J. Baumgarten, R. Hempelmann, *Untersuchung alternativer Elektrolyte für die Redox-Flow-Batterie*, **November 2013**, Doktorandentag der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III, Saarbrücken
- J. Baumgarten, A. B. Britz, R. Hempelmann, *Studies on the electrolyte of the vanadium redox flow battery*, **November 2013**, Electrochemistry for surface modification and analysis: environmental and energy issues, Nancy
- A. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann, *Studies on functional materials in redox-flow-battery and coupling with one fuel cell side*, **November 2013**, Electrochemistry for surface modification and analysis: environmental and energy issues, Nancy
- A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann, *Electrochemically modified electrodes for the Vanadium-Redox-Flow Battery*, **September 2014**, Electrochemistry: Basic Science and Key Technology for Future Applications, Mainz
- J. Baumgarten, A. B. Britz, K. L. A. Belener, R. Hempelmann, *Investigation of the HCl system and comparison to the conventional H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system for Vanadium-Redox-Flow-Batteries*, **Juni 2015**, The International Flow-Battery Forum, Glasgow

## Vorträge

- J. Baumgarten, A. B. Britz, V. Fossog, R. Hempelmann, *Non-aqueous vanadium redox flow systems containing ionic liquids*, **September 2013**, GDCh Wissenschaftsforum Darmstadt, Postervortrag
- A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann, *Redox-Flow-Batterien als Zwischenspeicher für Elektromobilität*, **Oktober 2013**, Vernetzungstreffen Redox-Flow-Batterien, Goslar
- A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann, *Die Redox-Flow-Batterie*, **Dezember 2013**, Laborgespräche: Von Energiespeicher bis Leichtbau – Neues aus der Elektrochemie, Saarbrücken
- J. Baumgarten, A. B. Britz, R. Hempelmann, *Redox-Flow-batteries as temporary storage systems of solar energy for electromobility*, **Februar 2014**, Vernetzungstreffen Redox-Flow-Batterien, Frankfurt
- A. B. Britz, J. Baumgarten, R. Hempelmann, *Functional materials of the Vanadium-Redox-Flow-Battery*, **März 2014**, Kraftwerk Batterie – Lösungen für Automobil und Energieversorgung, Münster
- J. Baumgarten, A. B. Britz, R. Hempelmann, *Investigation and Optimization of functional materials in the all-vanadium redox flow battery*, **Juni 2015**, Scientific Workshop: Redox flow batteries for renewable energy storage, Nancy

## 6.5 Öffentlichkeitsarbeit

- Besuch von 50 Schülern aus Saint Avold, **Januar 2013**, Universität des Saarlandes, Saarbrücken
- Versuche zur Redox-Flow-Batterie mit Schülern des Albertus-Magnus-Gymnasiums St. Ingbert, **Februar/März 2013**, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (BnE-Projekt, „Bildung für nachhaltige Entwicklung“)
- Business meets Research, **Mai 2013**, Luxembourg
- Europatag, **Mai 2013**, Universität des Saarlandes, Saarbrücken
- Tag der offenen Tür, **Juni 2013**, Universität des Saarlandes, Saarbrücken
- Doktorandentag der Chemie, **Juli 2013**, Universität des Saarlandes, Saarbrücken
- MINT Campus Alte Schmelz, Informationsveranstaltung, **August 2013**, St. Ingbert
- Welt der Familie, **September 2013**, Messegelände Saarbrücken
- Umweltforum Saar 2013 „Energiewende konkret“, **Oktober 2013**, IHK Saarbrücken
- „Faïtes-du-Solaire“, **Oktober 2013**, Villers-lès-Nancy
- Energiekongress der Großregion, **November 2013**, Trier

## 6.6 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann für die interessante und aktuelle Themenstellung und die großzügige Unterstützung. Ohne die Bereitstellung erstklassiger Laborausstattung wäre die Durchführung der vorliegenden Arbeit nicht möglich gewesen. Außerdem möchte ich mich für die Möglichkeit der Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen bedanken, wo ich die Ergebnisse meiner Arbeit selbst präsentieren durfte.
- Herrn Dr. Harald Natter für die nette Betreuung, vor allem während der Abwesenheit von Herrn Prof. Dr. Hempelmann.
- Allen Projektpartnern des EU-Projektes „RFB-Solar“ für die ausgezeichnete wissenschaftliche und organisatorische Zusammenarbeit: Dem CNRS unter der Leitung von Prof. Dr. Alain Walcarius, der Nano-X GmbH, dem IZES, der FuMA-Tech GmbH sowie der EURICE GmbH.
- Dem Programm INTERREG IV-A der Europäischen Union für die finanzielle Unterstützung.
- Meiner „Projektkollegin“ Frau Dr. Anette Britz für die sehr gute Teamarbeit, die vielen fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen sowie für ihre stets herzliche und aufmunternde Art.
- Meinem fleißigen Masterstudenten Kevin Belener für die gute Zusammenarbeit, vor allem bei der Kopplung der Vanadium-Redox-Flow-Zelle mit der elektrochemischen Wasserspaltung.
- Herrn Dan Durneata für die stete Hilfsbereitschaft, insbesondere bei der Reparatur der Potentiostaten und Booster.

- Der KIST Europe Forschungsgesellschaft mbH, vor allem Herrn Dr. Sangwon Kim, für die gute Kooperation auf dem Gebiet der Membrancharakterisierung.
- Frau Sylvia Kuhn für die vielen REM-Aufnahmen und EDX-Messungen.
- Frau Elfi Jungblut für die ICP-OES-Messungen.
- Herrn Dieter Münch für die Herstellung zahlreicher Referenzelektroden, die Beschaffung von Laborutensilien und die Hilfe bei Problemen aller Art.
- Herrn Rudolf Richter für das Design der gekoppelten Zelle.
- Der Werkstatt der Physikalischen Chemie für die Anfertigung und Reparatur der Messzellen.
- Frau Petra Theobald für die Unterstützung bei der Bewältigung aller administrativen Arbeiten.
- Dem gesamten Arbeitskreis, vor allem der Elektrochemie-Gruppe, für das hervorragende Arbeitsklima und die schönen gemeinsamen Stunden auch außerhalb des Labors.

Darüber hinaus gilt mein größter Dank meinen Eltern sowie Jonas und Bernd, die mich im Laufe des Studiums und während der Promotion auf jede erdenkliche Art und Weise unterstützt haben. Vielen Dank für Alles!

## **6.7 Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe 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

Julia Baumgarten