

**MODIFIZIERUNG UND CHARAKTERISIERUNG  
DER MEMBRAN- UND  
ELEKTRODENMATERIALIEN DER  
VANADIUM-REDOX-FLOW-BATTERIE**

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

von  
M.Sc. Konstantin Weißhaar

Saarbrücken  
2018

Tag des Kolloquiums: 08.03.2019  
Dekan: Prof. Guido Kickelbick  
Berichterstatter: Prof. Rolf Hempelmann  
PD Guido Falk  
Vorsitz: Prof. Dirk Bähre  
Akad. Mitarbeiter: Dr. Dan Durneata



## Zusammenfassung

Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) ist ein Speichersystem, das seine Energie in zwei durch eine ionenleitende Membran getrennten wässrigen Elektrolyten speichert, worin Vanadium in seinen vier Oxidationsstufen ( $V^{II/III}$  auf der negativen und  $V^{IV/V}$  auf der positiven Seite) enthalten ist. In beiden Halbzellen laufen beim Laden bzw. Entladen Redoxreaktionen ab, wodurch elektrische Energie gespeichert bzw. geliefert wird. Zwei entscheidende Bestandteile der VRFB sind die Elektroden und die Ionenaustauschermembran.

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung und Modifizierung geeigneter Elektroden- und Membranmaterialien. Neun unterschiedliche Ionenaustauschermembranen wurden hinsichtlich ihres Flächenwiderstandes, ihrer Vanadium- und Wasserdurchlässigkeit, ihres Selbstentladungsverhaltens in der Einzelzelle und ihrer Performance in Lade-/Entladetests untersucht. Mit Hilfe der Untersuchungsergebnisse lässt sich gezielt eine passende Membran für den Einsatz in der VRFB wählen. Weiterhin konnten durch die Modifikation der F-9120-Membran mit Polypyrrol ihre Eigenschaften verbessert werden. Als Elektrodenmaterial wurden Graphitfilze verwendet. Unbehandelte Graphitfilze weisen jedoch hohe Überspannungen gegenüber den Reaktionen in der VRFB auf, sodass Modifizierungen notwendig sind. Es wurden drei Modifizierungsprinzipien angewendet: Bildung von Oberflächensauerstoffgruppen, Oberflächenvergrößerung und Stickstoffdotierung. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte durch Cyclovoltammetrie, elektrochemische Impedanzspektroskopie, Strom-Spannungskennlinien und Lade-/Entladezyklen.



## Abstract

The vanadium redox flow battery (VRFB) is an electrochemical energy storage device which stores the energy in two separated liquid electrolytes. It contains vanadium in its four oxidation states ( $V^{II/III}$  on the negative side and  $V^{IV/V}$  on the positive side). The species undergo during charging and discharging respectively redox reactions in the half cells which store/provide the electrical energy. Two critical components of the VRFB are represented by the electrodes and the ion exchange membrane.

The aim of this work was the characterization and modification of appropriate electrode and membrane materials for the VRFB. Nine distinct ion exchange membranes were investigated concerning their area resistance, permeability of the vanadium ions and water, self-discharge behavior in the single cell setup and its performance at charge/discharge tests. With these information it is possible to choose an adequate membrane for the application in the VRFB. By modification with polypyrrole the properties of the F-9120 membrane were improved. Graphite felts were used as electrode material. As untreated graphite felts have high overpotentials against the reactions in the VRFB, modifications are necessary. Three modification principles were applied: introduction of oxygen surface groups, surface enlargement and nitrogen doping. The electrochemical characterization was done by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, current–voltage characteristics and charge/discharge cycles.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen der Vanadium-Redox-Flow-Batterie</b>	<b>6</b>
2.1. Aufbau und Funktionsweise . . . . .	6
2.2. Aktivmaterialien . . . . .	8
2.2.1. Ionenaustauschermembranen . . . . .	8
2.2.2. Elektroden . . . . .	10
2.3. Alternative Redox-Flow-Batterien . . . . .	12
2.3.1. Zink/Brom-Flow-Batterie . . . . .	13
2.3.2. Chrom/Eisen-Flow-Batterie . . . . .	14
2.3.3. Polysulfid/Bromid-Flow-Batterie . . . . .	15
<b>3. Charakterisierungsmethoden und experimentelle Durchführung</b>	<b>16</b>
3.1. Membranuntersuchungen . . . . .	16
3.1.1. Spezifischer Flächenwiderstand und Ionenleitfähigkeit . . . . .	16
3.1.2. Vanadiumpermeabilität . . . . .	17
3.1.3. Statischer Wassertransfer . . . . .	21
3.1.4. VRFB-Selbstentladung . . . . .	22
3.1.5. Lade-/Entladezyklen . . . . .	23
3.2. Elektrodenuntersuchungen . . . . .	26
3.2.1. Cyclovoltammetrie . . . . .	26
3.2.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	29
3.2.3. Strom-Spannungskennlinien . . . . .	31
3.2.4. Lade-/Entladezyklen . . . . .	33
<b>4. Ionenaustauschermembranen: Modifizierung und Charakterisierung</b>	<b>35</b>
4.1. Unbehandelte Membranen . . . . .	35
4.1.1. Spezifischer Flächenwiderstand und Ionenleitfähigkeit . . . . .	35
4.1.2. Vanadiumpermeabilität . . . . .	37
4.1.3. Statischer Wassertransfer . . . . .	41
4.1.4. VRFB-Selbstentladung . . . . .	43
4.1.5. Lade-/Entladezyklen . . . . .	45
4.2. Polypyrrolmodifizierung . . . . .	48
4.3. Kapitelzusammenfassung und Diskussion . . . . .	51

<b>5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung</b>	<b>54</b>
5.1. Unbehandelte Graphitfilme . . . . .	54
5.2. Chemische/thermische Oxidation . . . . .	58
5.3. Harnstoffbehandlung . . . . .	65
5.4. Hydrothermalsynthese . . . . .	71
5.5. Behandlung mit ionischen Flüssigkeiten . . . . .	76
5.6. Polypyrrolbeschichtung . . . . .	81
5.7. Kommerzieller N-dotierter Graphitfilm . . . . .	87
5.8. Kapitelzusammenfassung und Diskussion . . . . .	88
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>91</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>93</b>
<b>Anhang</b>	<b>106</b>
<b>A. Verwendete Geräte und Chemikalien</b>	<b>107</b>
<b>B. Zusammenfassungen der Ergebnisse der Membran- und Filzuntersuchungen</b>	<b>108</b>
<b>C. Vanadiumpermeabilität durch die Membranen</b>	<b>110</b>
<b>D. Veröffentlichungen</b>	<b>113</b>
<b>E. Danksagungen</b>	<b>114</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1.	Entwicklung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien in Deutschland [1]. . . . .	1
1.2.	Übersicht gängiger Speichersysteme in Bezug auf ihre Kapazität und Ausspeicherdauer [2]. . . . .	3
1.3.	Stromtankstelle mit der Photovoltaikanlage auf dem Carportdach, dem VRFB-Container links und den eingesetzten Elektrofahrzeugen. . . . .	4
2.1.	Die vier Oxidationstufen des Vanadiums [3]. . . . .	6
2.2.	Schematische Darstellung des Aufbaus einer VRFB. . . . .	7
2.3.	Struktur des PFSA/PTFE-Copolymers, eingesetzt in Nafion. . . . .	9
2.4.	Zeitlicher Ablauf der Elektrodenforschung für die VRFB [4]. . . . .	10
2.5.	Mechanismen der Redoxreaktionen an Hydroxylgruppen nach Sun und Skyllas-Kazacos für a) $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ und b) $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ . . . . .	11
3.1.	a) Technische Zeichnung des Querschnitts einer Halbzelle der Flächenwiderstandszelle. b) Technische Zeichnung des Querschnitts der zusammengesetzten Flächenwiderstandszelle. c) Foto der Flächenwiderstandszelle. . .	17
3.2.	Kalibriergeraden zur Bestimmung der Vanadiumkonzentration mittels UV/Vis. a) $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ ; b) $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ . . . . .	20
3.3.	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten. . . . .	21
3.4.	Versuchsaufbau der Wassertransferuntersuchungen. . . . .	22
3.5.	Schematischer Aufbau einer VRFB-Einzelzelle [5]. . . . .	23
3.6.	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Selbstentladungsdauer. . . . .	23
3.7.	Lade-/Entladezyklen aufgenommen mit einer FAP-450-Membran und oxidierten PGF-Elektroden. Oben: Zeitlicher Verlauf der Spannung in der OCV-Zelle. Unten: Zeitlicher Verlauf der Zellspannung. . . . .	24
3.8.	Aufbau der OCV-Zelle. a) Zusammengesetzte Zelle; b) Eine Halbzelle mit Graphitelektrode, -filzen und Dichtring. . . . .	25
3.9.	Schematische Darstellung einer Drei-Elektroden-Schaltung. . . . .	26
3.10.	a) Zeitlicher Verlauf des an die AE angelegten Potentials. b) Cyclovoltammogramm von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ an Glaskohlenstoff. . . . .	27
3.11.	CV-Zellen mit AE, GE und RE. a) Zerlegte Zelle mit Graphitfilz (1), Pt-Gegenelektrode (2) und $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Referenzelektrode (3). b) Zusammengesetzte Zelle. . . . .	28
3.12.	Vektordarstellung der Impedanz $Z$ in der komplexen Ebene. . . . .	29

3.13. Nyquist-Plots und Ersatzschaltbilder a) einer rein durchtrittskontrollierten Reaktion und b) einer Reaktion mit Diffusionshemmung. . . . .	30
3.14. Schematische Strom-Spannungs-Kurve einer VRFB. . . . .	33
4.1. Flächenwiderstände und Ionenleitfähigkeiten der unbehandelten IEMs. . . .	36
4.2. Auftragungen von $\ln \frac{C_F}{C_F - C_Z}$ gegen t mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der FAP-375-PP-Membran. a) $V^{2+}/V^{3+}$ ; b) $VO^{2+}/VO_2^+$ . . . . .	37
4.3. Vergleich der $D_R$ -Mittelwerte der Anolyt- und Katholytionen. . . . .	39
4.4. Ergebnisse des statischen Wassertransfers durch die Membranen. Pos. bzw. neg. bezieht sich hierbei auf die Volumenänderung des Katholyts bzw. des Anolyts. a) Membranen mit den längsten Transferzeiten (bis ca. 230 h); b) Membranen mit den mittleren Transferzeiten (bis ca. 28 h); c) Membranen mit den kürzesten Transferzeiten (bis ca. 13 h). . . . .	41
4.5. Ergebnisse der VRFB-Selbstentladungsversuche: Zeitlicher Verlauf der Klemmspannung der VRFB-Einzelle. . . . .	44
4.6. Vergleich der VRFB-Selbstentladung mit den mittleren Diffusionskoeffizienten D und den mittleren Diffusionsraten $D_R$ der Membranen. . . . .	45
4.7. Aus den Lade-/Entladezyklen bestimmte Coulomb-, Spannungs- und Energieeffizienzen samt Standardabweichungen der getesteten Membranen. . . .	46
4.8. Vergleich der Coulombeffizienzen mit den mittleren Diffusionsraten der Membranen. . . . .	46
4.9. Vergleich der Spannungseffizienzen mit den spezifischen Flächenwiderständen der Membranen. . . . .	47
4.10. a) Idealisiertes Schema der Bildung von Polypyrrol durch die Polymerisation von Pyrrol. b) Dotiertes Polypyrrol. . . . .	48
4.11. PPy-modifizierte F-9120-Membran (Polymerisationsdauer 30 min). . . . .	49
5.1. Schematische Darstellung der Abläufe bei der Umwandlung von PAN zur Carbonfaser. . . . .	55
5.2. Schematische Darstellung der Abläufe bei der Zersetzung von Rayon zur Carbonfaser. . . . .	56
5.3. Cyclovoltammogramme der unbehandelten und oxidierten Filze GFD und PGF. a) und b) PGF, negative bzw. positive Seite; c) und d) GFD, negative bzw. positive Seite. . . . .	59
5.4. Ersatzschaltbild für die Fits der Impedanzspektren von PGF ox. $H_2SO_4$ und GFD ox. $HNO_3$ . . . . .	61
5.5. Nyquist-Plots und Fits der unbehandelten und oxidierten Filze. a) PGF; b) GFD. . . . .	62
5.6. Strom-Spannungs- und Leistungsdichtekennlinien der unbehandelten und oxidierten Filze. a) PGF; b) GFD. . . . .	63

5.7. Exemplarischer Lade-/Entladezyklus der unbehandelten und oxidierten Filze.	65
5.8. Temperaturprofil zur Behandlung der Filze mit Harnstoff. . . . .	66
5.9. Cyclovoltammogramme des unbehandelten GFD, des GFD Harnstoff 700 °C und des GFD Blind 700 °C. a) Negative Seite; b) Positive Seite. . . . .	67
5.10. Impedanzspektren und Fits des unbehandelten GFD, des GFD Harnstoff 700 °C und des GFD Blind 700 °C. . . . .	68
5.11. Exemplarischer Lade-/Entladezyklus der VRFB-Einzelzelle bestückt mit unbehandelten GFD, GFD Harnstoff 700 °C und GFD Blind 700 °C. . . . .	69
5.12. REM-Aufnahmen des a) unbehandelten GFD, b) GFD Blind 700 °C und c) GFD Harnstoff 700 °C. . . . .	71
5.13. Apparatur für die Hydrothermalsynthese. a) Teflonreaktionsgefäß mit Deckel (1) und Edelstahl Druckbehälter mit Verschluss (2) ; b) Heizblock. . . . .	72
5.14. Cyclovoltammogramme des GFD Hydro 240/8, 240/12, 240/16 und GFD 400/5. a) Negative Seite; b) Positive Seite. . . . .	73
5.15. Strom-Spannungs- und Leistungsdichtekennlinien des GFD Hydro 240/8, 240/12, 240/16 und GFD 400/5 . . . . .	74
5.16. Mittlere Lade- und Entladespannungen pro Zyklus des GFD Hydro 240/8, 240/12, 240/16 und GFD 400/5. . . . .	76
5.17. Struktur von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamid. . . . .	77
5.18. Cyclovoltammogramme der unbehandelten und der mit EMID behandelten Filze. a) und b) PGF, negative bzw. positive Seite; c) und d) GFD, negative bzw. positive Seite. . . . .	78
5.19. Mittlere Lade- und Entladespannungen pro Zyklus der mit EMID behandelten Filze. . . . .	80
5.20. REM-Aufnahmen des mit EMID behandelten GFD. a) und b) GFD:IL 1:1; b) GFD:IL 1:2. . . . .	81
5.21. Cyclovoltammogramme der PPy-beschichteten GFD-Filze. a) Negative Seite; b) Positive Seite. . . . .	83
5.22. Impedanzspektren der PPy-beschichteten GFD-Filze (die Fits sind zu Gunsten einer besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt). . . . .	84
5.23. Strom-Spannungs- und Leistungsdichtekennlinien der PPy-beschichteten GFD-Filze. . . . .	85
5.24. Mittlere Lade- und Entladespannungen pro Zyklus der PPy-beschichteten GFD-Filze. . . . .	87
5.25. Strom-Spannungs- und Leistungsdichtekennlinie des JNT-Filzes. . . . .	88
C.1. Auftragungen von $\ln \frac{C_F}{C_F - C_Z}$ gegen t mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der F-1850. a) $V^{2+}/V^{3+}$ ; b) $VO^{2+}/VO_2^+$ . . . . .	110
C.2. Auftragungen von $\ln \frac{C_F}{C_F - C_Z}$ gegen t mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der F-9120. a) $V^{2+}/V^{3+}$ ; b) $VO^{2+}/VO_2^+$ . . . . .	110

Abbildungsverzeichnis

- C.3. Auftragungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F - C_Z}$  gegen t mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der F-930-RFD. a)  $V^{2+}/V^{3+}$ ; b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ . 111
- C.4. Auftragungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F - C_Z}$  gegen t mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der F-1075-PK. a)  $V^{2+}/V^{3+}$  (grüne Punkte sind maskiert); b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ . . . . . 111
- C.5. Auftragungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F - C_Z}$  gegen t mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der FAP-450. a)  $V^{2+}/V^{3+}$ ; b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ . 111
- C.6. Auftragungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F - C_Z}$  gegen t mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der unbehandelten VANADion. a)  $V^{2+}/V^{3+}$ ; b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ . . . . . 112
- C.7. Auftragungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F - C_Z}$  gegen t mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der vorbehandelten VANADion. a)  $V^{2+}/V^{3+}$ ; b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ . . . . . 112
- C.8. Auftragungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F - C_Z}$  gegen t mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Nafion 115. a)  $V^{2+}/V^{3+}$ ; b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ . 112



# Tabellenverzeichnis

1.1. Beispiele der größten bestehenden bzw. sich im Bau befindlichen VRFB-Systeme weltweit . . . . .	3
2.1. Für die Redox-Flow-Technologie geeignete Redoxpaare und deren Kombinationen. ■ = Halbzellenuntersuchungen, ■ = Prototyp getestet, ■ = RFB ist kommerzialisiert [6]. . . . .	13
3.1. Elektrolytzusammensetzungen der Diffusionsexperimente und die berechneten Ionenstärken der Lösungen . . . . .	20
3.2. Versuchsparameter der Lade-/Entladezyklen . . . . .	25
3.3. Versuchsparameter der CV-Experimente . . . . .	28
3.4. Versuchsparameter der EIS-Messungen . . . . .	31
4.1. Getestete Ionenaustauschermembranen und einige ihrer Eigenschaften . . .	35
4.2. Diffusionsraten der Vanadiumionen für die Migration durch die Membranen	38
4.3. Diffusionskoeffizienten der Vanadiumionen für die Migration durch die Membranen . . . . .	40
4.4. Wassertransferraten und -onsets der getesteten Membranen . . . . .	42
4.5. Ergebnisse der Untersuchungen der F-9120-PPy30-Membran . . . . .	49
4.6. Ergebnisse der Untersuchungen der F-9120-PPy60-Membran . . . . .	50
4.7. IEM-Preise bezogen auf die in einer VRFB-Einzelzelle eingesetzte Membranfläche von 27 cm <sup>2</sup> . . . . .	53
5.1. Untersuchte Graphitfilze und ihre Eigenschaften . . . . .	57
5.2. Spannungseffizienzen mit Standardabweichungen der unbehandelten und modifizierten Graphitfilze . . . . .	58
5.3. Onsetpotentiale E <sub>On</sub> und Peakströme I <sub>Peak</sub> der chemisch/thermisch oxidierten Filze (linker Wert: Oxidation; rechter Wert: Reduktion) . . . . .	58
5.4. Die aus den Fits mit dem ESB erhaltenen Ladungstransferwiderstände der unbehandelten und oxidierten PGF- und GFD-Filze . . . . .	61
5.5. Maximale Leistungsdichten und dazugehörige Stromdichten, die mit den unbehandelten und oxidierten Filzen erreicht wurden . . . . .	64
5.6. Ergebnisse der Lade-/Entladetests mit den unbehandelten und oxidierten PGF und GFD . . . . .	65

5.7. Onsetpotentiale $E_{On}$ und Peakströme $I_{Peak}$ des unbehandelten GFD, des GFD Harnstoff 700 °C und des GFD Blind 700 °C (linker Wert: Oxidation; rechter Wert: Reduktion) . . . . .	66
5.8. Die aus den Fits mit dem ESB erhaltenen Ladungstransferwiderstände des unbehandelten GFD, des GFD Harnstoff 700 °C und des GFD Blind 700 °C	69
5.9. Ergebnisse der Lade-/Entladetests mit dem unbehandelten GFD, GFD Harnstoff 700 °C und GFD Blind 700 °C . . . . .	70
5.10. Stickstoffgehalt der mittels Hydrothermalsynthese N-dotierten Filze . . . . .	72
5.11. Onsetpotentiale $E_{On}$ und Peakströme $I_{Peak}$ des GFD Hydro 240/8, 240/12, 240/16 und GFD 400/5 (linker Wert: Oxidation; rechter Wert: Reduktion)	73
5.12. Maximale Leistungsdichten und dazugehörige Stromdichten, die mit dem GFD Hydro 240/8, 240/12, 240/16 und GFD 400/5 erreicht wurden . . . . .	75
5.13. Ergebnisse der Lade-/Entladetests mit GFD Hydro 240/8, 240/12, 240/16 und GFD 400/5 . . . . .	76
5.14. Onsetpotentiale $E_{On}$ und Peakströme $I_{Peak}$ der unbehandelten und der mit EMID behandelten Filze (linker Wert: Oxidation; rechter Wert: Reduktion)	78
5.15. Ergebnisse der Lade-/Entladetests mit den mit EMID behandelten Filzen .	79
5.16. Stickstoffgehalt der PPy-beschichteten GFD-Filze . . . . .	82
5.17. Onsetpotentiale $E_{On}$ und Peakströme $I_{Peak}$ der PPy-beschichteten GFD-Filze (linker Wert: Oxidation; rechter Wert: Reduktion) . . . . .	84
5.18. Die aus den Fits mit dem ESB erhaltenen Ladungstransferwiderstände der PPy-beschichteten GFD-Filze . . . . .	85
5.19. Maximale Leistungsdichten und dazugehörige Stromdichten, die mit den PPy-beschichteten GFD-Filzen erreicht wurden . . . . .	86
5.20. Ergebnisse der Lade-/Entladetests mit den PPy-beschichteten GFD-Filzen	86
5.21. Maximale Leistungsdichten und dazugehörige Stromdichten, die mit dem JNT-Filz erreicht wurden . . . . .	88
5.22. Ergebnisse der Lade-/Entladetests mit dem JNT-Filz . . . . .	88
A.1. Eingesetzte Geräte . . . . .	107
A.2. Verwendete Chemikalien und Materialien . . . . .	107
B.1. Zusammenfassung der Ergebnisse der Filzuntersuchungen . . . . .	108
B.2. Zusammenfassung der Ergebnisse der Membranuntersuchungen . . . . .	109

## Abkürzungsverzeichnis

AE	Arbeitselektrode
AEM	Anion exchange membrane
CE	Coulombeffizienz
CEFB	Chrom/Eisen-Flow-Batterie
CEM	Cation exchange membrane
CNT	Carbon nanotubes
CV	Cyclovoltammetrie
DSA	Dimensionally stable anode
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EE	Energieeffizienz
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMID	1-Ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamid
ESB	Ersatzschaltbild
GE	Gegenelektrode
GO	Graphenoxid
IEM	Ionenaustauschermembran/Ion exchange membrane
IL	Ionische Flüssigkeit
OCV	Open circuit voltage
PAN	Polyacrylnitril
PEEK	Polyetheretherketon
PEI	Polyethylenimin
PEM	Proton exchange membrane
PFSA	Perfluorsulfonsäure

## *Abkürzungsverzeichnis*

PPy	Polypyrrol
PSB	Polysulfid/Bromid-Flow-Batterie
PTFE	Polytetrafluorethylen
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFB	Redox-Flow-Batterie
SoC	State-of-Charge
SPEEK	Sulfoniertes Polyetheretherketon
VE	Spannungseffizienz
VRFB	Vanadium Redox Flow Batterie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
ZBFB	Zink/Brom-Flow-Batterie





# 1. Einleitung und Zielsetzung

Um die Emission von Treibhausgasen zu reduzieren, wurde der Ausbau erneuerbarer Energien in der Bundesrepublik Deutschland in den letzten Jahren massiv vorangetrieben. Dabei konnte der Stromsektor das größte Wachstum verbuchen. Von 2010 bis 2017 ist der Anteil an Ökostrom um knapp 19 % auf 36,2 % der Bruttostromerzeugung gestiegen und soll bis zum Jahr 2035 auf 55 bis 60 % erhöht werden [1, 7]. Mehr als die Hälfte des Ökostroms wird durch Sonnen- und Windenergie erzeugt (Abbildung 1.1). Da beide Energiequellen einen fluktuierenden Charakter haben, ist eine effiziente Zwischenspeicherung unabdingbar. So können Stromspeicher an Tagen mit viel Wind bzw. Sonneneinstrahlung überschüssige Energie aufnehmen, um Stromspitzen im Netz abzufangen. Andererseits kann die gespeicherte Energie an bewölkten und windstillen Tagen ins Stromnetz eingespeist werden, um den Energiebedarf abzudecken. Auf diese Art und Weise helfen Speichersysteme dabei, den Energieverbrauch und die -produktion voneinander zu entkoppeln [8].

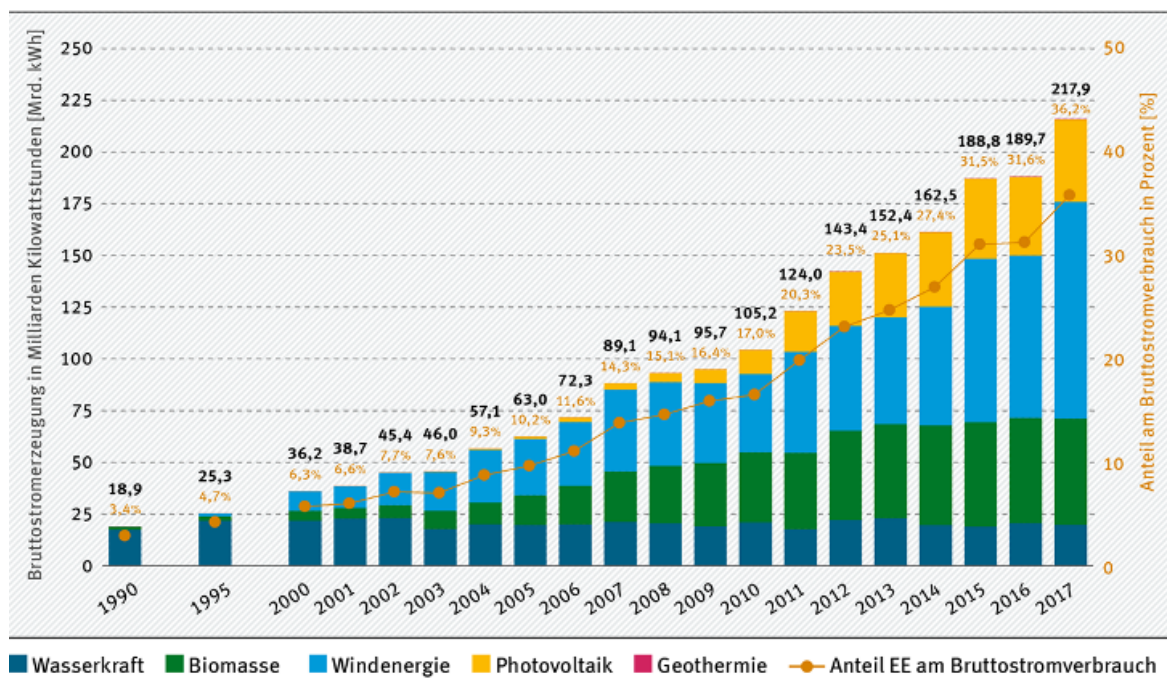


Abbildung 1.1.: Entwicklung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien in Deutschland [1].

Energiespeicher werden nach ihrer Energiebereitstellungsdauer in drei Kategorien eingeteilt (Abbildung 1.2) [9]: Kurzzeitspeicher, mittelfristige Energiespeicher und Lang-

## 1. Einleitung und Zielsetzung

zeitspeicher. Kurzzeitspeicher, beispielsweise Doppelschichtkondensatoren, haben typischerweise ein Energie-zu-Leistungs-Verhältnis von  $< 0,25$  h, d. h. sie liefern bereits unmittelbar nach Aktivierung Energie, können diese Leistung aber nur kurze Zeit erbringen. Zu den Langzeitspeichern zählen die sog. Power-to-Gas-Systeme, die überschüssige Energie nutzen, um chemische Verbindungen wie Wasserstoff oder Methan zu erzeugen. Dadurch lässt sich die Energie über Wochen oder Monate hinweg sicher speichern. Zur Speicherung des regenerativ erzeugten Stroms aus Solar- oder Windkraft eignen sich jedoch mittelfristige Speichersysteme am besten. Diese haben ein Energie-zu-Leistungs-Verhältnis von 1 bis 10 h, sodass sie beispielsweise in der Lage sind, Tag-Nacht-Verschiebungen oder Prognosefehler bei der Stromerzeugung aus erneuerbaren Quellen auszugleichen. Zu dieser Sorte zählen unter anderem die weit verbreiteten Pumpspeicherkraftwerke und elektrochemische Speichersysteme [9].

Die Auswahl an elektrochemischen Speichersystemen ist vielfältig. Es gibt zum Beispiel Lithium-Ionen-, Blei-Säure-, Natrium-Schwefel- und Redox-Flow-Batterien (RFB). Unterschiede zwischen diesen Systemen bestehen bezüglich ihrer Sicherheit, ihrer Flexibilität und ihres Leistungsvermögens [10].

Der große Vorteil der RFB ist, neben der Nichtbrennbarkeit des Elektrolyts, ihre Fähigkeit, Kapazität und Leistung unabhängig voneinander zu skalieren. Denn im Gegensatz zu den anderen Batterien speichert die RFB ihre Energie in externen Tanks, deren Größe an den Anwendungszweck und die örtlichen Gegebenheiten angepasst werden kann. Die Leistung wiederum lässt sich über die Elektrodenfläche einstellen, wobei das Leistungsspektrum vom kW- bis in den MW-Bereich reicht. Darüber hinaus stellen die hohe Zyklenlebensdauer, eine mögliche Entladetiefe bis ca. 0 % und schnelle Reaktionszeiten, die im Sekundenbereich liegen, weitere Vorteile dieses Systems dar [9].

Die meist verbreitete RFB ist die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB). Diese Variante wurde in den 1980er Jahren in Maria Skyllas-Kazacos' Arbeitsgruppe an der University of New South Wales entwickelt und erstmals beschrieben [11]. Seitdem wurde die VRFB stetig weiterentwickelt, sodass mittlerweile kommerziell erhältliche Batteriesysteme existieren. Weltweit wurden VRFB-Anlagen mit Leistungen bis zu 15 MW und mit Energiekapazitäten bis zu 60 MWh aufgebaut [12, 13]. Tabelle 1.1 fasst exemplarisch einige der größten bestehenden bzw. im Bau befindlichen Systeme zusammen.



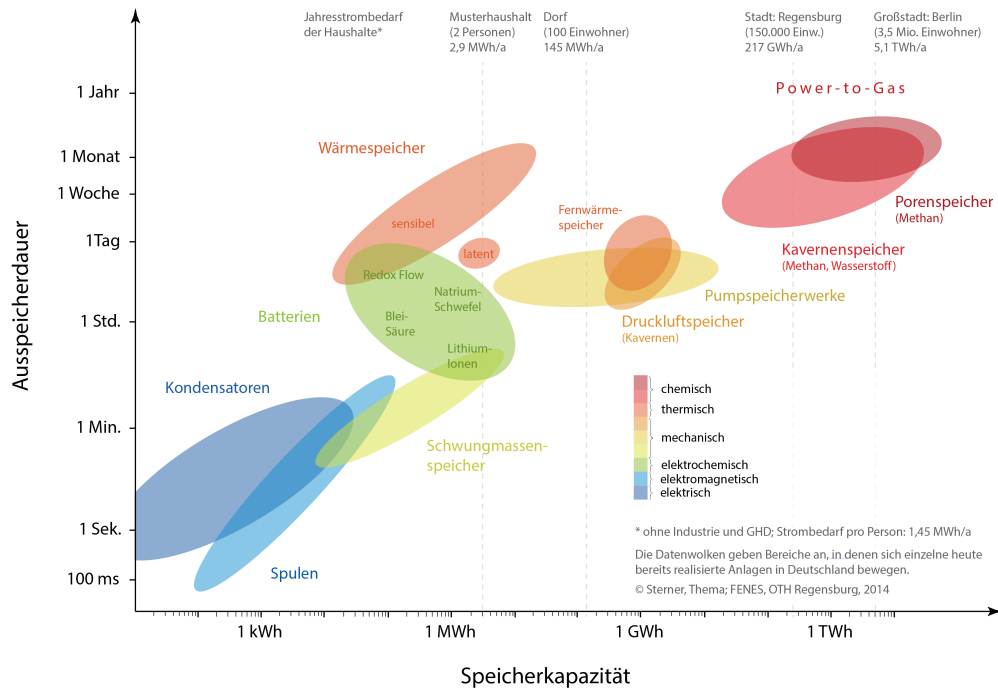


Abbildung 1.2.: Übersicht gängiger Speichersysteme in Bezug auf ihre Kapazität und Auspeicherdauer [2].

Tabelle 1.1.: Beispiele der größten bestehenden bzw. sich im Bau befindlichen VRFB-Systeme weltweit

Jahr der Inbetriebnahme	Hersteller	Leistung [MW]	Kapazität [MWh]	Ref.
2001	Sumitomo Electric Industries (Japan)	1,5	1,5	[14]
2005	Sumitomo Electric Industries (Japan)	4	6	[14]
2011	Prudent Energy (China)	2	8	[15]
2012	Sumitomo Electric Industries (Japan)	1	5	[16]
2013	Rongke Power (China)	5	10	[17]
2013	Gildemeister Energy Solution (Deutschland)	0,2	1,6	[18]
2016	Sumitomo Electric Industries (Japan)	15	60	[13]
2017	UniEnergy Technologies (USA)	2	8	[19]
in Arbeit	Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (Deutschland)	2	20	[20]
in Arbeit	Rongke Power (China)	200	800	[21]

## 1. Einleitung und Zielsetzung

### Das Projekt *OptiCharge*

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des BMWi-Projekts *OptiCharge* mit den Projektpartnern IZES gGmbH, TU Kaiserslautern und SCHMID Energy Systems am Transfercenter Sustainable Electrochemistry der Universität des Saarlandes und des KIST Europe im Zeitraum von August 2015 bis September 2018 durchgeführt. Das Ziel des Projekts war der Bau einer quasiautarken, regenerativ betriebenen Stromtankstelle für Elektrofahrzeuge (Abbildung 1.3). Kernstück dieses Systems ist eine von SCHMID Energy Solutions gebaute VRFB, die durch eine Photovoltaikanlage mit Strom versorgt wird und bei Bedarf Elektroautos lädt. Durch ein intelligentes Energie- und Batteriemanagementsystem, programmiert von der TU Kaiserslautern und der IZES gGmbH, wird die Anlage so gesteuert, dass die produzierte Energie möglichst verlustfrei genutzt werden kann. Die Aufgaben der Universität des Saarlandes bestanden in der Aktivmaterialoptimierung der VRFB und in der Entwicklung eines Ladezustandssensors für die Batterie.



Abbildung 1.3.: Stromtankstelle mit der Photovoltaikanlage auf dem Carportdach, dem VRFB-Container links und den eingesetzten Elektrofahrzeugen.

## Zielsetzung

Zwei essentielle Komponenten der VRFB, deren Erforschung und Entwicklung noch nicht abgeschlossen sind, sind die Elektroden und die Ionenaustauschermembran (IEM, ion exchange membrane). Die vorliegende Arbeit befasst sich mit eben diesen Bauteilen. Als Elektrodenmaterial wird in den meisten Fällen ein Graphitfilz benutzt, da dieses gute Voraussetzungen für die Verwendung in der VRFB hat. Trotzdem weisen unbehandelte Filze hohe Überspannungen gegenüber den ablaufenden Redoxreaktionen auf, sodass die Effizienz der Batterie mangelhaft ist [22]. Darum ist eine Modifizierung des Elektrodenmaterials unumgänglich. In dieser Arbeit wurden die Filze mittels chemisch/thermischer Oxidation, Harnstoffbehandlung, Hydrothermalsynthese, Behandlung mit ionischer Flüssigkeit und Polypyrrolbeschichtung modifiziert. Die so präparierten Graphitfilze wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften durch Cyclovoltammetrie (CV), elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), Strom-Spannungskennlinien und durch Lade-/Entladetests charakterisiert. Es sollte eine größtmögliche Effizienzsteigerung mit möglichst geringem Aufwand realisiert werden, sodass diese Methode auch in größerem Maßstab anwendbar ist.

Die Wahl einer geeigneten IEM ist äußerst wichtig, da sie entscheidende Aufgaben in der VRFB übernimmt. Deshalb wurde zunächst ein Marktscreening durchgeführt. Daraufhin wurden neun ausgewählte Membranen (sowohl Kationen- als auch Anionenaustauschermembranen) auf ihre Eignung für die VRFB hin untersucht. Um diese zu ermitteln, wurden der spezifische Flächenwiderstand, die Ionenleitfähigkeit, der statische Wassertransport, die Selbstentladungsdauer der Batterie, die Vanadiumdurchlässigkeit und der Einfluss auf die Batterieeffizienz bestimmt. Weiterhin wurde durch Behandlung mit dem leitfähigen Polymer Polypyrrol eine Verbesserung der Membraneigenschaften erreicht.

## 2. Grundlagen der Vanadium-Redox-Flow-Batterie

### 2.1. Aufbau und Funktionsweise

Die VRFB wurde in den 1980er Jahren von Maria Skyllas-Kazacos an der University of New South Wales entwickelt und ist die am besten erforschte RFB [11]. Energieträger in diesem System ist, wie der Name schon sagt, Vanadium. Es liegt gelöst im Elektrolyten in seinen vier Oxidationsstufen  $V^{II}$ ,  $V^{III}$ ,  $V^{IV}$  und  $V^V$  vor. Die vier Spezies haben in Lösung unterschiedliche Farben (Abbildung 2.1), sodass der Ladezustand, der sogenannte State-of-Charge (SoC), auch mittels optischer Methoden bestimmt werden kann [23].



Abbildung 2.1.: Die vier Oxidationsstufen des Vanadiums [3].

Wie in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt, besteht die Batterieeinheit der VRFB aus zwei Halbzellen, die räumlich durch eine IEM voneinander getrennt sind. In den Halbzellen werden als Elektroden in der Regel Graphitfilze verwendet, da diese gegen die stark korrosiven Bedingungen inert sind, eine große Oberfläche besitzen und eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen [22]. Der Elektrolyt wird aus den Vorrattanks in die beiden Halbräume gepumpt und fließt dabei entweder durch die Elektroden (flow-through) oder strömt über die Elektrodenoberfläche (flow-by) [24]. Im negativen Elektrolyten (Anolyt) befinden sich, gelöst in verdünnter Schwefelsäure, die Vanadiumspezies  $V^{2+}$  und  $V^{3+}$ , während im positiven Elektrolyten (Katholyt)  $VO^{2+}$ - und  $VO_2^+$ -Ionen vorliegen. Der große Vorteil von nur einem Element als elektrochemisch aktiver Spezies ist die Vermeidung einer Kreuzkontamination zwischen den beiden Halbzellen. Diffundieren Vanadiumspezies durch die Membran auf die andere Seite, entlädt sich der Elektrolyt zwar ein wenig, das System nimmt dadurch jedoch keinen irreversiblen Schaden, wie es bei RFBs mit zwei unterschiedlichen Elementen der Fall wäre [25].

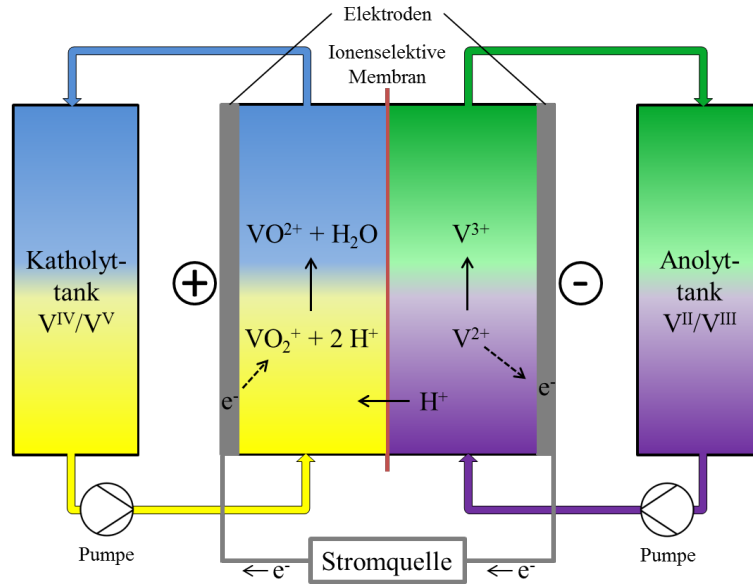
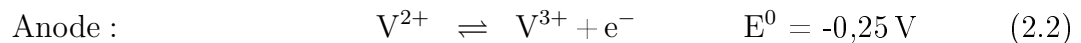


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung des Aufbaus einer VRFB.

Im geladenen Zustand liegt im Katholyt nur  $\text{VO}_2^+$  und im Anolyt nur  $\text{V}^{2+}$  vor. Wird die Batterie nun entladen, laufen folgende Reaktionen ab:



Aus den Gleichungen (2.1) und (2.2) ergibt sich somit eine theoretische Zellspannung von 1,25 V. Um höhere Systemspannungen zu erzielen, werden mehrere Einzelzellen in Serie zu sogenannten Stacks geschaltet. Die Batterieeinheiten werden in diesem Aufbau durch graphitische Bipolarplatten voneinander getrennt, bleiben aber dadurch in elektrischem Kontakt [26]. Die Leistung einer VRFB hängt somit allein von der eingesetzten Elektrodenfläche ab. Sie kann also unabhängig von der Ladungskapazität des Systems eingestellt werden, die durch die Elektrolytmenge bzw. durch die Stoffmenge an Vanadium in den Tanks vorgegeben ist. Die Konzentration an Vanadiumionen in kommerziell erhältlichen Elektrolyten liegt bei etwa 1,5 - 2,0 mol/L in 2 M Schwefelsäure, was einer theoretischen volumetrischen Energiedichte von 19 - 38 Wh/L entspricht [6]. Die Betriebstemperatur sollte in einem Bereich von 10 - 40 °C liegen und vor allem die obere Grenze nicht überschreiten, da sich sonst das schwerlösliche Vanadiumpentoxid  $\text{V}_2\text{O}_5$  bildet und ausfällt [6, 27]. Die Leistungsdichte einer VRFB liegt typischerweise zwischen 50 und 100 mW/cm<sup>2</sup>. Diese Werte sind geringer als die einer PEM-Brennstoffzelle oder einer Lithium-Ionen-Batterie, deren Leistungsdichten um eine bis zwei Größenordnungen größer sind [6, 9, 28]. Wegen der vergleichsweise niedrigen Energie- und Leistungsdichten wird die VRFB vorrangig zur stationären Energiespeicherung eingesetzt.

### 2.2. Aktivmaterialien

In diesem Abschnitt sollen die Aktivmaterialien der VRFB näher beschrieben werden. Darunter fallen zum einen die Elektrodenmaterialien und zum anderen die IEM, die in der Batterie verwendet werden. Es werden Materialeigenschaften und -anforderungen aber auch Modifizierungsmethoden erläutert, um einen groben Überblick über den Stand der Forschung in diesem Bereich der VRFB zu geben.

#### 2.2.1. Ionenaustauschermembranen

Die IEM in der Energiewandlereinheit dient nicht nur der räumlichen Trennung von Anolyt und Katholyt, sondern sie schließt durch Ionentransport auch den elektrischen Stromkreis im System. Um eine gute Performance in der Batterie zu liefern, muss die Membran mehrere Anforderungen erfüllen:

- Beständigkeit gegenüber dem korrosiven Elektrolyten, der Reduktion durch  $V^{2+}$  und Oxidation durch  $VO_2^+$
- Hohe Ionenleitfähigkeit, um ohmsche Verluste zu reduzieren
- Geringer Wassertransport, um Ungleichgewichte in den Elektrolytreservoirs zu vermeiden
- Geringe Durchlässigkeit gegenüber Vanadiumionen, um Kapazitätsverluste zu minimieren

Prinzipiell werden zwei IEM-Typen unterschieden: Kationenaustauschermembranen (CEM, cation exchange membrane) und Anionenaustauschermembranen (AEM, anion exchange membrane). CEMs tragen negativ geladene funktionelle Gruppen, wodurch Kationen, zumeist Protonen, transportiert werden, um den Ladungsausgleich zu bewerkstelligen. AEMs weisen hingegen positiv geladene Gruppen auf, sodass vor allem Sulfationen in der VRFB geleitet werden. Das hat den großen Vorteil, dass die positiv geladenen Vanadiumionen die Membran nicht passieren können (Donnan-Effekt) [29, 30] und somit Kapazitätsverluste reduziert werden.

Es gibt eine Vielzahl an kommerziell erhältlichen IEMs, wobei die von DuPont entwickelte Nafion-Membran eine der am besten untersuchten Membranen ist. Sie ist eine CEM und basiert auf einem Copolymer bestehend aus Perfluorsulfonsäure (PFSA) und Polytetrafluorethylen (PTFE) (Abbildung 2.3). Das PTFE-Grundgerüst verleiht der IEM die notwendige mechanische und chemische Stabilität, während die hydrophilen PFSA-Gruppen für die Ionenleitfähigkeit sorgen [27]. Nafion-Membranen zeigen zwar gute Leistungen in der VRFB, weisen aber eine hohe Permeabilität gegenüber den Vanadiumspezies auf. Ein weiterer Grund, warum Nafion kaum in kommerziell genutzten VRFBs eingesetzt wird, ist der sehr hohe Preis [31]. Deswegen wird nach Alternativen gesucht.

Um die Ionenselektivität von Nafion und anderen perfluorierten CEMs zu steigern, wur-

den in den letzten Jahren viele Modifizierungsmethoden entwickelt. In die ionenleitenden Kanäle von Nafion wurden beispielsweise durch Sol-Gel-Verfahren Siliciumdioxidpartikel eingebracht, sodass die Vanadiumpermeabilität sank und sich die Membraneigenschaften verbesserten [32, 33]. Weiterhin konnten mittels einer hydrothermalen Methode stabile Nafion/TiO<sub>2</sub>-Hybridmembranen mit verbesserter elektrochemischer Performance und höherer Ionenleitfähigkeit hergestellt werden [34]. Ein weiteres Verfahren ist das Einbringen von quartären Ammoniumionen in die Nafion-Membran, die durch das Binden an die Sulfonsäuregruppen die Transportprozesse in der Membran beeinflussen [35, 36]. Auch Beschichtungen mit leitfähigen Polymeren wie Polyethylenimin (PEI) [37] oder Polypyrrol (PPy) [38, 39] führten zu besseren Ionenselektivitäten der CEMs.

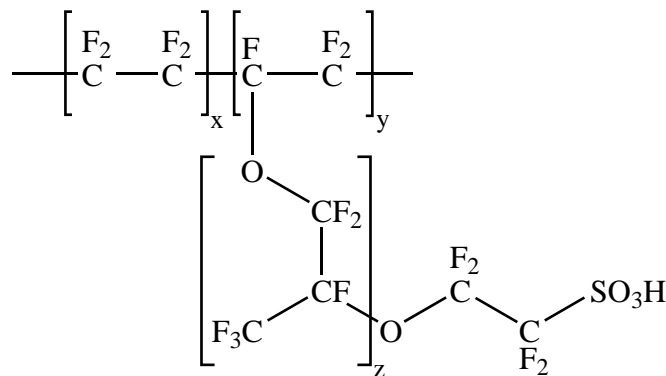


Abbildung 2.3.: Struktur des PFSA/PTFE-Copolymers, eingesetzt in Nafion.

Neben den perfluorierten Membranen wurde in den letzten Jahren auch an nicht fluorierten CEMs und AEMs geforscht, deren großer Vorteil die vergleichsweise niedrigen Herstellungskosten sind [27, 29, 31]. Die bekanntesten nicht fluorierten CEMs sind Polyetheretherketon- (PEEK) und sulfonierte Polyetheretherketonmembranen (SPEEK), die vielversprechende Resultate hinsichtlich ihrer VO<sup>2+</sup>-Permeabilität, ihrer Leistung in der VRFB und ihrer Selbstentladungseigenschaften zeigten [40]. Nicht fluorierte AEMs sind aufgrund der Abstoßung von positiven Vanadiumionen geeignet für den Gebrauch in der VRFB. Die kommerziellen AEMs Selemion AMV und New Selemion wurden von Mohammadi et al. 1996 [41] auf ihre Tauglichkeit in der VRFB getestet. Die Membranen zeigten zwar sehr gute Rückhaltevermögen gegenüber den Vanadiumionen, waren aber nicht stabil im korrosiven Elektrolyten [41, 42]. Ein Ansatz zur Verbesserung der Eigenschaften von AEMs, in diesem Fall von einer Polysulfonmembran, ist die Quervernetzung durch Elektronenbestrahlung [43] oder durch den Einsatz von Polyaminen als Crosslinker [27]. Auch wenn die dargestellten Ergebnisse vielversprechend sind, haben AEMs auch Nachteile, wie beispielsweise eine schlechtere Leitfähigkeit [29] und eine geringere Beständigkeit gegenüber den korrosiven Bedingungen in der VRFB [44].

### 2.2.2. Elektroden

Wie bei den IEMs auch, ist die Vielfalt an Elektrodenmaterialien und Modifizierungsmethoden sehr groß. Einen groben Überblick über den zeitlichen Ablauf in der Elektrodenforschung geben Kim et al. in einer Graphik [4], die in Abbildung 2.4 zu sehen ist.

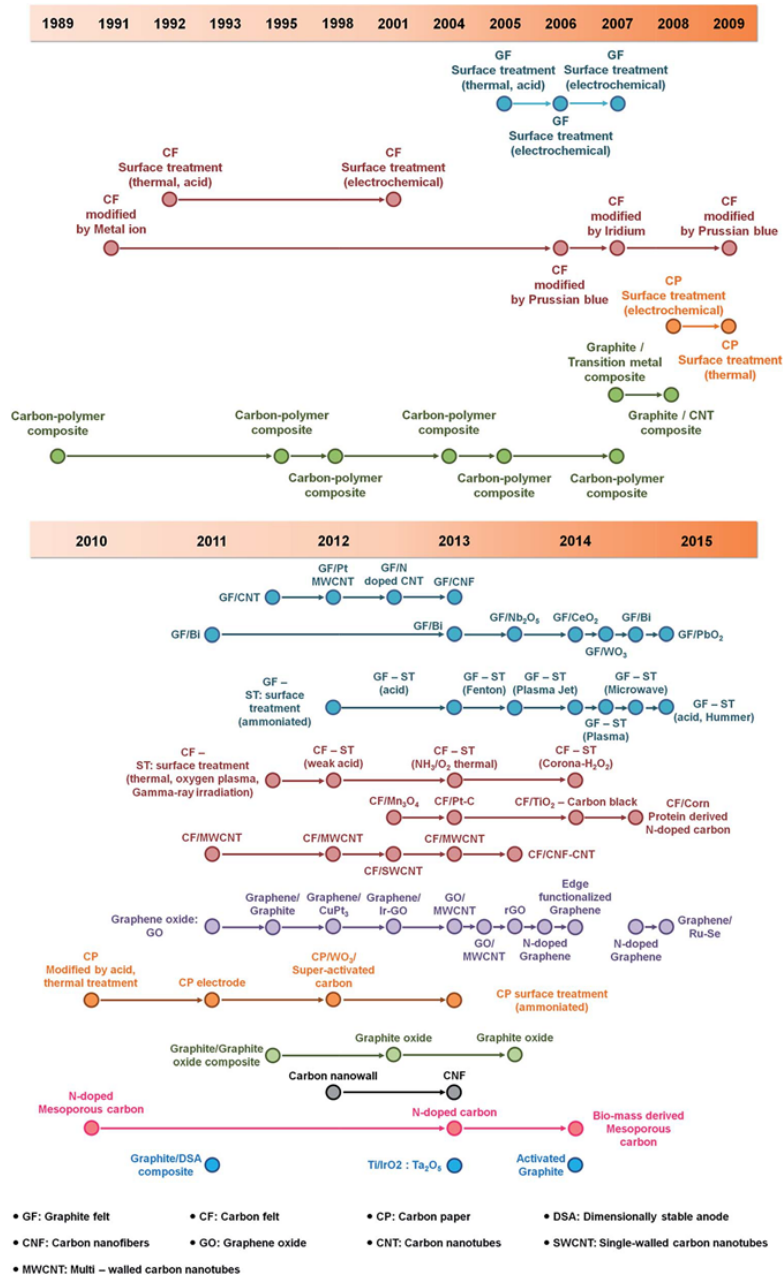


Abbildung 2.4.: Zeitlicher Ablauf der Elektrodenforschung für die VRFB [4].

Als Ausgangsmaterial kommen aufgrund ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit, der relativ großen Oberfläche, der hohen Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannungen und ihrer Inertheit im stark korrosiven Elektrolyten zumeist kohlenstoffbasierte Stoffe zum Einsatz [6]. Darunter fallen Graphitfilze, Kohlenstofffilze, Carbon papers, Graphene, Graphenoxide (GO) und Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT, carbon nanotubes) [4]. Es wurden außerdem



sogenannte formstabile Elektroden (DSA, dimensionally stable anodes) getestet, die aus elementaren Metallen und Metalloxiden wie Blei, Gold, Platin, platinisiertem Titan oder Iridiumoxid bestanden. Doch aufgrund hoher Materialkosten, der Begünstigung der Sauerstoffbildung und wegen Passivierungsreaktionen, konnten sich die DSAs nicht gegen kohlenstoffbasierte Elektroden durchsetzen [45, 46].

Unter den kohlenstoffbasierten Elektrodenmaterialien werden Graphit- und Kohlenstofffilze am häufigsten modifiziert. Dabei hat sich herausgestellt, dass durch das Aufbringen von Sauerstoffgruppen auf die Kohlenstoffoberfläche die Hydrophilie der Filze und die Reaktionskinetik der Vanadiumspezies verbessert wird. Bereits im Jahr 1992 schlugen Sun und Skyllas-Kazacos Reaktionsmechanismen vor, die die Abläufe im Anolyten und Katholyten an Hydroxylgruppen beschreiben (Abbildung 2.5) [47, 48]. Im Laufe der Zeit wurden diese von weiteren Gruppen untersucht und weiterentwickelt [49, 50, 51, 52].

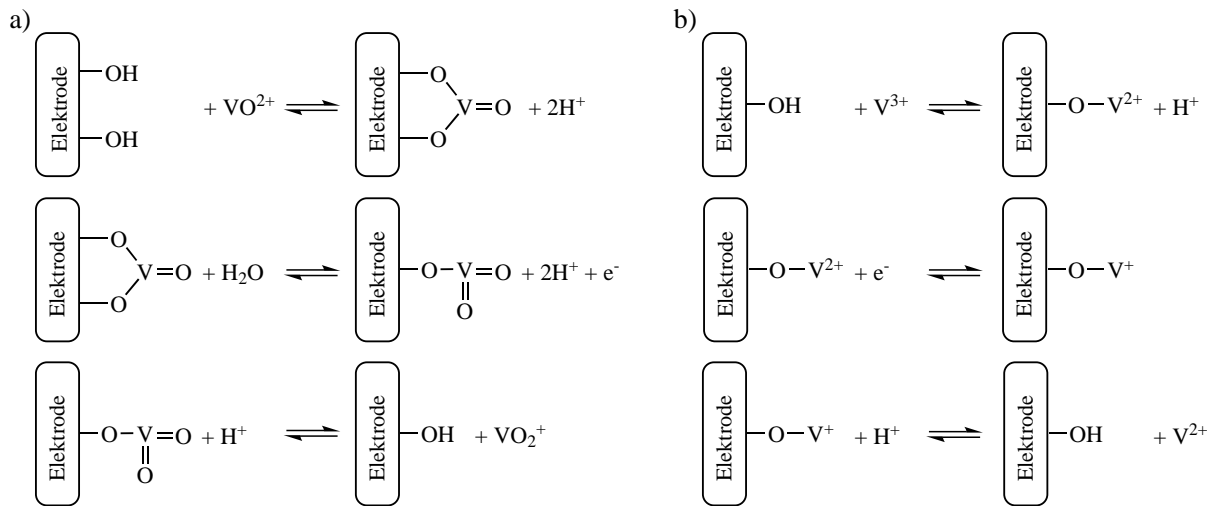


Abbildung 2.5.: Mechanismen der Redoxreaktionen an Hydroxylgruppen nach Sun und Skyllas-Kazacos für a)  $VO^{2+}/VO_2^+$  und b)  $V^{2+}/V^{3+}$ .

Die Bildung von Sauerstoffgruppen auf der Kohlenstoffoberfläche kann auf unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Die älteste Methode ist die thermische Behandlung der Filze in Luftatmosphäre. Das Ausgangsmaterial wird dabei auf 400 - 550 °C erhitzt, sodass die Filzoberfläche oxidiert wird [48, 53]. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden Sauerstoffgruppen nasschemisch durch Imprägnierung in starken Säuren wie Salpeter-, Schwefel- und Phosphorsäure erzeugt [47, 54, 55]. Eine weitere Möglichkeit, die Rohfilze mit Sauerstoffgruppen zu belegen, ist die elektrochemische Oxidation [56]. Mit dieser Methode können Elektroden mit hoher Sauerstoffgruppendichte an der Oberfläche gebildet werden, die gute Leistungen in der VRFB liefern. Weitere Verfahren sind die Behandlungen der Filze mit Sauerstoff-Plasma [53, 57] und Mikrowellen [58, 59], die die elektrokatalytische Aktivität der Elektroden erheblich steigern.

Neben Sauerstoffgruppen haben auch Stickstoffgruppen an der Elektrodenoberfläche ei-

## 2. Grundlagen der Vanadium-Redox-Flow-Batterie

ne katalytische Wirkung, vor allem auf die Reaktionen von  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  [60]. Die Filze können beispielsweise durch thermische Behandlung in  $\text{NH}_3/\text{O}_2$ -Atmosphäre [61], durch Hydrothermalsynthese in einer Harnstoff- oder Ammoniaklösung [60, 62] und durch Beschichtung mit einem stickstoffhaltigen Polymer, wie PPy [63, 64] oder Polydopamin, mit anschließender Karbonisierung mit Stickstoff dotiert werden. Wu et al. führten den katalytischen Effekt des Stickstoffs auf zwei Ursachen zurück: Einerseits erhöhen die nicht bindenden Elektronenpaare der Stickstoffatome sowohl die Basizität als auch die elektrische Leitfähigkeit des Filzes. Andererseits haben Dichtefunktionaltheorieberechnungen gezeigt, dass in Nachbarschaft zu Stickstoffatomen stehende Kohlenstoffatome eine beachtlich höhere positive Ladungsdichte aufweisen und deshalb eine besonders große katalytische Aktivität besitzen [62].

Eine weitere Modifizierungsart ist das Abscheiden von Metallen und Metalloxiden auf die Elektrodenoberflächen. Edelmetallkatalysatoren (z. B. Pt, Pd, Au) weisen zwar gute elektrochemische Aktivitäten auf, sind aber aufgrund ihrer hohen Preise für kommerzielle Anwendungen uninteressant. Deswegen wurden verstärkt Metalloxide und Nichtedelmetalle untersucht. Es wurden zahlreiche Arbeiten veröffentlicht, in denen von Effizienzsteigerungen durch die Auftragung u.a. von Mn, Te, In, Ir, Bi,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2/\text{C}$ ,  $\text{PbO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  berichtet wird [22, 65, 66, 67, 68, 69, 70].

Die Verwendung von Graphenen, GOs und CNTs eröffnete neue Wege der Filzmodifikation. Thermisch behandelte Graphenoxide zeigten aufgrund ihrer sehr großen Oberfläche und der großen Zahl an Hydroxyl- und Carboxylgruppen sehr gute katalytische Eigenschaften sowohl gegenüber den anodischen als auch den kathodischen Redoxreaktionen [71]. Auch Hybridelektroden bestehend aus GO/CNT oder Graphen/Graphit lieferten signifikante Verbesserungen der elektrochemischen Aktivitäten auf der positiven Seite der VRFB [72, 73]. CNTs und Graphene können ebenso als Trägermaterial für die Herstellung von Pt/CNT- [74], Pt/Graphen- und  $\text{CuPt}_3$ /Graphen-Elektroden [75] eingesetzt werden. Durch die Kombination aus der hohen spezifischen Oberfläche und der katalytischen Wirkung der Metalle wurden Elektroden mit sehr guten elektrochemischen Eigenschaften erzeugt.

### 2.3. Alternative Redox-Flow-Batterien

Für den Einsatz in der Redox-Flow-Technologie sind neben dem Vanadium auch viele andere Elemente geeignet. Durch die Kombination zweier passender Redoxpaare, lassen sich neue RFBs entwickeln. In Abbildung 2.6 sind potentielle Redoxpaare und deren Kombinationen gezeigt. Wie aus dieser Darstellung hervorgeht, wurden bereits zahlreiche Systeme untersucht, von denen einige sogar kommerzialisiert wurden [6]. Im Folgenden sollen drei dieser RFB-Varianten näher beschrieben werden.

Tabelle 2.1.: Für die Redox-Flow-Technologie geeignete Redoxpaare und deren Kombinationen. ■ = Halbzellenuntersuchungen, ■ = Prototyp getestet, ■ = RFB ist kommerzialisiert [6].

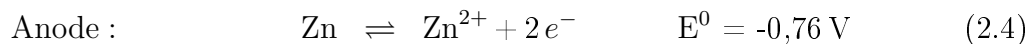
		Kathode												
		MnO <sub>2</sub> /Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> /Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	Cu <sup>+</sup> /Cu	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> /VO <sup>2+</sup>	ClBr <sub>2</sub> <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> /O <sup>2-</sup>	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Cr <sup>3+</sup>	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	PbO <sub>2</sub> /Pb <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>
Anode	Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Zn	■	■											
	Zn <sup>2+</sup> /Zn					■	■	■			■			■
	Fe <sup>2+</sup> /Fe				■									
	S/S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>							■						
	Cr <sup>3+</sup> /Cr <sup>2+</sup>				■			■		■				
	Cd <sup>2+</sup> /Cd				■									
	V <sup>3+</sup> /V <sup>2+</sup>				■	■	■		■				■	■
	Pb <sup>2+</sup> /Pb											■		
	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>				■	■		■			■			
	TiO <sup>2+</sup> /Ti <sup>3+</sup>				■		■				■			
	Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>			■										
	Cu <sup>2+</sup> /Cu											■		

### 2.3.1. Zink/Brom-Flow-Batterie

Das Prinzip der Energiespeicherung in der Zink/Brom-Flow-Batterie (ZBFB) beruht auf der Oxidation von Bromidionen zu elementarem Brom an der Kathode und der Reduktion von Zinkionen zu elementarem Zink an der Anode. Da die Energie anodisch in Form von abgeschiedenem Zink gespeichert wird, wird die ZBFB auch als Hybrid-RFB bezeichnet [6].

Als Elektroden werden üblicherweise kohlenstoffbasierte Kompositelektroden eingesetzt [76] und die Trennung des Anoden- und Kathodenraums erfolgt mit Hilfe eines mikroporösen Separators oder einer IEM [77, 78]. Der Elektrolyt besteht aus einer Zinkbromidlösung, welche in zwei separaten Tanks gelagert und im Betrieb durch die Halbzellen der Batterie gepumpt wird. Während der Anolyt als rein wässrige Lösung vorliegt, werden dem Katholyten Halogenidsalze, organische Komplexbildner oder quartäre Ammoniumbromide beigefügt [77, 79, 80]. Dies dient der Stabilisierung des elementaren Broms, das ansonsten in den Anodenraum diffundiert und mit dem Zink abreagiert. Folgende Reaktionen laufen in den Halbzellen ab:

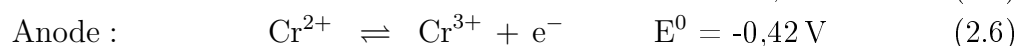
## 2. Grundlagen der Vanadium-Redox-Flow-Batterie



Während des Ladevorgangs wird der Großteil des entstehenden Broms von den Additiven komplexiert, sodass eine ölige organische Phase im Katholyten entsteht. Wird die Batterie entladen, wird das Brom wieder dekomplexiert und anschließend zu Bromid reduziert [6]. Um eine optimale Entladung zu gewährleisten, müssen die wässrige und die organische Phase durchmischt werden. Dies erfordert jedoch eine weitere Pumpe, was den Systemwirkungsgrad senkt [81]. Ein weiterer Nachteil der ZBFB ist die Gefahr des Dendritenwachstums während der Zinkabscheidung, falls der Anodenraum nicht gründlich durchströmt wird. Dies kann zu Kurzschlüssen und irreparablen Schäden an der Batterie führen [82]. Des Weiteren sind Leistung und Kapazität, im Gegensatz zur VRFB, nicht voneinander entkoppelt, da die Energiekapazität der ZBFB sowohl von der Menge an abgeschiedenem Zink, also der Elektrodengröße, als auch von dem Elektrolytvolumen abhängt [83]. Trotz der Nachteile ist die ZBFB eine vielversprechende Technologie mit einer hohen theoretischen Zellspannung von 1,82 V und einer der größten Energiedichten aller RFBs (75 - 85 Wh/kg) [81].

### 2.3.2. Chrom/Eisen-Flow-Batterie

Die Chrom/Eisen-Flow-Batterie (CEFB) wurde in den 1970er Jahren von der NASA entwickelt [6]. Die verwendeten Redoxpaare  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  sind in diesem System vollständig in zwei wässrigen Elektrolyten gelöst, sodass die CEFB eine klassische RFB darstellt. Wird die Batterie ge- bzw. entladen, laufen folgende Reaktionen ab:



Aufgrund von Wasserstoffbildung an der Anode während des Ladens stellt sich mit der Zeit ein Ladungsungleichgewicht in den Elektrolyten ein. Es wird permanent etwas mehr  $\text{Fe}^{3+}$  als  $\text{Cr}^{2+}$  gebildet. Um dem entgegenzuwirken, wird eine zusätzliche elektrochemische Zelle in das System eingebaut, durch die der Katholyt und der entstehende Wasserstoff geleitet werden. Dabei wird  $\text{Fe}^{3+}$  wieder zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert und der Wasserstoff zu  $\text{H}^+$  oxidiert, sodass überschüssiges  $\text{Fe}^{3+}$  abgebaut wird [6, 26].

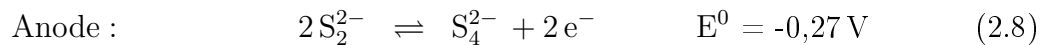
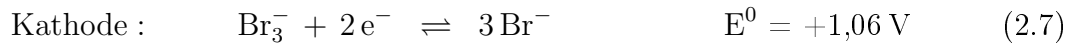
Als Elektrodenmaterial werden häufig mit Katalysatoren beschichtete Kohlenstofffilme verwendet, die einerseits die Kinetik der Anodenreaktion verbessern und andererseits die Wasserstoffüberspannung erhöhen [6, 84, 85]. Zu Beginn der CEFB-Forschung wurden separate Fe- und Cr-Elektrolyte verwendet. Dies führte allerdings zur Diffusion von Eisenionen in den Anolyten und zu irreversiblen Kapazitätsverlusten [86]. Deshalb werden heutzutage gemischte Elektrolyte eingesetzt, die  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  enthalten und das Problem lösen. Diese Entwicklung bringt wegen der simpleren Elektrolytherstellung und wegen der

Möglichkeit, preiswertere mikroporöse Separatoren statt teure IEMs zu verwenden, außerdem Kostenersparnisse [6].

Mit einer theoretischen Zellspannung von 1,19 V und einer Leistungsdichte von 70 - 100 mW/cm<sup>2</sup> [86] liefert die CEFB ähnliche Kenndaten wie die VRFB [87].

### 2.3.3. Polysulfid/Bromid-Flow-Batterie

Die von Remick et al. 1984 patentierte Polysulfid/Bromid-Flow-Batterie (PSB) enthält auf der Anodenseite eine Natriumpolysulfidlösung, während auf der Kathodenseite Natriumbromid verwendet wird [88]. Als Elektroden dienen in der Regel kohlenstoffbasierte Materialien oder Metallschäume, die mit Katalysatoren, wie Ni, Co oder Pt, beschichtet werden [89, 90]. Die Batteriezellen werden mittels CEMs, welche einen Ladungsausgleich durch Natriumionen zulassen, räumlich voneinander getrennt [26]. Folgende Redoxreaktionen laufen in der PSB ab:



Während des Ladevorgangs wird auf der positiven Seite Bromid zu Brom oxidiert, das in Form von Tribromid ( $\text{Br}_3^-$ ) gebunden wird. Auf der negativen Seite wiederum werden Polysulfidionen zu Sulfiden reduziert [81]. Die Vorteile der PSB sind die sehr gute Wasserlöslichkeit, die große Verfügbarkeit der Reaktanden und die relativ niedrigen Kosten, die diese Technologie für große Speicheranwendungen attraktiv machen [91]. Trotzdem gilt es noch, Probleme wie die Kreuzkontamination der Elektrolyte und die Bildung von giftigen, gasförmigen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Br}_2$  zu lösen [26].

## 3. Charakterisierungsmethoden und experimentelle Durchführung

### 3.1. Membranuntersuchungen

#### 3.1.1. Spezifischer Flächenwiderstand und Ionenleitfähigkeit

Der spezifische Flächenwiderstand  $R_A$  und die daraus resultierende Ionenleitfähigkeit  $\sigma$  sind wichtige Kenngrößen einer Membran. Sie stehen in folgender mathematischer Beziehung zueinander [92]:

$$\sigma = \frac{L}{R_A} \quad (3.1)$$

Hier stellt  $L$  die Membrandicke dar. Um ohmsche Verluste in der Batterie zu vermeiden, sind niedrige Werte für  $R_A$  und hohe für  $\sigma$  notwendig [93]. Diese sind abhängig von Membranmaterialeigenschaften, wie der Anzahl der geladenen funktionellen Gruppen, der Polymermassen und der Materialzusammensetzung (Kompositmembranen) [92].

$R_A$  und  $\sigma$  wurden experimentell durch die Aufnahme von EIS-Spektren (siehe Kapitel 3.2.2) in einer Flächenwiderstandszelle, die in der Arbeitsgruppe entwickelt und gebaut wurde, bestimmt. Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau der Zelle.

Die zu untersuchende IEM wurde mit Hilfe von Flachdichtungen zwischen die Halbzellen der Flächenwiderstandszelle geklemmt. Daraus ergab sich eine Membranfläche von  $1,77 \text{ cm}^2$ . Der Abstand zwischen den Elektroden (vergoldeter Stahl) betrug  $2 \text{ mm}$ , sodass nur sehr wenig Elektrolyt (ca.  $0,35 \text{ mL}$  einer  $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung) für die Messungen erforderlich war. So wurde verhindert, dass der Elektrolytwiderstand zu hohe Werte annahm und der Membranwiderstand kaum messbar wurde. Die IEM-Proben wurden vor den Messungen  $24 \text{ h}$  im Elektrolyten eingelegt. Nach dem blasenfreien Befüllen beider Halbzellen wurden mit einem Potentiostaten die Impedanzspektren im Frequenzbereich von  $300 \text{ kHz} - 10 \text{ kHz}$  aufgenommen. Dabei wurde zunächst ohne IEM gemessen, um den Elektrolytwiderstand zu bestimmen. Danach wurden die Messungen mit den Membranen durchgeführt und die Gesamtwiderstände ermittelt.  $R_A$  wurde schließlich nach Gleichung 3.2 berechnet [94].

$$R_A = (R_{\text{Gesamt}} - R_{\text{Elektrolyt}}) \cdot A_{\text{Membran}} \quad (3.2)$$

$R_{\text{Gesamt}}$  ist dabei der Gesamtwiderstand  $[\Omega]$ ,  $R_{\text{Elektrolyt}}$  der Elektrolytwiderstand  $[\Omega]$  und

$A_{\text{Membran}}$  die Membranfläche [ $\text{cm}^2$ ]. Um verlässliche Daten zu erhalten, wurde jede IEM dreimal getestet.

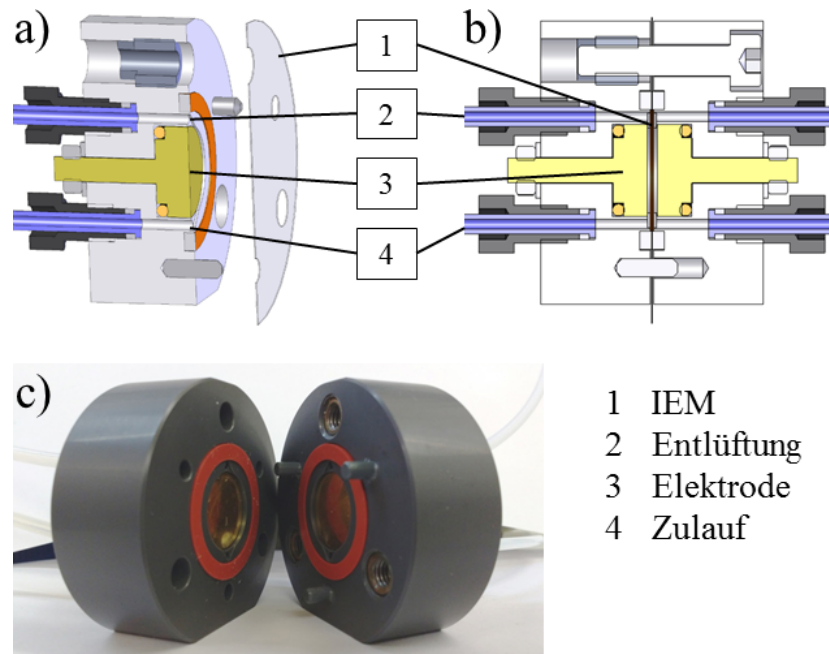


Abbildung 3.1.: a) Technische Zeichnung des Querschnitts einer Halbzelle der Flächenwiderstandszelle. b) Technische Zeichnung des Querschnitts der zusammengesetzten Flächenwiderstandszelle. c) Foto der Flächenwiderstandszelle.

### 3.1.2. Vanadiumpermeabilität

Während der Lade- und Entladevorgänge in der VRFB migrieren Protonen vom Anolyten zum Katholyten und umgekehrt, um den elektrischen Stromkreis im System zu schließen. Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben wurde, ist der Ladungsausgleich eine Aufgabe der IEM. Da aber die Ionenselektivität vieler Membranen gering ist, permeieren auch Vanadiumionen in die jeweils anderen Halbzellen und verursachen Kapazitätsverluste und SoC-Ungleichgewichte in der Batterie [95, 96]. Schwenzer et al. fanden durch Modifizierungen von Nafion mit Polyanilin und PPy heraus, dass der  $V^{IV}$ -Transport stärker von den Sulfongruppen in den ionenleitenden Kanälen abhängt als der Protonentransport [39]. Somit lässt sich die Vanadiumdurchlässigkeit der Membranen durch gezielte Modifizierung steuern.

Als Maß für die Vanadiumpermeabilität wird in der Literatur der Diffusionskoeffizient der  $VO^{2+}$ -Ionen herangezogen [97, 98, 99]. Hierzu wird in eine Osmosezelle mit zwei Halbzellen und der IEM, als räumlicher Trennung, in eine Kammer  $VOSO_4$ -Lösung (Feedelektrolyt) und in die zweite Kammer farblose  $MgSO_4$ -Lösung (Zielektrolyt) gefüllt. Um den osmotischen Druck zwischen den Kammern zu minimieren, müssen beide Elektrolyte die gleiche Ionenstärke aufweisen. Aufgrund des Konzentrationsgradienten der Va-

### 3. Charakterisierungsmethoden und experimentelle Durchführung

nadiumionen migrieren diese durch die Membran. In bestimmten zeitlichen Intervallen werden Proben des Zielelektrolyten genommen und deren Vanadiumkonzentration mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Die mathematische Grundlage zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten stellt das erste Fick'sche Gesetz in einer Dimension dar:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (3.3)$$

$J$  ist der Teilchenstrom [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ],  $D$  ist der Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ],  $dc$  ist die Konzentrationsdifferenz zwischen Feed- und Zielseite [ $\text{mol L}^{-1}$ ] und  $dx$  ist die Membrandicke [ $\text{m}$ ] [100]. Aus Gleichung 3.3 folgt:

$$\frac{dn_Z(t)}{A \cdot dt} = -D \frac{c_F - c_Z(t)}{L} \quad (3.4)$$

$$V_Z \frac{dc_Z(t)}{dt} = D \frac{A}{L} (c_F - c_Z(t)) \quad (3.5)$$

Hier steht  $c_Z$  für die Vanadiumkonzentration im Zielelektrolyten [ $\text{mol L}^{-1}$ ],  $V_Z$  ist dessen Volumen [ $\text{L}$ ],  $A$  ist die Membranfläche [ $\text{m}^2$ ],  $L$  ist die Membrandicke [ $\text{m}$ ] und  $c_F$  ist die Vanadiumkonzentration im Feedelektrolyten [ $\text{mol L}^{-1}$ ]. Die Annahme, dass  $c_F \gg c_Z(t)$  und  $c_F = \text{konst.}$  und die Integration von Gleichung 3.5 führt zu [101]:

$$\frac{dc_Z(t)}{c_F - c_Z(t)} = \frac{D}{L} \frac{A}{V_Z} dt \quad (3.6)$$

$$\int_0^{c_Z} \frac{1}{c_F - c_Z(t)} dc_Z(t) = \int_0^t \frac{D}{L} \frac{A}{V_Z} dt \quad (3.7)$$

$$[-\ln(c_F - c_Z(t))]_0^{c_Z} = \frac{D}{L} \frac{A}{V_Z} t \quad (3.8)$$

$$-\ln(c_F - c_Z) + \ln(c_F) = \frac{D}{L} \frac{A}{V_Z} t \quad (3.9)$$

$$\ln \frac{c_F}{c_F - c_Z} = \frac{D}{L} \frac{A}{V_Z} t \quad (3.10)$$

$D$  lässt sich nach Gleichung 3.10 durch die Auftragung von  $\ln \frac{c_F}{c_F - c_Z}$  gegen  $t$  und die lineare Regression der Daten ermitteln. Somit ergibt sich  $D$  aus Gleichung 3.11<sup>1</sup>:

$$D = \frac{V_Z L}{A} \cdot \text{Steigung} \quad (3.11)$$

Da die Diffusionskoeffizienten eine Materialeigenschaft darstellen und die IEM nicht als fertiges Produkt beschreiben, werden primär die sogenannten Diffusionsraten  $D_R$  betrachtet. Sie stehen im folgenden Verhältnis zu den Diffusionskoeffizienten:

<sup>1</sup>Da die Membran im Elektrolyten anschwillt, ist die genaue Membrandicke nicht bestimmbar. Deshalb wird vereinfachend die Dicke im trockenen Zustand verwendet.



$$D_R = \frac{D}{L} \quad (3.12)$$

Die Diffusionsraten beschreiben das reale Permeationsverhalten der IEMs besser als die Diffusionskoeffizienten, da die Membrandicke zur Bewertung der Vanadiumdurchlässigkeit berücksichtigt wird. So können Membranen gute Rückhaltevermögen gegenüber den Vanadiumspezies besitzen, obwohl sich die Ionen mit hohen Diffusionsgeschwindigkeiten in ihnen bewegen. Dies wird durch eine größere Membrandicke erreicht. Umgekehrt gilt dasselbe. Dünnere Membranen können zwar niedrige Diffusionskoeffizienten liefern, sind aber nicht in der Lage, die Vanadiumionen lange vom Durchqueren abzuhalten.

Diese Betrachtungen stimmen mit der Theorie des Permeationsprozesses von Gasmolekülen durch Polymerfolien überein. Hierbei werden zwei Werte bestimmt: die Permeationsrate  $P_R$  und der Permeationskoeffizient  $P$ . Um diese zu bestimmen, muss die Löslichkeit der Gasmoleküle in der Folie bekannt sein, was für das System Gas/Polymerfolie in der Regel der Fall ist. Für die praktische Anwendung ist die Permeationsrate die wichtigere Größe, da sie im Gegensatz zum Permeationskoeffizient keine Materialkenngröße sondern eine Folieneigenschaft darstellt.  $P_R$  wird durch die Division von  $P$  durch die Foliendicke berechnet und spiegelt das wahre Permeationsverhalten der Gasmoleküle durch die Polymerfolie wider [102]. Diese Zusammenhänge lassen sich auch auf die hier bestimmten Diffusionsraten und -koeffizienten übertragen. Da die Löslichkeit der Vanadiumionen in den Membranen nicht ermittelt werden kann, werden die Diffusionsrate bzw. der Diffusionskoeffizient als Äquivalente zur Permeationsrate bzw. zum Permeationskoeffizienten herangezogen, um die Permeabilität der Vanadiumspezies durch die Membranen zu charakterisieren.

In dieser Arbeit wurden die Diffusionsraten und -koeffizienten aller vier Vanadiumspezies bestimmt. Die Messungen wurden in Osmosezellen durchgeführt, die eine Querschnittsfläche von  $9,6 \text{ cm}^2$  hatten. Aber anders als in der Literaturmethode wurden die Diffusionsverhaltensweisen von  $V^{2+}/V^{3+}$  und  $VO^{2+}/VO_2^+$  parallel untersucht. Dazu wurde ein kommerzieller Vanadium-Elektrolyt (1,6 M an Vanadium in 2 M  $H_2SO_4$ ) mit Hilfe einer Labor-VRFB-Zelle auf 50 % SoC geladen, sodass im Anolyten  $V^{2+}/V^{3+}$  und im Katholyten dementsprechend  $VO^{2+}/VO_2^+$  im Verhältnis 1:1 vorlagen. Um den osmotischen Druck zwischen den Halbzellen zu reduzieren, mussten die Zielelektrolyte dieselbe Ionenstärke wie die Feedelektrolyte aufweisen. Die Ionenstärke  $I$  wurde mit Gleichung 3.13 berechnet.

$$I = 0,5 \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (3.13)$$

Dabei ist  $c_i$  die molare Konzentration der Ionen [ $\text{mol L}^{-1}$ ] und  $z_i$  die Ladungszahl der Ionen.

Tabelle 3.1 fasst die Zusammensetzungen der Elektrolyte und deren Ionenstärken zusammen.

### 3. Charakterisierungsmethoden und experimentelle Durchführung

Tabelle 3.1.: Elektrolytzusammensetzungen der Diffusionsexperimente und die berechneten Ionenstärken der Lösungen

Elektrolyt	Zusammensetzung	Ionenstärke [mol L <sup>-1</sup> ]
Feed Anolyt	0,8 M V <sup>2+</sup> , 0,8 M V <sup>3+</sup> , 4 M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (2 M aus den Ausgangssubstanzen + 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), 2,4 M H <sup>+</sup> (4 M aus der 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1,6 M durch das Laden)	14,4
Ziel Anolyt	0,8 M MgSO <sub>4</sub> , 0,4 M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 1,73 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14,4
Feed Katholyt	0,8 M VO <sup>2+</sup> , 0,8 M VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 4 M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (siehe oben), 5,6 M H <sup>+</sup> (4 M aus der 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,6 M durch das Laden)	12,8
Ziel Katholyt	0,8 M MgSO <sub>4</sub> , 0,4 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2,80 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12,8

Vor den Diffusionsmessungen wurden Kalibriergeraden aufgenommen (Abbildung 3.2). Die betrachteten Wellenlängen waren: V<sup>2+</sup> - 850 nm, V<sup>3+</sup> - 405 nm, VO<sup>2+</sup> - 760 nm, VO<sub>2</sub><sup>+</sup> - 385 nm.

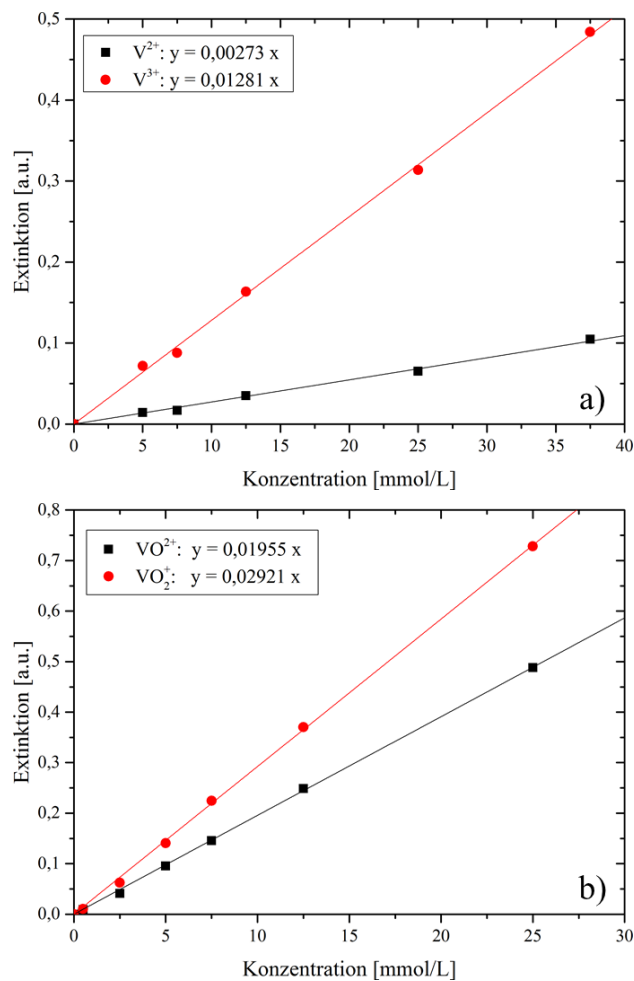


Abbildung 3.2.: Kalibriergeraden zur Bestimmung der Vanadiumkonzentration mittels UV/Vis. a) V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup>; b) VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Es wurden jeweils 55 mL Feed- und Zielelektrolyt in die Halbzellen gefüllt und gerührt. Da  $V^{2+}$  oxidationsempfindlich ist, wurden beide Elektrolyte bei den Messungen mit  $V^{2+}/V^{3+}$  mit Paraffinöl überschichtet, um eine Oxidation durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Die Membranen wurden vor den Experimenten 24 h in den jeweiligen Feedelektrolyten eingelegt. Die weitere Vorgehensweise entsprach der oben beschriebenen Literaturmethode. Es wurden UV/Vis-Spektren ( $\lambda = 350 - 900 \text{ nm}$ ) von Proben aufgenommen, welche alle zwei bis drei Stunden gezogen wurden. In Abbildung 3.3 wird der Versuchsaufbau gezeigt.

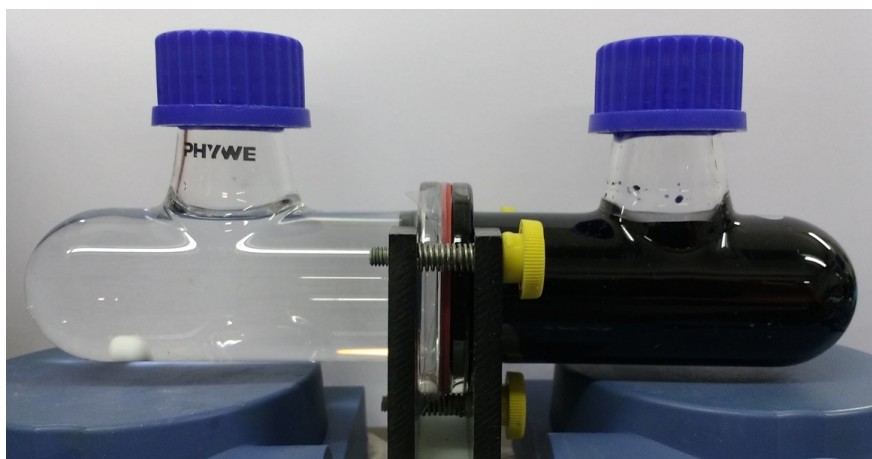


Abbildung 3.3.: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten.

#### 3.1.3. Statischer Wassertransfer

Der Wassertransfer zwischen den Halbzellen einer VRFB ist eine wichtige Eigenschaft der IEM. Die Transferrichtung ist durch den Membrantypen vorgegeben. So wächst bei Verwendung einer CEM das Katholytvolumen, während das Anolytvolumen sinkt. Wird hingegen eine AEM eingesetzt, verläuft die Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung [42]. Durch den Wassertransfer wird der Elektrolyt einer Halbzelle verdünnt, wohingegen auf der anderen Seite eine Konzentrationserhöhung stattfindet. Dies führt zu Ungleichgewichten in den Reservoirs, zum Ausfallen von Vanadiumsalzen und schließlich zu Kapazitäts- und Effizienzverlusten der VRFB [31, 103].

Der Wassertransfer hat mehrere Ursachen. Wassermoleküle können als Liganden von diffundierenden Vanadiumionen und von ladungsausgleichenden Ionen ( $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ) transportiert werden oder durchqueren die Membran aufgrund des osmotischen Drucks zwischen Anolyt und Katholyt [31, 104]. Dabei ist das Ausmaß des Transfers nicht nur membran- sondern auch SoC-abhängig [103, 104].

Der Versuchsaufbau der Wassertransferexperimente in der vorliegenden Arbeit wird in Abbildung 3.4 dargestellt. Er besteht aus einer Osmosezelle ( $9,6 \text{ cm}^2$  Membranfläche), die durch zwei Steigrohre (Länge: 20 cm, Innendurchmesser: 4,7 mm) erweitert wurde. Beide Kammern wurden bis zur Hälfte der Steigrohre mit auf 50 % SoC geladenem Elektrolyt

### 3. Charakterisierungsmethoden und experimentelle Durchführung

befüllt und durch eine IEM separiert, die vorher 24 h in 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingelegt wurde. Unter ständigem Rühren wurden in bestimmten zeitlichen Intervallen Fotos aufgenommen, um die Volumenänderungen zu dokumentieren.



Abbildung 3.4.: Versuchsaufbau der Wassertransferuntersuchungen.

#### 3.1.4. VRFB-Selbstentladung

Eine geladene VRFB entlädt sich mit der Zeit selbst, auch wenn sie nicht im Betrieb ist. Der Grund dafür ist die Permeation der Vanadiumionen durch die Membran (siehe Kapitel 3.1.2). Um die Geschwindigkeit der Selbstentladung zu ermitteln, wurden in VRFB-Einzelzellen Selbstentladungsversuche durchgeführt. Die Zellen bestehen, wie in Abbildung 3.5 schematisch veranschaulicht, aus zwei Polyamid-Endplatten mit Zu- und Ab-  
lauf, Stromkollektoren (vergoldete Kupferplatten), Graphitplatten (BBP4, Kohlenstoff-Phenolharz-Komposit) und 4 mm dicken Vitondichtrahmen, die die Graphitfilzelektroden ( $10 \text{ cm}^2$  geometrische Fläche) halten. In der Mitte befindet sich die IEM ( $A = 10 \text{ cm}^2$ ), die die Halbzellen voneinander trennt.

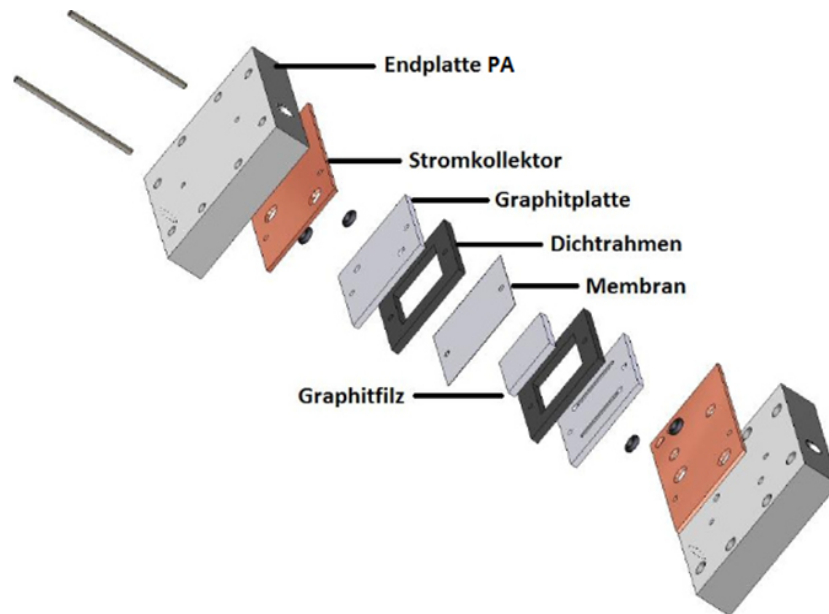


Abbildung 3.5.: Schematischer Aufbau einer VRFB-Einzelzelle [5].

Je 30 mL des Elektrolyts wurden pro Tank auf 80 % SoC geladen. Danach wurde dieser durch das System zirkuliert, während mit Hilfe eines Potentiostats die offene Klemmspannung (OCV, open circuit voltage) der Batterie aufgezeichnet wurde. Dies wurde bis zum Zusammenbruch der Spannung auf 0,8 V durchgeführt. Während des Ladens und der Selbstentladung wurden die Elektrolyttanks mit Stickstoff geflutet, um die Oxidation der Vanadiumionen durch Luftsauerstoff zu vermeiden.

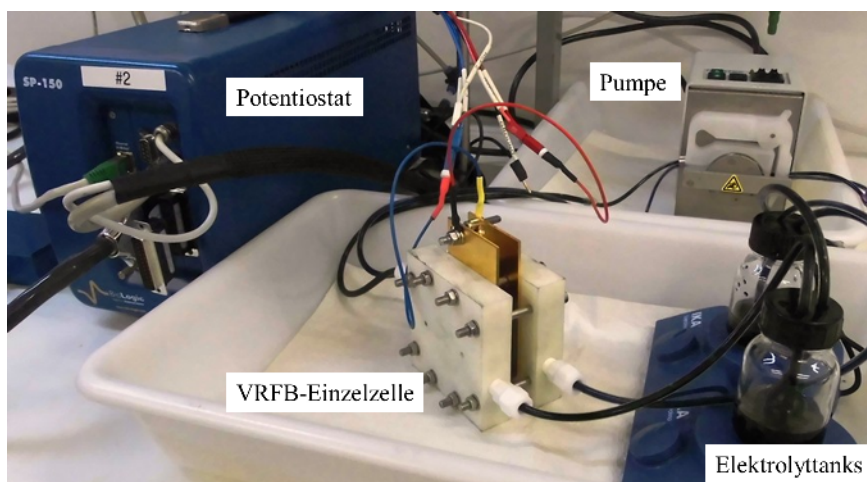


Abbildung 3.6.: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Selbstentladungsdauer.

### 3.1.5. Lade-/Entladezyklen

Lade-/Entladetests werden durchgeführt, um die Leistungsfähigkeit einer Batterie und ihrer Bestandteile zu bestimmen. Dabei werden die Elektrolyte zyklisch zwischen einer

### 3. Charakterisierungsmethoden und experimentelle Durchführung

oberen und unteren SoC-Grenze galvanostatisch ge- bzw. entladen [105]. Zwei Zyklen sind in Abbildung 3.7 beispielhaft dargestellt. Mit Hilfe der Daten aus den Zyklen und der Gleichungen 3.14 - 3.16 lassen sich drei Effizienzen ermitteln: Coulombeffizienz (CE), Spannungseffizienz (VE) und Energieeffizienz (EE) [106, 107].

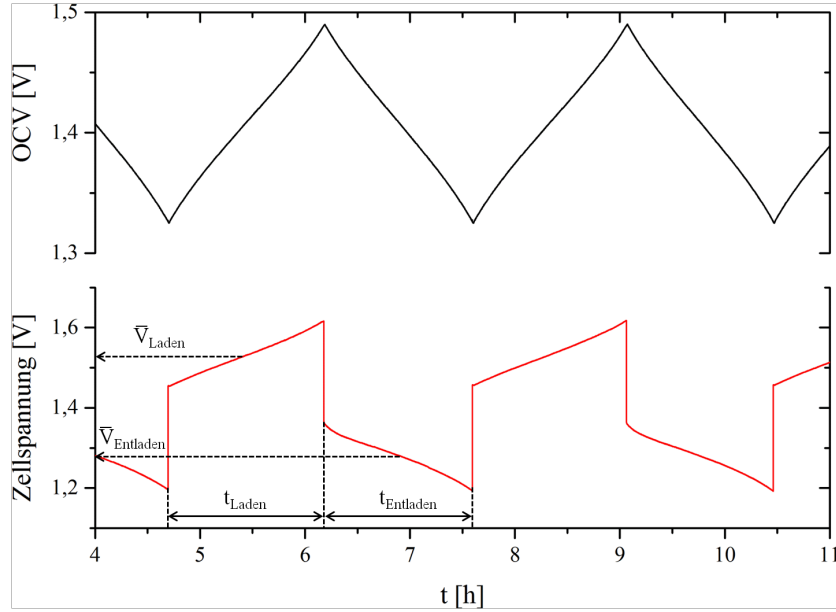


Abbildung 3.7.: Lade-/Entladezyklen aufgenommen mit einer FAP-450-Membran und oxidierten PGF-Elektroden. Oben: Zeitlicher Verlauf der Spannung in der OCV-Zelle. Unten: Zeitlicher Verlauf der Zellspannung.

$$CE = \frac{Q_{\text{Entladen}}}{Q_{\text{Laden}}} = \frac{\int I_{\text{Entladen}} dt_{\text{Entladen}}}{\int I_{\text{Laden}} dt_{\text{Laden}}} \quad (3.14)$$

$$VE = \frac{\bar{V}_{\text{Entladen}}}{\bar{V}_{\text{Laden}}} \quad (3.15)$$

$$EE = CE \cdot VE \quad (3.16)$$

Die CE ist definiert als das Verhältnis von Ladungsmenge beim Entladen zu Ladungsmenge beim Laden. Sie wird beeinflusst durch Nebenreaktionen, wie der Sauerstoff- oder der Wasserstoffbildung, und vor allem durch den Cross-over der Vanadiumionen und der daraus resultierenden Selbstentladung. Letzteres ist von der Membran abhängig, sodass die CE als Kenngröße für die Performance der IEM dient.

Die VE ist der Quotient aus der mittleren Entladespannung und der mittleren Ladespannung. Einflussfaktoren sind ohmsche Verluste, u. a. aufgrund des Flächenwiderstands der IEM, und die Reaktionskinetik an der Elektrode. Diese Effizienz kann als Maß für die Elektrodenqualität dienen (siehe Kapitel 3.2.4). Bei Verwendung von immer gleichen Elektrodenmaterialien lässt sich hiermit auch der Einfluss der Membranen auf die VRFB-Effizienz bestimmt werden.

Das Produkt von CE und VE ergibt die Energieeffizienz, welche als Kenngröße für die

gesamte VRFB dient. Es muss hierbei beachtet werden, dass im Labormaßstab die Effizienz-minderung durch Messtechnik und Pumpen nicht berücksichtigt wird. Dies muss aber in Großanlagen mit einkalkuliert werden, da die Leistungsaufnahme der Batterieperipherie nicht unerheblich ist.

Der verwendete Messaufbau entsprach weitestgehend dem der Selbstentladungsexperimente. Es wurden die gleichen Einzelzellen, Pumpen, Potentiostaten und Tanks eingesetzt. Der Anordnung wurde jedoch noch eine OCV-Zelle hinzugefügt, um den SoC im Elektrolyten festzustellen und das Laden und Entladen zu steuern. Die OCV-Zelle diente der Potentialdifferenzmessung zwischen Anolyt und Katholyt, woraus der SoC bestimmt wurde. Sie besteht aus zwei durch eine F-1850-Membran (FUMATECH BWT GmbH) getrennte Halbzellen, die durch Graphitelektroden kontaktiert werden. Um die Elektrodenfläche zu vergrößern, wurden Filzstücke zwischen dem Graphit und dem Zellkorpus platziert (Abbildung 3.8). Die Umrechnung der offenen Klemmspannung auf den SoC wurde mittels Daten vorgenommen, die vom Projektpartner SCHMID Energy Solutions zur Verfügung gestellt wurden. Die getesteten Membranen wurden ohne weitere Vorbehandlung in die Einzelzellen eingebaut. Als Elektroden wurden immer chemisch/thermisch oxidierte PAN-Graphitfilze (PGF von CGT Carbon GmbH) verwendet, um die Vergleichbarkeit der IEMs zu gewährleisten. Während den Messungen herrschte in den Elektrolyttanks eine Stickstoffschutzgasatmosphäre. Alle weiteren Versuchsparameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2.: Versuchsparameter der Lade-/Entladezyklen

Versuchsparameter	Einstellung
Elektrolytvolumen	30 mL/Tank
Flussrate	20 mL min <sup>-1</sup>
Stromdichte	±50 mA cm <sup>-2</sup>
OCV-Grenzen	1,326 V - 1,489 V
SoC-Grenzen	20 % - 80 %
Zyklenzahl	25

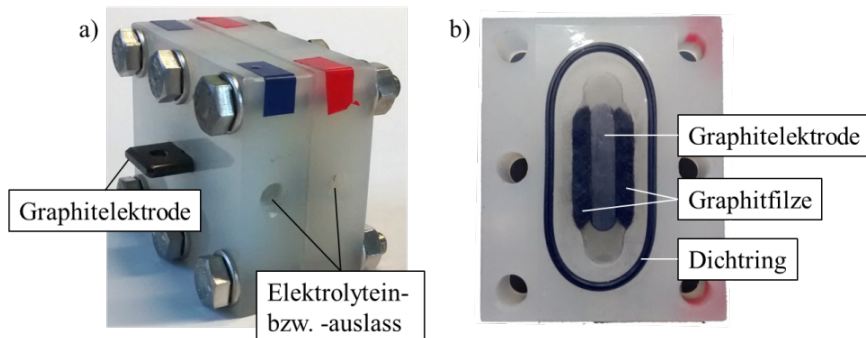


Abbildung 3.8.: Aufbau der OCV-Zelle. a) Zusammengesetzte Zelle; b) Eine Halbzelle mit Graphitelektrode, -filzen und Dichtring.

## 3.2. Elektrodenuntersuchungen

### 3.2.1. Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist eine weit verbreitete Untersuchungsmethode, um Reaktionskinetiken an Elektroden zu analysieren [108]. Der verwendete Versuchsaufbau besteht aus drei Elektroden (Drei-Elektroden-Schaltung). Die zu untersuchende Elektrode wird als Arbeitselektrode (AE) geschaltet, eine inerte Metallelektrode (meistens Platin) dient als Gegenelektrode (GE) und eine Elektrode zweiter Art mit konstantem Potential fungiert als Referenzelektrode (RE). Die Verschaltung ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Das Potential wird zwischen AE und RE eingestellt, während die resultierenden Ströme zwischen der AE und GE gemessen werden.

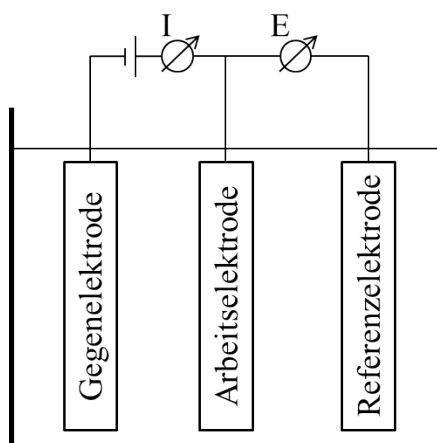


Abbildung 3.9.: Schematische Darstellung einer Drei-Elektroden-Schaltung.

Beim Messen wird eine sogenannte Dreiecksspannung angelegt (Abbildung 3.10 a). Das Potential startet bei einer Untergrenze  $E_{\min}$  und wird linear mit einer konstanten Scangeschwindigkeit  $v$  bis zu einer Obergrenze  $E_{\max}$  erhöht. Nun wird der Potentialverlauf umgekehrt. Das Potential sinkt linear ab, bis  $E_{\min}$  wieder erreicht ist. Dieser Zyklus kann beliebig oft wiederholt werden [109]. Ein Cyclovoltammogramm ist exemplarisch in Abbildung 3.10 b gezeigt. Die Messung startet bei  $-0,6$  V (a) und wird mit einer Scangeschwindigkeit von  $20 \text{ mV s}^{-1}$  erhöht. Das Potential ist bis zum Punkt (b) nicht hoch genug, um eine Reaktion hervorzurufen. Erst ab ca.  $0,2$  V ist ein deutlicher anodischer Strompeak zu sehen (c), der durch die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  entsteht. Bei weiterer Potentialerhöhung fällt der Stromfluss wieder ab, da alle  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen an der Elektrodenoberfläche oxidiert wurden und weitere  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen nur langsam nachdiffundieren (c) - (d). Dieser Effekt wird als Verarmung bezeichnet [109]. Ab (d) wird die Scanrichtung umgekehrt. Erreicht das Potential den Bereich der Reduktion (e), fließt ein kathodischer Strom durch die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  bis zum Maximum (f). Ab hier setzt erneut der Verarmungseffekt ein und der betragsliche Stromfluss sinkt wieder.



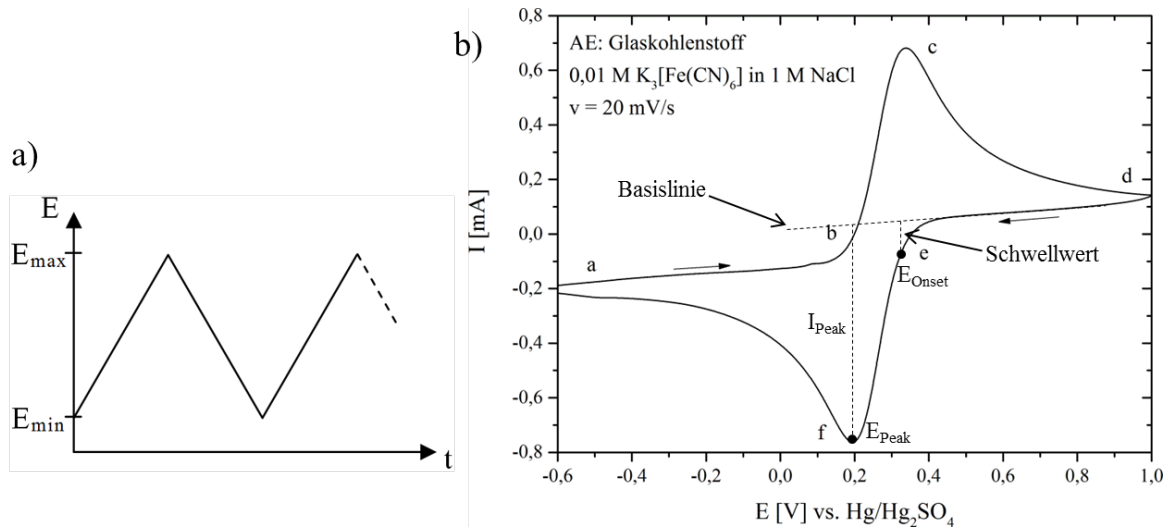


Abbildung 3.10.: a) Zeitlicher Verlauf des an die AE angelegten Potentials. b) Cyclovoltammogramm von K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] an Glaskohlenstoff.

Redoxreaktionen laufen in drei Schritten ab: Diffusion zur Elektrode, Adsorption an der Elektrodenoberfläche und Ladungstransfer an der Elektrode. Grundsätzlich wird zwischen reversiblen, irreversiblen und quasi-reversiblen Reaktionen unterschieden, die sich bereits in der Form der CV-Diagramme unterscheiden. Reversible Reaktionen erzeugen zwei Peaks mit betraglich gleichen Strommaxima und einer Peakseparation von  $\frac{57}{n}$  mV ( $n$  ist die Zahl der übertragenen Elektronen) [108]. Im quasi-reversiblen Fall sind die Beträge der Strommaxima nicht identisch und die Peakseparation nimmt zu. Ist im Cyclovoltammogramm der Peak der Rückreaktion nicht zu sehen, liegt eine irreversible Reaktion vor. Die drei Fälle werden auch mathematisch unterschiedlich behandelt. Der Peakstrom einer diffusionskontrollierten Reaktion mit ungehemmtem Ladungstransfer (reversibel) wird durch die Randles-Sevcik-Gleichung beschrieben (Gleichung 3.17) [108]. Ist der Ladungstransfer hingegen gehemmt (quasi-reversibel und irreversibel), so muss die Abhängigkeit vom Durchtrittsfaktor  $\alpha$  berücksichtigt werden. Die Randles-Sevcik-Gleichung wird zu Gleichung 3.18 [61].

$$I_{\text{Peak}} = 2,69 \cdot 10^5 n^{2/3} A D^{1/2} c v^{1/2} \quad (3.17)$$

$$I_{\text{Peak}} = 2,99 \cdot 10^5 n^{2/3} \alpha A D^{1/2} c v^{1/2} \quad (3.18)$$

Hierbei ist  $I_{\text{Peak}}$  der Peakstrom [A],  $n$  die Zahl der übertragenen Elektronen,  $A$  die Elektrodenfläche [cm<sup>2</sup>],  $D$  der Diffusionskoeffizient [cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>],  $c$  die Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies [mol cm<sup>-3</sup>] und  $v$  die Scangeschwindigkeit [V s<sup>-1</sup>].

In der VRFB-Forschung wird die CV oftmals zur Bestimmung der elektrochemischen Aktivität einer Elektrode gegenüber den V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup>- und VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Reaktionen eingesetzt [110, 111, 112]. Als Charakterisierungsgrößen werden in der Regel die Peakseparation, die Peakmaxima und die Onsetpotentiale bestimmt (siehe Abbildung 3.10 b). Dabei müssen

### 3. Charakterisierungsmethoden und experimentelle Durchführung

aber die Informationen aus den Peaklagen und den Stromamplituden mit Vorsicht betrachtet werden, da poröse Elektroden, wie die Graphitfilze, verglichen mit planaren Elektroden verzerrte CV-Diagramme liefern [113]. In dieser Arbeit wurden aufgrund der erläuterten Problematik nur die Onsetpotentiale und die Peakströme als Kenngrößen ausgewertet, wobei die Peakströme nur für einen qualitativen Vergleich der Filze herangezogen wurden. Das Onsetpotential wurde als das Potential definiert, ab dem ein Stromschwellwert von 5 mA bezogen auf die Basislinie überschritten wurde. Dabei gilt für die Oxidationsreaktionen, je niedriger das Onsetpotential desto höher ist die elektrochemische Aktivität. Für Reduktionsreaktionen verhält es sich umgekehrt.

Die CVs wurden mit speziell dafür angefertigten CV-Zellen aufgenommen (Abbildung 3.11). Als Referenzelektrode diente eine Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrode (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,682 V vs. NHE [109]). Ein Pt-Blech wurde als GE und die Graphitfilze wurden als AE geschaltet. Sie wurden aus einem größeren Filzstück ausgestanzt (rund, Ø = 1,2 cm).

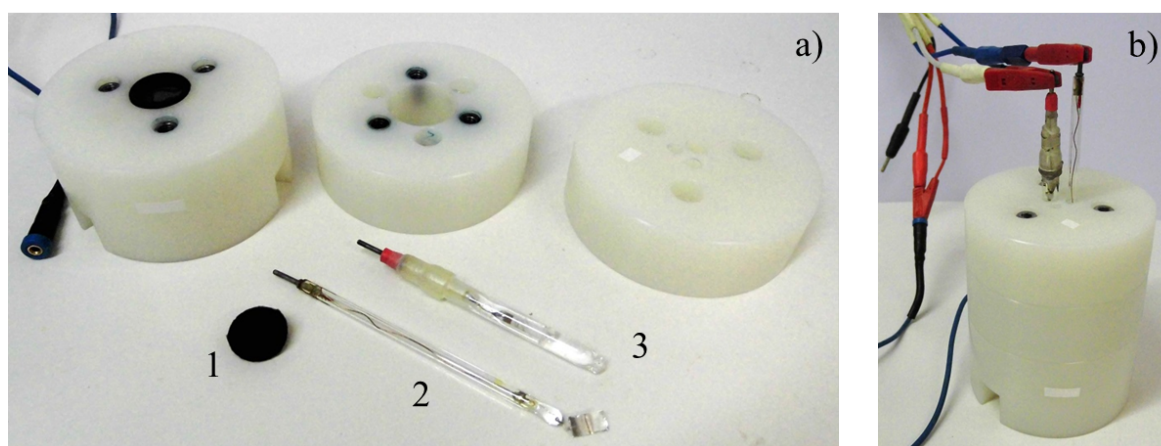


Abbildung 3.11.: CV-Zellen mit AE, GE und RE. a) Zerlegte Zelle mit Graphitfilz (1), Pt-Gegenelektrode (2) und Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Referenzelektrode (3). b) Zusammengesetzte Zelle.

Die verwendeten Versuchsparameter sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3.: Versuchsparameter der CV-Experimente

Versuchsparameter	Einstellung
Elektrolyt	Auf 50 % SoC geladener kommerzieller Elektrolyt; verdünnt auf 0,1 M
Scangeschwindigkeit	20 mV s <sup>-1</sup>
Potentialgrenzen	positiv: -0,5 V - 1,1 V negativ: -1,5 V - -0,5 V
Zyklenzahl	5

### 3.2.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine gute Methode zur Untersuchung der Teilschritte einer Elektrodenreaktion. Dazu zählen Diffusions-, Adsorptions- und Ladungstransferprozesse. Prinzipiell beruht die EIS auf der Bestimmung des komplexen elektrischen Widerstandes (Impedanz) eines elektrochemischen Systems [109]. Durch das Anlegen einer sinusförmig um ein Potential oszillierenden Wechselspannung über einen Frequenzbereich wird ein um den Wert  $\alpha$  phasenverschobener Wechselstrom erzeugt. Das Verhältnis von Wechselspannung  $V_{AC}$  zu Wechselstrom  $I_{AC}$  ergibt die frequenzabhängige Gesamtimpedanz  $Z$  [114]:

$$Z = \frac{V_{AC}}{I_{AC}} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \alpha)} = Z_{Re} - iZ_{Im} \quad (3.19)$$

Hier ist  $V_0$  die Spannungsamplitude [mV],  $I_0$  die Stromamplitude [A] und  $\omega$  die Frequenz [Hz]. Es wird deutlich, dass  $Z$  aus einem Real- ( $Z_{Re}$ ) und Imaginärteil ( $Z_{Im}$ ) besteht. Um diese zu ermitteln, werden die Phasenverschiebung  $\alpha$  und die Amplitude  $I_0$  der Impedanz  $|Z|$  bestimmt und  $Z$  in die Vektordarstellung übertragen (Abbildung 3.12). Mit den Gleichungen 3.20 und 3.21 lassen sich die Größen bestimmen [115].

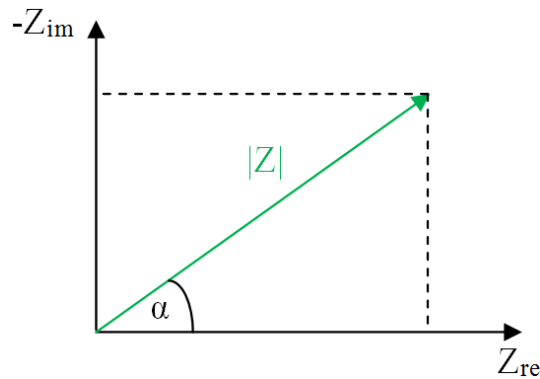


Abbildung 3.12.: Vektordarstellung der Impedanz  $Z$  in der komplexen Ebene.

$$Z_{Re} = |Z| \cdot \cos(\alpha) \quad (3.20)$$

$$-Z_{Im} = |Z| \cdot \sin(\alpha) \quad (3.21)$$

Eine Darstellungsart der aufgenommenen Daten ist der Nyquist-Plot [109], in dem  $-Z_{Im}$  gegen  $Z_{Re}$  aufgetragen wird. Im Fall einer rein durchtrittskontrollierten Reaktion ergibt

### 3. Charakterisierungsmethoden und experimentelle Durchführung

sich die typische Halbkreisform, die in Abbildung 3.13 a gezeigt ist. Um die Plots interpretieren zu können, werden die Diagramme mathematisch mit Ersatzschaltbildern (ESB) gefittet. Sie bestehen aus elektronischen Bauteilen, wie ohmschen Widerständen, Kondensatoren oder Spulen, denen physikalische Aufgaben im System zugeordnet werden. Das ESB für die durchtrittskontrollierte Reaktion besteht aus einem frequenzunabhängigen ohmschen Elektrolytwiderstand  $R_E$ , einem Durchtrittswiderstand  $R_D$  und einer parallel geschalteten frequenzabhängigen Doppelschichtkapazität  $C_D$  (Abbildung 3.13 a). Treten zusätzlich Diffusionsprozesse auf, äußern sie sich im Nyquist-Plot in der sogenannten Warburg-Gerade. Das ESB muss um die Warburg-Impedanz  $Z_W$  erweitert werden. Sie besteht aus einem in Serie geschalteten ohmschen Diffusionswiderstand  $R_d$  und einer Diffusionskapazität  $C_d$  (Abbildung 3.13 b).

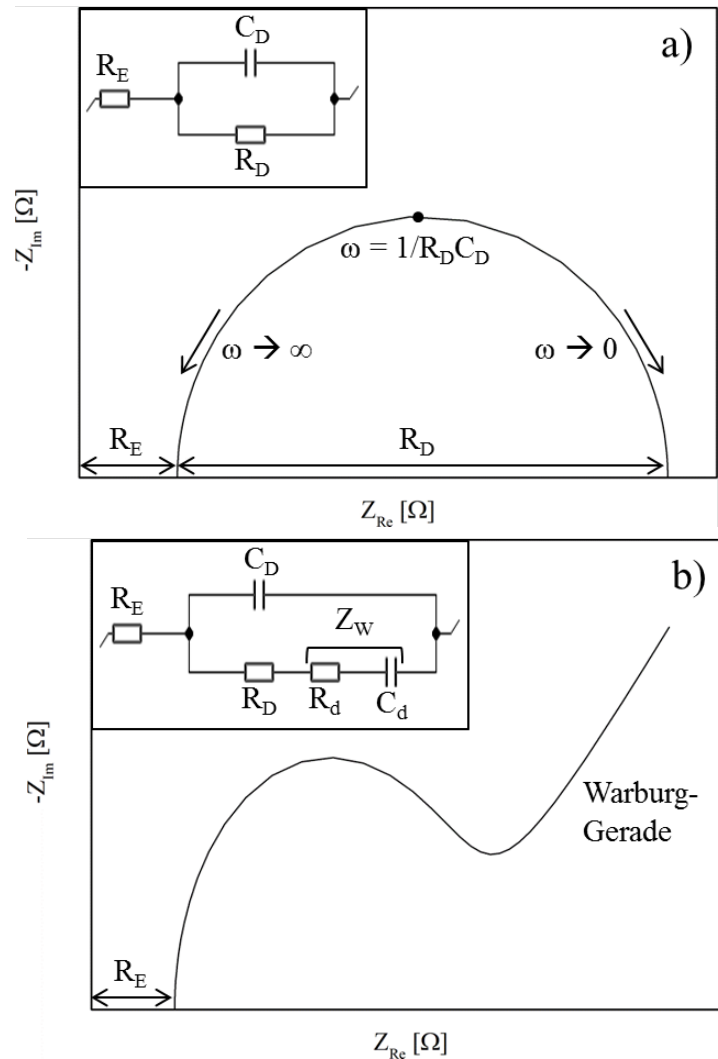


Abbildung 3.13.: Nyquist-Plots und Ersatzschaltbilder a) einer rein durchtrittskontrollierten Reaktion und b) einer Reaktion mit Diffusionshemmung.

Die EIS ist eine weitere Standardmethode, um Elektrodeneigenschaften zu analysieren. Dabei ist die wichtigste Größe der Durchtrittswiderstand  $R_D$ , der Aufschluss über die Reaktionskinetik an der Elektrode gibt [62, 116, 117, 118].

Die Impedanzspektren wurden in dieser Arbeit mit einer Drei-Elektroden-Schaltung aufgenommen. Der zu untersuchende Filz wurde als AE verwendet und mit Hilfe eines Glas-kohlenstoffstabs kontaktiert (ausgestanzt wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben). Die RE war erneut eine Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrode. Als GE wurde ein Pt-Netz benutzt. Die restlichen Versuchsparameter sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Tabelle 3.4.: Versuchsparameter der EIS-Messungen

Versuchsparameter	Einstellung
Elektrolyt	Auf 50 % SoC geladener Katholyt; verdünnt auf 0,1 M
Potential	OCP (Open circuit potential)
Frequenzbereich	100 kHz - 10 mHz
Spannungsamplitude	5 mV

### 3.2.3. Strom-Spannungskennlinien

In der VRFB-Forschung finden Strom-Spannungskennlinien immer mehr Beachtung, da sie detaillierte Informationen über die Leistungsfähigkeit der Batterie und die Verluste in der Zelle liefern [119, 120]. Dabei wird die Batterie mit steigenden Stromdichten entladen und die resultierende Spannung erfasst. Je höher die Stromdichten werden, desto größer werden die Spannungsverluste aufgrund von Überspannungen. Eine typische Strom-Spannungskennlinie ist in Abbildung 3.14 gezeigt. Die Kurve lässt sich in drei Bereiche unterteilen, in denen jeweils Aktivierungsverluste, ohmsche Verluste oder Massentransportverluste dominieren. [121].

Aktivierungsverluste treten hauptsächlich bei geringen Stromdichten auf und werden durch gehemmte Reaktionskinetiken an der Elektrodenoberfläche hervorgerufen. Faktoren, die die Elektrodenkinetik beeinflussen, sind die Adsorption der Reaktanten an der Elektrodenoberfläche, der Elektronentransfer durch die Doppelschicht, die Desorption der gebildeten Produkte und allgemein die Elektrodenstruktur [122]. Die Verluste aufgrund dieser Faktoren lassen sich durch gezielte Modifizierungen der Elektroden reduzieren. Der Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der für die Verluste verantwortlichen Durchtrittsüberspannung kann mit der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden [109]:

$$j = j_a + j_k = j_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_D\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta_D\right) \right] \quad (3.22)$$

### 3. Charakterisierungsmethoden und experimentelle Durchführung

Mit  $j$  als Gesamtstromdichte [ $\text{A cm}^{-2}$ ],  $j_a/j_k$  als anodischer bzw. kathodischer Teilstromdichte [ $\text{A cm}^{-2}$ ],  $j_0$  als Austauschstromdichte [ $\text{A cm}^{-2}$ ],  $\alpha$  als Durchtrittsfaktor,  $n$  als Elektronenanzahl und  $\eta_D$  als Durchtrittsüberspannung [V].

Im mittleren Teil der Strom-Spannungskennlinie entsteht ein zur Stromdichte proportionaler Spannungsabfall aufgrund von ohmschen Verlusten in der VRFB-Zelle. Diese setzen sich aus Kontaktwiderständen (Anschlüsse, Kabel usw.), ionischen Widerständen (Ionen-transport durch den Elektrolyten und die Membran) und elektronischen Widerständen (Elektronenfluss in den Elektroden und Stromkollektoren) zusammen. Da alle Widerstände dem ohmschen Gesetz gehorchen, lässt sich der Gesamtspannungsverlust  $\Delta V_{\text{Ohm}}$  folgendermaßen berechnen [122]:

$$\Delta V_{\text{Ohm}} = I \cdot R_{\text{Ohm}} = I \cdot (R_{\text{Kontakt}} + R_{\text{elektronisch}} + R_{\text{ionisch}}) \quad (3.23)$$

$I$  ist der fließende Strom [A],  $R_{\text{Ohm}}$  ist der gesamte ohmsche Zellwiderstand,  $R_{\text{Kontakt}}$  ist der Kontakt-,  $R_{\text{elektronisch}}$  ist der elektronische und  $R_{\text{ionisch}}$  ist der ionische Widerstand. Alle Widerstände haben die Einheit [ $\Omega$ ]. Um ohmsche Verluste zu minimieren, muss eine hohe Leitfähigkeit aller Komponenten gewährleistet sein.

Die größten Spannungsverluste treten bei hohen Stromdichten auf. Massentransport- bzw. Konzentrationsverluste resultieren aus der Verarmung der Elektrodenoberfläche an Reaktanten während deren elektrochemischer Umsetzung [121]. Durch limitierte Transportraten von Edukt und Produkt entsteht ein Konzentrationsgradient in der Doppelschicht, der den Massentransport bestimmt. Der Massentransportverlust  $\Delta V_{\text{Mass}}$  wird mit Hilfe der Nernst-Gleichung für eine Konzentrationskette ermittelt:

$$\Delta V_{\text{Mass}} = E_{\text{Elektrode}} - E_{\text{Lösung}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Elektrode}}}{c_{\text{Lösung}}} \quad (3.24)$$

Hierbei sind  $E_{\text{Elektrode}}$  [V] und  $c_{\text{Elektrode}}$  [ $\text{mol L}^{-1}$ ] das Potential und die Reaktantkonzentration an der Elektrodenoberfläche,  $E_{\text{Lösung}}$  und  $c_{\text{Lösung}}$  sind das Potential und die Reaktantkonzentration in Lösung. Diese Beschreibung der Massentransportverluste gilt unter der Annahme, dass die Aktivierungsverluste vernachlässigbar sind [122].

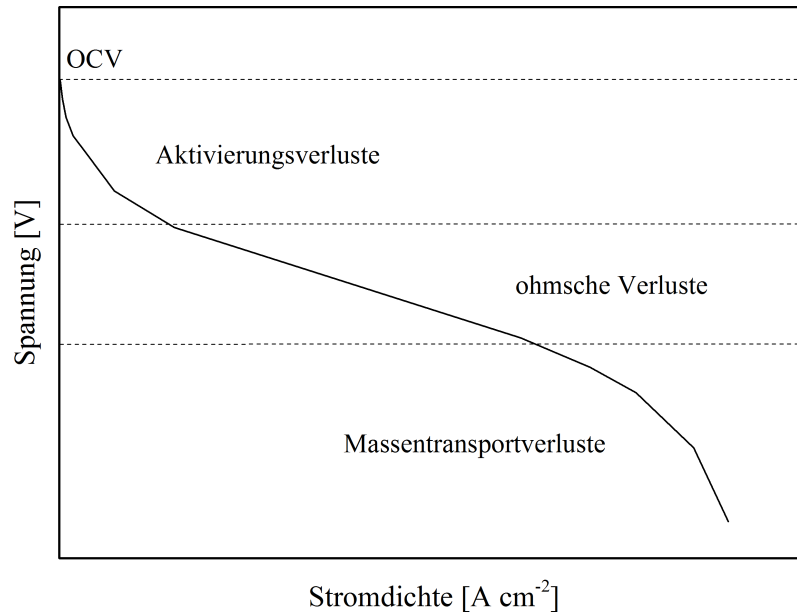


Abbildung 3.14.: Schematische Strom-Spannungs-Kurve einer VRFB.

Die Strom-Spannungskennlinien wurden in der vorliegenden Arbeit in einem Vier-Tank-Aufbau aufgenommen. Zunächst wurden je 230 mL Anolyt und Katholyt auf 80 % SoC geladen. Zur Aufnahme der Kennlinie wurden die Elektrolyte mit  $20 \text{ mL min}^{-1}$  aus den Reservoirs durch die VRFB-Einzelzelle ( $10 \text{ cm}^2$  geometrische Elektroden- und Membranfläche) in leere Gefäße gepumpt. Da sich auf diese Weise stets geladener Elektrolyt in der Zelle befand, wurden so stationäre Bedingungen geschaffen. Die VRFB wurde mit steigender Stromdichte ( $0,2 - 450 \text{ mA cm}^{-2}$ ) jeweils 20 s entladen und die resultierenden Spannungen gemessen. Zwischen den Entladungen wurde die Zelle 5 s mit OCV betrieben. In der Zelle wurde durchgängig die CEM F-1850 von FUMATECH eingesetzt. Zur Auswertung wurden die Messwerte der letzten 5 s gemittelt. Dieser Spannungsmittelwert wurde dann der entsprechenden Entladestromdichte zugeordnet. Durch die Multiplikation der Spannung mit der Stromdichte lässt sich zusätzlich eine Leistungsdichtekurve erzeugen, die Auskunft über die maximale Leistungsdichte der VRFB-Zelle liefert.

#### 3.2.4. Lade-/Entladezyklen

Wie bereits in Kapitel 3.1.5 erläutert wurde, ist die Aufnahme von Lade-/Entladezyklen eine sehr hilfreiche Untersuchungsmethode, um die Effizienz einer VRFB zu charakterisieren. Die CE wird als Kenngröße für Membranen herangezogen und die EE beschreibt das gesamte System. Da die VE von ohmschen Verlusten und der Reaktionskinetik an der Elektrode abhängt, lässt sich mit ihr die Modifizierung des Elektrodenmaterials bewerten. Die Durchführung der Experimente stimmt mit der in Abschnitt 3.1.5 beschriebenen über-

### *3. Charakterisierungsmethoden und experimentelle Durchführung*

ein. In diesen Versuchen wurden unterschiedliche Graphitfilzelektroden benutzt, während als Separator durchgängig die CEM F-1850 von FUMATECH eingesetzt wurde. Durch die Anwendung derselben Bedingungen konnten die Elektroden untereinander verglichen werden.



## 4. Ionenaustauschermembranen: Modifizierung und Charakterisierung

### 4.1. Unbehandelte Membranen

Es wurden neun kommerziell erhältliche IEMs auf ihre Eigenschaften und ihre Tauglichkeit in der VRFB hin untersucht. Darunter waren sieben CEMs und zwei AEMs. Die Charakterisierung der Membranen erfolgte durch die in Kapitel 3.1 beschriebenen Methoden. Tabelle 4.1 listet die getesteten Membranen und einige ihrer Merkmale auf [5, 123, 124, 125].

Tabelle 4.1.: Getestete Ionenaustauschermembranen und einige ihrer Eigenschaften

Membran	Typ	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	Basismaterial	Erworben bei
F-1850	CEM	50	PFSA	FUMATECH BWT GmbH
F-9120	CEM	120	PFSA	
F-930-RFD	CEM	30	PFSA	
F-1075-PK	CEM	80	PFSA	
FAP-450	AEM	50	teilfluoriertes Polymer + Amingruppen	
FAP-375-PP	AEM	75	teilfluoriertes Polymer + Amingruppen	
unbehandeltes VANADion	CEM	254	poröse Schicht + PFSA	Ion Power GmbH
vorbehandeltes <sup>a</sup> VANADion	CEM	254	poröse Schicht + PFSA	
Nafion N115	CEM	127	PFSA/PTFE	

<sup>a</sup> Die Membran wurde vom Hersteller bereits vorbehandelt und ohne weitere Modifizierungen verwendet.

#### 4.1.1. Spezifischer Flächenwiderstand und Ionenleitfähigkeit

Es wurden pro Versuch drei Messungen mit einer Membranprobe, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, gemacht. Die Versuche wurden jeweils mit unbenutzten Membranen zwei mal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen und verlässliche Daten zu erhalten. Abbildung 4.1 fasst die Ergebnisse der Experimente zusammen. Anhand der geringen Standardabweichungen wird deutlich, dass die Bestimmungen der Flächenwiderstände  $R_A$  und der Leitfähigkeiten  $\sigma$  gut reproduzierbar waren.

#### 4. Ionenaustauschermembranen: Modifizierung und Charakterisierung

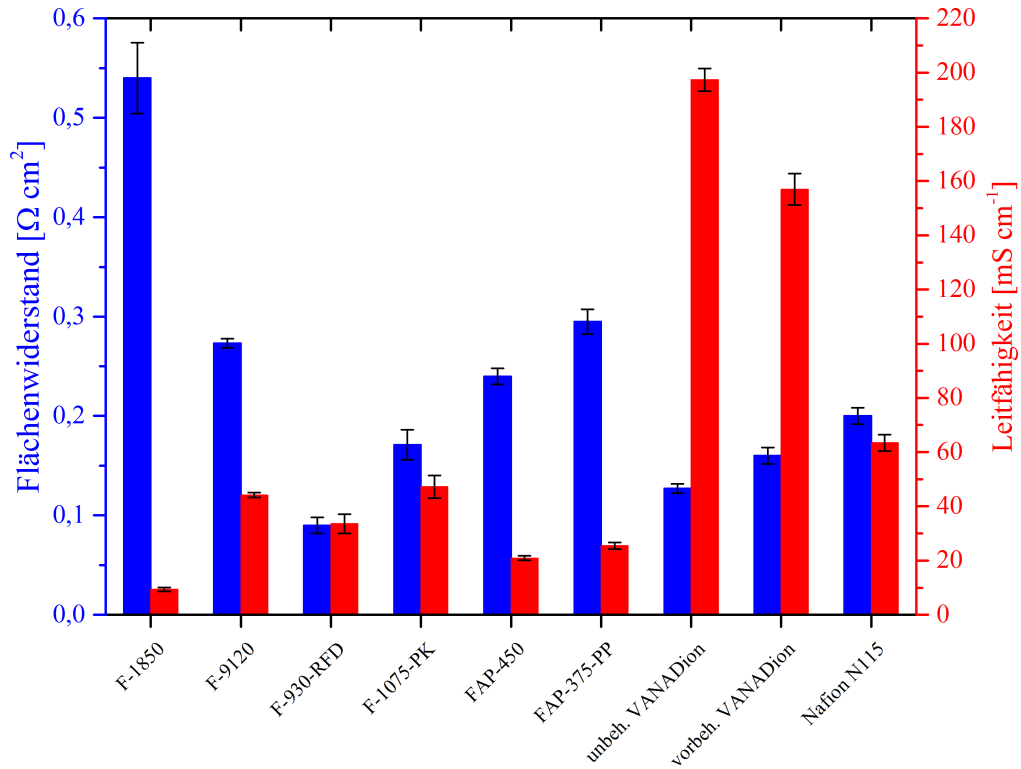


Abbildung 4.1.: Flächenwiderstände und Ionenleitfähigkeiten der unbehandelten IEMs.

Es ist wichtig zu unterscheiden, dass die Leitfähigkeit eine Material- und der Flächenwiderstand eine Membraneigenschaft darstellt. Da für die Berechnung von  $\sigma$  die Membrandicke berücksichtigt wird, gelten die ermittelten Werte für das Membranmaterial unabhängig von dessen Dicke. Nichtsdestotrotz ist  $\sigma$  eine wichtige Größe, wenn es um die Herstellung von IEMs geht.

Das F-1850-Membranmaterial hat mit Abstand die geringste Leitfähigkeit ( $9,3 \text{ mS cm}^{-2}$ ) gefolgt von den beiden AEMs, FAP-450 und FAP-375-PP ( $20,9$  bzw.  $25,5 \text{ mS cm}^{-2}$ ). Diese Ergebnisse sind nachvollziehbar, weil AEMs prinzipiell eine geringere Leitfähigkeit im Vergleich zu den meisten CEMs haben. Sulfat- oder Hydrogensulfationen, die in der VRFB hauptsächlich für die Leitfähigkeit der AEMs verantwortlich sind, haben merklich geringere Leitfähigkeitswerte als Protonen, die dies für die CEMs übernehmen. Die F-1850-Membran weist eine große mittlere Molmasse ihrer Polymerketten auf [123], sodass die Leitfähigkeit aufgrund von kleineren ionenleitenden Kanälen sinkt. Die Materialien der CEMs F-930-RFD, F-9120, F-1075-PK und Nafion N115 haben bereits höhere Werte für  $\sigma$  ( $33,6$  bis  $63,4 \text{ mS cm}^{-2}$ ). Aufgrund der geringeren Polymermassen und der Sulfongruppen in den Materialien können Protonen besser geleitet und die Leitfähigkeit somit erhöht werden. Die Materialien der VANADion-Membranen besitzen Leitfähigkeiten, die mindestens dreimal so hoch sind wie die der restlichen Membranen (unbehandelt:  $197 \text{ mS cm}^{-2}$ , vorbehandelt:  $157 \text{ mS cm}^{-2}$ ). Dieser Umstand lässt sich mit dem Aufbau beider IEMs erklären. Sie bestehen aus einer porösen anorganischen Schicht, auf die eine dünne Nafionlage (ca.  $20 \mu\text{m}$ ) aufgebracht wurde [126]. Diese Kombination verleiht dem

Material eine sehr hohe Leitfähigkeit.

Anhand der Flächenwiderstände der IEMs lässt sich ihr Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der VRFB einschätzen. Membranen mit großen Widerständen erzeugen höhere Verluste als solche mit geringem Widerstand. Wie schon bei den Leitfähigkeiten schneiden die F-1850 ( $0,54 \Omega \text{ cm}^2$ ), die FAP-375-PP ( $0,30 \Omega \text{ cm}^2$ ) und die FAP-450 ( $0,24 \Omega \text{ cm}^2$ ) am schlechtesten ab. Außerdem weist auch die F-9120 einen hohen Flächenwiderstand von  $0,27 \Omega \text{ cm}^2$  auf, der auf die Membrandicke zurückzuführen ist. Das F-9120-Material hat nur eine mittelmäßige Leitfähigkeit und die Membrandicke beträgt  $120 \mu\text{m}$ , was in einem hohen Flächenwiderstand resultiert. Etwas besser sind die Werte der Nafion N115- ( $0,20 \Omega \text{ cm}^2$ ) und F-1075-PK-Membran ( $0,17 \Omega \text{ cm}^2$ ). Die VANADion-Membranen haben trotz einer Dicke von  $254 \mu\text{m}$  geringe Flächenwiderstände von  $0,13 \Omega \text{ cm}^2$  (unbehandelt) bzw.  $0,16 \Omega \text{ cm}^2$  (vorbehandelt). Da die Leitfähigkeit des Membranmaterials so hoch ist, fällt die große Membrandicke nicht so stark ins Gewicht, wie bei den anderen IEMs. Obwohl die Leitfähigkeit der F-930-RFD nicht sehr hoch ist, hat sie aufgrund ihrer geringen Dicke den geringsten Flächenwiderstand ( $0,09 \Omega \text{ cm}^2$ ) aller Membranen.

#### 4.1.2. Vanadiumpermeabilität

Wie bereits erklärt wurde, konnten die Diffusionsraten  $D_R$  und die -koeffizienten  $D$  mit Hilfe der Auftragung von  $\ln \frac{C_F}{C_F - C_Z}$  gegen  $t$  und den Gleichungen 3.11 und 3.12 bestimmt werden. In Abbildung 4.2 sind die Plots der Messungen mit der FAP-375-PP-Membran exemplarisch gezeigt (die restlichen Auftragungen sind im Anhang zusammengefasst).

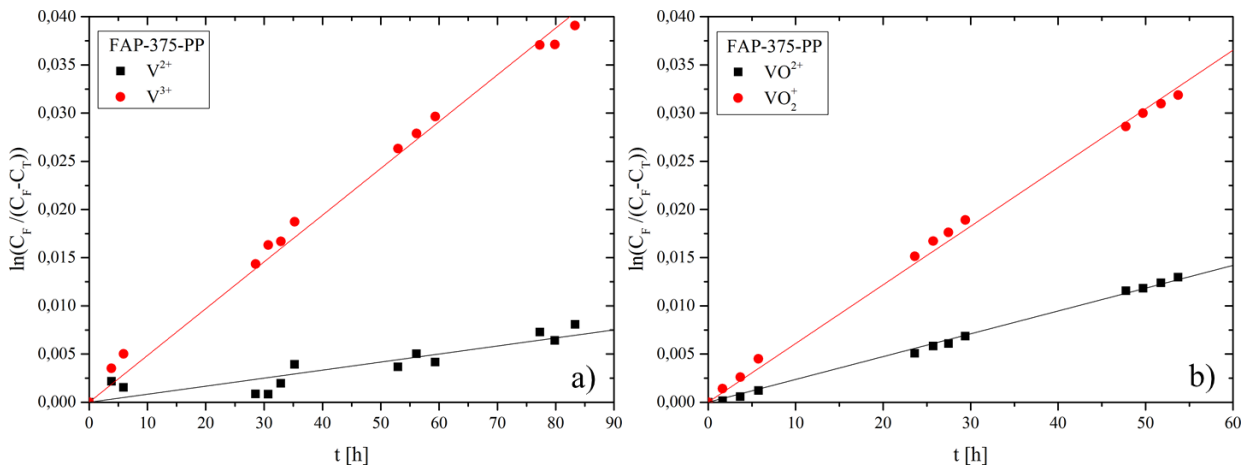


Abbildung 4.2.: Auftragungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F - C_Z}$  gegen  $t$  mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der FAP-375-PP-Membran. a)  $V^{2+}/V^{3+}$ ; b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ .

Da die Diffusionskoeffizienten eine Materialkenngröße darstellen, charakterisieren sie somit nur das Membranmaterial. Das Ziel dieser Arbeit besteht jedoch darin, die getesteten IEMs als Ganzes zu untersuchen, sodass primär die Diffusionsraten  $D_R$  betrachtet werden.

#### 4. Ionenaustauschermembranen: Modifizierung und Charakterisierung

Aufgrund der Berücksichtigung der Membrandicke wird das reale Migrationsverhalten der Ionen durch die Membranen mit Hilfe von  $D_R$  besser beschrieben. Das bedeutet beispielsweise, dass Membranmaterialien, die hohe Diffusionskoeffizienten der Vanadiumionen liefern, dies durch eine erhöhte Membrandicke kompensieren können. Tabelle 4.2 fasst die ermittelten Diffusionsraten zusammen.

Tabelle 4.2.: Diffusionsraten der Vanadiumionen für die Migration durch die Membranen

Membran	Diffusionsraten [ $\cdot 10^{-5} \text{ cm min}^{-1}$ ]				Reihenfolge
	$V^{2+}$	$V^{3+}$	$VO^{2+}$	$VO_2^+$	
F-1850	0,71	1,14	0,65	1,54	■ > ■ > ■ > ■
F-9120	6,91	8,57	2,69	5,23	■ > ■ > ■ > ■
F-930-RFD	22,9	13,6	8,46	8,14	■ > ■ > ■ > ■
F-1075-PK	17,5	9,23	6,07	9,38	■ > ■ > ■ > ■
FAP-450	1,77	9,81	5,13	9,04	■ > ■ > ■ > ■
FAP-375-PP	0,79	4,62	2,17	5,59	■ > ■ > ■ > ■
unbehandeltes VANADion	31,3	18,2	20,3	12,2	■ > ■ > ■ > ■
vorbehandeltes VANADion	24,0	19,7	25,4	15,3	■ > ■ > ■ > ■
Nafion N115	8,71	5,35	0,21	0,72	■ > ■ > ■ > ■

Wie aus Tabelle 4.2 hervorgeht, variieren die Diffusionsraten stark. So liegen die Werte für beide VANADion-Membranen eine Größenordnung höher als beispielsweise die, die mit der F-1850-CEM ermittelt wurden. Dabei liefert die vom Hersteller bereits vorbehandelte Version sogar teilweise schlechtere Diffusionsraten als das unbehandelte VANADion. Mit den beiden genannten Membranen werden die größten Werte erzielt. Dies ist verständlich, wenn erneut der Aufbau der Membranen betrachtet wird (siehe Kapitel 4.1.1). Die poröse Schicht kann aufgrund ihrer Struktur kaum Vanadiumionen zurückhalten, sodass das Rückhaltevermögen hauptsächlich aus der dünnen Nafionschicht resultiert, die wegen ihrer geringen Dicke leicht von Vanadiumionen passiert werden kann.

Bessere Ergebnisse werden mit den Membranen F-9120, F-1075-PK und F-930-RFD erzielt. Alle drei Membranen zeigen eine ähnliche Tendenz. Die deutlich größeren  $VO^{2+}$ - und  $VO_2^+$ -Ionen permeieren langsamer durch die IEM als  $V^{2+}/V^{3+}$ . Diese Größenselektivität wird auch bei der Nafion-Membran festgestellt. Hier ist aber das Verhältnis zwischen den Koeffizienten erheblich größer, sodass die Ionengröße bei Nafion eine wichtigere Rolle spielt als bei den anderen drei Membranen. Daraus kann folgendes Problem entstehen: Aufgrund der schnelleren Diffusion der Ionen aus dem Anolyten in den Katholyten, wird die VRFB einseitig entladen, sodass Ungleichgewichte in den Elektrolyten auftreten und Kapazitätsverluste hervorgerufen werden.

Die AEMs FAP-450 und FAP-375-PP zeigen vergleichbare Charakteristiken.  $V^{2+}$ -Ionen

durchqueren die Membran am langsamsten gefolgt von  $\text{VO}^{2+}$ . Da beide Spezies zwei positive Ladungen tragen, war dies zu erwarten. Das einfach positiv geladene  $\text{VO}_2^+$  migriert im Vergleich mit den beiden genannten Ionen zwei- bis siebenmal schneller. Überraschenderweise sind die Diffusionskoeffizienten der  $\text{V}^{3+}$ -Ionen ähnlich hoch wie die des pentavalenten Vanadiums. Ein möglicher Grund dafür könnte der geringere Ionenradius sein, der es dieser Vanadiumspezies ermöglicht, besser durch die ionenleitenden Kanäle zu diffundieren. Insgesamt liefert die CEM F-1850 in der Versuchsreihe die kleinsten Werte. Alle vier Vanadiumspezies permeieren nur sehr langsam durch die Membran mit Diffusionsraten, die deutlich unter dem Durchschnitt der anderen Membranen liegen. Der Grund dafür ist eine hohe mittlere Molmasse der Polymerketten in der Membran, was in einem hohen Rückhaltevermögen trotz einer geringen Membrandicke resultiert [123].

Vergleicht man die Mittelwerte der Diffusionsraten der Anolyt- mit denen der Katholytionen (Abbildung 4.3), fallen teilweise große Unterschiede zwischen den Werten auf. Dies kann zu Problemen führen. Wenn ein Ionenpaar schneller als das andere permeiert, kann es zu Ungleichgewichten durch das schnellere Abreagieren bestimmter Ionensorten in den Elektrolyten kommen. Dies führt zu Kapazitätsverlusten, die aufwendig rückgängig gemacht werden müssen. Besonders große relative Differenzen weisen die F-930-RFD-, die F-1075-PK-, die unbehandelte VANADion- und die Nafion-Membran auf. In allen vier Fällen permeieren die Vanadiumionen der negativen Seite erheblich schneller als die Katholytionen. Deshalb besteht bei diesen Membranen die Gefahr, dass die Konzentration der  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ -Ionen mit der Zeit sinkt, während die Vanadiumkonzentration im Katholyten steigt. Die FAP-Membranen und die F-1850 zeigen in dieser Hinsicht die besten Resultate. Die Unterschiede der Diffusionsraten beider Seiten sind gering, sodass sich Ungleichgewichte aufgrund unterschiedlich schneller Diffusion nicht einstellen können.

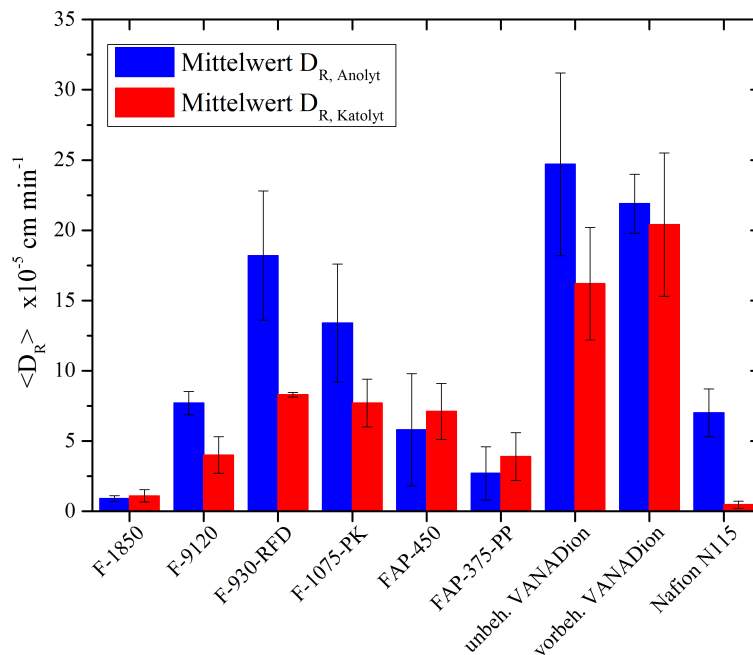


Abbildung 4.3.: Vergleich der  $D_R$ -Mittelwerte der Anolyt- und Katholytionen.

#### 4. Ionenaustauschermembranen: Modifizierung und Charakterisierung

Um auch das Material der getesteten Membranen zu charakterisieren, werden die Diffusionskoeffizienten herangezogen. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst:

Tabelle 4.3.: Diffusionskoeffizienten der Vanadiumionen für die Migration durch die Membranen

Membran	Diffusionskoeffizient [ $\cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ ]			
	V <sup>2+</sup>	V <sup>3+</sup>	VO <sup>2+</sup>	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
F-1850	0,35	0,57	0,33	0,77
F-9120	8,29	10,3	3,23	6,28
F-930-RFD	6,86	4,09	2,54	2,44
F-1075-PK	14,0	7,39	4,86	7,50
FAP-450	0,88	4,91	2,56	4,52
FAP-375-PP	0,60	3,47	1,63	4,19
unbehandeltes VANADion	78,1	45,5	50,7	30,5
vorbehandeltes VANADion	60,0	49,3	63,6	38,4
Nafion N115	10,9	6,69	0,27	0,90

Da die Diffusionskoeffizienten und -raten durch die Membrandicke miteinander verknüpft sind (Gleichung 3.12), sind auch bei beiden ähnliche Tendenzen erkennbar. Das Material der VANADion-Membranen lässt die höchsten Diffusionsgeschwindigkeiten der Vanadiumspezies zu, was durch den Membranaufbau zu erklären ist. Die CEMs F-9120, F-930-RFD, F-1075-PK und Nafion N115 hingegen bestehen aus Materialien, die bereits deutlich niedrigere Diffusionskoeffizienten auf vergleichbarem Niveau liefern. Diese vier Membranen sind auf einer PFSA-Basis aufgebaut, sodass ähnliche Resultate zu erwarten waren. Da die F-930-RFD-Membran die geringste Dicke aufweist, ist hier die Diskrepanz zwischen den Zahlenwerten der Diffusionsraten und der -koeffizienten am größten. Die Vanadiumionen können sich zwar nur relativ langsam durch das Membranmaterial bewegen, doch aufgrund der erwähnten geringen Dicke ist das Rückhaltevermögen der Membran schwach. Bei den drei übrigen CEMs ist dieses Missverhältnis weniger stark ausgeprägt. Das FAP-450- und FAP-375-PP-Material liefert nur niedrige Werte für  $D$ . Aufgrund der durch die positiv geladenen Gruppen in den Materialien hervorgerufenen elektrostatischen Abstoßung können sich die Vanadiumspezies nur sehr langsam bewegen. Dadurch entstehen diese guten Ergebnisse. Doch die besten Diffusionskoeffizienten werden mit dem Material der F-1850-Membran erzielt, da sie aus Polymermolekülen mit großen Molmassen aufgebaut ist.

## 4.1.3. Statischer Wassertransfer

Wie aus den Ergebnissen der Wassertransferexperimente hervorgeht (Abbildung 4.4), bestehen große Unterschiede zwischen den Membranen.

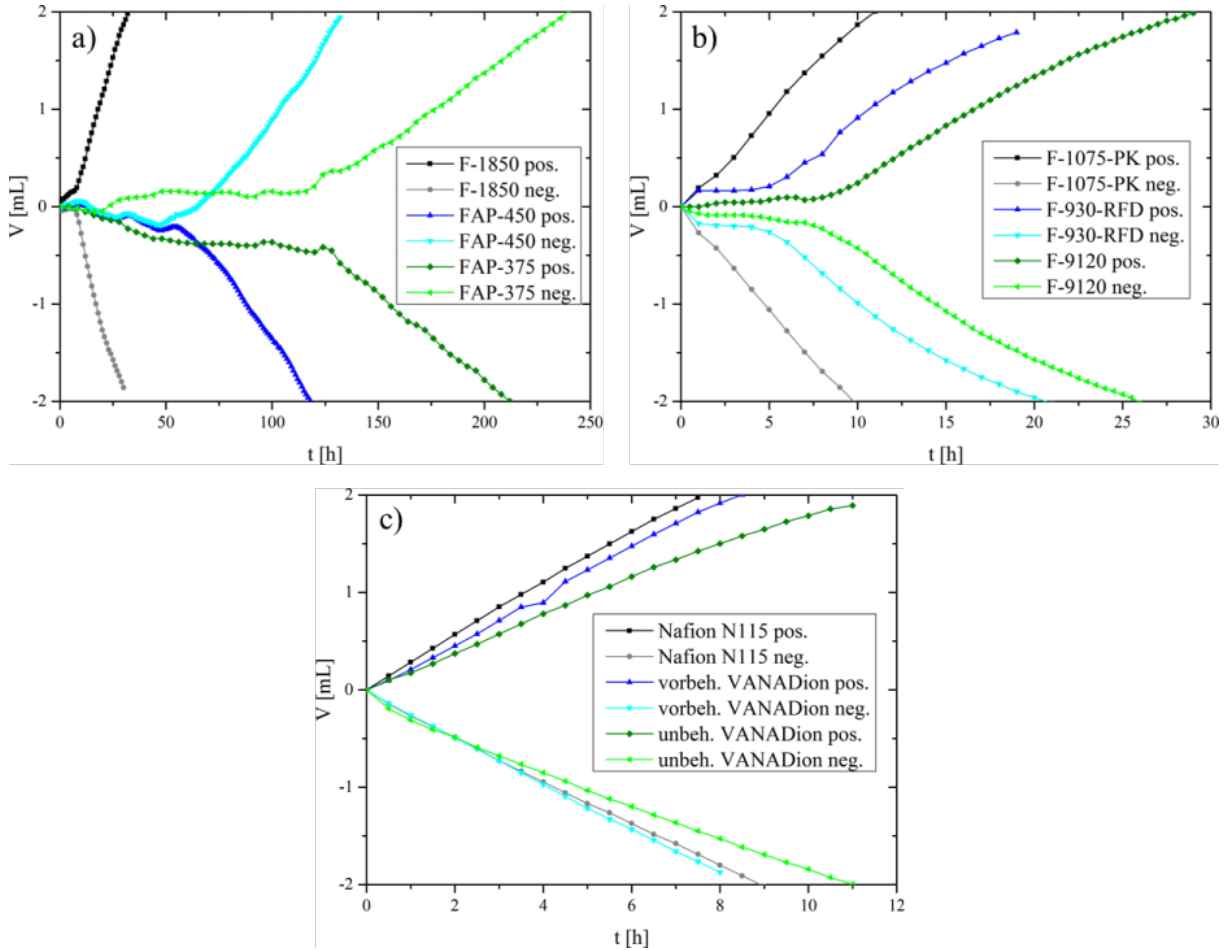


Abbildung 4.4.: Ergebnisse des statischen Wassertransfers durch die Membranen. Pos. bzw. neg. bezieht sich hierbei auf die Volumenänderung des Katholyts bzw. des Anolyts. a) Membranen mit den längsten Transferzeiten (bis ca. 230 h); b) Membranen mit den mittleren Transferzeiten (bis ca. 28 h); c) Membranen mit den kürzesten Transferzeiten (bis ca. 13 h).

Aus den Diagrammen wurden die Wassertransferraten  $W_R$  und die Wassertransferonsets  $W_{On}$  als Kenngrößen bestimmt. Hierbei entspricht  $W_R$  der Steigung der linearen Volumenzunahme bzw. -abnahme normiert auf die Membranfläche.  $W_{On}$  markiert den Beginn eines merklichen Wassertransfers. Tabelle 4.4 gibt einen Überblick über die ermittelten Daten.

#### 4. Ionenaustauschermembranen: Modifizierung und Charakterisierung

Tabelle 4.4.: Wassertransferraten und -onsets der getesteten Membranen

Membran	$W_{R,positiv}$ [ $\mu\text{L h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ]	$W_{R,negativ}$ [ $\mu\text{L h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ]	$W_{On}$ [h]
F-1850	7,8	-8,4	8
F-9120	9,8	-11	8
F-930-RFD	12	-11	5
F-1075-PK	19	-21	0
FAP-450	-3,2	3,0	60
FAP-375-PP	-1,9	1,7	116
unbehandeltes VANADion	19	-18	0
vorbehandeltes VANADion	26	-24	0
Nafion N115	28	-23	0

Die Transferrichtungen des Wassers entsprechen der Theorie: Bei CEMs steigt das Katholytvolumen und bei AEMs das Anolytvolumen. Weiterhin zeigt sich, dass die positiven und negativen Transferraten unterschiedlich hoch sind. Das bedeutet, dass sich das Gesamtvolumen der Elektrolyte während des Wassertransfers ändert. Der Grund dafür ist das nicht ideale Mischverhalten beider Lösungen [42].

Der Unterschied zwischen den AEMs und CEMs im Wassertransferverhalten ist signifikant. Die beiden FAP-Membranen erlauben einen erheblich langsameren Wassertransfer als alle CEMs. Dies liegt in den Mechanismen des Wassertransfers begründet. Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben wurde, ist die Ionenstärke des Anolyten höher als die des Katholyten. Dadurch wirkt der osmotische Druck zwischen beiden Elektrolyten in Richtung der negativen Seite und Wasser migriert in den Anolyten. Dieser Vorgang läuft unabhängig von der eingesetzten IEM ab. Außerdem geht aus Tabelle 3.1 hervor, dass im Katholyten eine höhere  $\text{H}^+$ -Konzentration ( $5,6 \text{ mol L}^{-1}$ ) herrscht als im Anolyten ( $2,4 \text{ mol L}^{-1}$ ). Aufgrund dieses Konzentrationsgradienten diffundieren Protonen vom Katholyten zum Anolyten und transportieren so Wassermoleküle in die negative Halbzelle. Auch dieser Transportmechanismus gilt sowohl für CEMs und, in abgeschwächtem Ausmaß, für AEMs. Die  $\text{H}^+$ -Mobilität ist so groß, dass Protonen trotz ihrer positiven Ladung AEMs passieren können.

Den beiden membranunabhängigen Vorgängen steht bei Verwendung einer CEM der Wassertransfer durch die Permeation der Vanadiumionen samt Hydrathülle entgegen. Hierbei transportieren die  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ -Ionen wegen ihrer großen Hydrathülle mehr Wassermoleküle vom Anolyten in den Katholyten als umgekehrt die  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Ionen. Simulationen durch verschiedene Arbeitsgruppen ergaben, dass die innere Hydrathülle der  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ -Ionen aus sechs, die des  $\text{VO}^{2+}$ -Ions aus fünf und die des  $\text{VO}_2^+$ -Ions aus vier  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen besteht [127, 128]. In der äußeren Hydrathülle der  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ -Ionen befinden sich sogar 14



bis 18 ( $V^{2+}$ ) bzw. 11 bis 14 ( $V^{3+}$ ) Wassermoleküle [129, 130]. Der Wassertransport durch die Anolytionen ist insgesamt größer als der durch die anderen drei Mechanismen hervorgerufene, sodass der Wasserfluss schnell in Richtung Katholyt erfolgt [42].

Die Wasserverschiebung bei Verwendung von AEMs geht hauptsächlich aus dem Transport aufgrund des osmotischen Drucks hervor. Die positiv geladenen Vanadiumionen können nur in geringem Maße durch die AEM diffundieren, sodass sie kaum zum Wassertransfer beitragen. Da die Sulfatkonzentrationen in beiden Elektrolyten ungefähr gleich hoch sind, ist der Konzentrationsgradient zu gering, um eine Diffusion der Ionen und einen Wassertransfer herbeizuführen. Somit bleibt nur der osmotische Druck als Triebfeder für den Wassertransfer. Deshalb läuft dieser erheblich langsamer ab als bei den CEMs, was sich in den Ergebnissen in Tabelle 4.4 niederschlägt. Sowohl die Werte für  $W_R$  als auch die für  $W_{On}$  sind viel geringer bzw. sehr viel höher als die der restlichen Probanden. Die FAP-375-PP zeigt wiederum eine bessere Performance als die FAP-450, was wohl an der größeren Membrandicke liegt.

Unter den CEMs weist die F-1850 die geringsten Wassertransferraten und das höchste Wassertransferonset auf. Durch die F-9120 und F-930-RFD wird das Wasser bereits schneller transportiert, wobei bei beiden ein Onset  $> 0$  h zu beobachten ist. Der Wassertransfer durch die F-1075-PK, die beiden VANADion-Membranen und die Nafion N115 beginnt sofort nach dem Start des Experiments, sodass  $W_{On}$  gleich Null ist. Die F-1075-PK- und die unbehandelte VANADion-Membran erzeugen unter den vier genannten Membranen etwas kleinere Wassertransferraten im Bereich von 18 bis 21  $\mu\text{L h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ . Die schlechtesten Ergebnisse werden mit der vorbehandelten VANADion- und der Nafion-Membran erhalten. Dies lässt sich mit einer schnellen  $V^{2+}/V^{3+}$ -Diffusion durch die Membranen erklären. Vor allem bei Nafion sind die Diffusionseigenschaften der  $V^{2+}/V^{3+}$ - und  $VO^{2+}/VO_2^+$ -Ionen sehr unterschiedlich (siehe Abbildung 4.3 und Tabellen 4.2 und 4.3). Die Anolytionen permeieren um ein Vielfaches schneller als die Katholytionen, sodass der Wassertransfer dementsprechend schnell stattfindet.

#### 4.1.4. VRFB-Selbstentladung

Kapazitätsverluste und Selbstentladung der VRFB treten auf, wenn Vanadiumionen die IEM durchqueren und mit den Ionen auf der anderen Seite der Batterie reagieren [131]. Die Dauer bis zum Spannungszusammenbruch hängt dabei maßgeblich von der verwendeten Membran ab und variiert sehr stark. Wie Abbildung 4.5 zeigt, liegen zwischen der längsten und kürzesten in dieser Arbeit gemessenen Selbstentladungszeit ungefähr elf Tage. Die OCV-Einbrüche erfolgen beginnend mit der längsten Periode in folgender Reihenfolge: F-1850  $>$  FAP-375-PP  $>$  F-9120  $>$  Nafion N115  $>$  FAP-450  $>$  F-1075-PK  $>$  F-930-RFD  $>$  VANADion unbehandelt  $>$  VANADion vorbehandelt. Wie aufgrund der bisherigen Untersuchungen zu erwarten war, dauert es mit der F-1850-CEM am längsten, bis die offene Klemmspannung der Batterie einbricht. Die AEM FAP-375-PP weist die

#### 4. Ionenaustauschermembranen: Modifizierung und Charakterisierung

zweitlängste Selbstentladungsdauer auf, gefolgt von den relativ dicken CEMs F-9120 und Nafion N115. Etwa 50 h kürzer dauert der Vorgang mit der FAP-450, was mit der geringen Membrandicke von 50  $\mu\text{m}$  zu erklären ist. Ähnlich lange Entladezeiten von ca. 100 h werden mit der F-930-RFD und der F-1075-PK bestimmt. Die VANADion-Membranen erzielen erneut die schlechtesten Ergebnisse aller getesteten Membranen, wobei die Spannung mit der vorbehandelten Version schneller absinkt als mit der unbehandelten. Im Vergleich zur F-1850 erfolgt die Selbstentladung 73 % (unbehandelt) bzw. 83 % (vorbehandelt) schneller.

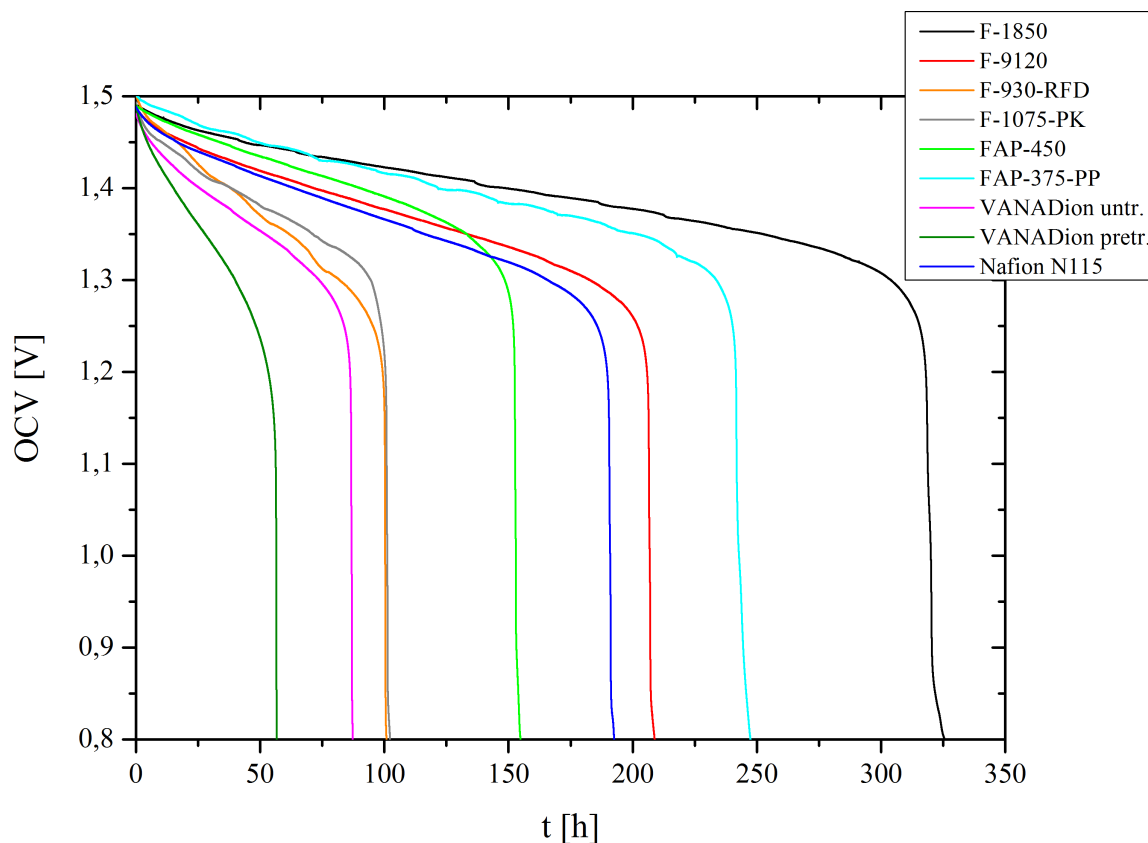


Abbildung 4.5.: Ergebnisse der VRFB-Selbstentladungsversuche: Zeitlicher Verlauf der Klemmspannung der VRFB-Einzelle.

Um die Korrelation zwischen der VRFB-Selbstentladung und dem Diffusionsverhalten der Vanadiumionen zu verdeutlichen, sind in Abbildung 4.6 die Selbstentladungszeiten, die Diffusionskoeffizienten und die Diffusionsraten der untersuchten Membranen dargestellt. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Mittelwerte der je vier Diffusionskoeffizienten und -raten aufgetragen. Der Verlauf der Selbstentladungszeiten korreliert sehr gut mit dem der Diffusionsraten, während die Diffusionskoeffizienten stärkere Abweichungen von den Selbstentladungszeiten aufweisen. Somit können die Diffusionsraten als Indikatoren für das Selbstentladungsverhalten der IEMs herangezogen werden.

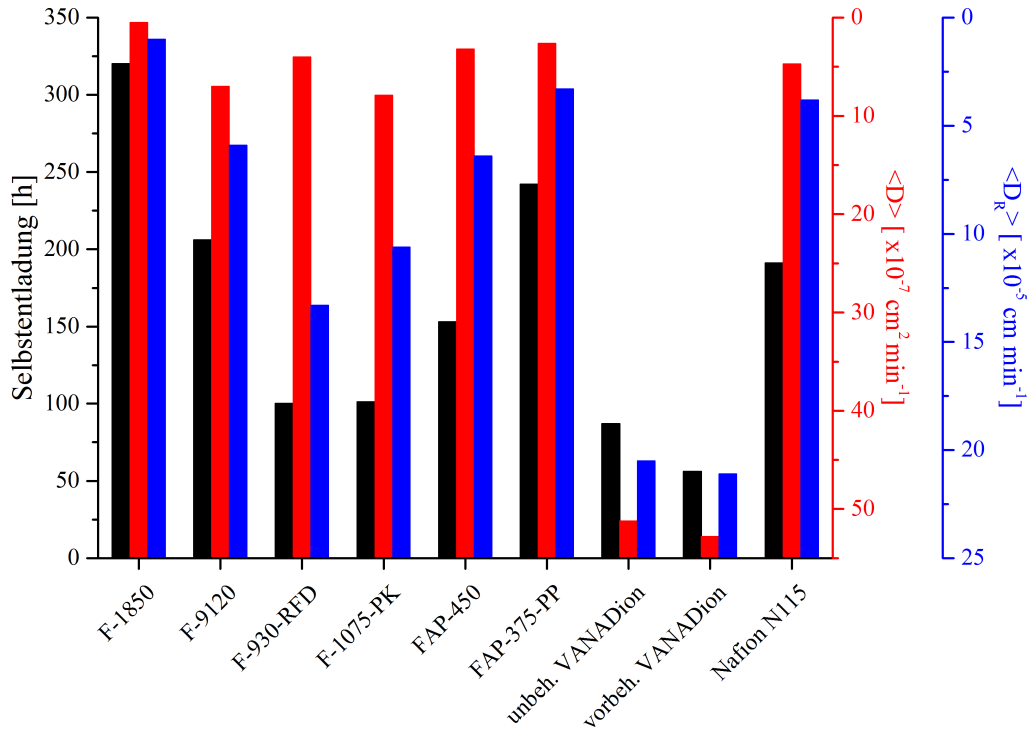


Abbildung 4.6.: Vergleich der VRFB-Selbstentladung mit den mittleren Diffusionskoeffizienten  $D$  und den mittleren Diffusionsraten  $D_R$  der Membranen.

#### 4.1.5. Lade-/Entladezyklen

Abbildung 4.7 gibt einen Überblick über die ermittelten Effizienzen samt Standardabweichungen. Die durchschnittlichen Coulombeffizienzen liegen dabei zwischen 89 und 99 %, wobei die höchsten Werte mit den AEMs erzielt wurden. Mit 97,9 % (FAP-450) und 98,7 % (FAP-375-PP) kann man davon ausgehen, dass zwischen den Halbzellen nur sehr wenig Cross-over stattgefunden hat und kaum Nebenreaktionen abgelaufen sind. Die CEMs F-1850, Nafion N115, F-9120, F-930-RFD und F-1075-PK weisen ebenfalls hohe Werte von 94,3 bis 96,4 % auf. Die Verluste durch Vanadiumdiffusion und durch Nebenreaktionen liegen auch hier in einem tolerierbaren Bereich. Die VANADion-Membranen erreichen vergleichsweise geringe CE-Resultate von 89,5 % (vorbehandelt) und 92,1 % (unbehandelt). Dies war auf Grundlage der bereits gezeigten Ergebnisse auch so zu erwarten.

Die Spannungseffizienzen liegen noch näher beieinander. Sie schwanken zwischen 79,9 und 87,5 %. Dabei konnte die höchste Effizienz mit der F-1075-PK-Membran erzielt werden. Die zweit- und drittbesten Werte lieferten die VANADion-Membranen mit 85,3 % (unbehandelt) und 84,5 % (vorbehandelt). In einem Bereich von 81,8 bis 83,0 % lagen die Spannungseffizienzen der F-1850, F-930-RFD, F-9120 und der beiden FAP-Membranen. Mit der Nafion-Membran wurde die geringste VE mit 79,9 % realisiert.

#### 4. Ionenaustauschermembranen: Modifizierung und Charakterisierung

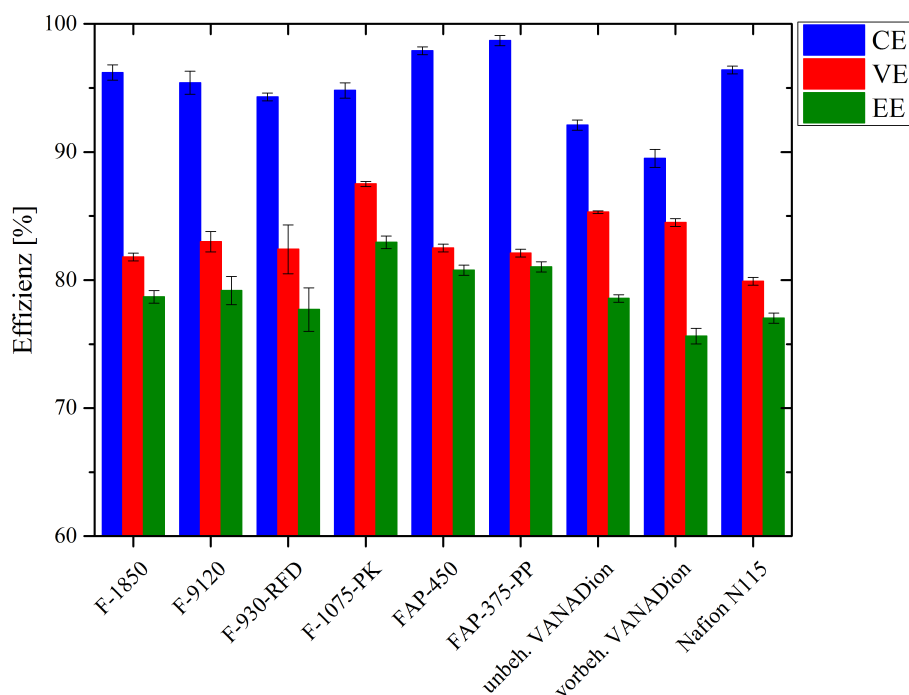


Abbildung 4.7.: Aus den Lade-/Entladezyklen bestimmte Coulomb-, Spannungs- und Energieeffizienzen samt Standardabweichungen der getesteten Membranen.

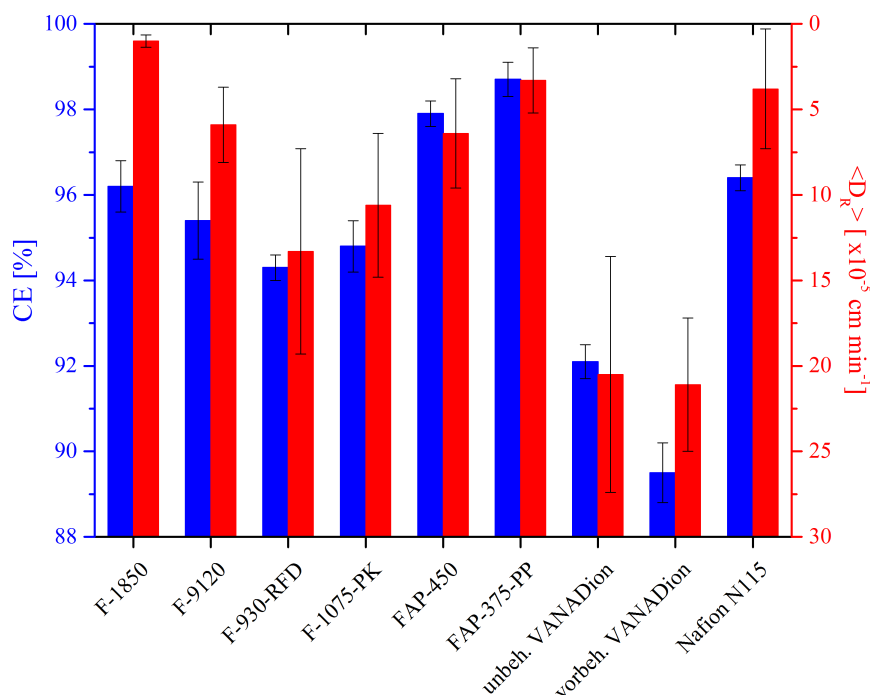


Abbildung 4.8.: Vergleich der Coulombeffizienzen mit den mittleren Diffusionsraten der Membranen.

Dass die Vanadiumpermeation durch die IEM die Hauptursache für die CE-Verluste ist, wird durch Abbildung 4.8 veranschaulicht. Die Verläufe der betrachteten Werte sind sehr ähnlich. Lediglich bei der F-1850 und F-9120 weichen die Tendenzen voneinander ab. Auf-

grund der Erkenntnisse aus den Permeationsexperimenten wäre der höchste CE-Wert mit der F-1850 zu erwarten. Auch die Coulombeffizienz der F-9120-Membran hätte wegen der relativ geringen Diffusionsrate höher ausfallen müssen. Unterschiede im Diffusionsverhalten unter statischen und dynamischen Bedingungen können diese Abweichungen erklären. In VRFB-Einzelzellen diffundieren die Vanadiumionen, wegen der Zirkulation des Elektrolyts durch das System und der simultanen Vanadiumpermeation zwischen Anolyt und Katholyt, scheinbar besser durch die F-1850- und F-9120-Membran als in den Osmosezellen. Die Unterschiede zwischen statischen und dynamischen Versuchsbedingungen fallen mit den restlichen Membranen geringer aus, sodass hier die Korrelation zwischen CE und  $D_R$  stärker ausgeprägt ist.

Da in den Lade-/Entladeversuchen immer identisch vorbehandelte Filze als Elektroden verwendet wurden, sollten die schwankenden Spannungseffizienzen durch die unterschiedlichen Flächenwiderstände der IEMs zustande gekommen sein. Ein Vergleich der VE und der Flächenwiderstände (Abbildung 4.9) zeigt jedoch, dass der Zusammenhang beider Größen nur mäßig ausgeprägt ist. Die Flächenwiderstände sind somit nicht alleine für die Schwankungen verantwortlich. Ein weiterer bedeutender Faktor ist die Inhomogenität der verwendeten Filze. Es ist unmöglich, alle Filze hundertprozentig identisch vorzubehandeln, sodass zwangsläufig Unterschiede bezüglich ihres Widerstandes entstehen und schwankende VE generiert werden. Deshalb muss die Spannungseffizienz als Kenngröße für die Membranen kritisch betrachtet werden.

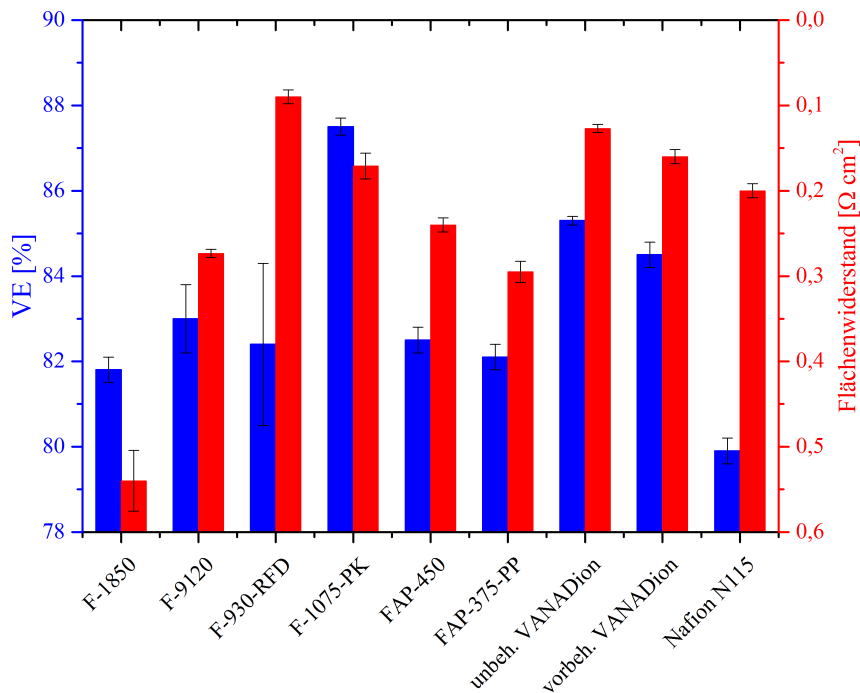


Abbildung 4.9.: Vergleich der Spannungseffizienzen mit den spezifischen Flächenwiderständen der Membranen.

## 4.2. Polypyrrolmodifizierung

Polypyrrol (PPy) ist ein stickstoffhaltiges leitfähiges Polymer, das durch eine oxidative Polymerisation des Monomers Pyrrol gebildet wird (Abbildung 4.10 a). Die Leitfähigkeit wird durch eine Dotierung des Polymers hervorgerufen, die während der Polymerisation stattfindet. Positive Ladungen im  $\pi$ -Elektronensystem werden durch negative Gegenionen des Leitsalzes, die in das PPy-Gerüst eingebaut werden, kompensiert. Dabei kommen auf ein Anion bzw. eine positive Ladung in der Regel drei bis vier Pyrroleinheiten (Abbildung 4.10 b) [132, 133].

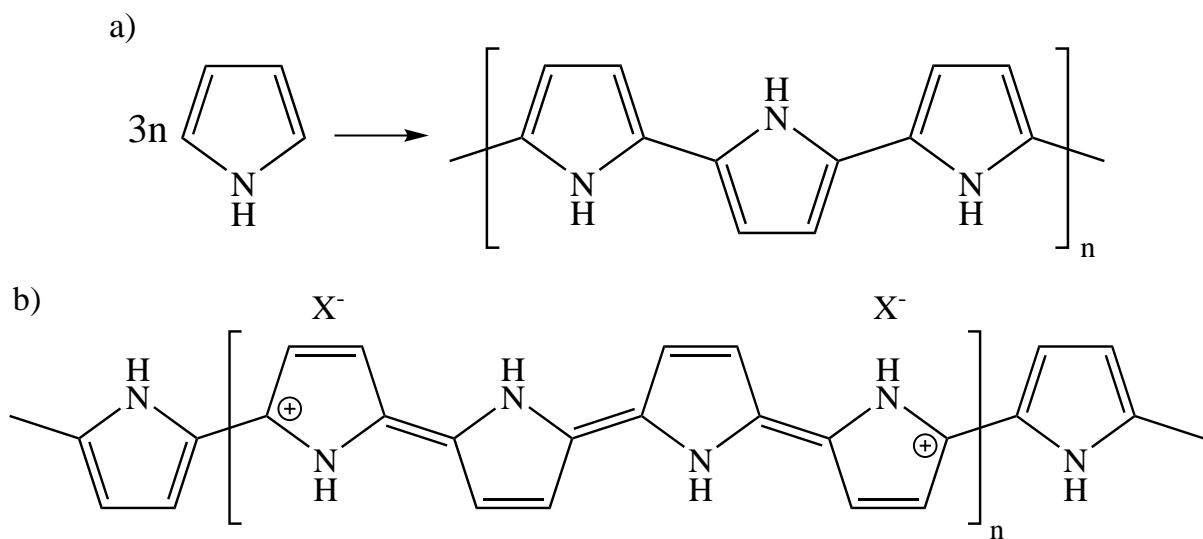


Abbildung 4.10.: a) Idealisiertes Schema der Bildung von Polypyrrol durch die Polymerisation von Pyrrol. b) Dotiertes Polypyrrol.

In der vorliegenden Arbeit wurde die F-9120-Membran mit PPy modifiziert, um ihre Vanadiumdurchlässigkeit zu senken und dadurch hervorgerufene Kapazitätsverluste zu reduzieren. Des Weiteren sollte der Flächenwiderstand der Membran durch das leitfähige Polymer verringert werden. Dazu wurde die CEM zunächst gereinigt, indem sie 45 min in 3 %iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung eingelegt, 45 min in 1 M Schwefelsäure auf 100 °C unter Rückfluss erhitzt und anschließend mit Wasser gespült wurde. Danach wurde die getrocknete Membran (10 min bei 80 °C) in eine Pyrrolösung (0,1 M Pyrrol in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1 min lang eingelegt. Die Polymerisation wurde elektrochemisch durchgeführt. Hierzu wurde die feuchte Membran als Elektrolyt zwischen zwei planaren Kupferplatten, die als Elektroden dienten, geklemmt. Das Pyrrol in der Membran wurde mit einer konstanten Stromdichte von  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  für 30 min bzw. 60 min polymerisiert. Die erfolgreiche Polymerisation konnte anhand der Braunfärbung der ursprünglich farblosen Membran erkannt werden (Abbildung 4.11).



Abbildung 4.11.: PPy-modifizierte F-9120-Membran (Polymerisationsdauer 30 min).

**Polymerisationsdauer: 30 min (F-9120-PPy30)**

Folgende Kenngrößen der F-9120-PPy30 wurden untersucht: Flächenwiderstand, Leitfähigkeit,  $\text{VO}^{2+}$ -Permeabilität ( $D$  und  $D_R$ ), Wassertransferraten und Einfluss auf Lade-/Entladezyklen. Die Diffusionsversuche wurden nicht wie in Kapitel 4.1.2, sondern analog zur Literaturmethode mit einer 1 M  $\text{VOSO}_4$ -Lösung in 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf der Feedseite und einer 1 M  $\text{MgSO}_4$ -Lösung in 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf der Zielseite, durchgeführt. Auch die Durchführung der Wassertransferexperimente wurde etwas abgeändert. Die modifizierte und unbehandelte F-9120 wurde vor der Messung 24 h im kommerziellen Vanadium-Elektrolyten ( $\text{V}^{3+}$  und  $\text{VO}^{2+}$  im Verhältnis 1:1) eingelegt, wodurch die Wassertransferonsets entfielen. Die Ergebnisse der modifizierten und unbehandelten F-9120-Membran sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.5.: Ergebnisse der Untersuchungen der F-9120-PPy30-Membran

Untersuchung	F-9120-PPy30	unbeh. F-9120
Flächenwiderstand	$0,19 \Omega \text{ cm}^2$	$0,27 \Omega \text{ cm}^2$
Leitfähigkeit	$61,8 \text{ mS cm}^{-1}$	$44,2 \text{ mS cm}^{-1}$
$D (\text{VO}^{2+})$	$2,31 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$	$1,75 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$
$D_R (\text{VO}^{2+})$	$1,92 \cdot 10^{-4} \text{ cm min}^{-1}$	$1,46 \cdot 10^{-4} \text{ cm min}^{-1}$
$W_{R,\text{positiv}}$	$13,5 \mu\text{L h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$13,9 \mu\text{L h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
$W_{R,\text{negativ}}$	$-13,8 \mu\text{L h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$-14,6 \mu\text{L h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
CE   VE   EE	95,0 %   77,1 %   73,3 %	95,4 %   83,0 %   79,2 %

Durch die Polypyrrolmodifikation sinkt der Flächenwiderstand der Membran um ca. 30 %, während sich die Leitfähigkeit sogar um ca. 40 % erhöht. Diese signifikante Verbesserung spiegelt sich aber nicht in den anderen Kenngrößen wider. Das Wassertransferverhalten verbessert sich nur leicht, was an etwas niedrigeren Wassertransferraten erkennbar ist. Die

#### 4. Ionenaustauschermembranen: Modifizierung und Charakterisierung

Diffusionskoeffizienten und -raten steigen hingegen um 32 %. Das schlechtere Rückhaltevermögen der F-9120-PPy30 gegenüber den Vanadiumionen schlägt sich auch in einer geringeren Coulombeffizienz nieder. Die Spannungseffizienz verhält sich jedoch nicht wie erwartet. Aufgrund des kleineren Flächenwiderstands wäre eine zumindest ähnliche VE, wie sie mit der unbehandelten Membran erreicht wird, zu erwarten gewesen. Der merklich niedrigere Wert lässt sich nur mit einer schlechten Reproduzierbarkeit der Membranmodifizierung erklären. Wie bereits in Kapitel 4.1.5 erläutert wurde, kann die Leistungsfähigkeit der behandelten Elektrodenfilme aufgrund deren inhomogenen Struktur schwanken. Dies trifft auch auf die Membranen zu. Die Menge an Pyrrol, das während des Imprägnierens der Membran aufgenommen wird, kann schwanken und zu unterschiedlichen Polymerisationsgraden des PPy führen. Auch das führt zu widersprüchlichen Ergebnissen.

#### **Polymerisationsdauer: 60 min (F-9120-PPy60)**

Um die Vanadiumdurchlässigkeit der Membran zu senken, wurde mehr PPy durch die Erhöhung der Polymerisationsdauer gebildet. Es wurden mit Ausnahme der Wassertransferuntersuchung die gleichen Experimente durchgeführt wie mit der F-9120-PPy30. Die Ergebnisse der Untersuchungen der F-9120-PPy60 werden in Tabelle 4.7 präsentiert.

Die sehr niedrigen Diffusionskoeffizienten und -raten beweisen, dass durch die längere Polymerisationszeit die Vanadiumpermeabilität erheblich gesenkt werden konnte. Die modifizierte IEM liefert geringere Werte als alle bisher getesteten Membranen. Dies spiegelt sich auch in der hohen Coulombeffizienz von  $99,1 \pm 0,2$  % wider. Jedoch geht aus den Flächenwiderstands- und Leitfähigkeitswerten hervor, dass sich durch die Erhöhung des Polymerisationsgrades der ohmsche Widerstand der Membran im Vergleich zur unbehandelten F-9120 fast verdoppelt hat. Diese Entwicklung zeigt sich auch in der um 10 % geringeren Spannungseffizienz.

Durch die längere Polymerisationsdauer konnte die Vanadiumdurchlässigkeit der F-9120-Membran zwar drastisch reduziert werden, jedoch nur auf Kosten einer geringeren Leitfähigkeit und ohmscher Verluste. Um die ideale Polymerisationsdauer zu ermitteln, bedarf es noch weiterer Versuche, die innerhalb dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten.

Tabelle 4.6.: Ergebnisse der Untersuchungen der F-9120-PPy60-Membran

Untersuchung	F-9120-PPy60	unbeh. F-9120
Flächenwiderstand	0,49 $\Omega \text{ cm}^2$	0,27 $\Omega \text{ cm}^2$
Leitfähigkeit	24,3 $\text{mS cm}^{-1}$	44,2 $\text{mS cm}^{-1}$
D ( $\text{VO}^{2+}$ )	$7,12 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$	$1,75 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$
$D_R$ ( $\text{VO}^{2+}$ )	$1,92 \cdot 10^{-7} \text{ cm min}^{-1}$	$1,46 \cdot 10^{-4} \text{ cm min}^{-1}$
CE   VE   EE	99,1 %   72,8 %   72,1 %	95,4 %   83,0 %   79,2 %



### 4.3. Kapitelzusammenfassung und Diskussion

Um einen Überblick über die Membraneigenschaften zu erhalten, sind in Tabelle B.2 im Anhang die wichtigsten Ergebnisse der Membranuntersuchungen zusammengefasst.

Je nach Anwendungszweck der VRFB muss eine passende IEM gewählt werden. Soll die Batterie beispielsweise nur über kurze Zeiträume Energie liefern, wird eine Membran benötigt, die einen geringen Flächenwiderstand bietet und so hohe Leistungen ermöglicht. Ladungsverluste durch eine relativ hohe Vanadiumdurchlässigkeit sind dabei vernachlässigbar, da der Großteil der Vanadiumpermeation während der Standzeiten der Batterie stattfindet und die betreffenden Elektrolytvolumina in den Stacks klein sind. Läuft die VRFB aber im Dauerbetrieb, wirkt sich eine hohe Vanadiumpermeation negativ auf die Ladungskapazitäten und Konzentrationsgleichgewichte in den Elektrolyten aus. In diesem Fall sollte eine Membran mit einem großen Vanadiumrückhaltevermögen gewählt werden. Spannungsverluste aufgrund eines höheren Flächenwiderstands müssen dabei jedoch in Kauf genommen werden.

Für einen Dauereinsatz ist die F-1850-CEM eine gute Wahl. Sie zeigte eine sehr geringe Vanadiumdurchlässigkeit, langsame Wassertransferraten und eine lange Selbstentladungszeit. Damit zusammenhängend, konnte mit über 96 % eine gute Coulombeffizienz erreicht werden. Nachteilig an dieser Membran ist der hohe Flächenwiderstand. Mit  $0,54 \Omega \text{ cm}^2$  lieferte sie den höchsten Wert aller getesteten Membranen. Trotzdem wurde eine Spannungseffizienz ermittelt, die auf ähnlichem Niveau wie die der FAP-Membranen oder der F-930-RFD lag. Im Vergleich mit der Nafion-Membran war ihre VE sogar 2 % höher.

Die FAP-Membranen sind vielseitig einsetzbar. Sie vereinen ein gutes Vanadiumrückhaltevermögen mit relativ kleinen ohmschen Widerständen. Die beiden Membranen zeigten bei allen Untersuchungen gute bis sehr gute Ergebnisse. Hervorzuheben sind ihre langen Selbstentladungszeiten und der sehr langsame Wassertransfer. Das Resultat dieser Eigenschaften waren sehr hohe Coulombeffizienzen, die bei ca. 98 % lagen. Obwohl die Flächenwiderstände im Vergleich zu den meisten CEMs etwas erhöht waren, wiesen beide Membranen Spannungseffizienzen über 82 % auf. Vergleicht man beide AEMs miteinander, wurden insgesamt etwas bessere Ergebnisse mit der FAP-375-PP erreicht. Sie lieferte niedrigere Diffusionskoeffizienten und -raten, geringere Wassertransferraten und eine deutlich längere Selbstentladungsdauer. Lediglich der Flächenwiderstand und die VE der FAP-450 waren geringfügig besser als die der FAP-375-PP.

Die VANADion-Membranen besitzen sehr hohe Leitfähigkeiten und sehr kleine Flächenwiderstände, was die hohen VE-Werten bestätigten. Andererseits waren ihre Wasser- und Vanadiumdurchlässigkeit sehr hoch, sodass hier die kürzesten Selbstentladezeiten und die niedrigsten Coulombeffizienzen aller untersuchten Membranen bestimmt wurden (89,5 bzw. 92,1 %). Wegen dieser Attribute sollten die VANADion-Membranen nur in VRFBs eingesetzt werden, die kurzzeitig hohe Leistungen erbringen müssen. Erstaunlicherweise hat die Vorbehandlung der VANADion-Membran durch den Hersteller ihre Eigenschaften

#### 4. Ionenaustauschermembranen: Modifizierung und Charakterisierung

in jeder Hinsicht verschlechtert. Aufgrund dieser Erkenntnis kann man sagen, dass sich die Mehrkosten für die vorbehandelte IEM keineswegs lohnen.

Die dünnste getestete Membran war die F-930-RFD. Sie ist wie die VANADion-Membranen aufgrund ihres sehr geringen Flächenwiderstandes nur für den Einsatz in Hochleistungsstacks geeignet. Die Diffusionsraten und die kurze Selbstentladungsdauer zeugen von der hohen Vanadiumdurchlässigkeit der Membran. Dies spiegelte sich auch in der relativ niedrigen Coulombeffizienz von 94,3 % wider.

Aufgrund ihrer Dicke wurde ein gutes Vanadiumrückhaltevermögen der F-9120 ermittelt, sodass sie auch in dauerhaft betriebenen VRFBs verwendet werden könnte. Auch im Hinblick auf den Wassertransfer und die Selbstentladungseigenschaft ist diese Einsatzmöglichkeit vertretbar. Dank des vergleichsweise niedrigen Flächenwiderstands, der im Bereich der FAP-Membranen lag, traten mit der F-9120-Membran geringe Spannungsverluste auf, sodass sie auch in Stacks mit höherer Leistung einsetzbar wäre.

Für die Nafion N115 spricht ihr vergleichsweise geringer Flächenwiderstand und die hohe Leitfähigkeit. Auch die gemessene VRFB-Selbstentladungszeit war mit 191 h hoch. Der Nachteil dieser Membran war der schnelle Wassertransfer und das Diffusionsverhalten der Vanadiumionen. Die Diffusion der Anolytionen war um ein 7- bis 41-faches schneller als die der Katholytionen. Dies kann zu ungleichmäßiger Entladung der Elektrolyte und zu irreversiblen Konzentrationsverschiebungen führen. Nichtsdestotrotz wurde eine gute CE von 96,2 % erreicht. Verglichen mit den anderen Spannungseffizienzen war der Wert der Nafion-Membran gering. Dies war so nicht zu erwarten, da der Flächenwiderstand kleiner ist als bei Membranen, die höhere Widerstände aufwiesen und trotzdem bessere VE-Werte lieferten. Eventuell wurden die Lade-/Entladeuntersuchungen mit Filzen aus einer schlecht modifizierten Charge aufgenommen.

Die höchste Energieeffizienz wurde mit der F-1075-PK ermittelt, was vor allem an der sehr hohen Spannungseffizienz von 87,5 % lag. Die Coulombeffizienz wiederum war unterdurchschnittlich und betrug 94,8 %. Dieser Wert war nachvollziehbar, da mit der F-1075-Membran hohe Diffusions- und Wassertransferraten bestimmt wurden. Auch die Selbstentladungszeit untermauerte die Richtigkeit der festgestellten Coulombeffizienz. Wie auch bei der Nafion-Membran wirft die VE Fragen auf. Der Flächenwiderstand der F-1075-PK-Membran ist zwar klein, aber nicht in dem Ausmaß, dass dieser hohe Wert erklärt werden könnte. Wahrscheinlicher ist, dass besser oxidierte Filze für das Resultat verantwortlich waren.

Ein wichtiges Kriterium für die Wahl einer Membran ist ihr Preis. In Tabelle 4.9 sind die Preise der getesteten IEMs normiert auf die in einer VRFB-Einzelzelle eingesetzte Membranfläche von 27 cm<sup>2</sup> aufgelistet<sup>1</sup>. Die Preisspanne zwischen der günstigsten und der teuersten Membran ist groß. Während die F-1850 nur 0,7 € pro 27 cm<sup>2</sup> kostet, muss man für die Nafion N115 mehr als das Sechsfache bezahlen. Die Membranen von FUMATECH sind durchweg preiswerter als die von Ion Power. Für größere Systeme wären somit die

---

<sup>1</sup>Die Preise wurden aus Angeboten von FUMATECH und aus dem Webstore von Ion Power entnommen.

FUMATECH-IEMs nicht nur aus physikalisch-chemischer sondern auch aus ökonomischer Sicht zu empfehlen.

Tabelle 4.7.: IEM-Preise bezogen auf die in einer VRFB-Einzelzelle eingesetzte Membranfläche von 27 cm<sup>2</sup>

Membran	Preis pro 27 cm <sup>2</sup> [€]	Datum des Preises
F-1850	0,7	28.08.2018
F-9120	0,12	28.08.2018
F-930-RFD	1,5	19.01.2017
F-1075-PK	2,1	19.01.2017
FAP-450	1,5	19.01.2017
FAP-375-PP	1,6	19.01.2017
unbehandeltes VANADion	3,4	08.10.2018
vorbehandeltes VANADion	4,4	08.10.2018
Nafion N115	4,6	08.10.2018

Wie bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben, rief die PPy-Modifizierung der F-9120 Verbesserungen aber auch Verschlechterungen der Membraneigenschaften hervor. Die 30-minütige Polymerisation reduzierte zwar den Flächenwiderstand, erhöhte dafür aber die VO<sup>2+</sup>-Durchlässigkeit. Die Verdoppelung der Polymerisationszeit auf 60 min hatte den umgekehrten Effekt. Die VO<sup>2+</sup>-Ionen konnten die modifizierte Membran kaum passieren. Gleichzeitig ist aber der Flächenwiderstand stark angestiegen, was zu Spannungsverlusten in der Einzelzelle führte. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass die Leistungsfähigkeit der Membran durch Polypyrrol beeinflusst wird. Der entscheidende Parameter ist dabei die Polymerisationsdauer. Die optimale Zeit muss jedoch durch weitere Versuche ermittelt werden.

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

### 5.1. Unbehandelte Graphitfilze

Graphitfilze sind Kohlenstoffmaterialien, die eine gute elektrische Leitfähigkeit, eine hohe chemische Stabilität und eine hohe Porosität aufweisen. Weitere Vorteile sind vergleichsweise niedrige Herstellungskosten und eine weiche Struktur, die es ermöglicht, für jeden Verwendungszweck ohne großen Aufwand passgenaue Filzstücke zuzuschneiden. Damit erfüllen sie wichtige Kriterien für den Einsatz in der VRFB. Das Ausgangsmaterial zur Herstellung der Filzfasern ist üblicherweise Polyacrylnitril (PAN) oder Rayon (regenerierte Cellulose). Der allgemeine Herstellungsprozess der Filze läuft in vier Schritten ab. Zuerst werden die Rohfasern mittels Schmelz- oder Nassspinnen gesponnen und zu einem Rohfilz verwoben. Dieser wird bei 1000 - 1200 °C zu einem Kohlenstofffilz karbonisiert und schließlich bei Temperaturen bis ca. 2800 °C graphitiert. Die beiden letzten Schritte erfolgen unter Schutzgasatmosphäre [134, 135, 136].

Die detaillierten Abläufe während der Umwandlung von PAN zur Carbonfaser werden im Folgenden erklärt und sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Kommerzielles PAN wird durch Copolymerisation von Acrylnitril zusammen mit einigen Comonomeren, wie Methacrylsäure, Acrylsäure oder Itaconsäure, hergestellt und zu Rohfasern gesponnen [134]. Diese werden stabilisiert, indem sie auf 220 - 280 °C in Luftatmosphäre erhitzt werden. Dadurch bilden sich nicht lösliche, oxidierte heterozyklische Ringstrukturen. Die oxidativen Bedingungen beschleunigen die Cyclisierung, erhöhen die Ausbeute und verbessern die mechanischen Eigenschaften der finalen Carbonfasern [135, 137]. Durch die anschließende Karbonisierung und Graphitierung werden fast alle Fremdatome aus dem Kohlenstoffgitter entfernt. Während des Erhitzens entweichen Gase wie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ , sodass schließlich Fasern mit einem Kohlenstoffgehalt von über 99 % entstehen [134]. Zeitgleich bilden sich vor allem auf der Faseroberfläche geordnete Graphitebenen aus, deren Ausprägung durch die Graphitierungstemperatur steuerbar ist [138].

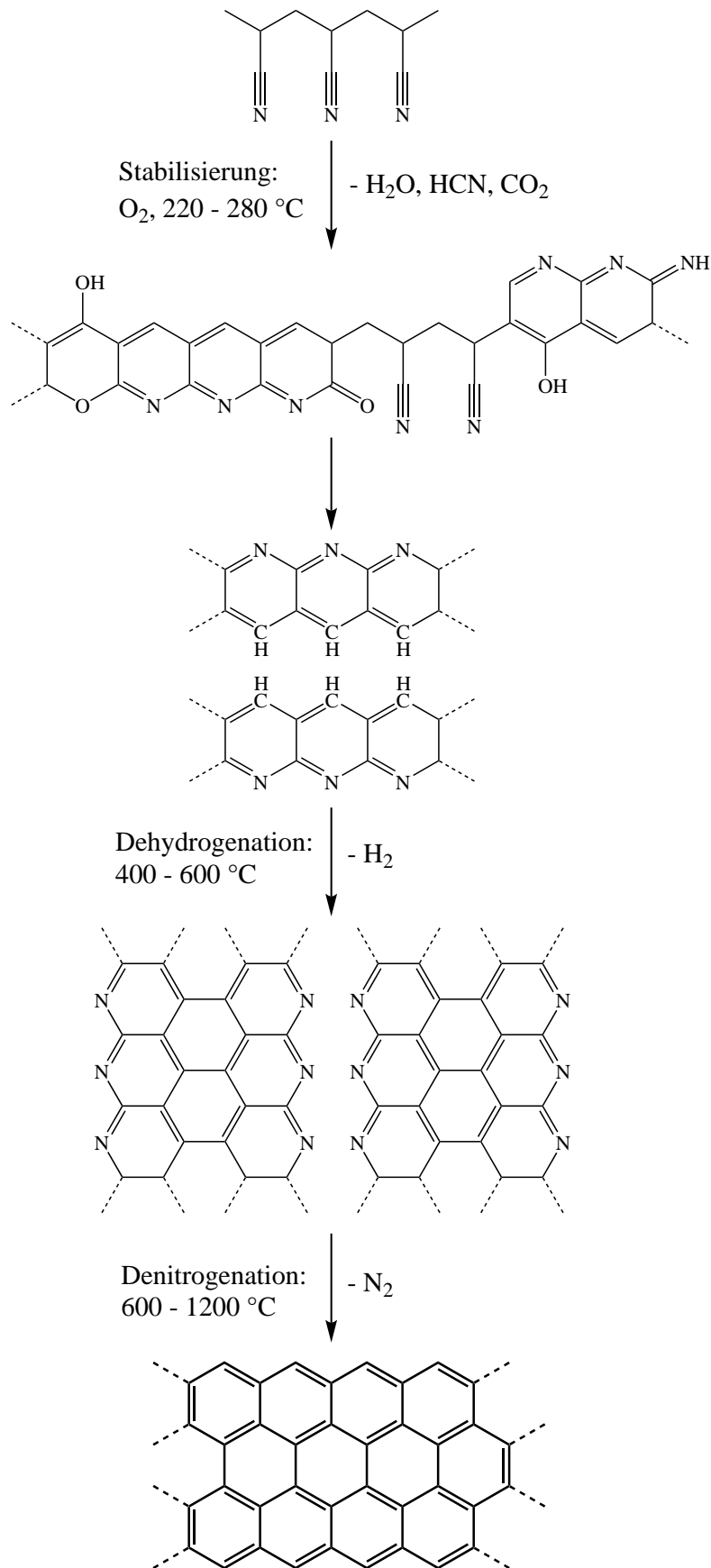


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der Abläufe bei der Umwandlung von PAN zur Carbonfaser.

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

Die Prozessabläufe der Herstellung von Carbonfasern aus Rayon sind schematisch in Abbildung 5.2 gezeigt. Wie das PAN, muss auch die Cellulose zunächst stabilisiert werden, indem sie auf 350 - 400 °C in Luftatmosphäre erhitzt wird. Während dieses Prozessschritts werden die Fasern oxidiert, was die Ausbeute erhöht, und Wasser wird der Struktur entzogen. Dabei desorbieren zunächst gebundene Wassermoleküle. Wird die Temperatur erhöht, tritt weitere Dehydratation durch Kondensationsreaktionen zwischen Hydroxylgruppen (gestrichelt umrahmt in Abbildung 5.2) auf. Bei Temperaturen zwischen 350 - 400 °C beginnt unter Freisetzung von H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und CO die Zersetzung der Struktur und Aromatisierungsreaktionen setzen ein. Nach der Stabilisierung wird das Material unter Schutzgasatmosphäre karbonisiert und graphitiert [134, 135].

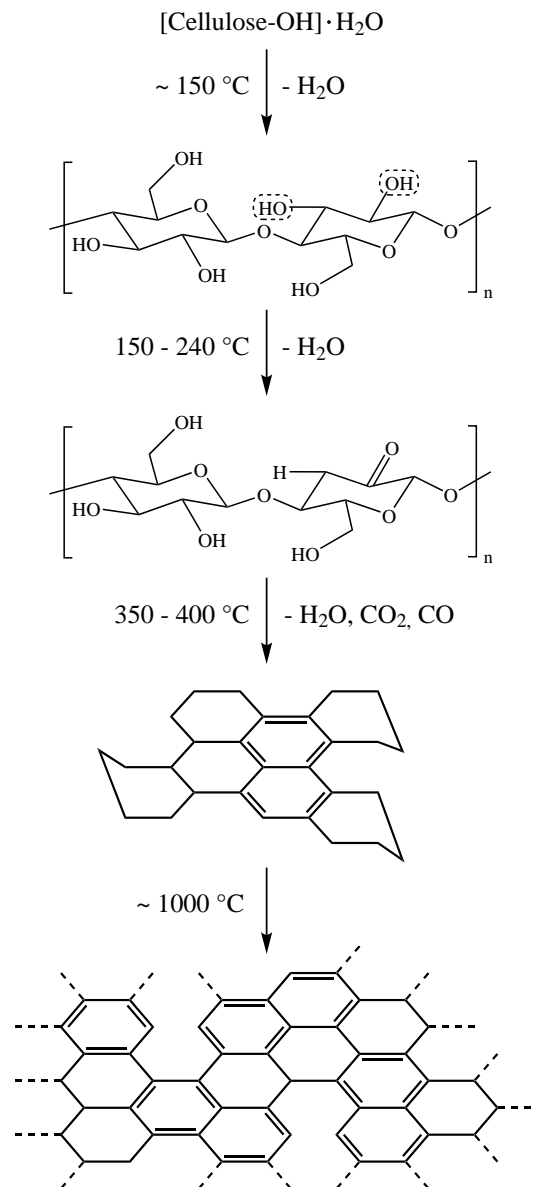


Abbildung 5.2.: Schematische Darstellung der Abläufe bei der Zersetzung von Rayon zur Carbonfaser.

Die Ausbeute der Umwandlung von Rayon zu Carbonfasern beträgt 10 bis 30 %, die im Vergleich zur Verwendung von PAN (40 - 50 %) erheblich niedriger ausfällt. Dies liegt zum einen an dem vergleichsweise geringen Kohlenstoffgehalt der Cellulose und zum anderen an der starken Zersetzung während der Stabilisierung. Deswegen ist der Preis für Rayon-Filze in der Regel höher als der für PAN-Filze [134, 135].

Für die vorliegende Arbeit wurden vier Graphitfilme von unterschiedlichen Herstellern auf ihre Leistungsfähigkeit in der VRFB hin untersucht. Die getesteten Filme sowie ihre Eigenschaften sind in Tabelle 5.1 aufgelistet [139, 140, 141].

Tabelle 5.1.: Untersuchte Graphitfilme und ihre Eigenschaften

Film	Dicke [mm]	Precursor	C-Gehalt [%]	Hersteller
Sigracell GFD 4.6	4,6	PAN	> 99,95	SGL Group
Sigracell GFA 6	6	Rayon	> 99,9	
PAN Graphitfilm	5	PAN	99,96	CGT Carbon GmbH
Graphitfilm GF1	5	k. A.	k. A.	Schunk Group

Um eine sinnvolle Wahl zu treffen, welche Filme weiter verwendet werden sollten, wurden Lade-/Entladezyklen aufgenommen und die Spannungseffizienzen der Graphitfilme bestimmt. Die Versuchsdurchführung wurde im Vergleich zu Kapitel 3.2.4 leicht abgewandelt. Der Unterschied bestand darin, dass die Lade- und Entladegrenzen nicht vom SoC der Batterie, sondern von den Batteriespannungen vorgegeben wurden. Der Elektrolyt wurde so lange geladen bis die Batteriespannung einen Wert von 1,7 V erreichte. Die anschließende Entladung erfolgte bis zu einer Spannung von 0,8 V. Diese Vorgehensweise wurde angewendet, weil zu diesem Zeitpunkt noch keine OCV-Zellen zur Verfügung standen. Pro Messung wurden 25 Zyklen aufgenommen, je Zyklus die Spannungseffizienz bestimmt und daraus der Mittelwert berechnet.

Die Materialien wurden zunächst unbehandelt getestet. Danach wurden oxidativ behandelte Graphitfilme eingesetzt, um ihre Empfänglichkeit gegenüber Modifizierungen zu untersuchen. Die Oxidation der Filme erfolgte durch das Einlegen in konzentrierte  $H_2SO_4$  für 24 h und die anschließende thermische Behandlung in Luftatmosphäre bei 400 °C für 30 h.

Die weiteren Arbeiten wurden aufgrund der Ergebnisse aus Tabelle 5.2 mit dem Sigracell GFD 4.6 Film (im Folgenden GFD genannt) und dem PAN Graphitfilm (im Folgenden PGF genannt) durchgeführt. Mit dem unbehandelten PGF wurde zwar nur eine VE von 55,3 % erreicht, jedoch konnte der Wert durch die Oxidation auf 84,5 % erhöht werden. Dies ist nicht nur der absolut höchste Wert, sondern stellt auch den größten prozentualen Anstieg dar. Das lässt den Rückschluss zu, dass der PGF durch Modifikationen hohe Leistungen erbringen kann. Der GFD wurde ausgewählt, weil er sowohl unbehandelt als auch modi-

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

fiziert die zweithöchste Spannungseffizienz lieferte und dadurch eine gute Performance in der VRFB zu erwarten ist.

Tabelle 5.2.: Spannungseffizienzen mit Standardabweichungen der unbehandelten und modifizierten Graphitfilze

Filz	VE <sub>unbehandelt</sub> [%]	VE <sub>modifiziert</sub> [%]
Sigracell GFD 4.6	63,0 ± 3,9	79,2 ± 1,3
Sigracell GFA 6	63,3 ± 1,8	58,0 ± 0,6
PAN Graphitfilz	55,3 ± 2,6	84,5 ± 0,2
Graphitfilz GF1	57,5 ± 0,6	75,3 ± 0,9

### 5.2. Chemische/thermische Oxidation

Die chemische/thermische Oxidation der Filze dient der Erhöhung ihrer Hydrophilie und der Bildung von Sauerstoffgruppen auf der Faseroberfläche. Wie in Kapitel 2.2.2 erklärt wurde, fungieren die Sauerstoffgruppen als aktive Zentren der ablaufenden Redoxreaktionen ( $V^{2+} \leftrightarrow V^{3+}$  und  $VO^{2+} \leftrightarrow VO_2^+$ ) und beschleunigen so die Umsetzungen. Dadurch lassen sich laut Literatur relative Effizienzsteigerungen (je nach Stromdichte) von bis zu 12 % im Vergleich mit dem unbehandelten Materialien erreichen [47, 48, 56, 142].

Die in dieser Arbeit verwendeten Filze wurden in drei Schritten modifiziert: Einlegen in konzentrierte  $H_2SO_4$  bzw.  $HNO_3$  für 24 h, Waschen mit entionisiertem Wasser und thermische Behandlung bei 400 °C für 30 h. Im Folgenden werden die Proben PGF ox.  $H_2SO_4$  bzw.  $HNO_3$  und GFD ox.  $H_2SO_4$  bzw.  $HNO_3$  genannt.

#### Cyclovoltammetrie

Die CV-Diagramme der behandelten und unbehandelten Filze sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die daraus ermittelten Onsetpotentiale und maximalen Peakströme sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3.: Onsetpotentiale  $E_{On}$  und Peakströme  $I_{Peak}$  der chemisch/thermisch oxidierten Filze (linker Wert: Oxidation; rechter Wert: Reduktion)

Filz	$E_{On, neg.}$ [V]	$E_{On, pos.}$ [V]	$I_{Peak, neg.}$ [mA]	$I_{Peak, pos.}$ [mA]
PGF unbehandelt	-0,84   -1,10	0,45   0,34	65   -70	91   -33
PGF ox. $H_2SO_4$	-0,98   -0,93	0,41   0,38	144   -146	197   -112
PGF ox. $HNO_3$	-1,00   -0,91	0,47   0,35	151   -155	114   -59
GFD unbehandelt	-0,64   -	0,44   0,38	12   -	91   -39
GFD ox. $H_2SO_4$	-0,92   -1,00	0,46   0,35	24   -27	80   -35
GFD ox. $HNO_3$	-1,00   -0,94	0,41   0,39	43   -54	142   -64



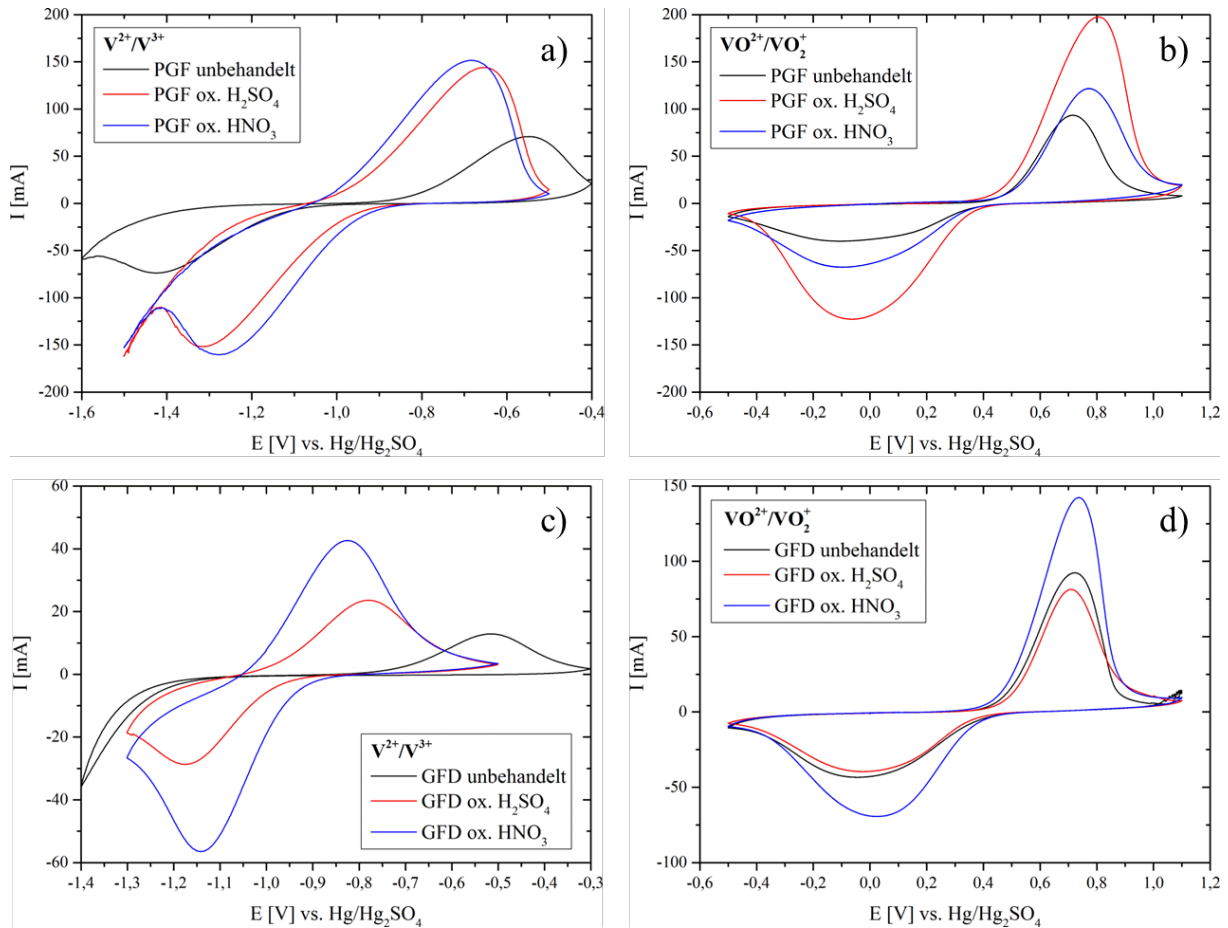


Abbildung 5.3.: Cyclovoltammogramme der unbehandelten und oxidierten Filze GFD und PGF. a) und b) PGF, negative bzw. positive Seite; c) und d) GFD, negative bzw. positive Seite.

Die Resultate belegen, dass die Modifizierungen die elektrochemischen Aktivitäten der Filze erheblich verbessern. Vor allem die Redoxreaktionen von  $V^{2+}$  und  $V^{3+}$  werden durch die Oxidation begünstigt. Die mit dem unbehandelten PGF ermittelten Onsetpotentiale sinken um 0,14 bzw. 0,16 V für die Oxidation von  $V^{2+}$  und steigen um 0,17 bzw. 0,19 V für die Reduktion von  $V^{3+}$ . Auch die Werte der Peakströme steigen auf mehr als das Doppelte an.

Noch deutlicher fällt die Verbesserung mit den GFD-Filzen aus. Am unbehandelten GFD ist lediglich der Oxidationspeak von  $V^{2+}$  zu  $V^{3+}$  zu sehen, der zudem nur einen relativ geringen Peakstrom ( $I_{\text{Peak, neg.}} = 12 \text{ mA}$ ) und eine große Potentialverschiebung in positiver Richtung ( $E_{\text{On, neg.}} = -0,64 \text{ V}$ ) aufweist. Die elektrochemische Aktivität dieses Filzes ist somit stark gehemmt gegenüber den Reaktionen von  $V^{2+}/V^{3+}$ . Durch die Modifizierung der Filze sind hingegen die Peaks der Hin- und der Rückreaktion erkennbar. Dabei liegen die Onsetpotentiale für die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- bei -0,92 V | -1,00 V und für die HNO<sub>3</sub>-oxidierten Filze bei -1,00 V | -0,94 V. Die Peakströme haben sich, verglichen mit dem unbehandelten Filz, verdoppelt bis vervierfacht.

Der Vergleich der Behandlungen mit den beiden Säuren zeigt, dass die Unterschiede beim

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

PGF gering sind. Die Onsetpotentiale liegen für die Oxidation und Reduktion jeweils nur 0,02 V auseinander, wobei der PGF ox. HNO<sub>3</sub> die etwas besseren Werte liefert. Auch bei den Peakströmen verhält es sich ähnlich. Der mit HNO<sub>3</sub> behandelte Filz erreicht nur 7 bzw. 9 mA höhere Stromstärken als der in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingelegte PGF. Deshalb lässt sich sagen, dass in diesem Fall die Wahl der Säure keine wichtige Rolle für die elektrochemische Aktivität des modifizierten Filzes spielt.

Größere Aktivitätsunterschiede sind bei den GFD-Filzen zu erkennen. Hier beträgt die Differenz der Onsetpotentiale 0,08 V für die Oxidation und 0,04 V für die Reduktion zugunsten des GFD ox. HNO<sub>3</sub>. Diese Tendenz wird von den Ergebnissen der Peakströme unterstützt. Die Ströme des HNO<sub>3</sub>-oxidierten Filzes sind annähernd doppelt so hoch wie die des mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelten GFD. Durch die Salpetersäure wird der Filz offensichtlich stärker oxidiert, sodass die Reaktionen der Anolytionen schneller ablaufen können.

Auf der positiven Seite sind die Unterschiede zwischen den unbehandelten und oxidierten Filzen nicht so groß. Der unbehandelte GFD zeigt sogar eine etwas bessere Aktivität als der GFD ox. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Onsetpotentiale der Oxidationspeaks weichen hierbei um 0,02 V und die der Reduktionspeaks um 0,03 V voneinander ab. Auch die mit dem unbehandelten Filz erzielten Peakströme sind höher als die des oxidierten Filzes. Der mit HNO<sub>3</sub> behandelte Filz hingegen zeigt eine erheblich bessere katalytische Wirkung auf die Redoxreaktionen. Sowohl die stark erhöhten Peakströme als auch die Onsetpotentialverschiebung belegen die verbesserten Eigenschaften des Filzes.

Aus den Cyclovoltammogrammen der positiven Seite und den daraus ermittelten Zahlenwerten der PGF-Filze geht hervor, dass hier der PGF ox. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die höchste elektrochemische Aktivität aufweist. Die Onsetpotentiale liegen am günstigsten und die Peakströme erreichen Werte, die ca. 70 % (Oxidation) bzw. 90 % (Reduktion) höher sind als die der beiden anderen Filzproben. Mit dem unbehandelten und dem HNO<sub>3</sub>-behandelten PGF werden ähnliche Onsetpotentiale bestimmt, während sich die Peakströme erheblicher unterscheiden. Hierbei werden mit dem oxidierten Filz 25 bzw. 79 % höhere Stromwerte erreicht als mit dem unbehandelten Filz.

Die Resultate lassen darauf schließen, dass die Reaktionen der VO<sup>2+</sup>- und VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen weniger gehemmt sind als die der V<sup>2+</sup>- und V<sup>3+</sup>-Ionen. Während die Reaktionen der positiven Seite bereits an den unbehandelten Filzen in ähnlichen Potentialbereichen wie mit den oxidierten Proben ablaufen, sind die Peaks auf der negativen Seite entweder weiter gegeneinander verschoben (PGF unbehandelt) oder gar nicht sichtbar (GFD unbehandelt).

Die folgenden Charakterisierungen wurden mit dem PGF ox. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und GFD ox. HNO<sub>3</sub> durchgeführt, da sie jeweils die höchsten Aktivitäten in den CV-Messungen zeigten.

### Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Es wurden oxidativ behandelte und unbehandelte PGF- und GFD-Filze untersucht und miteinander verglichen. Die aufgenommenen Impedanzspektren (Abbildung 5.5) wurden mit folgendem Ersatzschaltbild gefittet:

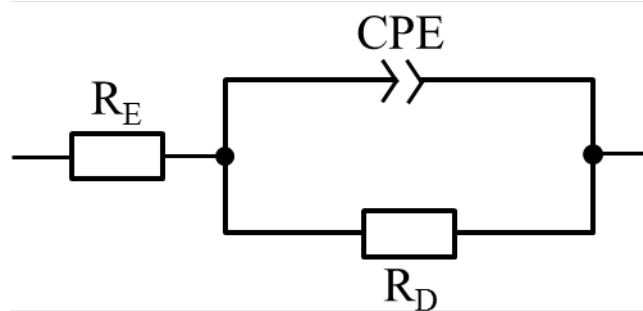


Abbildung 5.4.: Ersatzschaltbild für die Fits der Impedanzspektren von PGF ox.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und GFD ox.HNO<sub>3</sub>.

Das ESB besteht aus einem Elektrolytwiderstand  $R_E$ , einem Ladungstransferwiderstand  $R_D$  und einem Constant Phase Element CPE. Das CPE wird statt eines Kondensators eingeführt, um die inhomogene Struktur der Filze und die daraus resultierende inhomogene Spannungsverteilung an der Faseroberfläche zu modellieren [143]. Dadurch ist es möglich, verzerrte Halbkreise im Nyquist-Plot zu fitten.

Die EIS-Spektren (Abbildung 5.5) deuten aufgrund ihrer Form darauf hin, dass es sich bei den vorliegenden Prozessen um durchtrittskontrollierte Reaktionen handelt. Aus dem Fit erhält man den Ladungstransferwiderstand  $R_D$ , der die Reaktionskinetik an der Elektrodenoberfläche charakterisiert. Sie sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst:

Tabelle 5.4.: Die aus den Fits mit dem ESB erhaltenen Ladungstransferwiderstände der unbehandelten und oxidierten PGF- und GFD-Filze

Filz	$R_D$ [ $\Omega$ ]
PGF unbehandelt	$32,8 \pm 1,6$
PGF ox. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$11,4 \pm 0,6$
GFD unbehandelt	$31,5 \pm 1,6$
GFD ox. HNO <sub>3</sub>	$5,6 \pm 0,3$

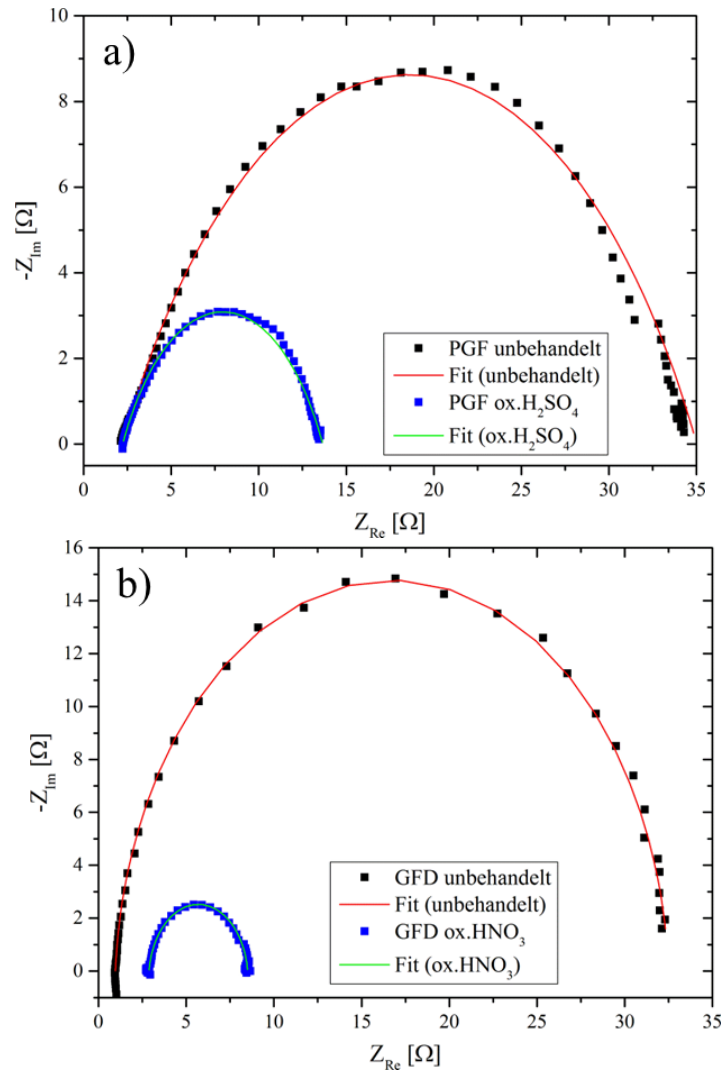


Abbildung 5.5.: Nyquist-Plots und Fits der unbehandelten und oxidierten Filze. a) PGF; b) GFD.

Beide unbehandelten Filze weisen etwa gleich große  $R_D$ -Werte von ca. 32  $\Omega$  auf. Die Faseroberflächen beider Filze haben offensichtlich eine ähnliche Beschaffenheit, sodass die Reaktionen etwa gleich stark gehemmt werden. Werden die Filze oxidiert, sinken die Widerstandswerte beider Filze drastisch. Der Ladungstransferwiderstand des PGF ox.  $H_2SO_4$  fällt um 65 % auf 11,4  $\Omega$ . Beim GFD ist der Widerstandsabfall sogar noch größer und beträgt 82 %. Dies bestätigt die CV-Ergebnisse. Durch die Behandlung der Filzmaterialien läuft die Oxidation bzw. Reduktion der Vanadiumionen erheblich schneller ab, sodass die Effizienz und Leistungsfähigkeit der VRFB so massiv gesteigert werden kann.

Beim Vergleich der behandelten Filze zeigt der GFD ox.  $HNO_3$  einen nur halb so großen Durchtrittswiderstand wie der PGF ox.  $H_2SO_4$ . Dies lässt den Schluss zu, dass sich die GFD-Fasern besser oxidieren lassen, wodurch die  $VO^{2+}/VO_2^+$ -Reaktionen stärker begünstigt werden als bei dem PGF. Nichtsdestotrotz sind beide Filze geeignete Elektrodenmaterialien.

## Strom-Spannungskennlinien

Durch die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien können Aussagen über die Leistungsfähigkeit der Elektrodenmaterialien in der VRFB-Einzelzelle getroffen werden. Die Kennlinien der untersuchten Filze sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

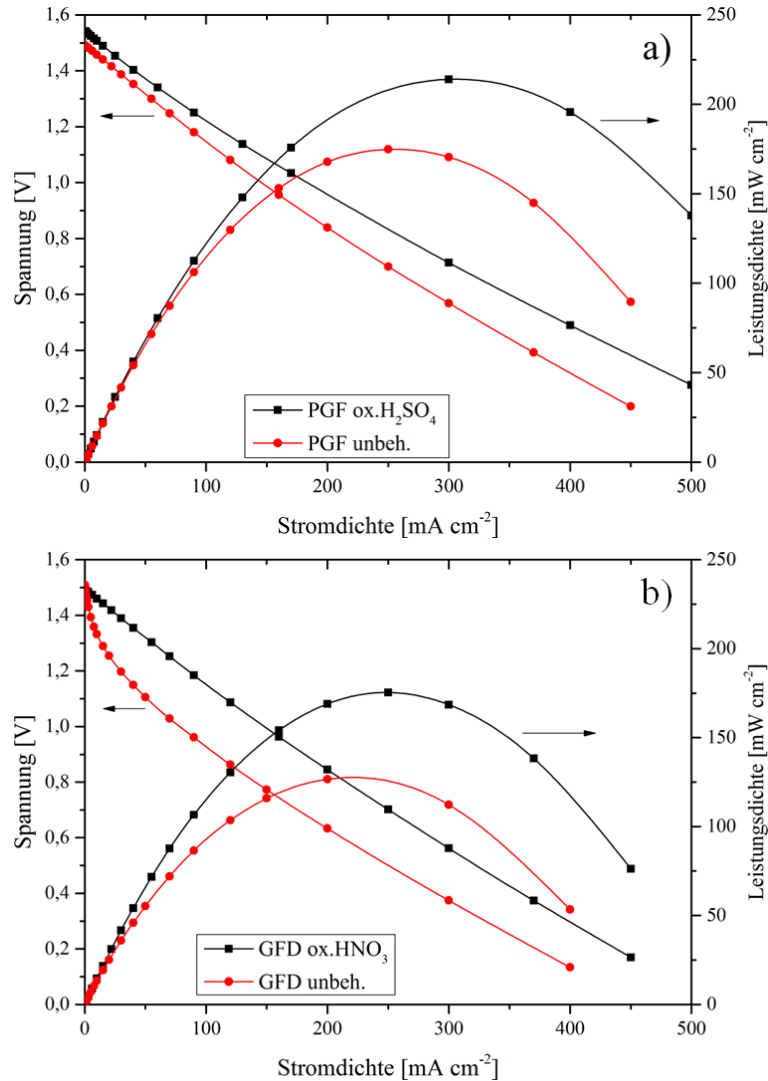


Abbildung 5.6.: Strom-Spannungs- und Leistungsdichtekennlinien der unbehandelten und oxidierten Filze. a) PGF; b) GFD.

Die Verbesserung der Elektrodenperformance durch die Filzbehandlung ist aufgrund der Strom-Spannungs- und der Leistungsdichtekurven klar erkennbar. Im Falle des unbehandelten GFD sind im Stromdichtebereich bis ca.  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  Aktivierungsverluste zu beobachten, was für eine gehemmte Reaktionskinetik spricht. Die restlichen drei Filze hingegen zeigen keine kinetischen Verluste, sondern beginnen direkt im Bereich der ohmschen Verluste. Dabei weisen die unbehandelten Filze deutlich stärkere Spannungsverluste auf als die oxidierten Proben. In allen vier Kennlinien treten keine Massentransportverluste auf. Das liegt an der Versuchsdurchführung: Dadurch, dass kontinuierlich geladener Elektrolyt

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

durch die Zelle gepumpt wird, werden Verarmungseffekte der Elektrodenfläche an Reaktanden und somit Konzentrationsverluste verhindert.

Die maximalen Leistungsdichten werden in Tabelle 5.5 gezeigt. Den höchsten Wert erreicht der PGF ox.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Bei einer Stromdichte von  $306 \text{ mA cm}^{-2}$  liefert die Zelle eine Leistungsdichte von  $214 \text{ mW cm}^{-2}$  und liegt somit etwa  $40 \text{ mW cm}^{-2}$  über der Leistungsdichte der mit GFD ox.  $\text{HNO}_3$  bestückten Messzelle. Mit dem unbehandelten PGF konnten die gleichen Leistungsdaten erzeugt werden, wie mit dem oxidierten GFD-Filz. Das liegt daran, dass die Strom- und somit auch die Leistungsdichte auf die geometrische Fläche der Filze von  $10 \text{ cm}^2$  und nicht auf ihre tatsächliche Oberfläche normiert sind. Da die PGF-Filze dicker sind als die GFD-Filze, besitzen sie grundsätzlich eine größere Oberfläche und liefern zwangsweise höhere Messwerte.

Vergleicht man die Filze als fertige Produkte, lässt sich zusammenfassen, dass der unbehandelte PGF, der PGF ox.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und der GFD ox.  $\text{HNO}_3$  gute Leistungen erbringen können, während der unbehandelte GFD unbefriedigende Ergebnisse liefert.

Tabelle 5.5.: Maximale Leistungsdichten und dazugehörige Stromdichten, die mit den unbehandelten und oxidierten Filzen erreicht wurden

Filz	Leistungsdichte [ $\text{mW cm}^{-2}$ ]	Stromdichte [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]
PGF unbehandelt	$175 \pm 3$	256
PGF ox. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$214 \pm 4$	306
GFD unbehandelt	$128 \pm 3$	220
GFD ox. $\text{HNO}_3$	$175 \pm 3$	250

### Lade-/Entladezyklen

Die Effizienz der VRFB mit den modifizierten Filzen wurde mittels Lade-/Entladezyklen ermittelt. Die Versuche wurden analog zu den Ausführungen in Kapitel 3.2.4 durchgeführt. Abbildung 5.7 zeigt exemplarisch jeweils einen Zyklus der unbehandelten und oxidierten Filze. Aus den Graphen geht hervor, dass die Spannungseffizienz der Batterie durch Verwendung der modifizierten Filze erheblich erhöht wird. Vor allem beim GFD ist eine deutliche Verbesserung des Verhältnisses von Entlade- zu Ladespannung nach der Filzoxidation zu sehen. Doch auch die Effizienz des PGF steigt durch die Behandlung signifikant an.

Die Mittelwerte der Effizienzen aus den 25 aufgenommenen Zyklen von zwei Versuchen sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Durch die Zahlenwerte können die qualitativen Erkenntnisse aus Abbildung 5.7 quantifiziert werden. Die VE der PGF-Filze erhöht sich durch die oxidative Behandlung um 10 %, während der Wert für die GFD-Proben sogar um 25 % steigt.

Der Unterschied der Spannungseffizienzen der beiden modifizierten Filze beträgt lediglich

1,8 %, was für eine ähnliche Leistungsfähigkeit beider Materialien spricht.

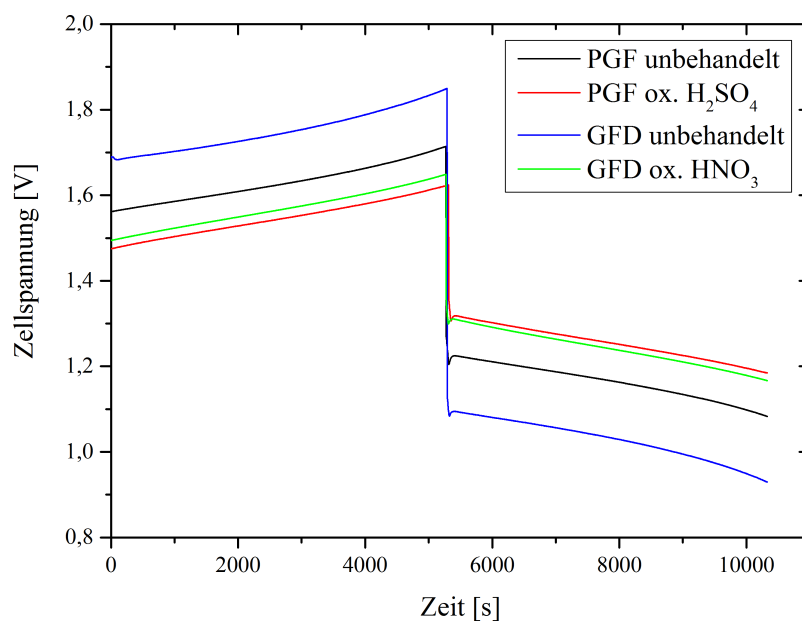


Abbildung 5.7.: Exemplarischer Lade-/Entladezyklus der unbehandelten und oxidierten Filze.

Tabelle 5.6.: Ergebnisse der Lade-/Entladetests mit den unbehandelten und oxidierten PGF und GFD

Filz	CE [%]	VE [%]	EE [%]
PGF unbehandelt	96,4 ± 0,7	71,2 ± 0,9	68,6 ± 0,8
PGF ox. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96,2 ± 0,6	81,8 ± 0,3	78,7 ± 0,5
GFD unbehandelt	96,1 ± 0,4	54,5 ± 2,0	52,4 ± 1,8
GFD ox. HNO <sub>3</sub>	96,2 ± 0,5	80,0 ± 0,2	77,0 ± 0,4

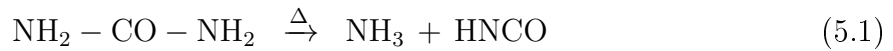
### 5.3. Harnstoffbehandlung

Durch die Behandlung der Filze mit der stickstoffhaltigen organischen Verbindung Harnstoff sollten die Kohlenstofffasern der Filze mit Stickstoff dotiert werden. In der Literatur wurde hinreichend demonstriert, dass die Stickstoffdotierung eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Filze hervorruft [60, 144, 145]. Da Harnstoff in großen Mengen verfügbar und kostengünstig ist, wurde er als Stickstoffquelle verwendet. Die Harnstoffbehandlung lief wie folgt ab: Die GFD-Filze wurden in einer wässrigen Harnstofflösung ( $1 \text{ g mL}^{-1}$ ) imprägniert und anschließend unter Schutzgas im Ofen auf  $700 \text{ °C}$  erhitzt. Es wurde das in Abbildung 5.8 gezeigte Temperaturprofil verwendet.

Durch das Erhitzen des Harnstoffs zersetzt sich die Verbindung unter Entwicklung von Ammoniak zu Isocyanäure, die wiederum mit Wasser zu weiterem Ammoniak und Koh-

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

lenstoffdioxid umgesetzt wird (siehe Gleichungen 5.1 und 5.2) [146]. Das entstehende Ammoniak reagiert mit der Kohlenstoffoberfläche, wodurch diese mit Stickstoff dotiert wird [62].



Neben den harnstoffbehandelten Filzen wurden auch Blindproben hergestellt, die ohne vorherige Imprägnierung in der Harnstofflösung thermisch behandelt wurden. Dadurch ließ sich der Einfluss des Harnstoffs auf die Modifikation der Filze ermitteln.

Neben der elektrochemischen Charakterisierung mittels CV, EIS und Lade-/Entladetests wurden auch Untersuchungen der Morphologien der Filzoberflächen durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt. Der Stickstoffgehalt des modifizierten Filzes wurde durch CHN-Analyse bestimmt.

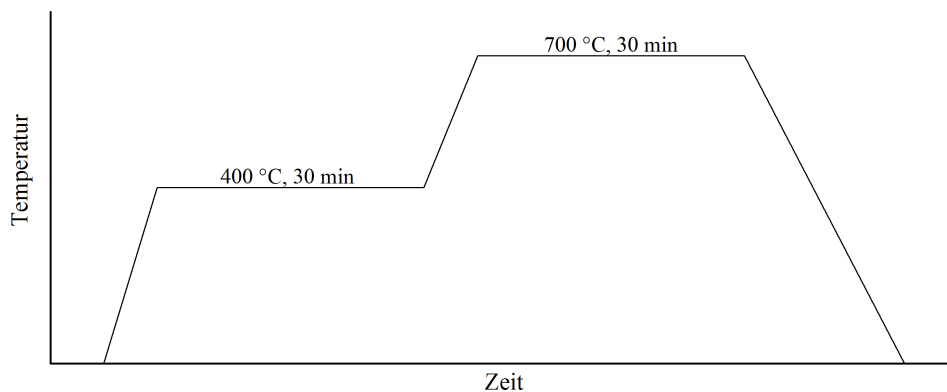


Abbildung 5.8.: Temperaturprofil zur Behandlung der Filze mit Harnstoff.

### Cyclovoltammetrie

Die gemessenen Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 5.9 dargestellt und die daraus ermittelten Onsetpotentiale und Peakströme in Tabelle 5.7 aufgelistet.

Tabelle 5.7.: Onsetpotentiale  $E_{\text{On}}$  und Peakströme  $I_{\text{Peak}}$  des unbehandelten GFD, des GFD Harnstoff 700 °C und des GFD Blind 700 °C (linker Wert: Oxidation; rechter Wert: Reduktion)

Filz	$E_{\text{On, neg.}}$ [V]	$E_{\text{On, pos.}}$ [V]	$I_{\text{Peak, neg.}}$ [mA]	$I_{\text{Peak, pos.}}$ [mA]
GFD unbehandelt	-0,67   -	0,45   0,36	11   -	84   -35
GFD Harn. 700 °C	-1,06   -0,87	0,32   0,43	163   -164	214   -149
GFD Blind 700 °C	-0,95   -0,94	0,38   0,43	143   -148	158   -85



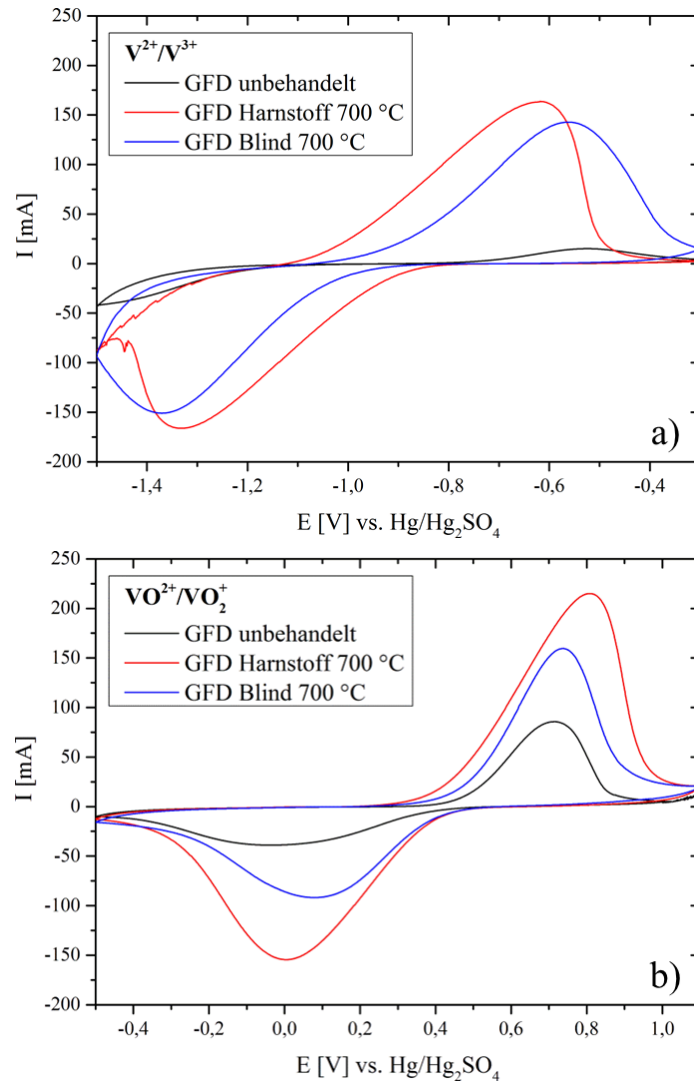


Abbildung 5.9.: Cyclovoltammogramme des unbehandelten GFD, des GFD Harnstoff 700 °C und des GFD Blind 700 °C. a) Negative Seite; b) Positive Seite.

Bereits anhand der Diagramme erkennt man eine Steigerung der elektrochemischen Aktivität vom unbehandelten über die Blindprobe bis hin zum harnstoffbehandelten Filz. Diese Entwicklung gilt sowohl für die  $V^{2+}/V^{3+}$ - als auch für die  $VO^{2+}/VO_2^+$ -Redoxreaktionen. Die Zahlenwerte bestätigen die ersten Erkenntnisse aus den Graphiken. Der unbehandelte GFD zeigt auf der negativen Seite, übereinstimmend mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.2, eine schlechte Reaktionskinetik gegenüber den ablaufenden Prozessen. Der Oxidationspeak ist schwach ausgeprägt mit einem weit ins Positive verschobenen Onsetpotential und einem geringen Peakstrom, während ein Reduktionspeak nicht sichtbar ist. Die Blindprobe weist hingegen eine signifikante Aktivitätssteigerung auf. Beide Reaktionspeaks erreichen vergleichsweise hohe Peakströme von 143 und -148 mA und bauen sich erheblich früher bei Onsetpotentialen von -0,95 V (Oxidation) bzw. -0,94 V (Reduktion) auf. Durch die Imprägnierung in der Harnstofflösung wird nochmals eine Verbesserung der Onsetpotentiale und der Peakströme erzielt, was sich durch einen Anstieg der Maximalströme um 20 bzw. 16 mA und durch eine Verschiebung der Onsetpotentiale um 0,11 V in negativer

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

Richtung (Oxidation) und 0,07 V in positiver Richtung (Reduktion) äußert.

Die elektrochemischen Aktivitäten der Filze gegenüber den Reaktionen der  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Ionen weisen den gleichen Trend wie auf der negativen Seite auf. Die Maximalströme der Oxidations- bzw. Reduktionspeaks steigen betragslich von 84 bzw. 35 mA (unbehandelt) auf 158 bzw. 85 mA (Blindprobe) und schließlich auf 214 bzw. 149 mA (Harnstoff). Ebenso ist eine Verbesserung der Onsetpotentiale dieser Peaks in folgender Reihenfolge zu beobachten:  $E_{\text{On}}(\text{unbehandelt}) = 0,45$  bzw.  $0,36$  V  $\rightarrow$   $E_{\text{On}}(\text{Blind}) = 0,38$  bzw.  $0,43$  V  $\rightarrow$   $E_{\text{On}}(\text{Harnstoff}) = 0,32$  bzw.  $0,43$  V.

Durch die Harnstoffbehandlung wird zweifellos die Kinetik der Filzoberfläche gegenüber der im Anolyten und Katholyten ablaufenden Reaktionen gefördert. Dies wird durch die, im Vergleich zur Blindprobe und dem unbehandelten Filz, höheren Peakströme und verbesserten Onsetpotentiale eindeutig belegt.

### Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektren (Abbildung 5.10) bestätigen die Erkenntnisse der CV-Messungen. Der Ladungstransferwiderstand (ermittelt aus dem Fit des Nyquist-Plots) des unbehandelten Filzes sinkt nach der thermischen Behandlung auf ein Zehntel des ursprünglichen Werts. Wurde der Filz in der Harnstofflösung imprägniert, so sinkt der Widerstand weiter um 66 % auf  $1,1 \Omega$  (Tabelle 5.8).

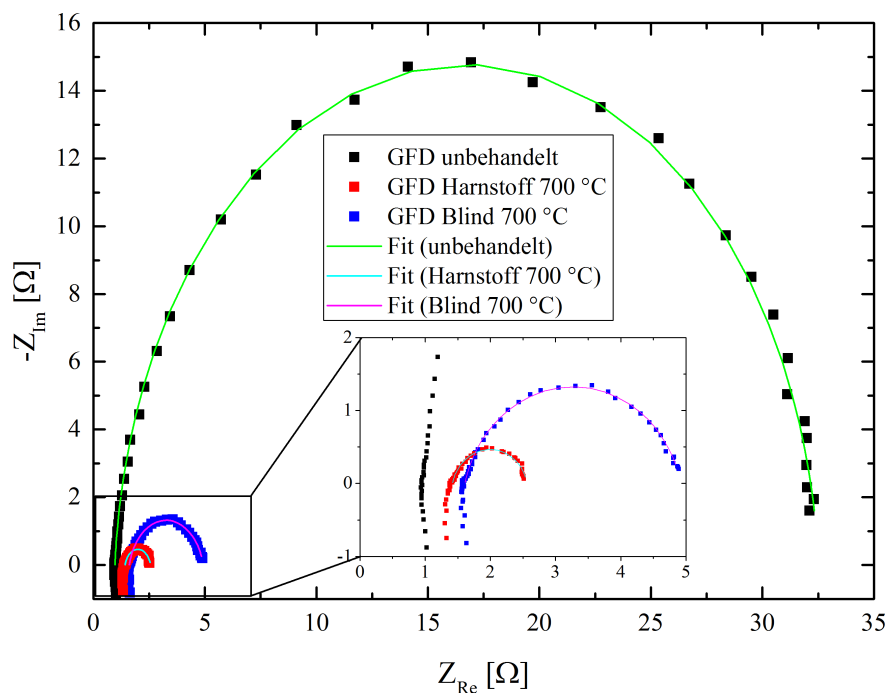


Abbildung 5.10.: Impedanzspektren und Fits des unbehandelten GFD, des GFD Harnstoff 700 °C und des GFD Blind 700 °C.

Tabelle 5.8.: Die aus den Fits mit dem ESB erhaltenen Ladungstransferwiderstände des unbehandelten GFD, des GFD Harnstoff 700 °C und des GFD Blind 700 °C

Filz	$R_D$ [ $\Omega$ ]
GFD unbehandelt	$31,5 \pm 1,6$
GFD Harn. 700 °C	$1,1 \pm 0,1$
GFD Blind 700 °C	$3,3 \pm 0,2$

Diese Resultate untermauern die Wirksamkeit der Harnstoffmodifizierung. Die Verbesserungen der Eigenschaften basieren nicht nur auf der thermischen Behandlung der Filze, sondern auch auf der Reaktion der Faseroberfläche mit den Zerfallsprodukten (vor allem Ammoniak) des Harnstoffs.

### Lade-/Entladezyklen

Die letzte elektrochemische Charakterisierungsmethode ist die Aufnahme von Lade-/Entladezyklen mit einer VRFB-Einzelzelle. In Abbildung 5.11 ist beispielhaft jeweils ein Zyklus der drei Filze dargestellt.

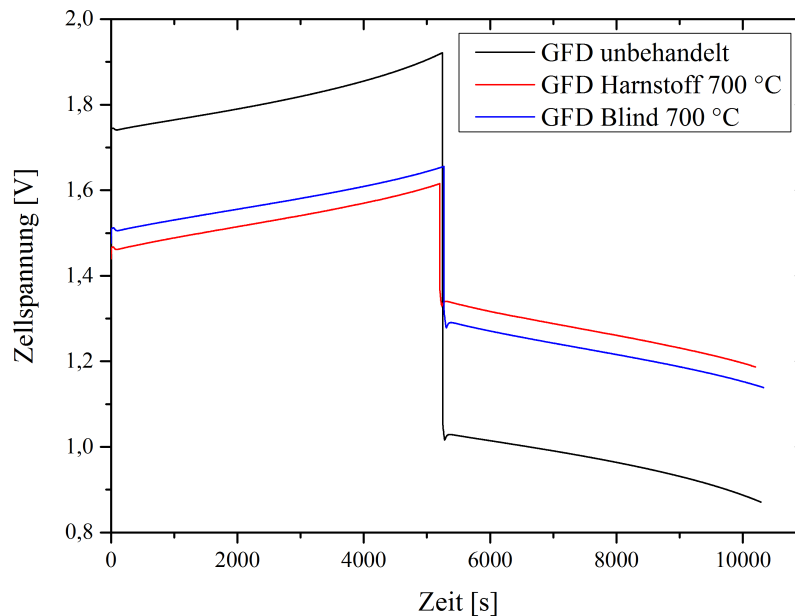


Abbildung 5.11.: Exemplarischer Lade-/Entladezyklus der VRFB-Einzelzelle bestückt mit unbehandeltem GFD, GFD Harnstoff 700 °C und GFD Blind 700 °C.

Es wird ersichtlich, dass mit dem unbehandelten Filz eine sehr viel höhere Spannung notwendig ist, um den Elektrolyten zu laden. Beim Entladen wiederum liefert die entsprechende Zelle eine niedrigere Spannung als mit den behandelten Proben. Durch die Verwendung der Blindprobe wird dieses Verhältnis bereits erheblich verbessert. Wird al-

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

lerdings der harnstoffbehandelte Filz eingesetzt, erzielt man die höchste Spannungseffizienz. Die detaillierte Auswertung der Effizienzen ist in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Tabelle 5.9.: Ergebnisse der Lade-/Entladetests mit dem unbehandelten GFD, GFD Harnstoff 700 °C und GFD Blind 700 °C

Filz	CE [%]	VE [%]	EE [%]
GFD unbehandelt	$96,1 \pm 0,4$	$54,5 \pm 2,0$	$52,4 \pm 1,8$
GFD Harn. 700 °C	$96,1 \pm 0,4$	$82,4 \pm 0,1$	$79,2 \pm 0,3$
GFD Blind 700 °C	$96,4 \pm 0,5$	$77,7 \pm 0,3$	$74,9 \pm 0,3$

Was die Diagramme qualitativ veranschaulichen, wird durch die Ergebnisse aus Tabelle 5.9 auch quantitativ nachgewiesen. Der VE-Unterschied zwischen den unbehandelten und den behandelten Filzen ist sehr groß. Bereits mit der Blindprobe wird mit  $77,7 \pm 0,3$  % eine Spannungseffizienz erreicht, die 23 % über der des unbehandelten Filzes liegt. Durch die Harnstoffmodifizierung erhöht sich dieser Wert nochmals um 4,7 %.

Somit können auch mit Hilfe der Lade-/Entladezyklen die gleichen Rückschlüsse gezogen werden wie durch die CV und die EIS. Die Harnstoffmodifizierung hat einen großen positiven Effekt auf die Leistungsfähigkeit des Filzes, der durch den gelösten Harnstoff in Kombination mit der thermischen Behandlung zustande kommt.

### Rasterelektronenmikroskopie und CHN-Analyse

Ziel der Harnstoffmodifizierung war die Stickstoffdotierung des Graphitfilzes. Eine CHN-Analyse ergab jedoch, dass kein Stickstoff in den Fasern enthalten war, sodass die Steigerung der elektrochemischen Aktivität und der Spannungseffizienz eine andere Ursache haben musste. Deswegen wurden REM-Aufnahmen gemacht (Abbildung 5.12).

Die Faseroberfläche des harnstoffbehandelten Filzes ist im Vergleich zu dem unbehandelten GFD und der Blindprobe sichtlich aufgeraut. Es sind kleine Krater, Unebenheiten und Löcher zu erkennen, die eine Oberflächenvergrößerung hervorrufen. Durch die Reaktion des Ammoniaks mit dem Filz wurde demnach die Oberfläche angeätzt und vergrößert. Weiterhin ist der Einfluss des Wassers von Bedeutung. Durch die hohe Temperatur und einen durch das Ammoniak erhöhten pH-Wert kommt es zu Oxidationsreaktionen an der Filzoberfläche, wodurch Sauerstoffgruppen gebildet werden. Diese haben, wie bereits gezeigt wurde, einen katalytischen Effekt auf die Redoxreaktionen der VRFB [110].

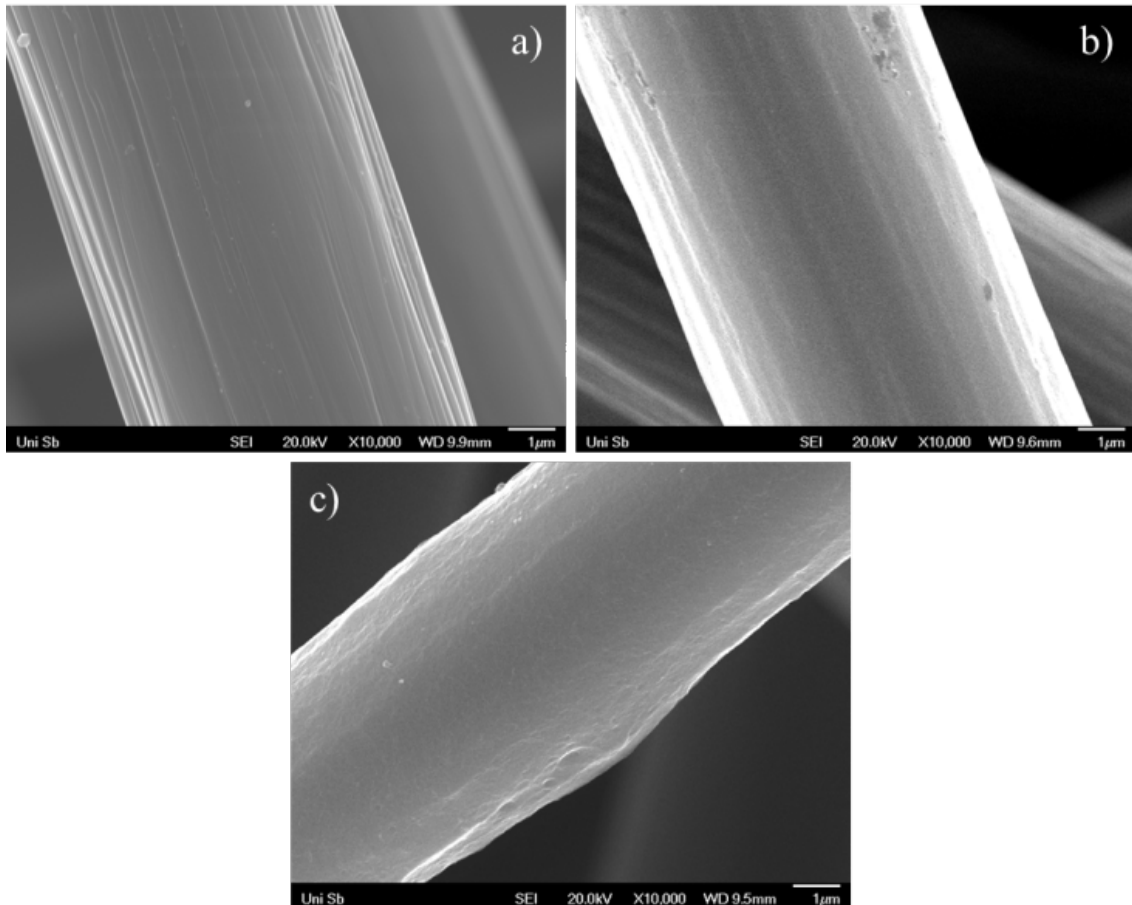


Abbildung 5.12.: REM-Aufnahmen des a) unbehandelten GFD, b) GFD Blind 700 °C und c) GFD Harnstoff 700 °C.

## 5.4. Hydrothermalsynthese

Die Hydrothermalsynthese kombiniert hohe Drücke mit hohen Temperaturen. Ein Gemisch bestehend aus dem Edukt und einem Lösemittel wird in einem abgeschlossenen Behälter erhitzt, sodass durch das Verdampfen der Flüssigkeit hohe Drücke entstehen. Dadurch laufen auch Reaktionen, die unter Normalbedingungen kaum oder nicht stattfinden würden, ab. In dieser Arbeit wurden die Synthesen in 250 mL Teflonreaktionsgefäßen, die in Edelstahldruckbehältern erhitzt wurden, durchgeführt. Das Aufheizen der Behälter erfolgte in einem Heizblock, in dem Platz für vier Druckbehälter war. Abbildung 5.13 zeigt das verwendete Equipment.

Mit Hilfe der Hydrothermalsynthese sollte das Filzmaterial (GFD) mit Stickstoff dotiert werden [60, 62]. Als Stickstoffquelle diente erneut eine wässrige Harnstofflösung ( $1 \text{ g mL}^{-1}$ ). Vor der Hydrothermalsynthese wurden die Filze im Ofen bei  $400 \text{ °C}$  5 h in Luftatmosphäre vorbehandelt. In die Reaktionsgefäße wurden die vorbehandelten Filze (je  $10 \text{ cm}^2$ , 0,5 g) und 10 mL/Filz Harnstofflösung gegeben und anschließend in den Druckbehältern verschlossen. Die Temperatur wurde auf  $240 \text{ °C}$  eingestellt und die Syn-

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

thesedauer variiert ( $t = 8, 12, 16 \text{ h}$ ).

Die Proben werden im Folgenden GFD Hydro 240/ $t$  genannt. Die vorbehandelten Filze dienen als Referenz (GFD 400/5).

Der Stickstoffgehalt der Proben wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt.



Abbildung 5.13.: Apparatur für die Hydrothermalsynthese. a) Teflonreaktionsgefäß mit Deckel (1) und Edelstahl Druckbehälter mit Verschluss (2) ; b) Heizblock.

### Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die XPS-Messungen ergaben, dass durch die Hydrothermalsynthese etwa 1 - 2 at% Stickstoff in die Filzoberfläche eingebracht wurden. Dabei konnte allerdings keine Abhängigkeit des Stickstoffgehalts von der Synthesedauer festgestellt werden. Anscheinend ist mit der Hydrothermalsynthese unabhängig von der Behandlungsdauer die Höhe des möglichen Dotierungsgrades, die bei 1 - 2 at% liegt, limitiert. Die Messergebnisse sind in Tabelle 5.10 aufgelistet.

Tabelle 5.10.: Stickstoffgehalt der mittels Hydrothermalsynthese N-dotierten Filze

Filz	N-Gehalt [at%]
GFD Hydro 240/8	$1,5 \pm 0,2$
GFD Hydro 240/12	$1,1 \pm 0,1$
GFD Hydro 240/16	$1,8 \pm 0,2$

### Cyclovoltammetrie

Die gemessenen Cyclovoltammogramme und deren Auswertung sind in Abbildung 5.14 und Tabelle 5.11 dargestellt.

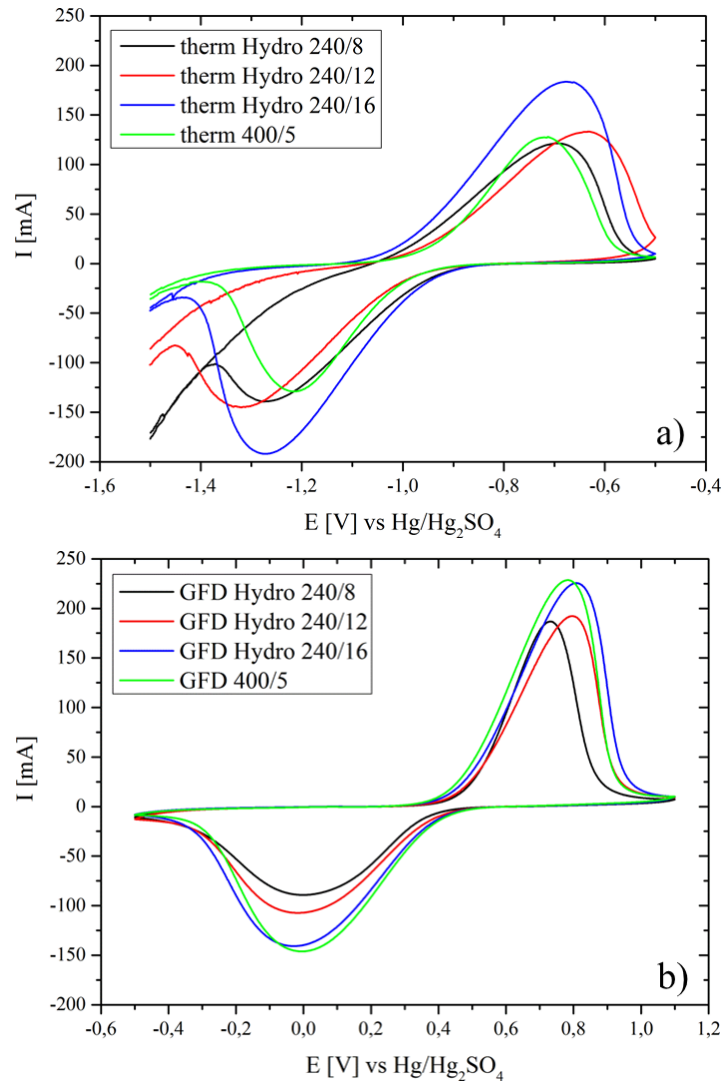


Abbildung 5.14.: Cyclovoltammogramme des GFD Hydro 240/8, 240/12, 240/16 und GFD 400/5. a) Negative Seite; b) Positive Seite.

Tabelle 5.11.: Onsetpotentiale  $E_{\text{On}}$  und Peakströme  $I_{\text{Peak}}$  des GFD Hydro 240/8, 240/12, 240/16 und GFD 400/5 (linker Wert: Oxidation; rechter Wert: Reduktion)

Filz	$E_{\text{On, neg.}}$ [V]	$E_{\text{On, pos.}}$ [V]	$I_{\text{Peak, neg.}}$ [mA]	$I_{\text{Peak, pos.}}$ [mA]
GFD 400/5	-1,00   -0,94	0,37   0,45	123   -126	228   -140
GFD Hydro 240/8	-1,01   -0,90	0,42   0,39	120   -136	186   -85
GFD Hydro 240/12	-1,00   -0,94	0,41   0,43	129   -134	191   -101
GFD Hydro 240/16	-1,06   -0,90	0,39   0,44	178   -186	225   -135

Die Onsetpotentiale der positiven Seite liegen sehr nah beieinander. Trotzdem ist tendenziell erkennbar, dass sich die Werte mit Erhöhung der Synthesedauer verbessern. Die höchste elektrochemische Aktivität zeigt jedoch die Referenzprobe. Sie weist ein etwas geringeres Onsetpotential für die Oxidations- und ein etwas höheres Potential für die Reduktionsreaktion auf. Werden zudem die Peakströme betrachtet, beobachtet man denselben

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

Trend. Die Proben GFD Hydro 240/8 und 240/12 erreichen hierbei ähnliche Stromwerte, die jedoch weit unter denen des GFD Hydro 240/16 und des GFD 400/5 liegen. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass der GFD Hydro 240/16 und die Referenzprobe höhere elektrochemische Aktivitäten gegenüber den Reaktionen zwischen  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  besitzen als die beiden anderen. Die Unterschiede sind allerdings nicht so gravierend, dass die kürzer behandelten Filze als Elektrodenmaterial ungeeignet wären.

Auf der negativen Seite hebt sich der GFD Hydro 240/16 von den restlichen Filzen ab. Er erzielt sowohl die besten Onsetpotentiale als auch die höchsten Peakströme. Die kürzer behandelten Filze und die Referenz liefern auf ähnlichem Niveau liegende Onsetpotentiale und Peakströme. Die  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ -Reaktionen laufen somit am GFD Hydro 240/16 Filz am besten ab.

Die Ergebnisse der positiven und negativen Seite zeigen, dass von dem GFD Hydro 240/16 die größte Leistungsfähigkeit in der VRFB zu erwarten ist, da er hohe elektrochemische Aktivitäten gegenüber den Anolyt- und Katholytreaktionen aufweist.

### Strom-Spannungskennlinien

Die Leistungsbewertung der N-dotierten Filze und der Referenz erfolgte mittels Strom-Spannungs- und Leistungsdichtekennlinien. Diese sind in Abbildung 5.15 zu sehen. Es wird deutlich, dass die N-Dotierung im Vergleich zur Referenz die Spannungsverluste reduziert und die maximalen Leistungsdichten erhöht. Während die Proben der 8- und 12-stündigen Hydrothermalsynthese ähnliche Kennlinien liefern, zeigt der 16 h lang behandelte Filz eine erheblich verbesserte Performance. Der Spannungsabfall erfolgt langsamer, woraus sich eine größere Leistungsdichte ergibt.

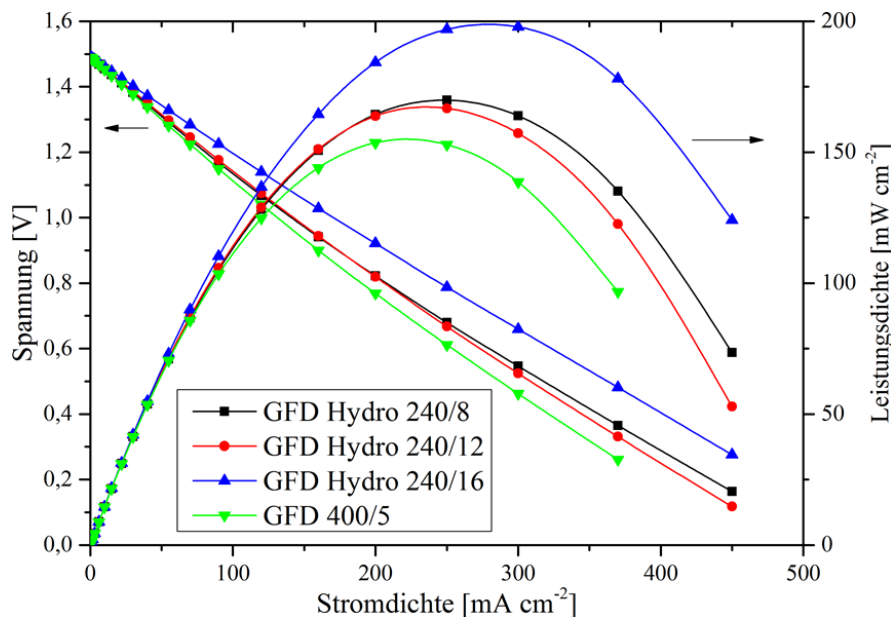


Abbildung 5.15.: Strom-Spannungs- und Leistungsdichtekennlinien des GFD Hydro 240/8, 240/12, 240/16 und GFD 400/5



Die quantitative Auswertung ist in Tabelle 5.12 zusammengefasst. Die Stickstoffdotierung ruft eine Erhöhung der maximalen Leistungsdichte um 12 bis 44  $\text{mW cm}^{-2}$  verglichen mit dem nur thermisch behandelten Filz hervor. Der GFD Hydro 240/16 erreicht wiederum eine ca. 30  $\text{mW cm}^{-2}$  höhere Leistungsdichte als die kürzer behandelten Filze, was einem prozentualen Anstieg von 17 - 19 % entspricht.

Tabelle 5.12.: Maximale Leistungsdichten und dazugehörige Stromdichten, die mit dem GFD Hydro 240/8, 240/12, 240/16 und GFD 400/5 erreicht wurden

Filz	Leistungsdichte [ $\text{mW cm}^{-2}$ ]	Stromdichte [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]
GFD 400/5	$155 \pm 3$	222
GFD Hydro 240/8	$170 \pm 3$	247
GFD Hydro 240/12	$167 \pm 3$	236
GFD Hydro 240/16	$199 \pm 4$	281

Da der Stickstoffgehalt in den modifizierten Filzen ungefähr gleich hoch ist, müssen die Leistungsunterschiede eine andere Ursache haben. Eine mögliche Erklärung ist erneut die Reaktion mit dem anwesenden Wasser bzw. den Hydroxidionen, die die Faseroberfläche bei dem hohen Druck oxidiert haben könnten. Dabei scheint die Synthesedauer einen Einfluss auf die Aktivität der Filze zu haben. Während 8 bzw. 12 h Behandlungsdauer keine großen Unterschiede herbeiführen, verbessert die Verlängerung der Zeit auf 16 h die Leistungsfähigkeit des Filzes merklich.

### Lade-/Entladezyklen

Die Effizienz der VRFB-Einzelle unter Verwendung der modifizierten Filze wird mit Hilfe der Lade-/Entladezyklen bestimmt. Das in Abbildung 5.16 gezeigte Diagramm stellt die mittleren Lade- bzw. Entladespannungen der Zelle pro Zyklus dar. Die durchgehend niedrigsten Ladespannungen werden mit dem GFD Hydro 240/12 gemessen, während die Spannungen der restlichen drei Filze bis ca. 0,01 V höher liegen. Bei den Entladespannungen sind die Unterschiede größer. Die abgreifbare Spannung des GFD Hydro 240/16 ist in jedem Zyklus 0,01 bis 0,03 V höher als bei dem 12 h behandelten Filz, der die zweithöchsten Spannungen liefert. Danach folgen die Referenzprobe und der GFD Hydro 240/8.

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

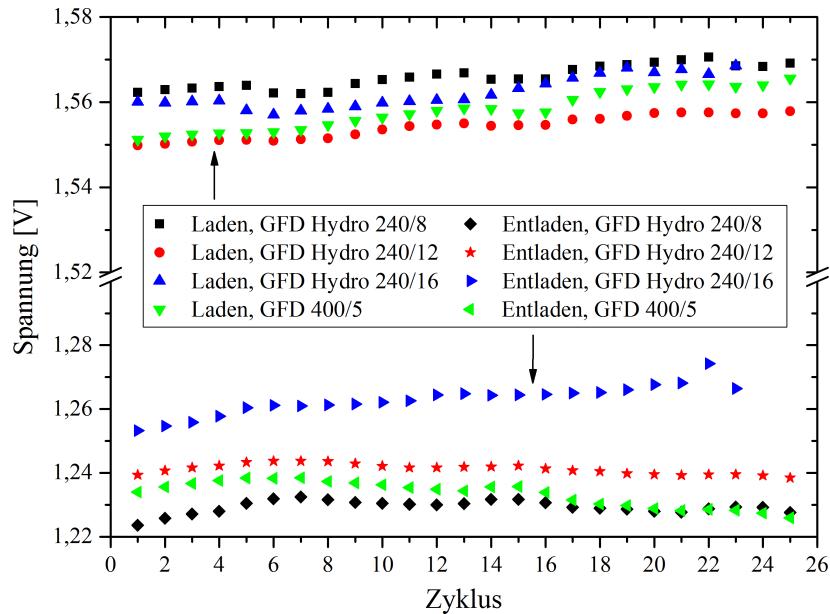


Abbildung 5.16.: Mittlere Lade- und Entladespannungen pro Zyklus des GFD Hydro 240/8, 240/12, 240/16 und GFD 400/5.

Mit dem GFD Hydro 240/8 werden sowohl die höchsten Lade- als auch die kleinsten Entladespannungen gemessen, was zu der niedrigsten Spannungseffizienz der getesteten Proben führt (Tabelle 5.13). Aufgrund der hohen Entladespannung kann mit dem GFD Hydro 240/16 die höchste VE von  $80,8 \pm 0,2$  % erreicht werden. Die Werte der Referenzprobe und der GFD Hydro 240/12 liegen 1,6 bzw. 0,9 % darunter.

Tabelle 5.13.: Ergebnisse der Lade-/Entladetests mit GFD Hydro 240/8, 240/12, 240/16 und GFD 400/5

Filz	CE [%]	VE [%]	EE [%]
GFD 400/5	$96,4 \pm 0,3$	$79,2 \pm 0,5$	$76,3 \pm 0,4$
GFD Hydro 240/8	$96,7 \pm 0,4$	$78,5 \pm 0,2$	$75,9 \pm 0,3$
GFD Hydro 240/12	$96,1 \pm 0,4$	$79,9 \pm 0,2$	$76,8 \pm 0,2$
GFD Hydro 240/16	$96,4 \pm 0,3$	$80,8 \pm 0,2$	$77,9 \pm 0,4$

Auf Grundlage der gezeigten Ergebnisse lässt sich zusammenfassen, dass sich die Effizienz der Batterie durch die hydrothermalsynthetisch behandelten Filze im Vergleich zur Referenzprobe steigern lässt. Dazu ist aber eine mindestens zwölfstündige Synthesedauer erforderlich.

### 5.5. Behandlung mit ionischen Flüssigkeiten

Im Allgemeinen werden ionische Flüssigkeiten (IL, ionic liquid) als Salzschnmelzen mit einem Schmelzpunkt unterhalb von  $100$  °C definiert [147]. Aufgrund ihres minimalen

Dampfdrucks, ihres weiten elektrochemischen Fensters, ihrer Nichtbrennbarkeit, ihrer hohen Leitfähigkeit und ihrer großen Variabilität wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv an ihnen geforscht. Die Anwendungsmöglichkeiten der ionischen Flüssigkeiten sind vielfältig. Sie werden beispielsweise als Lösemittel, als Elektrolyte (besonders in elektrochemischen Anwendungen), als Katalysatoren, als Support für Synthesen und als stationäre Phasen in der Chromatographie eingesetzt [148]. Mittlerweile gibt es eine Vielzahl an ILs, die je nach Verwendungszweck passend synthetisiert werden können. Sie bestehen in der Regel aus großen asymmetrischen organischen Kationen und aus anorganischen oder organischen Anionen, die wegen der herrschenden sterischen Behinderung nur schwach koordinieren [149]. Durch geeignete Kombination der Kationen und Anionen lassen sich Eigenschaften wie Polarität, Schmelzpunkt und Wasserlöslichkeit der IL steuern [149].

In der vorliegenden Arbeit wurden im Rahmen einer Vertiefungsarbeit von Bastian Oberhausen PGF- und GFD-Filze mit der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamid (EMID, Abbildung 5.17) modifiziert. Aufgrund des hohen Stickstoffgehalts von EMID sollte die Filzoberfläche während der Zersetzung der IL N-dotiert werden [150]. Die Filze wurden mit der IL getränkt (Massenverhältnis Filz : EMID = 1:1 und 1:2) und anschließend in einem auf 700 °C vorgeheizten Ofen in Luftatmosphäre 5 min thermisch behandelt. Danach wurden die Proben mit entionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

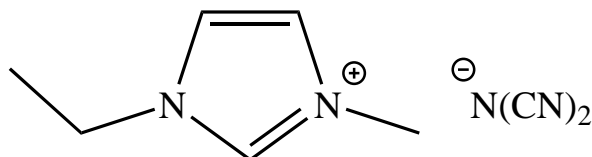


Abbildung 5.17.: Struktur von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamid.

### Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme wurden abweichend von der bisherigen Vorgehensweise in einem weiteren Potentialbereich (negative Seite: -1,6 V bis -0,2 V; positive Seite: -0,9 V bis 1,5 V) aufgenommen. Abbildung 5.18 zeigt die Messergebnisse.

Es fällt sofort auf, dass die modifizierten Proben im Vergleich mit den unbehandelten Filzen eine stark verbesserte Aktivität aufweisen. Vor allem auf der negativen Seite ist dies der Fall. An beiden Filzen beginnen die Redoxreaktionen deutlich früher und erzeugen höhere Stromstärken. Auf der positiven Seite ist die Verschiebung der Onsetpotentiale nicht so deutlich. Doch mit den modifizierten Filzen werden erheblich größere Maximalströme erreicht. Die unterschiedlichen Massenverhältnisse von Filz zu IL scheinen keine großen Unterschiede in den Cyclovoltammogrammen hervorzurufen. Die quantitative Auswertung

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

der Diagramme ist in Tabelle 5.14 zusammengefasst.

Tabelle 5.14.: Onsetpotentiale  $E_{\text{On}}$  und Peakströme  $I_{\text{Peak}}$  der unbehandelten und der mit EMID behandelten Filze (linker Wert: Oxidation; rechter Wert: Reduktion)

Filz	$E_{\text{On, neg.}}$ [V]	$E_{\text{On, pos.}}$ [V]	$I_{\text{Peak, neg.}}$ [mA]	$I_{\text{Peak, pos.}}$ [mA]
PGF unbehandelt	-0,84   -1,10	0,45   0,34	65   -70	91   -33
PGF:IL 1:1	-1,05   -0,86	0,31   0,35	182   -198	164   -89
PGF:IL 1:2	-1,09   -0,87	0,30   0,36	184   -201	160   -91
GFD unbehandelt	-0,64   -	0,44   0,38	12   -	91   -39
GFD:IL 1:1	-1,06   -0,86	0,30   0,38	198   -201	193   -113
GFD:IL 1:2	-1,10   -0,86	0,29   0,40	244   -257	204   -126

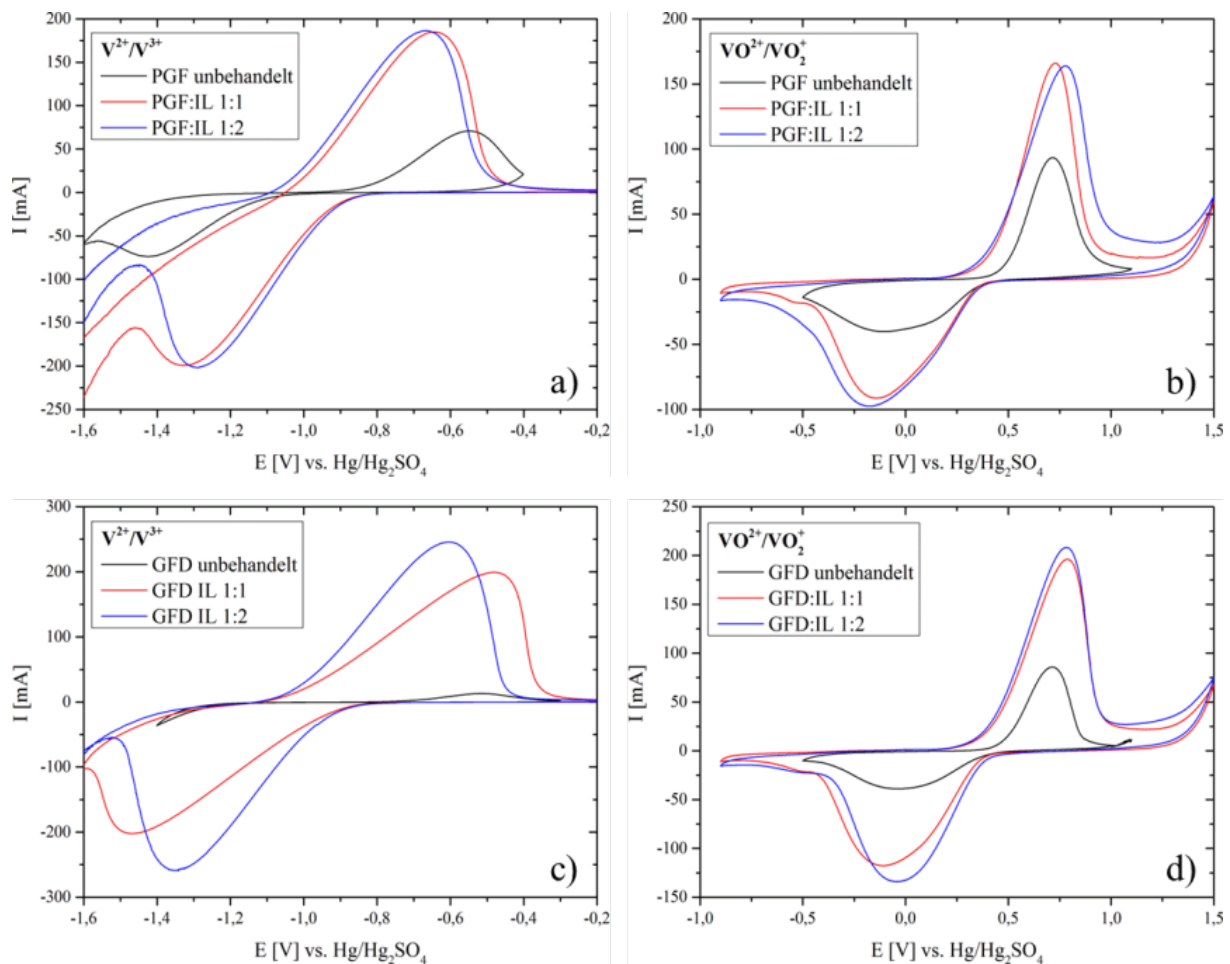


Abbildung 5.18.: Cyclovoltammogramme der unbehandelten und der mit EMID behandelten Filze. a) und b) PGF, negative bzw. positive Seite; c) und d) GFD, negative bzw. positive Seite.

Die geringen Unterschiede zwischen den beiden Behandlungsvarianten werden durch die Zahlenwerte nochmals verdeutlicht. Im positiven Elektrolyten liegen die Onsetpotentiale für die PGF- und die GFD-Filze nur 0,01 - 0,02 V auseinander, sodass von einer gleich

hohen elektrochemischen Aktivität der Filze für die  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ -Reaktionen ausgegangen werden kann. Auch die Peakströme weisen vergleichbare Werte auf, was die Bewertung der Filzaktivitäten bestätigt. Die Onsetpotentiale auf der negativen Seite verhalten sich ähnlich. Die Potentiale der Reduktionspeaks liegen bei -0,86 V bzw. bei -0,87 V und unterscheiden sich somit kaum voneinander. Bei den Oxidationspeaks gibt es etwas größere Potentialunterschiede. Sowohl bei den PGF- als auch bei den GFD-Filzen sind die Onsetpotentiale der 1:2-Proben verglichen mit denen der 1:1-Filze um 0,04 V zu kleineren Werten hin verschoben. Die Peakströme der PGF-Filze sind in etwa gleich hoch, während die GFD-Proben merkliche Unterschiede bei den Spitzenströmen aufweisen. Der GFD:IL 1:2 erreicht 46 bzw. 56 mA höhere Stromwerte als der 1:1 behandelte Filz.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Modifikation eine enorme Aktivitätssteigerung der Filze bewirkt. Erhebliche Unterschiede in der elektrochemischen Aktivität aufgrund der Variation der Massenverhältnisse konnten jedoch nicht festgestellt werden.

### Lade-/Entladezyklen

Zur Aufnahme der Lade-/Entladezyklen wurde anstatt der F-1850- die F-9120-Membran eingesetzt. Wie in Kapitel 4.1.5 dargestellt wurde, sinkt zwar die CE mit der F-9120, dafür erzielt man aufgrund des geringeren Flächenwiderstands der Membran aber höhere Spannungseffizienzen. Deshalb lassen sich die mit EMID behandelten Filze auf Grundlage der generierten Ergebnisse nur bedingt mit den übrigen in dieser Arbeit vorgestellten Proben vergleichen.

Die Verläufe der mittleren Lade- und Entladespannungen pro Zyklus sind in Abbildung 5.19 dargestellt und die resultierenden Effizienzmittelwerte können aus Tabelle 5.15 entnommen werden.

Tabelle 5.15.: Ergebnisse der Lade-/Entladetests mit den mit EMID behandelten Filzen

Filz	CE [%]	VE [%]	EE [%]
PGF:IL 1:1	$94,9 \pm 0,5$	$82,8 \pm 0,1$	$78,5 \pm 0,4$
PGF:IL 1:2	$95,6 \pm 0,4$	$81,9 \pm 0,3$	$78,3 \pm 0,3$
GFD:IL 1:1	$95,8 \pm 0,3$	$87,0 \pm 0,2$	$83,3 \pm 0,2$
GFD:IL 1:2	$89,9 \pm 0,4$	$85,4 \pm 0,1$	$76,8 \pm 0,3$

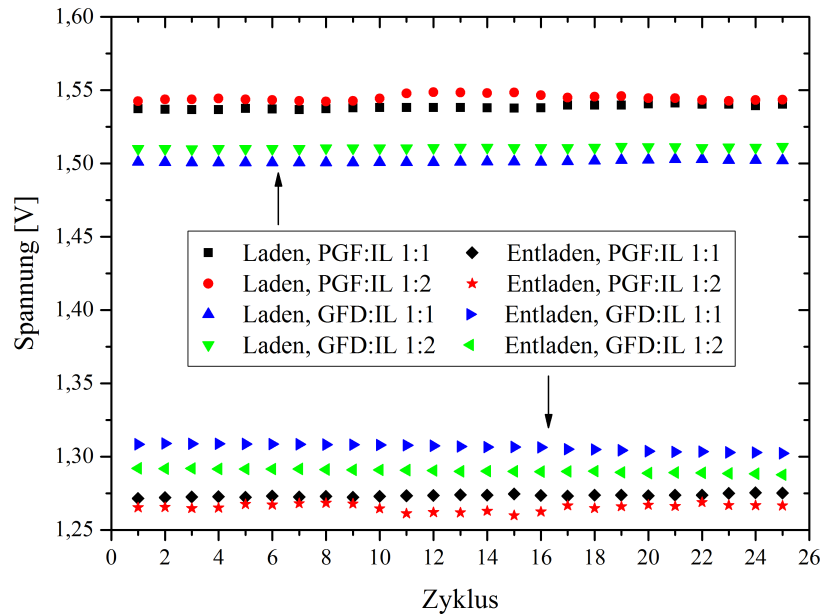


Abbildung 5.19.: Mittlere Lade- und Entladespannungen pro Zyklus der mit EMID behandelten Filze.

Es sind zwei Tendenzen zu erkennen. Zum einen weisen die GFD-Filze höhere Spannungseffizienzen als die PGF-Filze auf. Dabei betragen die Unterschiede 2,6 - 5,1 %, was nicht unerheblich ist. Zum anderen erreichen die 1:1-behandelten Proben beider Filzsorten bessere VE-Werte als die 1:2-Filze. Beim PGF liegt die Differenz bei 0,9 % und beim GFD sogar bei 1,6 %. Dies belegt, dass die verwendete Menge an IL einen Einfluss auf die VRFB-Effizienz hat. In diesem Fall führt die Benutzung von weniger IL zu besseren Ergebnissen. Weiterhin wird aus den Diagrammen in Abbildung 5.19 ersichtlich, dass sowohl die Lade- als auch die Entladespannungen über 25 Zyklen hinweg annähernd konstant sind, was für eine stabile Modifikation der Filze spricht.

### Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Um die Ursache für die Effizienz- und Aktivitätssteigerung der Filze festzustellen, wurden REM-Bilder angefertigt und EDX-Messungen durchgeführt. Wie zu Beginn des Kapitels beschrieben wurde, war das Ziel dieser Behandlungsmethode die Stickstoffdotierung der Filze. Es konnte jedoch kein Stickstoff in den Fasern nachgewiesen werden. In der Literatur wird beschrieben, dass mit Hilfe der IL Graphene und CNTs N-dotiert und sehr hohe Dotierungsgrade bis zu 29 % erreicht wurden [150]. Anscheinend lässt sich dieses Verfahren jedoch nicht ohne Weiteres auf Graphitfilze übertragen.

Auch ohne den Einbau von Stickstoffatomen in die Fasern zeigen die Filze stark verbesserte Performances. Die REM-Bilder in Abbildung 5.20 geben einen Hinweis auf die Ursache. Es wurden Kohlenstoffstrukturen durch die Zersetzung der IL auf der Filzoberfläche abgeschieden. Während sich bei der Verwendung von weniger EMID kleinere,

glatte Strukturen gebildet haben (Abbildung 5.20 b), sind bei einem Verhältnis von 1:2 größere Agglomerate entstanden (Abbildung 5.20 c). Zudem ist eine Aufrauung und Oxidation der Faseroberfläche aufgrund der thermischen Behandlung in Luftatmosphäre festzustellen. Diese Faktoren bewirken eine Oberflächenvergrößerung und -aktivierung, die die Leistungssteigerung erklärt.

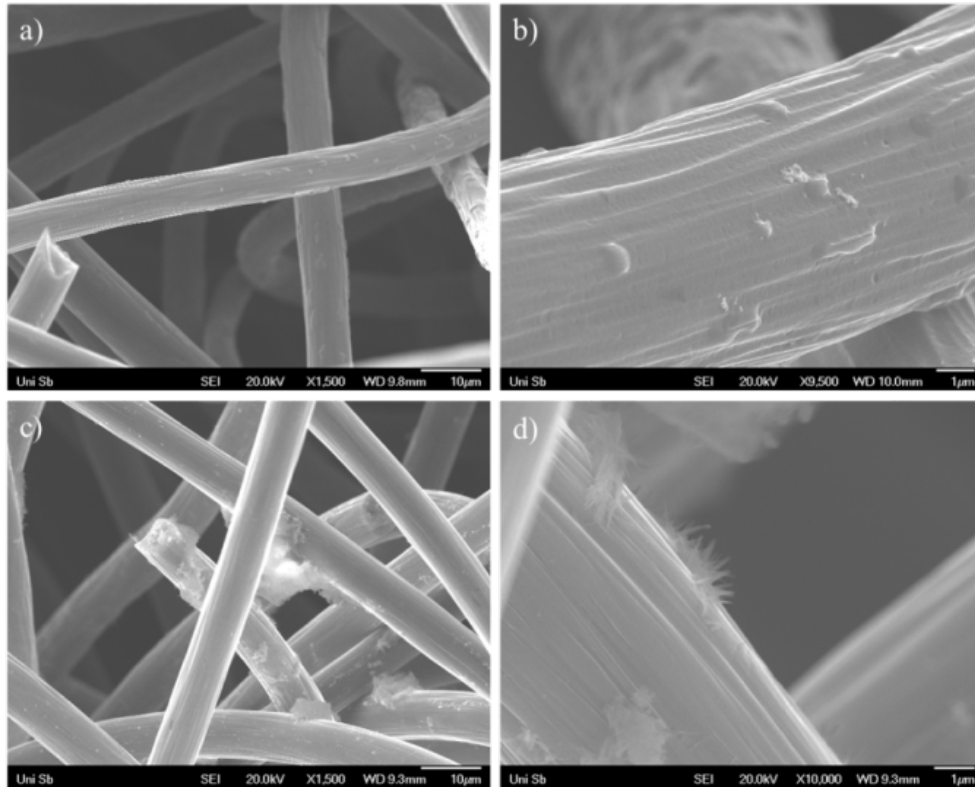


Abbildung 5.20.: REM-Aufnahmen des mit EMID behandelten GFD. a) und b) GFD:IL 1:1; c) und d) GFD:IL 1:2.

## 5.6. Polypyrrolbeschichtung

Ziel der Behandlung der Filze mit PPy war die N-Dotierung der Faseroberfläche. Durch die Beschichtung der Filze mit dem N-haltigen Polymer und deren anschließende thermische Zersetzung erfolgt ein Einbau von Stickstoffatomen in die Kohlenstoffstruktur [63]. Die Proben wurden folgendermaßen hergestellt: Als Ausgangsmaterial kam der thermisch vorbehandelte GFD (400 °C, 5 h) zum Einsatz. Dieser wurde in eine wässrige Lösung bestehend aus 0,1 M Pyrrol und 1 M KCl getaucht, sodass PPy auf dem Filz gebildet werden konnte. Dazu wurde eine 3-Elektrodenschaltung mit dem GFD-Filz als AE, einem Pt-Netz als GE und einer Ag/AgCl-Elektrode als RE verwendet. An die AE wurde ein Potential von 0,6 V vs. Ag/AgCl angelegt und 5, 10, 20 bzw. 40 min gehalten. Danach wurden die Proben mit entionisiertem Wasser gespült und bei 80 °C getrocknet. Zum Schluss wurden die Filze in einem Schutzgasofen unter Stickstoff bei 850 °C für 1 h kalziniert. Die Proben werden im Folgenden GFD PPy 0 (Referenz), 5, 10, 20 und 40 genannt.

## Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die erfolgreiche N-Dotierung der Filze konnte durch die XPS-Messungen bestätigt werden. Es wurden Stickstoffmengen von 5,9 - 7,3 at% im Kohlenstoffgitter festgestellt. Jedoch folgen die Ergebnisse keinem Trend. Es war anzunehmen, dass durch eine längere Polymerisationszeit mehr PPy auf der Oberfläche gebildet und schließlich durch das thermische Behandeln auch mehr Stickstoff in die Filzfasern eingebaut wird. Dies konnte nicht beobachtet werden. Eine Erklärung dafür könnte Folgende sein: Durch Erhöhung der Polymerisationszeit wird mehr PPy auf der Oberfläche gebildet, dessen thermische Zersetzung in einer dickeren N-haltigen Schicht auf den Fasern resultiert. Dadurch, dass mittels XPS aber nur die Oberfläche untersucht wird, werden die tieferliegenden Stickstoffatome nicht registriert und die ermittelten Dotierungsgrade fallen ähnlich hoch aus. Ein Hinweis darauf, dass dieser Erklärungsansatz zutrifft, war eine erhöhte Steifigkeit der Filze nach längerer Polymerisation.

Tabelle 5.16.: Stickstoffgehalt der PPy-beschichteten GFD-Filze

Filz	N-Gehalt [at%]
GFD PPy 5	6,8 ± 0,7
GFD PPy 10	5,9 ± 0,6
GFD PPy 20	6,8 ± 0,7
GFD PPy 40	7,3 ± 0,7

## Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme der PPy-beschichteten Filze sind in Abbildung 5.21 und die daraus gewonnenen Ergebnisse in Tabelle 5.17 dargestellt. Aus den Diagrammen und Zahlenwerten der positiven Seite kann man entnehmen, dass die elektrochemischen Aktivitäten der Proben inklusive Referenz auf einem Niveau liegen. Die Onsetpotentiale der Oxidationspeaks liegen zwischen 0,42 und 0,44 V und die der Reduktionspeaks zwischen 0,36 und 0,39 V. Einzig die Peakströme zeigen Unterschiede auf. Die PPy 5- und PPy 0-Probe weisen ca. 50 mA höhere Oxidations- und ca. 40 mA höhere Reduktionspeaks als die restlichen drei Filze auf. Da aber die Onsetpotentialunterschiede so gering sind, sind die erhöhten Stromstärken eher auf andere Ursachen zurückzuführen.

Die Resultate der Anolytseite weisen im Gegensatz zum Katholyten deutlichere Differenzen zwischen den einzelnen Proben auf. Die Reduktionspeaks der Cyclovoltammogramme, die mit den Filzen GFD PPy 0, PPy 5 und PPy 10 aufgenommen wurden, sind nicht auswertbar. Die Reaktionskinetik dieser Filze ist somit gegenüber der Reduktion von  $V^{3+}$  zu  $V^{2+}$  stark gehemmt. Nur an den GFD PPy 20- und PPy 40-Proben läuft die Reaktion ab, wobei die Onsetpotentiale und Peakströme des GFD PPy 20 auf eine etwas bessere Aktivität hindeuten. Die Oxidationsreaktion läuft an allen fünf Filzproben ab. Dabei



wird mit der Referenz das höchste Onsetpotential und der niedrigste Peakstrom erzielt. Sie weist demnach die geringste elektrochemische Aktivität im Testfeld auf. Mit den PPy 5- und PPy 10-Proben werden gleich hohe  $E_{\text{On}}$ -Werte bestimmt, die bei  $-0,98$  V liegen. Auch die Peakströme beider Filze sind vergleichbar hoch und betragen  $166$  (PPy 5) bzw.  $154$  mA (PPy 10). Die Reaktionspeaks des GFD PPy 20 und PPy 40 sind zu negativeren Potentialen verschoben:  $-1,02$  V (PPy 40) und  $-1,04$  V (PPy 20). Analog zu den Onsetpotentialen sind auch die Peakströme dieser beiden Filze höher als die der restlichen Proben. Der PPy 40-Filz erreicht ein Maximum von  $180$  mA und der PPy 20-Filz sogar  $194$  mA. Somit zeichnen sich diese beiden Filze durch die höchsten elektrochemischen Aktivitäten aus.

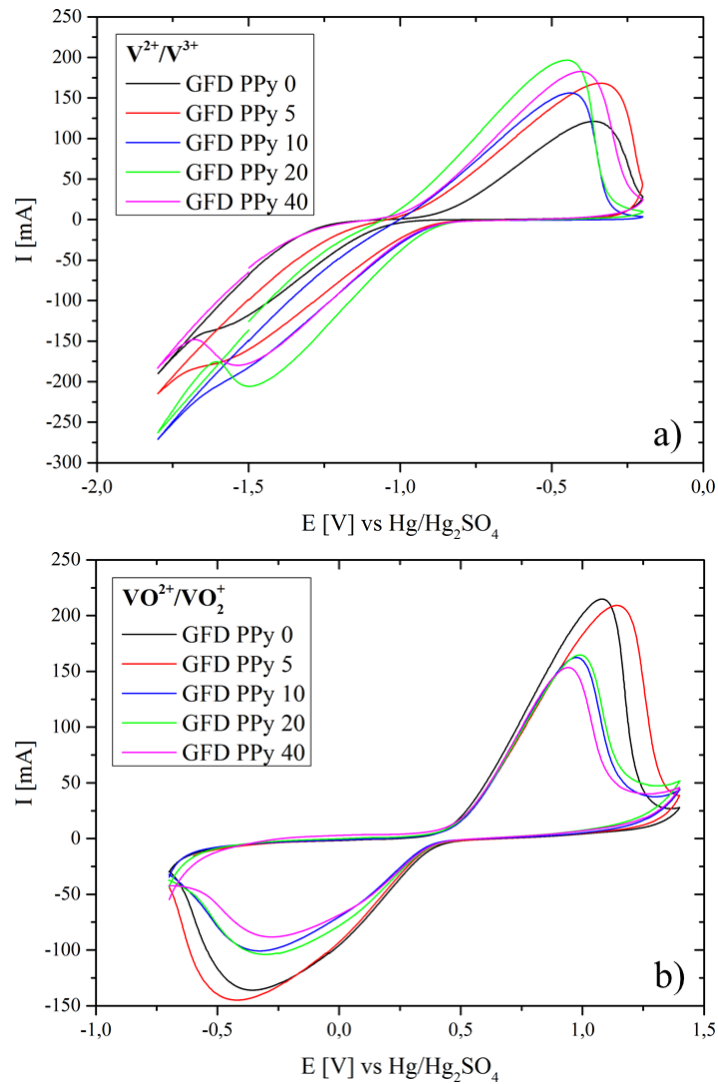


Abbildung 5.21.: Cyclovoltammogramme der PPy-beschichteten GFD-Filze. a) Negative Seite; b) Positive Seite.

Tabelle 5.17.: Onsetpotentiale  $E_{On}$  und Peakströme  $I_{Peak}$  der PPy-beschichteten GFD-Filze (linker Wert: Oxidation; rechter Wert: Reduktion)

Filz	$E_{On, neg.}$ [V]	$E_{On, pos.}$ [V]	$I_{Peak, neg.}$ [mA]	$I_{Peak, pos.}$ [mA]
GFD PPy 0	-0,89   -	0,42   0,39	106   -	209   -124
GFD PPy 5	-0,98   -	0,43   0,37	166   -	201   -129
GFD PPy 10	-0,98   -	0,44   0,36	154   -	157   -91
GFD PPy 20	-1,04   -0,87	0,43   0,38	194   -200	159   -92
GFD PPy 40	-1,02   -0,90	0,43   0,37	180   -170	147   -77

### Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Wie aus den Impedanzspektren aus Abbildung 5.22 und den Ladungstransferwiderständen aus Tabelle 5.18 hervorgeht, hat die N-Dotierung der Filze einen spürbaren positiven Einfluss auf den Durchtritt der Elektronen an der Phasengrenze von Elektrode und Elektrolyt. Während die Referenzprobe einen  $R_D$ -Wert von  $4,7 \Omega$  aufweist, reduziert sich dieser um mindestens 40 %, wenn der Filz N-dotiert ist. Die Widerstände der modifizierten Filze sind vergleichbar groß. Nur der Wert, der mit dem GFD PPy 10 ermittelt wurde, ist größer als die der anderen Filze, die zwischen 1 und  $2 \Omega$  liegen. Diese Differenz kann durch den etwas niedrigeren N-Gehalt in der Probe erklärt werden. Insgesamt korreliert der Dotierungsgrad sehr gut mit den ermittelten Ladungstransferwiderständen. Je mehr Stickstoff im Graphit eingebaut wurde, desto geringer ist der Widerstand.

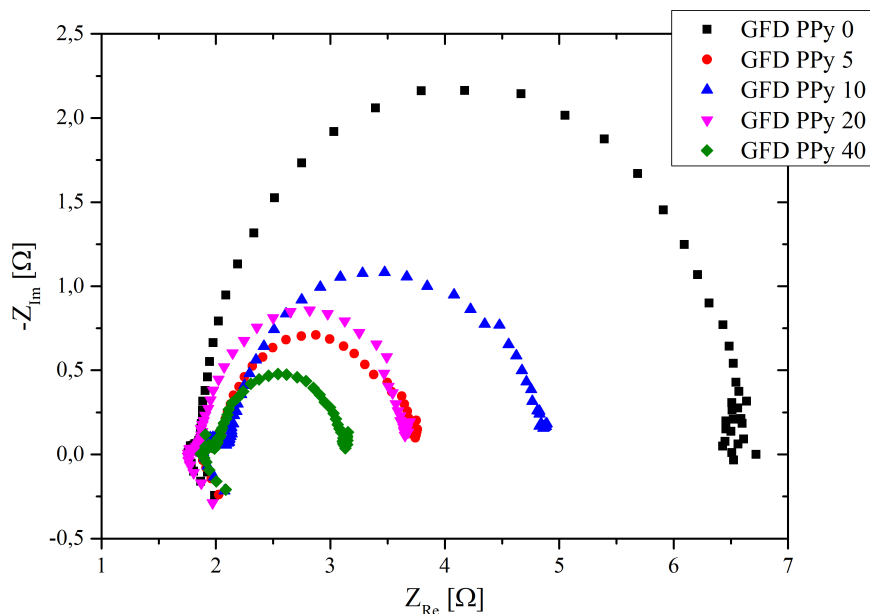


Abbildung 5.22.: Impedanzspektren der PPy-beschichteten GFD-Filze (die Fits sind zu Gunsten einer besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Tabelle 5.18.: Die aus den Fits mit dem ESB erhaltenen Ladungstransferwiderstände der PPy-beschichteten GFD-Filze

Filz	$R_D$ [ $\Omega$ ]
GFD PPy 0	$4,7 \pm 0,2$
GFD PPy 5	$1,8 \pm 0,1$
GFD PPy 10	$2,8 \pm 0,1$
GFD PPy 20	$1,8 \pm 0,1$
GFD PPy 40	$1,2 \pm 0,1$

### Strom-Spannungskennlinien

Um die Steigerung der Leistungsfähigkeit durch die N-Dotierung zu untersuchen, wurden Strom-Spannungs- und Leistungsdichtekennlinien von der Referenzprobe und den Filzen mit der kürzesten (GFD PPy 5) und längsten (GFD PPy 40) Polymerisationszeit aufgenommen. Wie in Abbildung 5.23 zu sehen ist, werden mit den N-dotierten Proben weniger Spannungsverluste erzeugt und dementsprechend höhere Leistungsdichten bei höheren Stromdichten erreicht. Dabei liegt die Leistungsdichte des GFD PPy 5  $11 \text{ mW cm}^{-2}$  und die des GFD PPy 40  $30 \text{ mW cm}^{-2}$  über dem Wert der Referenz. Der Unterschied zwischen den maximalen Leistungsdichten der dotierten Filze beträgt etwa  $20 \text{ mW cm}^{-2}$  zugunsten des PPy 40-Filzes, was aufgrund der bisherigen Ergebnisse auch zu erwarten war.

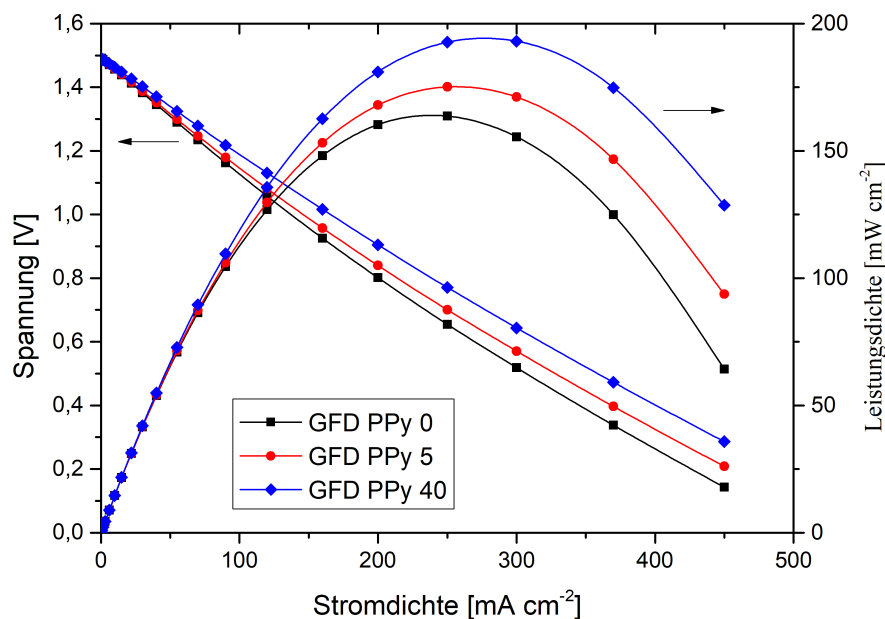


Abbildung 5.23.: Strom-Spannungs- und Leistungsdichtekennlinien der PPy-beschichteten GFD-Filze.

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

Tabelle 5.19.: Maximale Leistungsdichten und dazugehörige Stromdichten, die mit den PPy-beschichteten GFD-Filzen erreicht wurden

Filz	Leistungsdichte [mW cm <sup>-2</sup> ]	Stromdichte [mA cm <sup>-2</sup> ]
GFD PPy 0	164 ± 3	239
GFD PPy 5	175 ± 4	255
GFD PPy 40	194 ± 4	278

### Lade-/Entladezyklen

Die Verläufe der Lade- und Entladespannungen (Abbildung 5.24) untermauern die Resultate der anderen Charakterisierungsmethoden. Die stickstoffdotierten Filze liefern durchgehend bessere Werte als die Referenz, was sich in einer mindestens 8 % höheren Spannungseffizienz äußert. Vergleicht man die PPy-behandelten Filze untereinander, so korreliert die VE mit der Polymerisationsdauer. Während die PPy 5- und PPy 10-Probe noch etwa gleiche Effizienzen von ca. 75 % erreichen, steigt der Wert mit dem GFD PPy 20 um 1,5 %. Die beste Effizienz, die nochmals 2,3 % über der des PPy 20-Filzes liegt, wird mit dem GFD PPy 40 bestimmt.

Die relative Effizienzsteigerung beträgt gegenüber der Referenzprobe somit ca. 16 % und gegenüber des unbehandelten GFD sogar ca. 31 %. Vergleichbare Untersuchungen wurden von Lee et al. und Park et al. durchgeführt [63, 64]. Sie konnten zwar absolut höhere Spannungseffizienzen von 91 - 93 % erzielen, die relative Effizienzsteigerung fiel mit 8 - 10 % jedoch deutlich geringer aus als mit den hier präsentierten Filzmaterialien.

Aus Abbildung 5.24 wird weiterhin ersichtlich, dass die Filzmodifikation unter den korrosiven Bedingungen des Elektrolyten stabil ist. Nach 25 Zyklen (ca. 73 h) sind keine großen Spannungsabweichungen, im Vergleich zum Beginn der Messungen erkennbar.

Tabelle 5.20.: Ergebnisse der Lade-/Entladetests mit den PPy-beschichteten GFD-Filzen

Filz	CE [%]	VE [%]	EE [%]
GFD PPy 0	96,2 ± 0,7	66,4 ± 1,6	63,8 ± 1,5
GFD PPy 5	96,1 ± 0,3	75,1 ± 0,3	72,2 ± 0,3
GFD PPy 10	96,1 ± 0,3	74,5 ± 0,5	71,6 ± 0,3
GFD PPy 20	96,1 ± 0,5	76,6 ± 0,4	73,6 ± 0,3
GFD PPy 40	96,3 ± 0,9	78,9 ± 0,6	76,0 ± 0,8

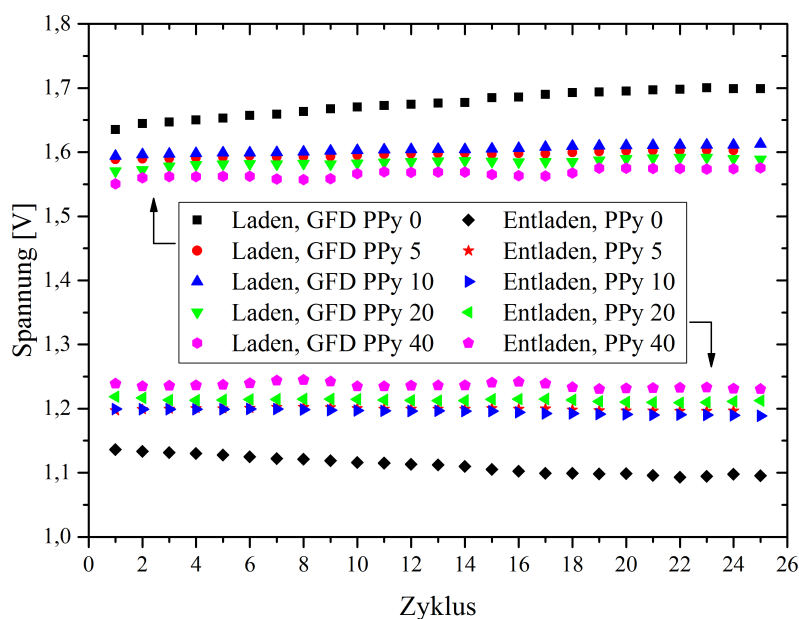


Abbildung 5.24.: Mittlere Lade- und Entladespannungen pro Zyklus der PPy-beschichteten GFD-Filze.

Obwohl der N-Gehalt in den Proben ähnlich hoch ist, lassen sich Effizienz- und Leistungsunterschiede feststellen. Diese könnten auf verbesserte Leitfähigkeiten, hervorgerufen durch die unterschiedlich dicken N-haltigen Schichten auf der Faseroberfläche, zurückzuführen sein. Da sich auf dem GFD PPy 40 die dickste Schicht gebildet haben muss, lieferte dieser die besten Ergebnisse.

## 5.7. Kommerzieller N-dotierter Graphitfilz

Um die Leistungsfähigkeit der modifizierten Filze besser einordnen zu können, wurde ein kommerzieller stickstoffdotierter Graphitfilz von JNTG Co., Ltd. untersucht (im Folgenden JNT-Filz). Mit einer Dicke von  $4,7 \pm 0,4$  mm und einem Kohlenstoffgehalt von  $>99$  % hat der Filz ähnliche Kenndaten wie die in dieser Arbeit verwendeten PGF- und GFD-Filze. Informationen über die Dotierungsmethode und den Stickstoffgehalt liegen nicht vor.

Die Effizienz und Leistungsfähigkeit des JNT-Filzes wurde in der VRFB-Einzelle mittels Strom-Spannungskennlinien und Lade-/Entladezyklen bestimmt. In Abbildung 5.25 und Tabelle 5.21 werden die Ergebnisse der Strom-Spannungskennlinien präsentiert. Der JNT-Filz zeigt zwar keine kinetischen Verluste im Bereich geringer Stromdichten, erzielt aber nur eine maximale Leistungsdichte von  $161 \text{ mW cm}^{-2}$  bei  $222 \text{ mA cm}^{-2}$ . Im Vergleich mit den gezeigten Ergebnissen liegen diese Werte deutlich unter den besten Leistungs- und Stromdichten, die  $194 - 214 \text{ mW cm}^{-2}$  und  $278 - 306 \text{ mA cm}^{-2}$  betragen.

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

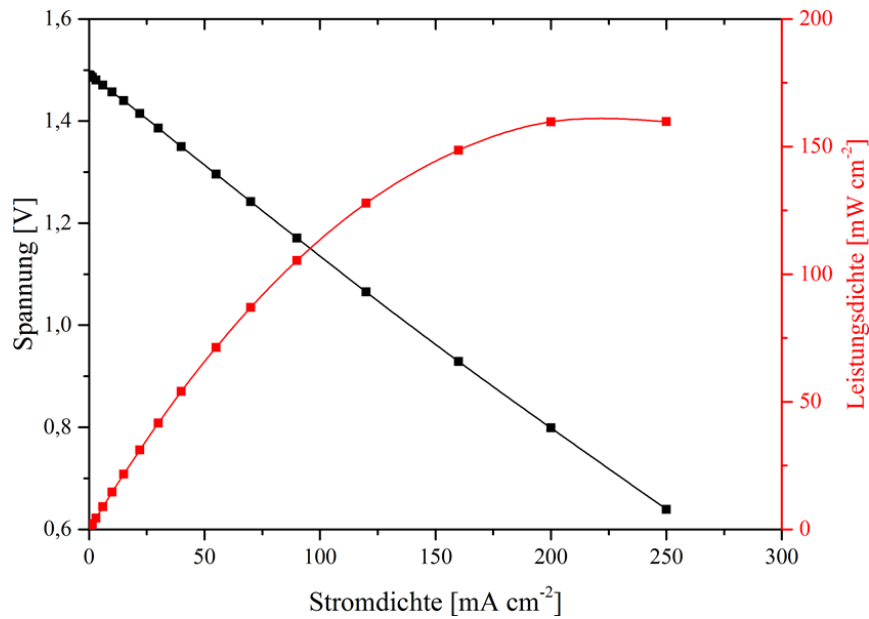


Abbildung 5.25.: Strom-Spannungs- und Leistungsdichtekennlinie des JNT-Filzes.

Tabelle 5.21.: Maximale Leistungsdichten und dazugehörige Stromdichten, die mit dem JNT-Filz erreicht wurden

Filz	Leistungsdichte [mW cm <sup>-2</sup> ]	Stromdichte [mA cm <sup>-2</sup> ]
JNT	161 ± 3	222

Auch die Spannungseffizienz des JNT ist mit 73,9 % geringer als die aller hier vorgestellten modifizierten Filze, deren VE-Werte zwischen 75 und 82 % liegen.

Tabelle 5.22.: Ergebnisse der Lade-/Entladetests mit dem JNT-Filz

Filz	CE [%]	VE [%]	EE [%]
JNT	96,6 ± 0,4	73,9 ± 0,4	71,3 ± 0,4

### 5.8. Kapitelzusammenfassung und Diskussion

Ein tabellarischer Überblick über die wichtigsten Resultate der Filzcharakterisierungen ist im Anhang zu finden (Tabelle B.1).

Die Modifikationen der Filzmaterialien bewirkten eine Erhöhung ihrer elektrochemischen Aktivitäten und eine Senkung ihrer Ladungstransferwiderstände, wodurch die Leistungsfähigkeit und die Effizienz der VRFB in Einzelzelltests erheblich verbessert wurden. Dies trifft auf alle hier präsentierten Behandlungsmethoden zu. Somit gilt allgemein für die VRFB, dass vor dem Einbau der Filze eine Vorbehandlung - in welcher Form spielt eine

untergeordnete Rolle - absolut empfehlenswert ist. Selbst eine kurze thermische Behandlung in Luftatmosphäre erhöht die Leistungsdaten der Batterie enorm.

In dieser Arbeit wurden drei Modifizierungsprinzipien angewendet:

- Erzeugung von Sauerstoffgruppen auf der Faseroberfläche
- Vergrößerung der Faseroberfläche
- Stickstoffdotierung der Faseroberfläche

Alle drei bewirken eine Verbesserung der Filzeigenschaften und treten immer in Kombination miteinander auf. Wird beispielsweise die Faseroberfläche oxidiert, um Sauerstoffgruppen zu bilden, wird sie auch angeraut und vergrößert, wodurch die Filzeigenschaften auf zwei Arten positiv beeinflusst werden. Ein weiteres Beispiel dieses Synergieeffekts ist die Hydrothermalsynthese. Es konnten leistungsstarke und effiziente Elektrodenmaterialien hergestellt werden, indem die Filzfaseroberfläche stickstoffdotiert und gleichzeitig mit Sauerstoffgruppen durch die Reaktion mit dem Wasser belegt wurde. Die Kombination der verschiedenen Modifizierungsprinzipien ist bei allen hier beschriebenen Methoden wiederzufinden.

Vergleicht man die modifizierten Filze mit dem vom Hersteller vorbehandelten JNT-Filz, wird sofort erkennbar, dass die Leistungsfähigkeit des kommerziellen Filzes geringer ist. In den Einzelzelltests wurden sowohl eine geringere maximale Leistungsdichte als auch eine geringere Spannungseffizienz ermittelt. Für die Hersteller großer kommerzieller VRFB-Systeme ist es natürlich von Vorteil, unmittelbar einsatzbereite Elektrodenfilze von einem Zulieferer zu kaufen, anstatt selbst eine Aktivierung der Filze vorzunehmen. Bei Betrachtung der möglichen Effizienzsteigerung ist dies trotzdem lohnenswert.

Unter den vorgestellten Modifizierungsmethoden sind die chemische/thermische Oxidation, die Harnstoffbehandlung und die Behandlung mit EMID mit dem geringsten Aufwand verbunden. Prinzipiell müssen die Filze lediglich imprägniert und anschließend thermisch behandelt werden. Trotz der vergleichsweise einfachen Vorgehensweise lassen sich sehr gute Resultate erzielen. Die relative Effizienzsteigerung gegenüber dem unbehandelten Material beträgt im Fall des PGF ca. 13 %. Für den GFD fällt dieser Wert mit etwa 33 % sogar noch höher aus. Dies zeigt, dass die Aktivierung der Filzmaterialien nicht zwangsweise kompliziert und, mit Ausnahme von der Behandlung mit EMID, nicht teuer sein muss. Deshalb können diese Verfahren für Batteriehersteller Alternativen zum Kauf fertiger Filze darstellen.

Die Stickstoffdotierung der Filze ist mittels Hydrothermalsynthese und durch die PPy-Beschichtung gelungen. Es konnten Stickstoffmengen bis 7 at% in die Filzoberfläche eingebracht und dadurch die Filzeigenschaften für den Einsatz in der VRFB verbessert werden. Der Anstieg der Leistungsfähigkeit bleibt jedoch hinter den Erwartungen zurück. Die Spannungseffizienzen und maximalen Leistungsdichten liegen zwar deutlich über denen des unbehandelten Materials, aber knapp unter denen der restlichen modifizierten Filze. Da diese beiden Modifikationsarten aufwendiger sind und der Ertrag auf ähnlichem

## 5. Elektrodenmaterialien: Modifizierung und Charakterisierung

Niveau wie der der zuvor diskutierten Methoden liegt, sind sie für ein Upscaling nicht geeignet.

Vergleicht man die Ergebnisse der N-dotierten Filze mit Arbeiten aus der Literatur, konnten in dieser Arbeit erheblich größere relative Effizienzsteigerungen von etwa 30 % erreicht werden (Literatur ca. 10 % [63, 64, 145]). Solche Vergleiche sind allerdings nur bedingt aussagekräftig, da die experimentellen Bedingungen nie identisch sind. Es werden unterschiedliche VRFB-Zellen, Potentiostaten, Messparameter, Ausgangsmaterialien usw. verwendet, sodass zwangsläufig unterschiedliche Ergebnisse generiert werden. Um zukünftig Forschungsergebnisse besser miteinander vergleichen zu können, müssen folglich einheitliche Untersuchungsprotokolle etabliert werden.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Modifikation und Charakterisierung der Membran- und Elektrodenmaterialien der VRFB. Im ersten Teil der Arbeit wurden die Eigenschaften kommerziell erhältlicher Membranen bestimmt, sodass eine Beurteilung ihrer Tauglichkeit für die Verwendung in der VRFB möglich war. Anschließend wurden die Eigenschaften der F-9120-Membran durch gezielte Modifizierung beeinflusst, um ihre Performance in der Batterie zu verbessern. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den Elektrodenmaterialien. Es wurden aus vier unterschiedlichen Graphitfilzen durch Leistungstests zwei ausgewählt, die mittels diverser Methoden modifiziert und charakterisiert wurden.

Es wurden insgesamt neun Membranen, darunter sieben CEMs und zwei AEMs, untersucht. Um ein komplettes Bild der Membraneigenschaften zu erhalten, wurde eine Charakterisierungsroutine entwickelt. Die ersten Kenngrößen waren der spezifische Flächenwiderstand und die Ionenleitfähigkeit. Damit der Flächenwiderstand reproduzierbar bestimmt werden konnte, wurde eine spezielle Messzelle konstruiert. Es zeigte sich, dass die F-930- und die VANADion-Membranen die geringsten Widerstände aufwiesen, während mit der F-1850 der höchste Wert gemessen wurde. Da sich die Ionenleitfähigkeit proportional zur Membrandicke verhält, konnten hier erneut die VANADion-Membranen die mit Abstand besten Ergebnisse erzielen.

Eine wichtige Eigenschaft der Membranen ist ihre Fähigkeit, einen Cross-over der Vanadiumionen zu verhindern. Um diese zu bestimmen, wurden Diffusionsexperimente in Osmosezellen durchgeführt. So konnten die Diffusionskoeffizienten und -raten aller vier Vanadiumspezies ermittelt und die Rückhaltevermögen der Membranen charakterisiert werden. Dabei lieferten die VANADion-Membranen die schlechtesten Ergebnisse. Am besten schnitt die F-1850 ab.

Als nächstes wurden die Wassertransfereigenschaften der Membranen bestimmt. Diese sind von Bedeutung, da während des Betriebs einer VRFB eine Volumenverschiebung zwischen dem Anolyten und dem Katholyten stattfindet. Wird das Ungleichgewicht zu groß, treten Kapazitätsverluste auf. Um diese besser vorhersagen zu können, wurden die Wassertransferaten der IEMs ermittelt. Es stellte sich heraus, dass der Wassertransfer durch die FAP-Membranen mit Abstand am langsamsten ablief. Die Nafion-Membran hingegen ließ einen schnellen Transfer zu, der etwa zehnmals höher als der der FAP-375-PP war.

Die VRFB-Selbstentladungstests wurden in Einzelzellen durchgeführt. Der Elektrolyt wurde auf 80 % SoC geladen, um ihn anschließend bis zum Zusammenbruch der Zellspannung durch das System zu zirkulieren. Die Selbstentladungsdauer hängt stark mit

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

der Vanadiumdurchlässigkeit der Membranen zusammen, was durch die Korrelation der Ergebnisse (Abbildung 4.6, Kapitel 4.1.4) gezeigt werden konnte. Wie aufgrund der Resultate des Permeationsverhaltens der Membranen zu erwarten war, dauerte die Selbstentladung mit der F-1850 am längsten und mit den VANADion-Membranen am kürzesten. Die letzte Charakterisierungsmethode war die Aufnahme von Lade-/Entladezyklen mit der VRFB-Einzelzelle. Dabei geben die ermittelten Coulomb- und Spannungseffizienzen Auskunft darüber, in welchem Maße Ladung durch Nebenreaktionen oder Entladungsreaktionen verloren geht und wie hoch Spannungsverluste wegen des Membranwiderstands sind. Die FAP-Membranen erreichten die höchsten Coulombeffizienzen verbunden mit guten Spannungseffizienzen, was sie in dieser Hinsicht für den Einsatz in der VRFB qualifiziert.

Es konnte dargelegt werden, dass es keine pauschale Antwort auf die Frage der richtigen Membran gibt. Die Wahl der Membran ist abhängig von dem Verwendungszweck der Batterie. Soll sie hohe Leistungen über einen kurzen Zeitraum liefern oder Energie kontinuierlich speichern bzw. zur Verfügung stellen? Für den ersten Fall sind die Membranen mit niedrigen Flächenwiderständen und für den zweiten Fall die mit einer niedrigen Vanadiumdurchlässigkeit zu empfehlen. Bezogen auf die hier untersuchten Membranen bedeutet dies, die F-930-RFD- oder die VANADion-Membranen für hohe Leistungen und die F-1850- oder die FAP-Membranen für einen dauerhaften Einsatz.

Im Rahmen der Membranuntersuchungen wurde eine Modifizierungsmethode getestet: Durch das Einbringen von Polypyrrol in die F-9120-Membran konnten deren Eigenschaften geändert werden. Eine Polymerisationsdauer von 30 min führte zu einer Senkung des Flächenwiderstands und zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit, jedoch bewirkte sie auch eine Verschlechterung des Vanadiumrückhaltevermögens und der Wassertransfereigenschaft. Eine Verdoppelung der Polymerisationszeit hatte den umgekehrten Effekt. Der Widerstand stieg, die Leitfähigkeit sank und die Vanadiumpermeation lief extrem langsam ab. Somit liegt die optimale Polymerisationszeit wahrscheinlich zwischen 30 und 60 min. Dies müsste jedoch durch weitere Experimente bestätigt werden.

Als Elektrodenmaterial wurden Graphitfilze verwendet, welche zur Zeit die meist genutzten Ausgangsmaterialien zu diesem Zweck sind. Es wurden zwei Basisfilze, der GFD 4,6 von SGL und der PAN-Graphitfilz von CGT Carbon, ausgewählt, modifiziert und charakterisiert. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte durch Cyclovoltammetrie, elektrochemische Impedanzspektroskopie, Lade-/Entladetests und Strom-Spannungskennlinien. Die Morphologien und Elementzusammensetzungen wurden mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie, CHN-Analyse, energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht.

Die erste Modifizierung wurde durch Einlegen der Filze in konzentrierter Schwefel- bzw. Salpetersäure und anschließender thermischer Behandlung in Luftatmosphäre bewerkstelligt. Auf der Faseroberfläche der Filze entstanden dadurch Sauerstoffgruppen, die die elektrochemische Aktivität und den Ladungstransferwiderstand verbesserten. In der Ein-

zelzelle wurden mit den oxidierten Filzen im Vergleich zu den unbehandelten erheblich höhere Leistungsdichten und Spannungseffizienzen erreicht.

Als nächstes wurde der GFD-Filz mit Harnstoff behandelt. Das Imprägnieren in einer Harnstofflösung und das folgende Erhitzen in Schutzgasatmosphäre rauten die Filzoberfläche deutlich auf und bildeten Sauerstoffgruppen, die die Reaktionskinetik des Filzes gegenüber den Reaktionen der Vanadiumionen beschleunigten. Wie auch nach der chemischen/thermischen Oxidation konnte die VE der VRFB durch Verwendung des harnstoffbehandelten Filzes massiv gesteigert werden.

Durch die Behandlung der Filze mit der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamid mit anschließender Erhitzung auf 700 °C konnten ebenfalls effiziente und leistungsstarke Elektrodenmaterialien hergestellt werden. Die Filze zeigten sehr gute elektrochemische Aktivitäten und Spannungseffizienzen, die durch eine Oberflächenvergrößerung und Oxidation der Filzfasern hervorgerufen worden sind.

Mit Hilfe einer Hydrothermalsynthese in einer Harnstofflösung und durch Beschichtung der Filze mit PPy konnten die Graphitfasern mit Stickstoff dotiert werden. Dadurch wurden die Filzeigenschaften wiederum spürbar verbessert. Jedoch sind diese beiden Verfahren aufwendiger und die Leistungssteigerung fällt etwas kleiner aus als bei den drei anderen, sodass sich diese Methoden für ein eventuelles Upscaling nicht eignen.

Der Vergleich der modifizierten Filze mit einem kommerziellen bereits vorbehandelten Filz der Firma JNTG zeigte, dass die selbst hergestellten Filze bessere Leistungen lieferten.

Um die Leistungsfähigkeit der VRFB weiter zu steigern und so den kommerziellen Erfolg dieser Technologie zu beschleunigen, ist weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeit auf den Gebieten der Membran- und Elektrodenmaterialien unerlässlich. Vor allem sollte der Fokus auf das Upscaling geeigneter Aktivierungsmethoden für die Filze und auf die Herstellung kostengünstigerer Membranen gelegt werden. Dadurch lässt sich das Potential der VRFB-Technologie noch weiter ausreizen, um den Ausbau von erneuerbaren Energiequellen voranzutreiben und abzusichern.

## Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt. Erneuerbare Energien in Deutschland - Daten zur Entwicklung im Jahr 2017. 2018.
- [2] T. Sterner. <https://www.fenes.net/>, aufgerufen: 09.10.2018.
- [3] GDCh Aktuelle Wochenschau. <https://www.aktuelle-wochenschau.de/main-navi/archiv/chemie-der-elemente-2016/kw24-vanadium.html>, aufgerufen: 09.10.2018.
- [4] K. J. Kim, M. S. Park, Y. J. Kim, J. H. Kim, S. X. Dou, and M. Skyllas-Kazacos. A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3:16913–16933, 2015.
- [5] A. B. Britz. Elektrokatalyse in der Vanadium-Redox-Fluss-Batterie und Kopplung der Redox-Fluss-Batterie mit der Brennstoffzelle. *Dissertation*, 2015.
- [6] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, and P. Fischer. Die Chemie der Redox-Flow-Batterien. *Angewandte Chemie*, 127:9912–9947, 2015.
- [7] Umweltbundesamt. Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2016. 2016.
- [8] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Textsammlungen/Energie/speichertechnologien.html>, aufgerufen: 09.10.2018.
- [9] G. Fuchs, B. Lunz, M. Leuthold, and D. U. Sauer. Technologischer Überblick zur Speicherung von Elektrizität - Überblick zum Potenzial und zu Perspektiven des Einsatzes elektrischer Speichertechnologien. Technical report, Smart Energy for Europe Platform, 2012.
- [10] Reiner Korthauer. *Handbuch Lithium-Ionen- Batterien*. Springer Vieweg, Berlin Heidelberg, 2013.
- [11] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane, and M. A. Green. New all-vanadium redox flow cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 133(5):1057–1058, 1986.
- [12] P. Alotto, M. Guarnieri, and F. Moro. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29:325–335, 2014.
- [13] K. Yano, S. Hayashi, T. Kumamoto, T. Shibata, K. Yamanishi, and K. Fujikawa. Development and demonstration of redox flow battery system. *SEI Technical Review*, (84):22–28, 2017.

- [14] T. Shigematu. Redox Flow Battery for Energy Storage. *SEI Technical Review*, 73(June):7–13, 2011.
- [15] DOE Global Energy Storage Database. <https://www.energystorageexchange.org/projects/159>, aufgerufen: 09.10.2018.
- [16] M. Koganeya, K. Tokumaru, T. Yano, and K. Emura. Sumitomo Electric 's Activities for New Power System Business. *SEI Technical Review*, (84):9–14, 2017.
- [17] Rongke Power. <http://www.rongkepower.com/Product/show/catid/181/id/184/lang/de.html>, aufgerufen: 09.10.2018.
- [18] Smartregion Pellworm. Energiewende und Batteriespeicher - Wirtschaftlichkeit im Test. Technical report, 2018.
- [19] Ars Technica. <https://arstechnica.com/information-technology/2017/04/washington-states-new-8-megawatt-hour-flow-battery-is-the-largest-of-its-kind/>, aufgerufen: 09.10.2018.
- [20] Fraunhofer ICT. <https://www.ict.fraunhofer.de/de/komp/ae/RFBWind.html>, aufgerufen: 09.10.2018.
- [21] Electrek. <https://electrek.co/2017/12/21/worlds-largest-battery-200mw-800mwh-vanadium-flow-battery-rongke-power/>, aufgerufen: 09.10.2018.
- [22] Z. González, A. Sánchez, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, and R. Santamaría. Enhanced performance of a Bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery. *Electrochemistry Communications*, 13(12):1379–1382, 2011.
- [23] M. Skyllas-Kazacos and M. Kazacos. State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control. *Journal of Power Sources*, 196(20):8822–8827, 2011.
- [24] L. Joerissen, J. Garche, C. Fabjan, and G. Tomazic. Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems. *Journal of Power Sources*, 127(1-2):98–104, 2004.
- [25] M.R. Mohamed, H. Ahmad, and M.N.A. Seman. State-of-the-art of vanadium redox flow battery: A review on research prospects. *International Review of Electrical Engineering*, 7:5610–5622, 2012.
- [26] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, and F. C. Walsh. Redox flow cells for energy conversion. *Journal of Power Sources*, 160(1):716–732, 2006.
- [27] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, and I. Vankelecom. Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications. *Energy & Environmental Science*, 4(4):1147–1160, 2011.
- [28] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, and J. P. Dode-

- let. Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Nature Communications*, 2:416, 2011.
- [29] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, and M. Skyllas-Kazacos. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. *Electrochimica Acta*, 101:27–40, 2013.
- [30] L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, J. Liu, and Z. Yang. A stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage. *Advanced Energy Materials*, 1:394–400, 2011.
- [31] B. Schwenzer, J. Zhang, S. Kim, L. Li, J. Liu, and Z. Yang. Membrane development for vanadium redox flow batteries. *ChemSusChem*, 4:1388–1406, 2011.
- [32] X. Teng, Y. Zhao, J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, and L. Chen. Nafion/organically modified silicate hybrids membrane for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 189(2):1240–1246, 2009.
- [33] J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, and L. Chen. Nafion/SiO<sub>2</sub> hybrid membrane for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 166:531–536, 2007.
- [34] N. Wang, S. Peng, D. Lu, S. Liu, Y. Liu, and K. Huang. Nafion/TiO<sub>2</sub> hybrid membrane fabricated via hydrothermal method for vanadium redox battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(4):1577–1584, 2012.
- [35] R. Halseid, P. J. S. Vie, and R. Tunold. Influence of ammonium on conductivity and water content of nafion 117 membranes. 151(3):A381–A388, 2004.
- [36] E. N. Gribov, I. M. Krivobokov, E. V. Parkhomchuk, A. G. Okunev, G. Spoto, and V. N. Parmon. Transport properties of Nafion membranes modified with tetrapropylammonium ions for direct methanol fuel cell application. *Russian Journal of Electrochemistry*, 45(2):199–207, 2009.
- [37] Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, P. Qian, and Y. Zhai. Modification of Nafion membrane using interfacial polymerization for vanadium redox flow battery applications. *Journal of Membrane Science*, 311:98–103, 2008.
- [38] J. Zeng, C. Jiang, Y. Wang, J. Chen, S. Zhu, B. Zhao, and R. Wang. Studies on polypyrrole modified nafion membrane for vanadium redox flow battery. *Electrochemistry Communications*, 10:372–375, 2008.
- [39] B. Schwenzer, S. Kim, M. Vijayakumar, Z. Yang, and J. Liu. Correlation of structural differences between Nafion/polyaniline and Nafion/polypyrrole composite membranes and observed transport properties. *Journal of Membrane Science*, 372(1-2):11–19, 2011.
- [40] Z. Mai, H. Zhang, X. Li, C. Bi, and H. Dai. Sulfonated poly(tetramethyldiphenyl ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application. *Journal*

- of *Power Sources*, 196(1):482–487, 2011.
- [41] T. Mohammadi and M. Skyllas Kazacos. Modification of anion-exchange membranes for vanadium redox flow battery applications. *Journal of Power Sources*, 63(2):179–186, 1996.
- [42] T. Mohammadi, S.C. Chieng, and M. Skyllas-Kazacos. Water transport study across commercial ion exchange membranes in the vanadium redox flow battery. *Journal of Membrane Science*, 133:151–159, 1997.
- [43] G. J. Hwang and H. Ohya. Crosslinking of anion exchange membrane by accelerated electron radiation as a separator for the all-vanadium redox flow battery. *Journal of Membrane Science*, 132:55–61, 1997.
- [44] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chemical Reviews*, 104(10):4587–4611, 2004.
- [45] M. Rychcik and M. Skyllas-Kazacos. Evaluation of electrode materials for vanadium redox cell. *Journal of Power Sources*, 19(1):45 – 54, 1987.
- [46] M. Skyllas-Kazacos. Efficient Vanadium Redox Flow Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 134(12):2950, 1987.
- [47] B. Sun and M. Skyllas-Kazacos. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-part II. Acid treatments. *Electrochimica Acta*, 37(13):2459–2465, 1992.
- [48] B. Sun and M. Skyllas-Kazacos. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application. I. Thermal treatment. *Electrochimica Acta*, 37(1):1253–1260, 1992.
- [49] L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, and L. Xing. Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery. *Carbon*, 48(11):3079–3090, 2010.
- [50] X. W. Wu, T. Yamamura, S. Ohta, Q. X. Zhang, F. C. Lv, C. M. Liu, K. Shirasaki, I. Satoh, T. Shikama, D. Lu, and S. Q. Liu. Acceleration of the redox kinetics of  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  and  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  couples on carbon paper. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(10):1183–1190, 2011.
- [51] M. Gattrell, J. Qian, C. Stewart, P. Graham, and B. MacDougall. The electrochemical reduction of  $\text{VO}_2^+$  in acidic solution at high overpotentials. *Electrochimica Acta*, 51(3):395–407, 2005.
- [52] W. Wang, X. Fan, J. Liu, C. Yan, and C. Zeng. A novel mechanism for the oxidation reaction of  $\text{VO}^{2+}$  on a graphite electrode in acidic solutions. *Journal of Power Sources*, 261:212–220, 2014.
- [53] K. J. Kim, Y. J. Kim, J. H. Kim, and M. S. Park. The effects of surface modifica-

- tion on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 131(1-2):547–553, 2011.
- [54] W. W. Li, Y. Q. Chu, and C. A. Ma. Highly Hydroxylated Graphite Felts Used as Electrodes for a Vanadium Redox Flow Battery. *Advanced Materials Research*, 936:471–475, 2014.
- [55] X. Li, K. Huang, S. Liu, and L. Chen. Adsorption of NO and NH<sub>3</sub> over CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by DRIFTS. *Journal of Central South University of Technology*, 14(1):51–56, 2007.
- [56] W. Zhang, J. Xi, Z. Li, H. Zhou, L. Liu, Z. Wu, and X. Qiu. Electrochemical activation of graphite felt electrode for VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> redox couple application. *Electrochimica Acta*, 89:429–435, 2013.
- [57] J. Z. Chen, W. Y. Liao, W. Y. Hsieh, C. C. Hsu, and Y. S. Chen. All-vanadium redox flow batteries with graphite felt electrodes treated by atmospheric pressure plasma jets. *Journal of Power Sources*, 274:894–898, 2015.
- [58] Y. I. Cho, S. J. Park, H. J. Hwang, J. G. Lee, Y. K. Jeon, Y. H. Chu, and Y. G. Shul. Effects of Microwave Treatment on Carbon Electrode for Vanadium Redox Flow Battery. *ChemElectroChem*, 2:872–876, 2015.
- [59] X. Wu, H. Xu, P. Xu, Y. Shen, L. Lu, J. Shi, J. Fu, and H. Zhao. Microwave-treated graphite felt as the positive electrode for all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 263:104–109, 2014.
- [60] L. Shi, S. Liu, Z. He, and J. Shen. Nitrogen-Doped Graphene: Effects of nitrogen species on the properties of the vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 138:93–100, 2014.
- [61] C. Flox, J. Rubio-García, M. Skoumal, T. Andreu, and J. R. Morante. Thermochemical treatments based on NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> for improved graphite-based fiber electrodes in vanadium redox flow batteries. *Carbon*, 60:280–288, 2013.
- [62] T. Wu, K. Huang, S. Liu, S. Zhuang, D. Fang, S. Li, D. Lu, and A. Su. Hydrothermal ammoniated treatment of PAN-graphite felt for vanadium redox flow battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16:579–585, 2012.
- [63] S. Park and H. Kim. Fabrication of nitrogen-doped graphite felts as positive electrodes using polypyrrole as a coating agent in vanadium redox flow batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3:12276–12283, 2015.
- [64] H. J. Lee and H. Kim. Graphite Felt Coated with Dopamine-Derived Nitrogen-Doped Carbon as a Positive Electrode for a Vanadium Redox Flow Battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(8):A1675–A1681, 2015.
- [65] B. Sun and M. Skyllas-Kazakos. Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fibre in acidic vanadium solution. *Electrochimica Acta*, 36(3):513–



- 517, 1991.
- [66] D. J. Suárez, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, and R. Santamaría. Graphite felt modified with bismuth nanoparticles as negative electrode in a vanadium redox flow battery. *ChemSusChem*, 7(3):914–918, 2014.
- [67] K. J. Kim, M.-S. Park, J.-H. Kim, U. Hwang, N. J. Lee, G. Jeong, and Y.-J. Kim. Novel catalytic effects of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  for all vanadium redox flow batteries. *Chemical Communications*, 48(44):5455, 2012.
- [68] B. Li, M. Gu, Z. Nie, X. Wei, C. Wang, V. Sprenkle, and W. Wang. Nanorod Niobium Oxide as Powerful Catalysts for an All Vanadium Redox Flow Battery. *Nano Letters*, 14(1):158–165, 2014.
- [69] T.-M. Tseng, R.-H. Huang, C.-Y. Huang, K.-L. Hsueh, and F.-S. Shieu. A Kinetic Study of the Platinum/Carbon Anode Catalyst for Vanadium Redox Flow Battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(4):A690–A696, 2013.
- [70] H. Zhou, J. Xi, Z. Li, Z. Zhang, L. Yu, L. Liu, X. Qiu, and L. Chen.  $\text{CeO}_2$  decorated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow batteries. *RSC Advances*, 4(106):61912–61918, 2014.
- [71] P. Han, H. Wang, Z. Liu, X. Chen, W. Ma, J. Yao, Y. Zhu, and G. Cui. Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  and  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  redox couples for a vanadium redox flow battery. *Carbon*, 49(2):693–700, 2011.
- [72] P. Han, Y. Yue, Z. Liu, W. Xu, L. Zhang, H. Xu, S. Dong, and G. Cui. Graphene oxide nanosheets/multi-walled carbon nanotubes hybrid as an excellent electrocatalytic material towards  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  redox couples for vanadium redox flow batteries. *Energy and Environmental Science*, 4:4710–4717, 2011.
- [73] H. M. Tsai, S. Y. Yang, C. C. M. Ma, and X. Xie. Preparation and electrochemical properties of graphene-modified electrodes for all-vanadium redox flow batteries. *Electroanalysis*, 23:2139–2143, 2011.
- [74] R.-H. Huang, C.-H. Sun, T.-M. Tseng, W.-K. Chao, K.-L. Hsueh, and F.-S. Shieu. Investigation of active electrodes modified with platinum/multiwalled carbon nanotube for vanadium redox flow battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(10):A1579–A1586, 2012.
- [75] C. Flox, J. Rubio-Garcia, R. Nafria, R. Zamani, M. Skoumal, T. Andreu, J. Arbiol, A. Cabot, and J. R. Morante. Active nano- $\text{CuPt}_3$  electrocatalyst supported on graphene for enhancing reactions at the cathode in all-vanadium redox flow batteries. *Carbon*, 50(6):2372–2374, 2012.
- [76] P. Singh and B. Jonshagen. Zinc-bromine battery for energy storage. *Journal of Power Sources*, 35(4):405 – 410, 1991.

- [77] K. J. Cathro. Performance of zinc/bromine cells having a propionitrile electrolyte. *Journal of Power Sources*, 23(4):365 – 383, 1988.
- [78] M. C. Wu, T. S. Zhao, H. R. Jiang, Y. K. Zeng, and Y. X. Ren. High-performance zinc bromine flow battery via improved design of electrolyte and electrode. *Journal of Power Sources*, 355:62–68, 2017.
- [79] P. Singh, K. White, and A. J. Parker. Application of non-aqueous solvents to batteries part I. physicochemical properties of propionitrile/water two-phase solvent relevant to zinc-bromine. *Journal of Power Sources*, 10(4):309 – 318, 1983.
- [80] M. Mastragostino and S. Valcher. Polymeric salt as bromine complexing agent in a Zn-Br<sub>2</sub> model battery. *Electrochimica Acta*, 28(4):501–505, 1983.
- [81] F. Díaz-González, A. Sumper, O. Gomis-Bellmunt, and R. Villafáfila-Robles. A review of energy storage technologies for wind power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4):2154–2171, 2012.
- [82] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, and J. Clarke. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied Energy*, 137:511–536, 2015.
- [83] Energy Storage Association. <http://energystorage.org/energy-storage/technologies/zinc-bromine-znbr-flow-batteries>, aufgerufen: 09.10.2018.
- [84] C. Y. Yang. Catalytic electrodes for the Redox Flow Cell energy storage device. *Journal of Applied Electrochemistry*, 12(4):425–434, 1982.
- [85] M. Lopez-Atalaya, G. Codina, J.R. Perez, J.L. Vazquez, A. Aldaz, and M.A. Climent. Behaviour of the Cr(III)/Cr(II) reaction on gold-graphite electrodes. application to redox flow storage cell. *Journal of Power Sources*, 35(3):225 – 234, 1991.
- [86] Energy Storage Association. <http://energystorage.org/energy-storage/technologies/iron-chromium-icb-flow-batteries>, aufgerufen: 09.10.2018.
- [87] Y. K. Zeng, T. S. Zhao, L. An, X. L. Zhou, and L. Wei. A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage. *Journal of Power Sources*, 300:438–443, 2015.
- [88] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, and Q. Liu. Redox flow batteries: A review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(10):1137–1164, 2011.
- [89] S. H. Ge, B. L. Yi, and H. M. Zhang. Study of a high power density sodium polysulfide/bromine energy storage cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(2):181–185, 2004.
- [90] H. Zhou, H. Zhang, P. Zhao, and B. Yi. A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 51(28):6304–6312, 2006.

- [91] P. Zhao, H. Zhang, H. Zhou, and B. Yi. Nickel foam and carbon felt applications for sodium polysulfide/bromine redox flow battery electrodes. *Electrochimica Acta*, 51(6):1091–1098, 2005.
- [92] N. Wang, J. Yu, Z. Zhou, D. Fang, S. Liu, and Y. Liu. SPPEK/TPA composite membrane as a separator of vanadium redox flow battery. *Journal of Membrane Science*, 437:114–121, 2013.
- [93] G. J. Hwang and H. Ohya. Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery. *Journal of Membrane Science*, 120:55–67, 1996.
- [94] L. Cao, Q. Sun, Y. Gao, L. Liu, and H. Shi. Novel acid-base hybrid membrane based on amine-functionalized reduced graphene oxide and sulfonated polyimide for vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 158:24–34, 2015.
- [95] M. Skyllas-Kazacos and L. Goh. Modeling of vanadium ion diffusion across the ion exchange membrane in the vanadium redox battery. *Journal of Membrane Science*, 399-400:43–48, 2012.
- [96] P. K. Leung, Q. Xu, T. S. Zhao, L. Zeng, and C. Zhang. Preparation of silica nanocomposite anion-exchange membranes with low vanadium-ion crossover for vanadium redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 105:584–592, 2013.
- [97] M. S. Kondratenko, E. A. Karpushkin, N. A. Gvozdik, M. O. Gallyamov, K. J. Stevenson, and V. G. Sergeyev. Influence of aminosilane precursor concentration on physicochemical properties of composite Nafion membranes for vanadium redox flow battery applications. *Journal of Power Sources*, 340:32–39, 2017.
- [98] Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, D. You, C. Sun, and Y. Zhang. Preparation and characterization of Nafion/SPEEK layered composite membrane and its application in vanadium redox flow battery. *Journal of Membrane Science*, 325:553–558, 2008.
- [99] J. B. Liao, M. Z. Lu, Y. Q. Chu, and J. L. Wang. Ultra-low vanadium ion diffusion amphoteric ion-exchange membranes for all-vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 282:241–247, 2015.
- [100] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, 5th edition, 2004.
- [101] C. Sun, J. Chen, H. Zhang, X. Han, and Q. Luo. Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 195:890–897, 2010.
- [102] M. Weber, F. Arena, A. Konrad, and R. Hempelmann. Effect of moisture on methane permeation through fermenter covering films in biogas plants. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 232(5):603–614, 2018.
- [103] T. Sukkar and M. Skyllas-Kazacos. Water transfer behaviour across cation exchange membranes in the vanadium redox battery. *Journal of Membrane Science*, 222:235–

- 247, 2003.
- [104] T. Sukkar and M. Skyllas-Kazacos. Modification of membranes using polyelectrolytes to improve water transfer properties in the vanadium redox battery. *Journal of Membrane Science*, 222:249–264, 2003.
- [105] H. Prifti, A. Parasuraman, S. Winardi, T. M. Lim, and M. Skyllas-Kazacos. Membranes for redox flow battery applications. *Membranes*, 2:275–306, 2012.
- [106] A. Bhattarai, N. Wai, R. Schweiss, A. Whitehead, T. M. Lim, and H. H. Hng. Advanced porous electrodes with flow channels for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 341:83–90, 2017.
- [107] T. Sukkar and M. Skyllas-Kazacos. Membrane stability studies for vanadium redox cell applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34:137–145, 2004.
- [108] D. C. Harris. *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*. Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, 2014.
- [109] C. H. Hamann and W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 4th edition, 2005.
- [110] D. M. Kabtamu, J. Y. Chen, Y. C. Chang, and C. H. Wang. Water-activated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 341:270–279, 2017.
- [111] Q. Deng, P. Huang, W.-X. Zhou, Q. Ma, N. Zhou, H. Xie, W. Ling, C.-J. Zhou, Y.-X. Yin, X.-W. Wu, X.-Y. Lu, and Y.-G. Guo. A High-Performance Composite Electrode for Vanadium Redox Flow Batteries. *Advanced Energy Materials*, 1700461:1700461, 2017.
- [112] A. Di Blasi, O. Di Blasi, N. Briguglio, A. S. Aricò, D. Sebastián, M. J. Lázaro, G. Monforte, and V. Antonucci. Investigation of several graphite-based electrodes for vanadium redox flow cell. *Journal of Power Sources*, 227:15–23, 2013.
- [113] D. Menshkykau and R. G. Compton. The influence of electrode porosity on diffusional cyclic voltammetry. *Electroanalysis*, 20(22):2387–2394, 2008.
- [114] J. O’M. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco. *Modern Electrochemistry 2A*. Kluwer Academic Publishers, 2th edition, 2002.
- [115] A. Lasia. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. *Modern Aspects Of Electrochemistry*, 32:143–248, 1999.
- [116] A. Bourke, M. A. Miller, R. P. Lynch, X. Gao, J. Landon, J. S. Wainright, R. F. Savinell, and D. N. Buckley. Electrode Kinetics of Vanadium Flow Batteries: Contrasting Responses of  $V^{II}$ - $V^{III}$  and  $V^{IV}$ - $V^V$  to Electrochemical Pretreatment of Carbon. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1):A5097–A5105, 2016.
- [117] E.-M. Hammer, B. Berger, and L. Komsiyka. Improvement of the Performance of Graphite Felt Electrodes for Vanadium-Redox-Flow-Batteries by Plasma Treatment. *International Journal of Renewable Energy Development*, 3:7–12, 2014.

- [118] T. Liu, X. Li, H. Nie, C. Xu, and H. Zhang. Investigation on the effect of catalyst on the electrochemical performance of carbon felt and graphite felt for vanadium flow batteries. *Journal of Power Sources*, 286:73–81, 2015.
- [119] D. S. Aaron, Q. Liu, Z. Tang, G. M. Grim, A. B. Papandrew, A. Turhan, T. A. Zawodzinski, and M. M. Mench. Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture. *Journal of Power Sources*, 206:450–453, 2012.
- [120] K.-L. Huang, X. Li, S. Liu, N. Tan, and L. Chen. Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage in China. *Renewable Energy*, 33(2):186–192, 2008.
- [121] D. Aaron, Z. Tang, A. B. Papandrew, and T. A. Zawodzinski. Polarization curve analysis of all-vanadium redox flow batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(10):1175–1182, 2011.
- [122] EG&G Technical Services. *Fuel Cell Handbook*. U.S. Department of Energy, 7th edition, 2004.
- [123] FUMATECH BWT GmbH. fumasep membrane types - Data Sheet.
- [124] Chemours. Nafion Membrane - Data Sheet, 2016.
- [125] Ion Power. VANADion Membranes - Data Sheet, 2017.
- [126] X. L. Zhou, T. S. Zhao, L. An, Y. K. Zeng, and X. B. Zhu. Performance of a vanadium redox flow battery with a VANADion membrane. *Applied Energy*, 180:353–359, 2016.
- [127] J. Krakowiak, D. Lundberg, and I. Persson. A coordination chemistry study of hydrated and solvated cationic vanadium ions in oxidation states +III, +IV, and +V in solution and solid state. *Inorganic Chemistry*, 51(18):9598–9609, 2012.
- [128] K. R. Hinkle, C. J. Jameson, and S. Murad. Transport of vanadium and oxovanadium ions across zeolite membranes: A molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(41):23803–23810, 2014.
- [129] C. Kritayakornupong. Structural and Dynamical Properties of the  $V^{3+}$  Ion in Dilute Aqueous Solution: An ab initio QM/MM Molecular Dynamics Simulation. *Journal of computational chemistry*, 30(10):2777–2783, 2009.
- [130] H. H. Loeffler, J. I. Yagüe, and B. M. Rode. QM/MM-MD simulation of hydrated vanadium(II) ion. *Chemical Physics Letters*, 363(3-4):367–371, 2002.
- [131] A. Tang, J. McCann, J. Bao, and M. Skyllas-Kazacos. Investigation of the effect of shunt current on battery efficiency and stack temperature in vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 242:349–356, 2013.
- [132] A.F. Diaz, J. I. Castillo, J.A. Logan, and W.-Y. Lee. Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial*

- Electrochemistry*, 129(1-2):115–132, 1981.
- [133] M. D. Lechner, K. Gehrke, and E. H. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie*. Birkhäuser Verlag, Basel - Boston - Berlin, 4th edition, 2010.
- [134] J. D. Buckley and D. D. Edie. *Carbon-Carbon Materials and Composites*. Noyes Publications, 1993.
- [135] S. Chand. Carbon fibers for composites. *Journal of Materials Science*, 5(35):1303–1313, 2000.
- [136] SGL Group. Spezialgraphite für Energie- speicher, 2015.
- [137] K. Morita, Y. Murata, A. Ishitani, K. Murayama, T. Ono, and A. Nakajima. Characterization of commercially available PAN (polyacrylonitrile)-based carbon fibers. *Pure and Applied Chemistry*, 58(3):455–468, 1986.
- [138] J. Langner. Kohlenstoffbasierte Faser-Elektroden für Vanadium Redoxflow Batterien. *Dissertation*, 2016.
- [139] SGL Group. SIGRACELL battery felt - Porous electrodes made from carbon and graphite felt, 2017.
- [140] CGT Carbon GmbH. Carbon/Graphitfilz - Data Sheet.
- [141] Schunk Kohlenstofftechnik GmbH. Schunk - Innovative Isolationswerkstoffe, 2009.
- [142] K. J. Kim, S. W. Lee, T. Yim, J. G. Kim, J. W. Choi, J. H. Kim, M. S. Park, and Y. J. Kim. A new strategy for integrating abundant oxygen functional groups into carbon felt electrode for vanadium redox flow batteries. *Scientific Reports*, 4:1–6, 2014.
- [143] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta*, 55(21):6218–6227, 2010.
- [144] Y. Shao, X. Wang, M. Engelhard, C. Wang, S. Dai, J. Liu, Z. Yang, and Y. Lin. Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 195(13):4375–4379, 2010.
- [145] S. Wang, X. Zhao, T. Cochell, and A. Manthiram. Nitrogen-doped carbon nanotube/graphite felts as advanced electrode materials for vanadium redox flow batteries. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(16):2164–2167, 2012.
- [146] S. D. Yim, S. J. Kim, J. H. Baik, I.äS. Nam, Y. S. Mok, J.-H. Lee, B. K. Cho, and S. H. Oh. Decomposition of Urea into NH<sub>3</sub> for the SCR Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(16):4856–4863, 2004.
- [147] D. Rauber, F. Heib, M. Schmitt, and R. Hempelmann. Influence of perfluoroalkyl-chains on the surface properties of 1-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 216:246–258, 2016.

- [148] R. Giernoth. Task-specific ionic liquids. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(16):2834–2839, 2010.
- [149] K. N. Marsh, J. A. Boxall, and R. Lichtenthaler. Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review. *Fluid Phase Equilibria*, 219(1):93–98, 2004.
- [150] E. J. Oh, R. Hempelmann, V. Nica, I. Radev, and H. Natter. New catalyst supports prepared by surface modification of graphene- and carbon nanotube structures with nitrogen containing carbon coatings. *Journal of Power Sources*, 341:240–249, 2017.

# Anhang



## A. Verwendete Geräte und Chemikalien

Tabelle A.1.: Eingesetzte Geräte

Gerät	Hersteller	Modell	Sonstiges
Potentiostat Booster	Bio-Logic	SP-150 VMP3 B-10	Software: EC-Lab V 11.01
UV/Vis	PerkinElmer	Lambda 25	Software: UV WinLab
REM	Jeol	JSM-7000 F	-
XPS	VG	ESCA Lab Mk II	Al-K <sub>α</sub> -Anregung ( $\hbar\omega = 1486,6 \text{ eV}$ )
Druckbehälter Heizblock	Berghof	DAB-III DAH 904	-
Osmosezelle	Phywe	-	-
Schlauchpumpe	Ismatek	Reglo Analog	-
Ofen	Nabertherm	B150	-
Schutzgasofen	Linn	VMK-39 S VAC	-

Tabelle A.2.: Verwendete Chemikalien und Materialien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Schwefelsäure	Bernd Kraft GmbH	96 %
Salpetersäure	ORG Laborchemie GmbH	65 %
VRFB-Elektrolyt	GfE Metalle und Materialien	1,6 M V in 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pyrrrol	Sigma	98 %
Vanadium(IV)oxisulfat · x H <sub>2</sub> O	ChemPUR	-
Magnesiumsulfat	ZChL	99 %
Natriumsulfat	Grüssing GmbH	99 %
Aluminiumsulfat	Alfa Aesar	≥ 97 %
Harnstoff	Grüssing GmbH	99,9 %
EMID	IOLITEC	> 98 %
Bipolarplatte BBP 4	Eisenhut	-

## B. Zusammenfassungen der Ergebnisse der Membran- und Filzuntersuchungen

Tabelle B.1.: Zusammenfassung der Ergebnisse der Filzuntersuchungen  
<sup>a</sup> Lade-/Entladezyklen wurden mit F-9120-Membran aufgenommen

Filz	$E_{\text{On, neg.}}$ [V]	$E_{\text{On, pos.}}$ [V]	$R_{\text{D}}$ [ $\Omega$ ]	Leistungsd. [ $\text{mW cm}^{-2}$ ]	VE [%]
PGF unbehandelt	-0,84   -1,10	0,45   0,34	32,8	175	71,2
GFD unbehandelt	-0,64   -	0,44   0,38	31,5	128	54,5
PGF ox. $\text{H}_2\text{SO}_4$	-0,98   -0,93	0,41   0,38	11,4	214	81,8
GFD ox. $\text{HNO}_3$	-1,00   -0,94	0,41   0,39	5,6	175	80,0
GFD Harn. 700 °C	-1,06   -0,87	0,32   0,43	1,1	-	82,4
GFD 400/5	-1,00   -0,94	0,37   0,45	-	155	79,2
GFD Hydro 240/8	-1,01   -0,90	0,42   0,39	-	170	78,5
GFD Hydro 240/12	-1,00   -0,94	0,41   0,43	-	167	79,9
GFD Hydro 240/16	-1,06   -0,90	0,39   0,44	-	199	80,8
PGF IL 1:1	-1,05   -0,86	0,31   0,35	-	-	82,8 <sup>a</sup>
PGF IL 1:2	-1,09   -0,87	0,30   0,36	-	-	81,9 <sup>a</sup>
GFD IL 1:1	-1,06   -0,86	0,30   0,38	-	-	87,0 <sup>a</sup>
GFD IL 1:2	-1,10   -0,86	0,29   0,40	-	-	85,4 <sup>a</sup>
GFD PPy 5	-0,98   -	0,43   0,37	1,8	175	75,1
GFD PPy 10	-0,98   -	0,44   0,36	2,8	-	74,5
GFD PPy 20	-1,04   -0,87	0,43   0,38	1,8	-	76,6
GFD PPy 40	-1,02   -0,90	0,43   0,37	1,2	194	78,9
JNT	-	-	-	161	73,9

Tabelle B.2.: Zusammenfassung der Ergebnisse der Membranuntersuchungen  
<sup>a</sup> Obere Zeile: V<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup>; untere Zeile: VO<sup>2+</sup>, VO<sub>2</sub><sup>+</sup>. <sup>b</sup> Nur VO<sup>2+</sup>.

Membran	R <sub>A</sub> [Ω cm <sup>-2</sup> ]	σ [mS cm <sup>-1</sup> ]	D [ $\cdot 10^{-7}$ ] cm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	D <sub>R</sub> [ $\cdot 10^{-5}$ ] cm min <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	W <sub>R,pos</sub>   W <sub>R,neg</sub> [μL h <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> ]	Selbst- entladung [h]	CE   VE   EE [%]
F-1850	0,54	9,4	0,35   0,57 0,33   0,77	0,71   1,14 0,65   1,54	7,8   -8,4	320	96,2   81,8   78,7
F-9120	0,27	44,2	8,29   10,3 3,23   6,28	6,91   8,57 2,69   5,23	9,8   -11	206	95,4   83,0   79,2
F-930-RFD	0,09	33,6	6,86   4,09 2,54   2,44	22,9   13,6 8,46   8,14	12   -11	100	94,3   82,4   77,7
F-1075-PK	0,17	47,2	14,0   7,39 4,86   7,50	17,5   9,23 6,07   9,38	19   -21	101	94,8   87,5   83,0
FAP-450	0,24	20,9	0,88   4,91 2,56   4,52	1,77   9,81 5,13   9,04	-3,2   3,0	153	97,9   82,5   80,8
FAP-375-PP	0,30	25,5	0,60   3,47 1,63   4,19	0,79   4,62 2,17   5,59	-1,9   1,7	242	98,7   82,1   81,0
unbehandeltes VANADion	0,13	197,3	78,1   45,5 50,7   30,5	31,3   18,2 20,3   12,2	19   -18	87	92,1   85,3   78,6
vorbehandeltes VANADion	0,1	157,5	60,0   49,3 63,6   38,4	24,0   19,7 25,4   15,3	26   -24	56	89,5   84,5   75,6
Nafion N115	0,20	63,4	10,9   6,69 0,27   0,90	8,71   5,35 0,21   0,72	26   -23	191	96,4   79,9   77,0
F-9120-PPy30	0,19	61,8	23,1 <sup>b</sup>	19,2 <sup>b</sup>	14   -14	-	95,0   77,1   73,3
F-9120-PPy60	0,49	24,3	0,071 <sup>b</sup>	0,019 <sup>b</sup>	-	-	99,1   72,8   72,1

## C. Vanadiumpermeabilität durch die Membranen

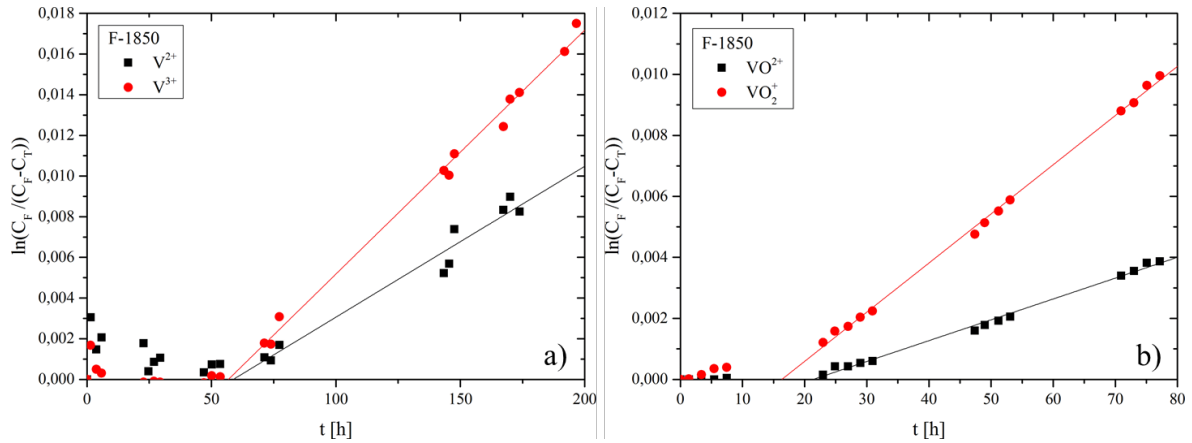


Abbildung C.1.: Auftragnungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F-C_Z}$  gegen  $t$  mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der F-1850. a)  $V^{2+}/V^{3+}$ ; b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ .

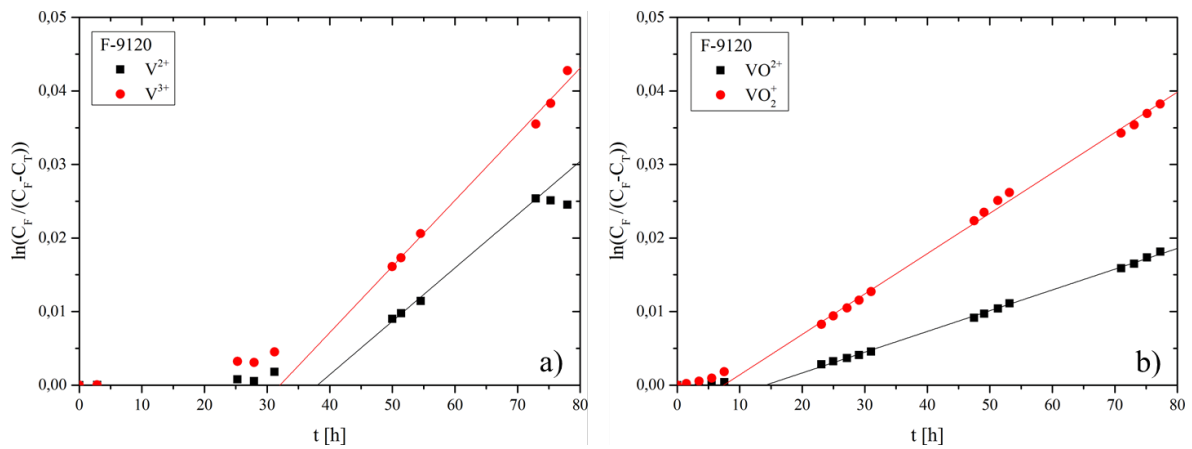


Abbildung C.2.: Auftragnungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F-C_Z}$  gegen  $t$  mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der F-9120. a)  $V^{2+}/V^{3+}$ ; b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ .

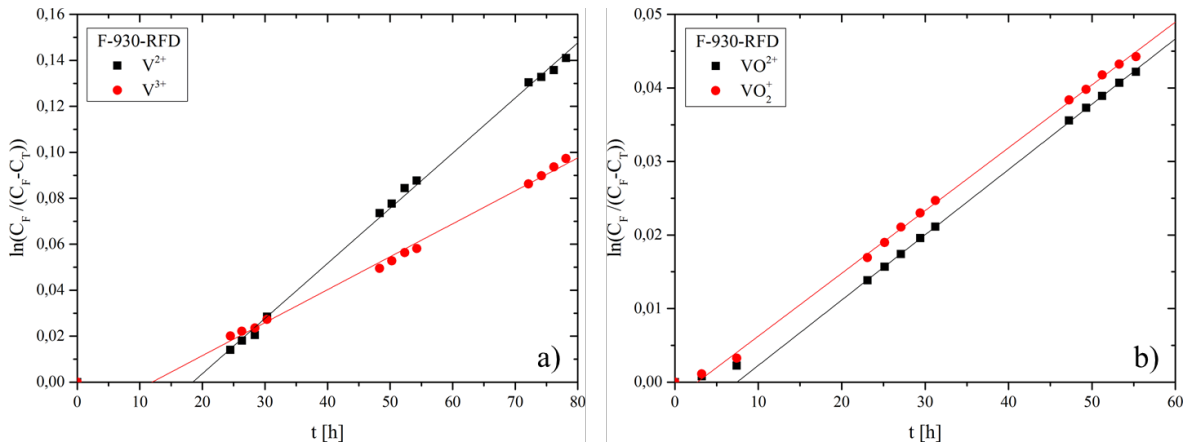


Abbildung C.3.: Auftragungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F-C_Z}$  gegen  $t$  mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der F-930-RFD. a)  $V^{2+}/V^{3+}$ ; b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ .

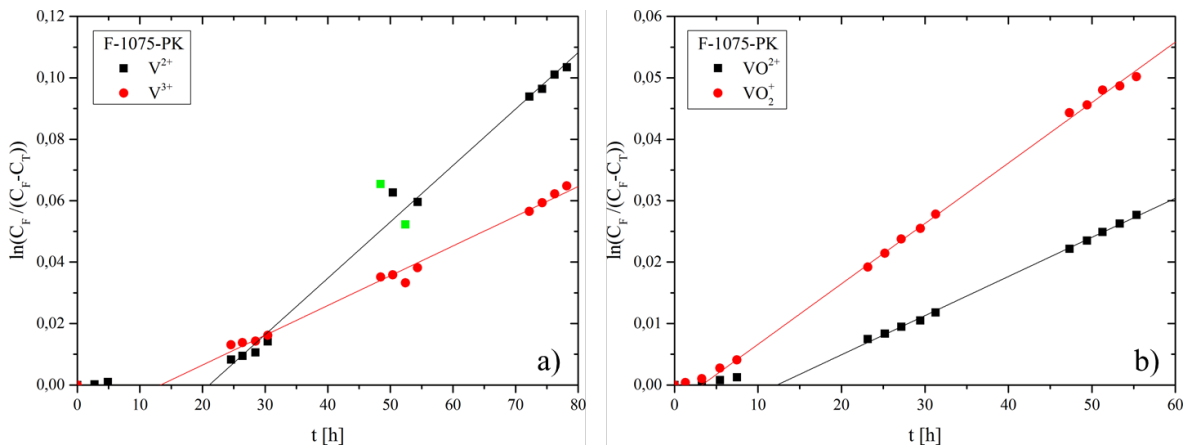


Abbildung C.4.: Auftragungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F-C_Z}$  gegen  $t$  mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der F-1075-PK. a)  $V^{2+}/V^{3+}$  (grüne Punkte sind maskiert); b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ .

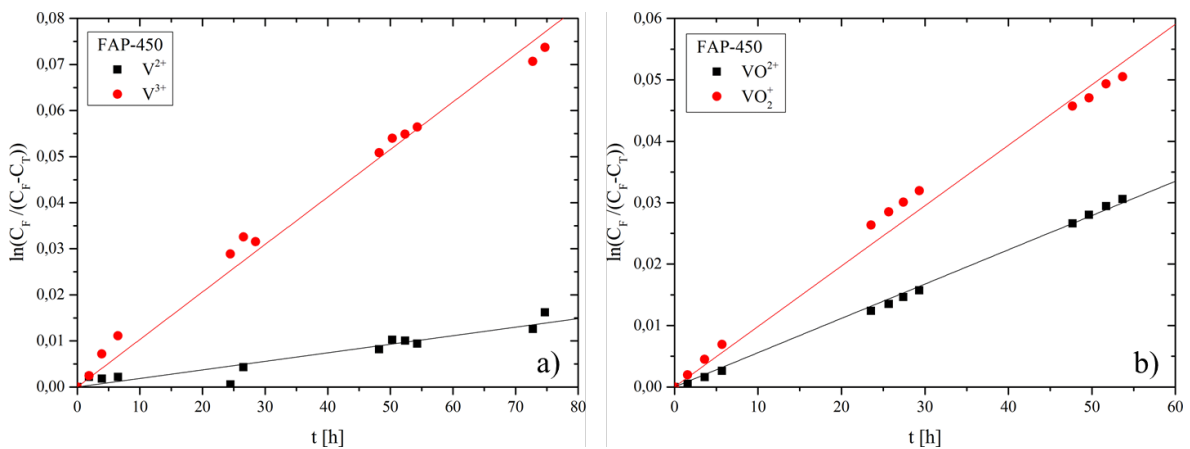


Abbildung C.5.: Auftragungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F-C_Z}$  gegen  $t$  mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der FAP-450. a)  $V^{2+}/V^{3+}$ ; b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ .

### C. Vanadiumpermeabilität durch die Membranen

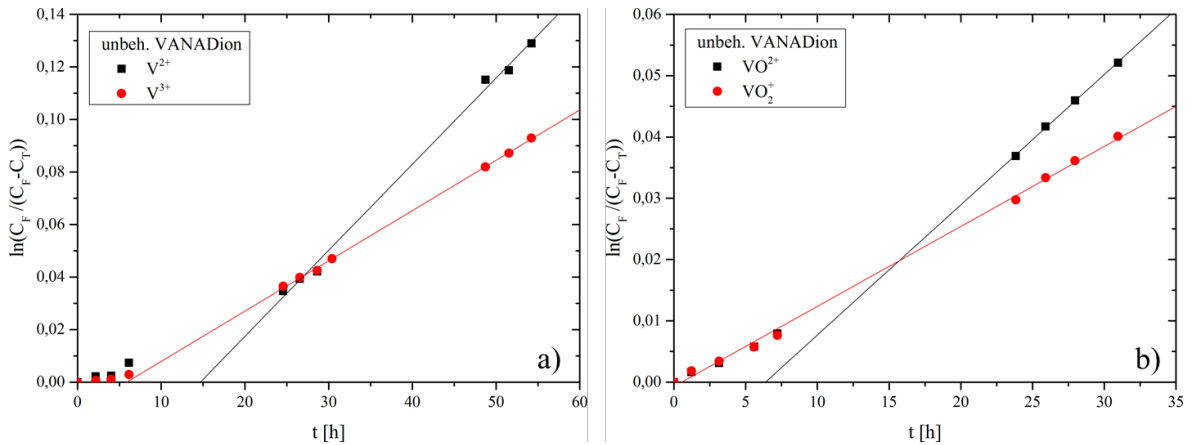


Abbildung C.6.: Auftragnungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F-C_Z}$  gegen  $t$  mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der unbehandelten VANADION. a)  $V^{2+}/V^{3+}$ ; b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ .

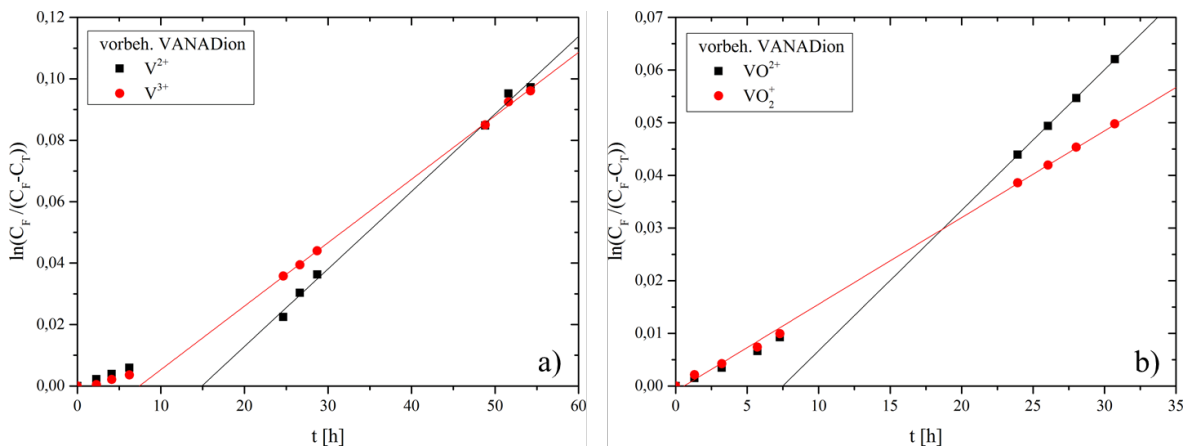


Abbildung C.7.: Auftragnungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F-C_Z}$  gegen  $t$  mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der vorbehandelten VANADION. a)  $V^{2+}/V^{3+}$ ; b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ .

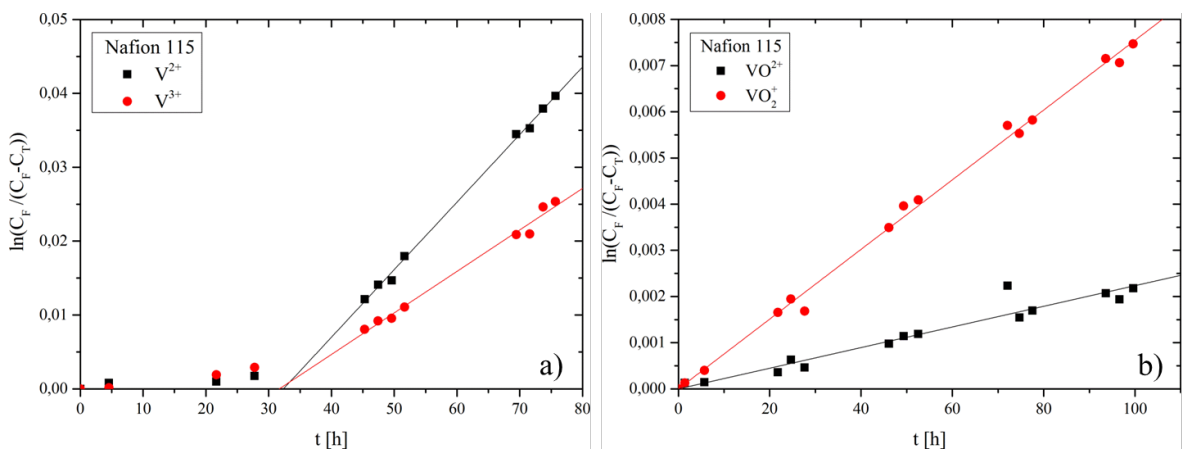


Abbildung C.8.: Auftragnungen von  $\ln \frac{C_F}{C_F-C_Z}$  gegen  $t$  mit linearen Regressionen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Nafion 115. a)  $V^{2+}/V^{3+}$ ; b)  $VO^{2+}/VO_2^+$ .

## D. Veröffentlichungen

### Paper

- K. WEISSHAAR, R. HEMPELMANN, Permeation behavior of  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $VO^{2+}$  and  $VO_2^+$  ions through membranes used in the vanadium redox flow battery, in *Bearbeitung*
- K. WEISSHAAR, M. WEINMANN, A. JUNG, O. WEBER, H. NATTER, Replication of microstructured tools for electrochemical machining applications, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 82 (2016), 197-209
- D. BÄHRE, A. ERNST, K. WEISSHAAR, H. NATTER, M. STOLPE, R. BUSCH, Electrochemical Dissolution Behavior of Titanium and Titanium-based Alloys in Different Electrolytes, *Procedia CIRP*, 42 (2016), 137-142

### Posterbeiträge

- K. WEISSHAAR, H. NATTER, R. HEMPELMANN, Characterization and improvement of the active materials in the vanadium redox flow battery (Version 1), *Bun-sentagung 2016*, Rostock
- K. WEISSHAAR, H. NATTER, R. HEMPELMANN, Characterization and improvement of the active materials in the vanadium redox flow battery (Version 2), *Electrochemistry 2016*, Goslar
- K. WEISSHAAR, H. NATTER, R. HEMPELMANN, Characterization and improvement of the active materials in the vanadium redox flow battery (Version 3), *Bun-sentagung 2017*, Kaiserslautern
- K. WEISSHAAR, H. NATTER, R. HEMPELMANN, Characterization and improvement of the active materials of the vanadium redox flow battery (Version 4), *GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2017*, Berlin
- B. GROSS, S. SCHULTE, J. LANGNER, I. DERR, D. GÖRGES, T. LEPOLD, K. WEISSHAAR, J. GEISER, H. NATTER, R. HEMPELMANN, Fotovoltaik + Vanadium-Redox-Flow-Batterie: autarke, regenerativ betriebene Stromparkplätze, *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Energieverfahrenstechnik 2018*, Frankfurt am Main

## E. Danksagungen

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf meinem Weg zur Promotion begleitet und unterstützt haben.

- Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Hempelmann für das interessante Thema, die fachliche Betreuung und die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen.
- Ich danke außerdem Herrn PD Dr. Harald Natter, der für mich stets ein offenes Ohr und wertvolle Ratschläge hatte.
- Vielen Dank an Rudolf Richter, der meine Zellen konstruiert hat, ohne die ich meine Messungen nicht hätte machen können.
- Sylvia Kuhn danke ich für die vielen REM- und EDX-Aufnahmen meiner Proben, für die sie stets noch einen freien Termin gefunden hat.
- Ich möchte auch Elfi Jungblut herzlich für die ICP-OES-Messungen danken. Aber vor allem danke ich ihr für die vielen (nicht immer fachlichen) Gespräche, die wir geführt haben.
- Samuel Grandthyll und Frank Müller, vielen Dank für die XPS-Messungen und die aufwendige Auswertung.
- Ich danke auch allen Projektpartnern von OptiCharge für die gute und lehrreiche Zusammenarbeit.
- Einen riesigen Dank verdienen meine Kollegen und Freunde, Stefan Keck, Matthias Niebergall, Julia Schley, Bernd Schley, Dan Durneata und Anette Britz, ohne die die Promotionszeit um einiges schwerer und langweiliger gewesen wäre.

Vor allem möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Ich bin unendlich dankbar für die Unterstützung meiner Eltern und meiner Schwester, die mir eine sorgenfreie Studien- und Promotionszeit ermöglicht haben. Aber mein aller größter Dank gilt meiner Frau Julia und meiner Tochter Marlen, die mich stets aufgebaut haben, als es mal wieder nicht klappen wollte im Labor, die immer an mich geglaubt haben und die mir die Kraft und Ausdauer gegeben haben, um den Weg bis zum Schluss zu gehen.