

Entwicklung eines Energiespeicherkonzeptes auf der Basis von wässrigen Vanadium(II)-sulfat-Lösungen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. (FH) Jens Noack
aus Sternenfels

Tag der mündlichen Prüfung: 14.04.2021

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Jens Tübke

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Roland Dittmeyer



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Machbarkeit eines elektrochemischen Energiespeicherkonzeptes auf der Basis einer Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzelle und eines Vanadium-Protonenaustauschmembran-Wasserelektrolyseurs mit Hilfe von wässrigen und schwefelsauren Vanadium(II)-Lösungen untersucht. Dazu wurden zuerst elektrochemische Eigenschaften der Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen von Lösungen mit Vanadium(II)-, Vanadium(III)-, und Vanadium(IV)-salzen mit Hilfe von Linear-Sweep-Voltammetrie, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, In-Situ-VIS-NIR-Spektroelektrochemie und Konfokalmikroskopie bestimmt und Reaktionsmechanismen vorgeschlagen. Die Untersuchungen ergaben deutliche Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten aller untersuchten Ionen von der Art und Menge der funktionellen Gruppen auf der kohlenstoffbasierten Elektrodenoberfläche. Mit Hilfe einer potentiostatischen Elektrodenvorbehandlungsmethode konnten alle Reaktionen deutlich beschleunigt werden. Erstmals wurde die Oxidation von Vanadium(III)-Ionen in schwefelsaurem Elektrolyten gezeigt und ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. Darauf aufbauend wurde eine Vanadium/Sauerstoff-Durchflusszelle mit einer katalysatorbeschichteten Membran entwickelt und deren Eigenschaften mit denen einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie verglichen. Die Vanadium/Sauerstoff-Zelle hatte zu Beginn der Untersuchungen ähnliche elektrische Eigenschaften wie die Vanadium-Redox-Flow-Batterie. Allerdings nahmen die Leistungswerte im Laufe der Betriebszeit stark ab. Für die Abnahme der Leistungswerte wurde ein Zerfall der metastabilen Vanadium(II)-salzlösung am Katalysator der Sauerstoffreduktionsreaktion als Ursache ermittelt. Eine unbeabsichtigte Entstehung von Wasserstoff führte vermutlich zu einer Verringerung der Geschwindigkeit der Sauerstoffreduktion durch Mischpotentialbildung und Erhöhung von ohmschen Widerständen durch mechanische Veränderung der Katalysatorstruktur. Aufgrund dieser Lebenszeit verringernden Nebenreaktionen, wurde eine Zelle auf der Basis von zwei Membranen entwickelt, aufgebaut und untersucht. Die zweite Membran diente zur Bildung eines separaten Reaktionsraumes zwischen Anode und Kathode und zur Oxidation von diffundierten Vanadium(II)-Ionen. Die Zelle mit zwei Membranen und einer aktiven Fläche von 51 cm² ermöglichte einen Betrieb ohne störende Wasserstoffentwicklung, ähnliche Leistungsfähigkeiten wie eine konventionell aufgebaute Zelle und eine Laufzeit von über 676 Stunden. Im Rahmen einer Langzeituntersuchung wurden mittels Entladevorgängen, Polarisationskurven und Impedanzspektroskopie, das Zellverhalten und mit Hilfe von Referenzelektroden gleichzeitig das Verhalten von Anode und Kathode untersucht. Im Verlauf der Untersuchungen verringerten sich die Leistungswerte der Zelle geringfügig und wurden hauptsächlich von der Kathode durch vermutliche Blockage der Dreiphasengrenzschicht und durch ohmsche Widerstandserhöhung verursacht. Im Folgenden wurde ein neues optimiertes und stapelbares Zellkonzept mit einer aktiven Fläche von 280 cm² entwickelt, aufgebaut und untersucht. Eine mit diesem Konzept aufgebaute Zelle hatte wiederum ähnliche Eigenschaften wie die vorher untersuchte kleinere 51 cm² Zelle und bestätigte die Möglichkeit der Hochskalierung des Konzeptes mit Hilfe von industriellen Prozessen. Für den Aufladevorgang wurde die Möglichkeit der Elektrolyse von Vanadium(III)- und Vanadium(IV)-lösungen untersucht. Dazu

wurde eine Elektrolysezelle auf der Basis von Titanium- und Kohlenstoffelektroden mit Iridium als Katalysator entwickelt, aufgebaut und untersucht. Bei der Elektrolyse konnte bei akzeptablen Stromdichten von 30 – 40 mA/cm², eine Effizienz von 61 % für die Reduktion von Vanadium(III)-Ionen erzielt werden. Auf Grundlage der Machbarkeit des Konzeptes wurde anschließend ein optimiertes technisches Gesamtsystem mit einer Nennleistung von 1 kW entwickelt und aufgebaut. Das System sollte Lade- und Entladevorgänge durch automatische Abläufe und Überwachungsfunktionen ermöglichen und weiterhin Daten von zusätzlichen Sensoren für zukünftige Optimierungen bereitstellen. Das System basierte auf einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS), Netzteil und elektrischer Last für Lade- und Entladevorgänge, sowie verschiedenen Aktoren und Sensoren. Zur Einschätzung des ökonomischen Potentials des Konzeptes und auf experimentellen Werten basierend, wurde schließlich eine techno-ökonomische Analyse durchgeführt und die Investitionskosten und die Kostenverteilung eines solchen Systems mit einem energetisch und leistungstechnisch gleich großen Vanadium-Redox-Flow-Batteriesystem verglichen (10 kW / 120 kWh). Für die Vanadium-Redox-Flow-Batterie wurden Investitionskosten in Höhe von 1078 €/kWh ermittelt und für das System aus Brennstoffzelle und Elektrolyseur nur relativ geringfügig höhere Kosten von 1297 €/kWh.

Abstract

In this work the feasibility of an electrochemical energy storage concept based on a vanadium/oxygen fuel cell and a vanadium proton exchange membrane water electrolyser was investigated using aqueous sulphuric acid Vanadium(II) solutions. Firstly, electrochemical properties of the oxidation and reduction reactions of solutions with vanadium(II), vanadium(III), and vanadium(IV) salts were determined by linear sweep voltammetry, X-ray photoelectron spectroscopy, in-situ VIS-NIR spectroelectrochemistry, and confocal microscopy. The investigations revealed dependencies of the reaction rates of all ions investigated on the type and quantity of functional groups on the carbon-based electrode surface. With the help of a potentiostatic electrode pre-treatment method all reactions could be accelerated significantly. For the first time the oxidation of vanadium(III) ions in sulfuric acid electrolytes was shown and a reaction mechanism was proposed. Based on this, a vanadium/oxygen flow cell with a catalyst-coated membrane was developed and its properties compared to those of a vanadium redox flow battery. The vanadium/oxygen cell had similar electrical properties as the vanadium redox flow battery at the beginning of the investigations. However, the performance values decreased strongly in the course of the operating time. A decay of the metastable vanadium(II) salt solution at the catalyst of the oxygen reduction reaction was determined as the cause of the decrease in performance values. An unintentional generation of hydrogen probably led to a reduction of the speed of the oxygen reduction reaction by mixed potential formation and an increase of ohmic resistances by mechanical modification of the catalyst structure. Due to these life time reducing side reactions, a cell based on two membranes was developed, constructed and investigated. The second membrane was used to form a separate reaction space between anode and cathode and for oxidation of diffused vanadium(II) ions. The cell with two membranes and an active area of 51 cm² enabled an operation without unintended hydrogen development, similar performance as a conventionally designed cell and an operation time of more than 676 hours. In the course of a long-term study, the cell behaviour and, with the aid of reference electrodes, the behaviour of the anode and cathode were investigated simultaneously by means of discharge processes, polarisation curves and impedance spectroscopy. In the course of the investigations, the performance values of the cell decreased slightly and were mainly caused by the cathode due to presumed blockage of the three-phase boundary layer and ohmic resistance increase. In the following, a new optimised and stackable cell concept with an active area of 280 cm² was developed, constructed and investigated. A cell built with this concept had similar properties as the smaller 51 cm² cell investigated before and confirmed the possibility of scaling up the concept with the help of industrial processes. For the charging process the possibility of electrolysis of vanadium(III) and vanadium(IV) solutions was investigated. For this purpose, an electrolysis cell based on titanium and carbon electrodes with iridium as catalyst was developed, constructed and investigated. During electrolysis, an efficiency of 61 % for the reduction of vanadium(III) ions could be achieved at acceptable current densities of 30 - 40 mA/cm². Based on the feasibility of the concept, an optimised technical system with a nominal power of 1 kW was then developed and constructed. The system should enable charging and discharging processes by means of automatic processes and monitoring functions and

should also provide data from additional sensors for future optimizations. The system was based on a programmable logic controller (PLC), power supply and electrical load for charging and discharging processes, as well as various actuators and sensors. To assess the economic potential of the concept, a techno-economic analysis based on experimental performance values was finally carried out and the investment costs and cost distribution of such a system were compared with a vanadium redox flow battery system of the same size in terms of energy and performance (10 kW / 120 kWh). Investment costs of 1078 €/kWh were calculated for the vanadium redox flow battery and only relatively slightly higher costs of 1297 €/kWh for the system consisting of fuel cell and electrolyser.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, kenntlich gemacht sind und die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Fassung noch nicht Bestandteil einer Studien- oder Prüfungsleistung war.

Die Arbeit enthält eigene abgeänderte und überarbeitete Inhalte aus folgenden Veröffentlichungen:

- J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9912-9947
- J. Noack, C. Cremers, D. Bayer, J. Tübke, K. Pinkwart, *Journal of Power Sources* **2014**, *253*, 397-403
- N. Roznyatovskaya, J. Noack, M. Fühl, K. Pinkwart, J. Tübke, *Electrochimica Acta* **2016**, *211*, 926-932
- J. Noack, G. Cognard, M. Oral, M. Küttinger, N. Roznyatovskaya, K. Pinkwart, J. Tübke, *Journal of Power Sources* **2016**, *326*, 137-145
- J. Noack, L. Wietschel, N. Roznyatovskaya, K. Pinkwart, J. Tübke, *Energies* **2016**, *9*, 627
- J. Noack, T. Berger, K. Pinkwart, J. Tübke, Patent DE 102011107185
- J. Noack, J. Tübke, K. Pinkwart, Patent DE 10 2014 225 612 A1
- J. Noack, N. Roznyatovskaya, K. Pinkwart, J. Tübke, *Journal of Power Sources* **2017**, *349C*, 144-151
- J. Noack, N. Roznyatovskaya, J. Kunzendorf, M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, J. Tübke, *Journal of Energy Chemistry* **2018**, *27*, 1341-1352

Karlsruhe, den 01.11.2019 Jens Noack

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungsverzeichnis	11
2	Einleitung	12
3	Theoretische Grundlagen	14
3.1	Theorie der GALVANI'schen Elemente	14
3.1.1	Die Zelle und die Halbzelle im chemischen Gleichgewicht	17
3.1.2	Die Halbzelle unter Stromfluss	19
3.1.3	Die elektrochemische Zelle unter Stromfluss	25
3.2	Linear-Sweep Voltammetrie / Zyklische Voltammetrie	27
3.3	Linear-Sweep Amperometrie (Polarisationskurven)	28
3.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	29
3.4.1	Der OHM'sche Widerstand	31
3.4.2	Kondensator + OHM'scher Widerstand	31
3.4.3	Spule + OHM'scher Widerstand	32
3.4.4	R/C-Glied (Zeitkonstante)	33
3.4.5	Komplexere Modelle	36
3.5	Eine Klassifizierung von elektrochemischen Energiewandlern	38
3.6	Redox-Flow-Batterien	41
3.6.1	Genereller Aufbau einer Redox-Flow-Batterie	43
3.6.2	Allgemeine Aspekte der Batteriechemie von Redox-Flow-Batterien	46
3.7	Die elektrochemischen Reaktionen von Vanadiumionen in Abhängigkeit von funktionellen Elektrodenoberflächengruppen	49
3.8	Vanadium/Sauerstoff-Zellen	57
3.8.1	Vanadium/Wasser-Elektrolyse	59
3.8.2	Techno-Ökonomische Modellierung und Simulation eines Systems aus VOFC und V-PEMWE im Vergleich mit Vanadium-Redox-Flow-Batterien	61
4	Experimentelles	63
4.1	Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)	63
4.2	Die Eigenschaften der Oxidation von V(III)	64
4.3	Erhöhung der Energiedichte einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle durch Elektrolyte mit höherer Vanadiumkonzentration	65
4.4	Aufbau und Untersuchung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle	65

4.5	Entwicklung einer Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzelle auf der Basis von zwei Ionenaustauschermembranen zur Vermeidung von Wasserstoffentstehung an kathodischen Katalysatoren durch migrierte divalente Vanadiumionen	66
4.6	Langzeituntersuchungen an einer 51 cm ² VOFC	67
4.6.1	Zellaufbau einer 51 cm ² VOFC	67
4.6.2	Versuchsaufbau zum Betrieb einer 51 cm ² VOFC	68
4.6.3	Durchführung der Langzeitmessung an einer 51 cm ² VOFC	69
4.7	Entwicklung und Charakterisierung einer 280 cm ² VOFC	70
4.8	Entwicklung und Untersuchung eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs	73
4.9	In-Line Elektrolytregeneration für Vanadium-Redox-Flow-Batterien	74
5	Ergebnisse und Diskussion	76
5.1	Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)	76
5.1.1	Elektrochemische Stabilität des Lösungsmittels und der Elektrode	76
5.1.2	Die Oxidation von 0,1 M V(II)	78
5.1.3	Die Reduktion von V(III)	81
5.1.4	Charakterisierung von elektrochemisch behandelten Elektroden mittels Konfokalmikroskopie	82
5.1.5	Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung von elektrochemisch behandelten Elektroden mittels Röntgen-Photoelektronenstreuung (XPS)	85
5.2	Eigenschaften der Oxidation von V(III)	87
5.2.1	Generelle Eigenschaften und Mechanismen des Oxidationsvorganges	87
5.2.2	Die Oxidation von V(III)	90
5.3	Erhöhung der Energiedichte einer VOFC durch verbesserte Elektrolyte	92
5.3.1	Löslichkeitsversuche von Vanadylsulfat in unterschiedlichen Säuren	94
5.3.2	Elektrochemische Eigenschaften von verschiedenen Vanadiumelektrolytlösungen	96
5.4	Aufbau und Untersuchung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle	103
5.5	Entwicklung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle auf der Basis von zwei Ionenaustauschermembranen zur Vermeidung von Wasserstoffentstehung an kathodischen Katalysatoren durch migrierte divalente Vanadiumionen	107
5.6	Langzeituntersuchungen an einer 51 cm ² VOFC	113
5.6.1	Klemmspannungen und Ruhepotentiale	113
5.6.2	Entladeversuche	115
5.6.3	Entladekapazität und Energieinhalt	118
5.6.4	Polarisationskurven	119

5.6.5	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	121
5.7	Entwicklung und Charakterisierung einer 280 cm ² VOFC	123
5.8	Entwicklung und Untersuchungen eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs	131
5.9	In-Line Elektrolytregeneration für Vanadium-Redox-Flow-Batterien	139
5.10	Entwicklung und Aufbau eines Systems aus VOFC und V-PEMWE	144
5.11	Technoökonomische Betrachtungen	147
5.11.1	Modellentwicklung und -beschreibung	148
5.11.2	Beispielrechnung an einem 10 kW/ 120 kWh – Vanadium-Redox-Flow-Batteriesystem	153
5.11.3	Variation der Werte von Einflussfaktoren	158
5.11.4	Kosten eines Energiespeichersystems auf der Basis von VOFC + V-PEMWE im Vergleich mit VRFB	163
6	Zusammenfassung und Ausblick	170
7	Abbildungsverzeichnis	175
8	Literaturverzeichnis	182

1 Abkürzungsverzeichnis

CCM	Katalysatorbeschichtete Membran (engl. Catalyst Coated Membrane)
CE	Gegenelektrode (engl. Counter Electrode)
CV	Zyklisches Voltammogramm (engl. Cyclic Voltammetry) oder Zyklische Voltammetrie (engl. Cyclic Voltammetry)
DOD	Entladetiefe (engl. Depth of Discharge)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
GC	Glaskohlenstoff (engl. Glassy Carbon)
LSV	engl. Linear Sweep Voltammetry oder engl. Linear Sweep Voltammogram
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl. Membrane Electrode Assembly)
RE	Referenzelektrode (engl. Reference Electrode)
RFB	Redox-Flow-Batterie
SOC	Ladezustand (engl. State of Charge)
VOFC	Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle (engl. Vanadium Oxygen Fuel Cell)
VRFB	Vanadium-Redox-Flow-Batterie
V-PEMWE	Vanadium-Protonenaustauschmembran-Wasserelektrolyseur
WE	Arbeitselektrode (Working Electrode)

2 Einleitung

Mit der Zunahme an Erneuerbaren Energien in elektrischen Netzen steigt der Bedarf an Energiespeichern zur Deckung von Versorgungsengpässen [1, 2, 3, 4, 5]. Dabei konkurrieren Erneuerbare Energiesysteme und -speicher ungeachtet der ökologischen und Ressourcenfolgen als erstes mit preiswert verfügbaren fossilen primären Energiequellen wie Kohle, Rohöl, Erdgas und den ggf. daraus gewonnen sekundären Energiequellen wie Dieselkraftstoff. Der starke Anstieg des Rohölpreises vom Jahr 2005 bis zu seinem Spitzenwert im Juni 2008 mit 138 \$/Fass führte zu einem raschen Umdenken hinsichtlich der Suche nach preiswerten Alternativen und einem weltweit stark zugenommenen Ausbau an Erneuerbaren Energien [6]. Die weitere intensive energetische Nutzung von fossilen Energiequellen führt zu außerordentlich großen und komplexen gesellschaftlichen, ökonomischen und ökologischen Problemen, die wir heute teilweise schon wahrnehmen können [7, 8]. Aus diesen Gründen sollte Energie möglichst regenerativ erzeugt werden um eine saubere, sichere und letztendlich ökonomisch vorteilhaftere Gesellschaftsentwicklung zu gewährleisten. Ab einem gewissen Anteil von Erneuerbaren Energien im elektrischen Netz müssen Energiespeicher einen Ausgleich zwischen Erzeugung und Verbrauch schaffen, um Deckungslücken zu vermeiden [9, 10, 11, 12]. Dazu sind insbesondere stationäre elektrochemische Energiespeicher unabdingbar, da sie eine preiswerte dezentrale Speicherung ermöglichen [13, 14]. Wichtige Vertreter sind zum Beispiel Blei/Säure-, Lithium-Ionen-Batterien und Brennstoffzellen/Elektrolyseure [15, 16]. Daneben existiert eine äußerst große Zahl an Batteriechemien für Nischenanwendungen oder die sich gegenwärtig in der Forschung und in Kommerzialisierungsbestrebungen befinden [13, 17, 18, 19]. Den wichtigsten Faktor für den Vergleich und den ökonomischen Erfolg von stationären Speichersystemen bilden dabei nicht die Investitionskosten, sondern die Durchschnittskosten der Energiespeicherung (engl. levelised cost of energy - LCOE), durch die die Speicherkosten über die Lebenszeit abgebildet werden [20, 21]. Energiespeicher mit einem preiswerten Energiespeichermaterial haben deshalb potentiell niedrige LCOE wenn die Speicherzeiten einige Stunden und mehr betragen. Aus diesem Grund ist es sinnvoll für mittlere Speicherzeiten Energie und Leistung zu trennen, wie es bei Brennstoffzellen und Redox-Flow-Batterien (RFB) möglich ist [22, 23]. Einer der bekanntesten Vertreter der Redox-Flow-Technologie ist die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB), die Energie durch die Verwendung von vier löslichen Oxidationsstufen des Vanadium speichern kann [24]. Hindernisse für niedrigere Speicherkosten dieser Technologie sind die relativ niedrige Energiedichte von maximal 30 Wh/L bei schwefelsäurebasierten Systemen, sowie die Limitierung der Betriebstemperatur auf ca. 40 °C, wodurch ein Wärmemanagement notwendig wird, das die Kosten erhöht und den Wirkungsgrad und die Energiedichte erniedrigt. Dadurch sind auch Leistungsdichteerhöhungen durch Temperaturerhöhungen nur begrenzt möglich. In allen Fällen sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften der pentavalenten Vanadiumverbindungen im positiven Elektrolyt die Ursachen für die genannten Limitierungen [25]. Aus diesen Gründen wurden andere Elektrolytzusammensetzungen untersucht, die eine höhere Löslichkeit und Stabilität der V(V)-Verbindungen besitzen und aus anderen Säuren bzw. Säuregemischen [26], bzw. Additiven bestehen [27]. Eine andere Variante ist die Verwendung von alternativen positiven Redoxreaktionen wie mit $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [28], Br_2/Br^-

[29], $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ [30], O_2/O^{2-} [31, 32, 33], $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ [34, 35, 36]. Eine auf Vanadiumionen und Sauerstoff basierende Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzelle (VOFC) oder –batterie (VARFB) bietet durch den Ersatz von $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ die Möglichkeiten für höhere Energiedichten durch die Verwendung von Luftsauerstoff mit höheren Konzentrationen von V^{2+} und V^{3+} , sowie den Betrieb bei höheren Temperaturen im Vergleich zur VRFB. Dabei lassen sich zwei Konzepte unterscheiden. Einerseits als ein System aus einer Kombination von Entladevorrichtung und Ladevorrichtung (Brennstoffzelle + Elektrolyseur) oder als aus reversiblen Zellen bestehendes System (Redox-Flow-Batterie). In dieser Arbeit wurde das Konzept der Energiespeicherung aus einer Brennstoffzelle (VOFC) und einem Elektrolyseur (V-PEMWE) entwickelt und untersucht. Dadurch sollten ohne aufwendige Katalysatorentwicklungen und aufgrund einer erhofften erhöhten Leistungsfähigkeit des Konzeptes gegenüber einem reversiblen System, Aussagen über die Eigenschaften und Leistungsfähigkeiten eines solchen Energiespeichersystems getroffen werden können. Ein Speichersystem bestehend aus VOFC und V-PEMWE bietet die Möglichkeit beide Reaktionsrichtungen (Laden- und Entladen) getrennt zu optimieren, wobei davon ausgegangen wurde, dass dies zu insgesamt höheren Leistungswerten und zu niedrigeren Kosten führt. Weiterhin bietet ein getrenntes System die Möglichkeit des optimierten Einsatzes im Bereich der Elektromobilität. Die Brennstoffzelle befindet sich dabei im Fahrzeug und der Elektrolyseur stationär als Tankstelle für einen Austausch und Regeneration des Energiespeichermediums. Weiterhin kann die Kombination von VOFC und V-PEMWE als eine Weiterentwicklung der VRFB angesehen werden und bietet die Möglichkeit einer theoretisch kompakteren Speicherung von erneuerbarer Energie. Kompakte, preiswerte und sichere Energiespeicher für Haushaltanwendungen sind einer der Grundpfeiler einer zukünftigen dezentralen und auf erneuerbarer Energie basierenden Elektrizitätsversorgung.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Theorie der GALVANI'schen Elemente

Bis zum Ende des 18. Jahrhunderts waren Blitzentladungen und als Elektrisiermaschinen bezeichnete elektrostatische Generatoren die einzigen elektrischen Energiequellen. Die durch Reibung erzeugte elektrische Energie ließ sich in LEIDENER Flaschen (Kondensatoren) speichern. Parallel- und Serienschaltungen der LEIDENER Flaschen zu Batterien konnten Spannungen und Stromstärken erhöhen. Durch einen glücklichen Zufall entdeckte der Italiener LUIGI GALVANI beim Sezieren von Fröschen ein Verkrampfen von Froschschenkeln bei gleichzeitiger Entladung einer Elektrisiermaschine. Bei weiteren Versuchen entdeckte er, dass dieses Verkrampfen ebenfalls eintritt, wenn Nerven und Schenkel unterschiedliche Metalle berühren und die beiden Metalle mittels eines elektrischen Leiters verbunden werden. Bei den Metallen handelte es sich zuerst um Silber und Eisen, sowie Kupfer und Zinn in unterschiedlichen Kombinationen. Er erkannte zwar Elektrizität als Ursache der Verkrampfung, meinte aber, dass diese aus dem Tier selber stammt und nannte dies die "*tierische Elektrizität*".

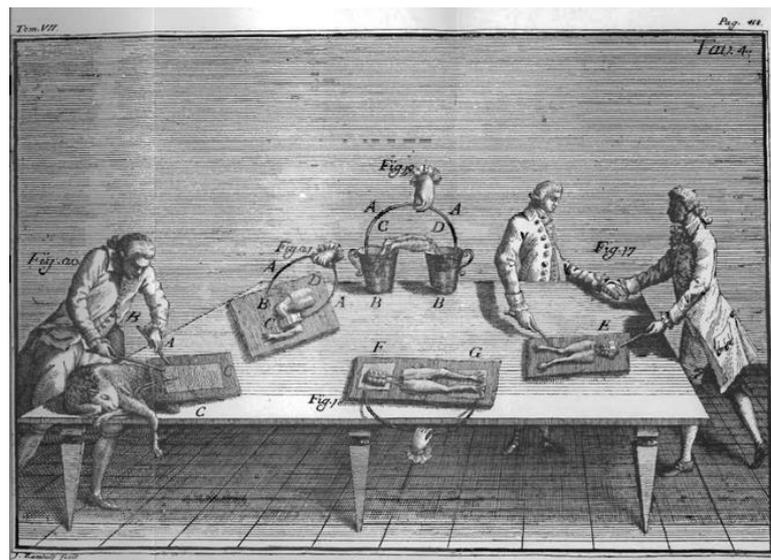


Abbildung 1: Versuchsaufbauten von LUIGI GALVANI 1791 [37]

Bei diesen Versuchen hatte GALVANI nachweislich die ersten später nach ihm benannten elektrochemischen Energiewandler aufgebaut. Dabei fungierten die Metalle als Elektroden und Redoxpaare, die feuchten Tierinnereien als Elektrolyt und der Muskel als Anzeige der auf die Nerven aufgetragenen Elektrizität. In der Folgezeit befassten sich weitere Personen mit der Untersuchung der "*tierischen Elektrizität*" an Froschschenkeln.

Die bedeutendsten Fortschritte dazu machte der Italiener ALESSANDRO VOLTA mit seinen systematischen physikalischen Untersuchungen. War er zu Beginn seiner Untersuchungen noch wie GALVANI der Ansicht der "*tierischen Elektrizität*", so entfernte er sich schnell von diesem Standpunkt und fand im

3.1 Theorie der Galvani'schen Elemente

Froschpräparat einzig ein empfindliches Elektrometer und in den verschiedenen Metallen die Ursache. Seine bahnbrechendste Erfindung war in diesem Zusammenhang die VOLTA'sche Säule [38], die bis zur Erfindung des DANIELL-Elements [39] die wichtigste Stromquelle darstellen sollte. Dabei handelt es sich um verschiedenartige Metallstücke, die durch salzwasser- oder laugegetränkte Papp- oder Lederstücken voneinander getrennt wurden. Mehrere solcher Elemente wurden übereinandergestapelt und damit elektrisch in Reihe geschaltet. Eine einfache Ausführung bestand aus Kupfer- oder Silbermünzen und Zink. Zeitgleich stellte VOLTA die erste elektrochemische Spannungsreihe auf, als er die Stärke der Elektrizität der Zellen mit unterschiedlichen Metallen und Erzen untersuchte und tabellierte.

1802 experimentierte der Deutsche RITTER wie viele andere seiner Zeit mit der VOLTA'schen Säule. Er entdeckte, dass es möglich ist, Elektrizität in einer als RITTER'sche Säule benannten Modifikation der VOLTA'schen Säule zu speichern. Dazu benutzte er allein Kupferscheiben mit dazwischenliegenden salzwassergetränkten Pappescheiben zum Aufbau. Durch wenige Minuten Aufladens durch eine VOLTA'sche Säule konnte etwas an Energie gespeichert und wieder abgegeben werden, was als erste wiederaufladbare Batterie (Akkumulator) gewertet werden kann. RITTER vermutete eine elektrische Aufladung der Metalle hinter der Energiespeicherung, wobei tatsächlich eine Änderung der Elektrolyt-lösung eintrat indem u.a. Chlorid oxidiert wurde.

Die VOLTA'sche Säule bildete die Grundlage für viele wichtige elektrische, chemische und technische Entwicklungen. Bereits 1801 entdeckten NICHOLSON und CARLISLE die elektrolytische Zersetzung von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff [40]. 1803 entdeckte BRUGNATELLI die elektrolytische Abscheidung von Metallen [41]. 1808 gelang die Entdeckung der Alkalimetalle durch DAVY und deren elektrolytische Herstellung [42]. SÖMMERING entwickelte 1809 einen Telegraphen, der Nachrichten auf der Basis von elektrolytischer Gasentwicklung signalisierte [43]. 1825 entdeckte OHM das nach ihm benannte OHM'sche Gesetz [44] und schließlich FARADAY 1833 die nach ihm benannten Gesetze der Elektrolyse, die eine erste quantitative Beschreibung von elektrochemischen Vorgängen erlaubten [45].

Die VOLTA'sche Säule war noch recht einfach aufgebaut und besaß gerade nach FARADAYS Entdeckungen einige Nachteile, die insbesondere die Leistungsfähigkeit und Effizienz betrafen. 1836 entwickelte DANIELL das nach ihm benannte DANIELL-Element [39]. Dieses besteht aus einem Kupferzylinder und einer Zinkstange, was zuerst keinen Unterschied zur VOLTA'schen Säule bedeutet. Um einen möglichst langen konstanten Strom zu erzielen wird aber das entstehende Zinkoxid an einer amalgamierten Zinkstange kontinuierlich von unten entfernt. Ein Tonseparator sorgt für eine räumliche Trennung der Halbzellen. Der Elektrolyt besteht aus schwefelsaurer Kupfersulfatlösung, wobei sich noch zusätzlich festes Kupfersulfat in der positiven Halbzelle befindet.

1839 entdeckten GROVE und SCHÖNBEIN die "*gasförmige VOLTA'sche Säule*", was heute die Grundlage der Brennstoffzellen bildet [46, 47, 48].

GALVANI'sche Elemente sind aus unserem heutigen Leben nicht mehr wegzudenken. Es existieren neben vielen bekannten Systemen kaum zählbar viele Kombinationen aus Redoxpaaren, die viele Nischen

3.1 Theorie der Galvani'schen Elemente

besetzt haben oder in der Entwicklung sind. Je nach Anwendungsfall kann auf eine Palette von unterschiedlichen kommerziellen Systemen zurückgegriffen werden.

GALVANI'sche Elemente lassen sich klassisch in drei verschiedene Kategorien einteilen:

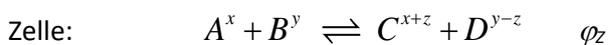
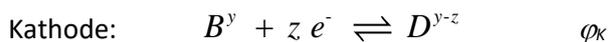
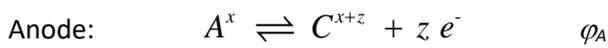
- Primärzellen
- Sekundärzellen
- Tertiärzellen (Brennstoffzellen)

Bei Primärzellen handelt es sich um elektrisch nicht wieder aufladbare GALVANI'sche Elemente, bei denen zumeist die Elektrodenmaterialien auch die aktiven Massen bilden. Elektrische Verschaltungen von Einzelzellen werden als Batterien bezeichnet, wobei gerade im englischen Sprachraum auch Einzelzellen als Batterie bezeichnet werden.

Bei Sekundärzellen handelt es sich um elektrisch aufladbare GALVANI'sche Elemente, die auch als Stromsammler (Akkumulatoren) bezeichnet werden. Die aktiven Massen können dabei das Elektrodenmaterial selbst oder auch gelöste Salze sein. Wie bei den Primärzellen können sowohl Verschaltungen als auch Einzelzellen als Batterie bezeichnet werden.

Brennstoffzellen sind kontinuierlich arbeitende Reaktoren, bei denen ein Brennstoff (das Reduktionsmittel) durch eine elektrochemische Zelle mittels eines Oxidationsmittels kontinuierlich umgesetzt wird. Das Aktivmaterial wird von außen durch die Zelle geführt und die Reaktionsprodukte abgeleitet.

Alle GALVANI'schen Elemente funktionieren in der einfachsten Form nach folgenden Reaktionsgleichungen mit korrespondierenden Redoxpaaren:



Die Anode bezeichnet die Elektrode, zu der Anionen wandern und wo die Oxidation stattfindet. Als Kathode wird die Elektrode bezeichnet, zu der Kationen wandern und an der eine Reduktion stattfindet. Lassen sich alle beide Teilreaktionen durch Zuführung von elektrischer Energie umkehren, so handelt es sich um Sekundärzellen, im anderen Fall um Primärzellen.

Die elektrische Spannung galvanischer Elemente berechnet sich durch die Differenz der Potentiale der Teilreaktionen unter Berücksichtigung des Membranpotentials:

$$U_{OCV} = \varphi_K - \varphi_A + U_M \quad 3.1$$

Dabei handelt es sich um die Ruhespannung oder auch Klemmspannung (engl. open circuit voltage – OCV) der Zelle, historisch als elektromotorische Kraft bezeichnet. Die praktisch gemessene Klemm-

3.1 Theorie der Galvani'schen Elemente

spannung liegt durch Nichtberücksichtigung von verschiedenen Effekten meist unterhalb des theoretischen Wertes, kann sich jedoch auch durch z.B. Ausbildung von Membranpotentialen darüber befinden. Zur Berechnung der Klemmspannung sind die Potentiale der Teilreaktionen notwendig. Diese können entweder gegenüber einer Elektrode mit bekanntem Potential gemessen oder aus thermodynamischen Daten oder aus Standardelektrodenpotentialen berechnet werden.

3.1.1 Die Zelle und die Halbzelle im chemischen Gleichgewicht

Für das chemische Gleichgewicht der Oxidationsreaktion von A nach C gilt:



Die Gleichgewichtskonstante K dieser Reaktion ist:

$$K = \frac{[C^{x+z}]^c}{[A^x]^a} \quad 3.3$$

Die molare GIBBS-Energie ΔG errechnet sich aus dem negativen Produkt von Anzahl übertragener Elektronen z , Faraday-Konstante und Zellspannung:

$$\Delta G = -zF\varphi \quad 3.4$$

Die GIBBS-Energie kann aus thermodynamischen Daten über die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung berechnet werden:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 3.5$$

Damit lässt sich aus den einzelnen Reaktionsenthalpien und der Entropie direkt die Zellspannung errechnen. Die Änderung der GIBBS-Energie berechnet sich aus den Standard-GIBBS-Energien und dem Produkt aus der Gaskonstanten, Temperatur und Gleichgewichtskonstanten:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad 3.6$$

Durch Einsetzen der Konzentrationsbeziehungen der Gleichgewichtskonstanten

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \left(\frac{[C^{x+z}]^c}{[A^x]^a} \right) \quad 3.7$$

und von Gleichung 3.4

$$zF\varphi = zF\varphi^0 - RT \ln \left(\frac{[C^{x+z}]^c}{[A^x]^a} \right) \quad 3.8$$

3.1 Theorie der Galvani'schen Elemente

erhält man die NERNST-Gleichung, die eine Beziehung der Potentialdifferenzen zur Konzentration und der Temperatur herstellt.

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[C^{x+z}]^c}{[A^x]^a} \right) \quad 3.9$$

Bzw.:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad 3.10$$

Zu beachten ist, dass allgemein statt der Konzentrationen c die Aktivitäten a eingesetzt werden müssen. Die Aktivitäten unterscheiden sich oftmals kaum von den Konzentrationen, weshalb normalerweise die Konzentrationen verwendet werden. Für die chemischen Gleichgewichte der Halbzellenreaktionen der Anode und der Kathode ergeben sich somit analog die NERNST-Gleichungen der Halbzellen:

Anode:

$$\varphi_A = \varphi_A^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[C]^c}{[A]^a} \right) \quad 3.11$$

Kathode:

$$\varphi_C = \varphi_C^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[D]^d}{[B]^b} \right) \quad 3.12$$

Mit Gleichung 3.4, anhand tabellierter Werte der elektrochemischen Spannungsreihe oder durch Messungen lassen sich die Standardpotentiale φ_A^0 und φ_C^0 der Redoxpaare ermitteln.

Die Differenzen der Standardpotentiale ergeben die Standardpotentialdifferenz oder NERNST-Spannung unter Standardbedingungen:

$$U_{Nernst}^0 = \Delta\varphi_Z^0 = \varphi_K^0 - \varphi_A^0 \quad 3.13$$

Dadurch lassen sich die NERNST-Spannungen von galvanischen Elementen konzentrationsabhängig und außerhalb der Standardbedingungen errechnen:

$$U_{Nernst} = \Delta\varphi_Z = \Delta\varphi_Z^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) \quad 3.14$$

Da in elektrochemischen Zellen oftmals ein Separator zur Trennung der beiden Halbzellen benutzt wird, sollte das Membranpotential beachtet werden, das einen beachtlichen Beitrag zur Zellspannung liefern kann. Da generell unterschiedliche Konzentrationen von Stoffen elektrische Potentiale bilden, haben auch Membranen ein Potential, das im einfachsten Fall durch das DONNAN-Potential beschrieben wird, und die Form einer NERNST-Gleichung hat:

$$\varphi_M = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[C][D]}{[A][B]} \right) \quad 3.15$$

Dadurch ergibt sich folgende Gleichung für die Klemmspannung einer elektrochemischen Zelle:

$$U_{OCV} = U_{Nernst} + U_M \quad 3.16$$

3.1.2 Die Halbzelle unter Stromfluss

Fließt ein elektrischer Strom durch eine Zelle, so unterscheidet sich die resultierende Spannung von der Gleichgewichtsspannung. Auch die Halbzellpotentiale unterscheiden sich von den Ruhepotentialen. Im Folgenden wird wieder die anodische Oxidation einer Reaktion betrachtet:



Die Geschwindigkeit v_A dieser Reaktion 1. Ordnung ergibt sich zu:

$$v_A = k_A \cdot c_A \quad 3.18$$

Mit dem 1. FARADAY'schen Gesetz, wobei A die Elektrodenfläche ist:

$$v_A = \frac{i_A}{z \cdot F \cdot A} = k_A \cdot c_A \quad 3.19$$

Für die Rückreaktion lassen sich analog die gleichen Beziehungen aufstellen, da es sich um ein dynamisches Gleichgewicht aus Hin- und Rückreaktionen handelt:

$$v_C = \frac{i_C}{z \cdot F \cdot A} = k_C \cdot c_C \quad 3.20$$

Die resultierende gesamte Reaktionsgeschwindigkeit $v_{res,A}$ der anodischen Oxidationsreaktion ergibt sich aus der Geschwindigkeit der Vorwärtsreaktion abzüglich der Geschwindigkeit der Rückwärtsreaktion:

$$v_{res,A} = v_A - v_C \quad 3.21$$

$$v_{res,A} = k_A \cdot c_A - k_C \cdot c_C = \frac{i_A}{z \cdot F \cdot A} - \frac{i_C}{z \cdot F \cdot A} \quad 3.22$$

Die resultierende Stromdichte $i_{res,A}$ ist die Differenz der Teilstromdichten:

$$i_{res,A} = i_A - i_C \quad 3.23$$

$$i_{res,A} = n \cdot F \cdot A \cdot (k_A \cdot c_A - k_C \cdot c_C) \quad 3.24$$

Mit Gleichung 3.24 lässt sich die resultierende Stromdichte durch die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen beschreiben. Der Einfluss des Potentials lässt sich mit Hilfe der ARRHENIUS-Gleichung und

3.1 Theorie der Galvani'schen Elemente

den Energieänderungen im Verlauf einer chemischen Reaktion beschreiben, die grundsätzlich über einen Übergangszustand, bzw. aktivierten Komplex verlaufen (siehe Abbildung 2).

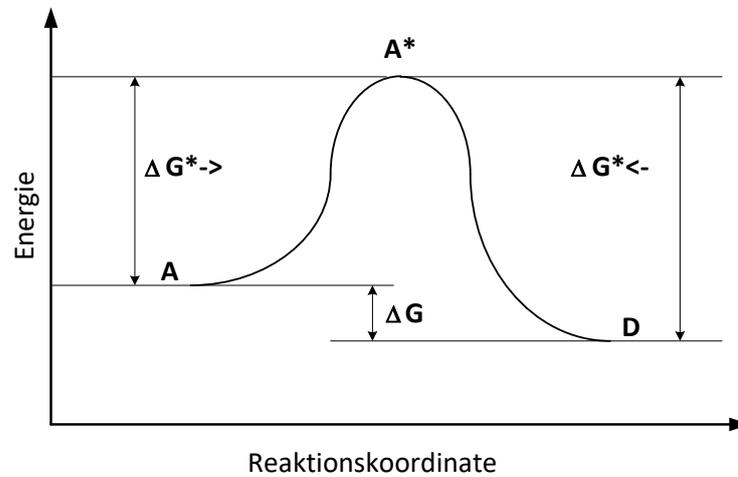


Abbildung 2: Energieverlauf einer Reaktion 1. Ordnung

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad 3.25$$

$$k = A' \cdot e^{\frac{-\Delta G^*}{RT}} \quad 3.26$$

In Abbildung 3 ist der Reaktionsverlauf bei einer Änderung des Potentials in positive Richtung dargestellt (grüne, gestrichelte Kurve). Die Potentialänderung ($\varphi = \frac{\Delta G}{zF}$) in positive Richtung erhöht die Energie von A und dem aktivierten Komplex A*. Dadurch erniedrigt sich die Aktivierungsenergie $\Delta G_{0,A}^*$ für die Hinreaktion, während sich die der Rückreaktion ($\Delta G_{0,C}^*$) erhöht.

In diesem Beispiel wird also die Oxidation mit zunehmendem Potential begünstigt, während die Reduktion verlangsamt wird. Der Unterschied zwischen den beiden Aktivierungsenergien beträgt nicht wie zuerst erwartet würde ein Betrag von $zF\varphi$, sondern ist durch Verschiebung des Maximums oftmals unsymmetrisch, weshalb der Symmetriefaktor α eingeführt wird.

Dadurch unterscheiden sich die Aktivierungsenergien für anodische Hinreaktion und kathodische Rückreaktion um folgende Beträge:

$$\Delta G_A^* = \Delta G_{0,A}^* - (1 - \alpha) zF\varphi \quad 3.27$$

$$\Delta G_C^* = \Delta G_{0,C}^* + \alpha zF\varphi \quad 3.28$$

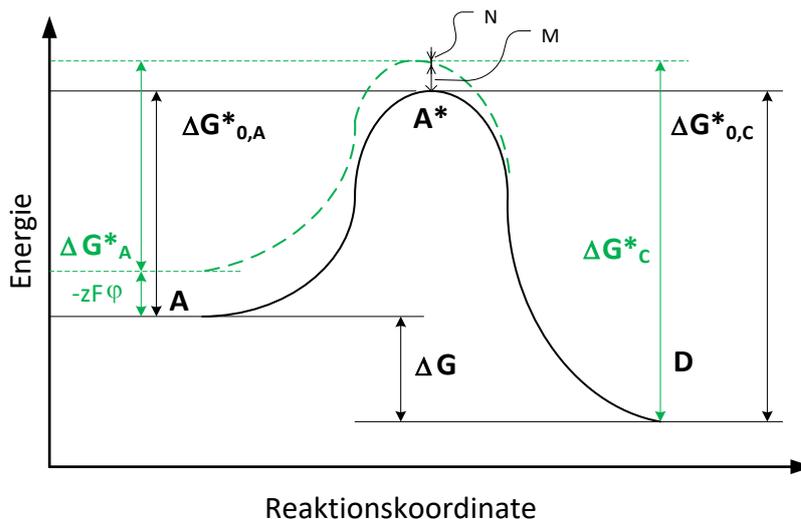


Abbildung 3: Änderung der GIBBS-Energie bei Potentialänderung ($M = (1-\alpha)nF\varphi$, $N = \alpha nF\varphi$)

Das Einsetzen von Gleichung 3.27 und Gleichung 3.28 in die ARRHENIUS-Gleichung 3.26 liefert folgende Ausdrücke:

$$k_A = A_A e^{\frac{-\Delta G_{0,A}^* + (1-\alpha)zF\varphi}{RT}} = A_A e^{\frac{-\Delta G_{0,A}^*}{RT}} e^{\frac{(1-\alpha)zF\varphi}{RT}} = k_A^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)zF\varphi}{RT}} \quad 3.29$$

$$k_C = A_C e^{\frac{-\Delta G_{0,C}^* - \alpha zF\varphi}{RT}} = A_C e^{\frac{-\Delta G_{0,C}^*}{RT}} e^{\frac{-\alpha zF\varphi}{RT}} = k_C^0 \cdot e^{\frac{-\alpha zF\varphi}{RT}} \quad 3.30$$

Unter Berücksichtigung eines Falles im Gleichgewicht, bei dem die Konzentrationen von $c_A^* = c_C^*$ sind, entsteht ein formales Standardpotential $\varphi = \varphi^0$. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion sind gleich:

$$v_A = v_C \quad 3.31$$

$$k_A \cdot c_A^* = k_C \cdot c_C^* \quad 3.32$$

ebenso die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen:

$$k_A = k_C \quad 3.33$$

Mit den Gleichungen 3.29 und 3.30 kann die Standardgeschwindigkeitskonstante k^0 eingeführt werden:

$$k_A^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)zF\varphi}{RT}} = k_C^0 \cdot e^{\frac{-\alpha zF\varphi}{RT}} = k^0 \quad 3.34$$

Durch Einsetzen der Gleichung 3.34 in 3.29 und 3.30 entsteht eine Beziehung zum Überpotential η :

$$\eta = \varphi - \varphi^0 \quad 3.35$$

$$k_A = k^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} \quad 3.36$$

$$k_C = k^0 \cdot e^{\frac{-\alpha zF\eta}{RT}} \quad 3.37$$

Durch Einsetzen dieser Beziehungen in Gleichung 3.24 ergibt sich schließlich folgende Strom-Spannungs-Beziehung:

$$i_{res,A} = n \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot \left[c_A \cdot e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} - c_C \cdot e^{\frac{-\alpha zF\eta}{RT}} \right] \quad 3.38$$

3.1.2.1 Die Austauschstromdichte i_0

Die Hin- und Rückreaktion von 3.2 im Gleichgewichtszustand laufen mit der gleichen Geschwindigkeit ab (Chemisches Gleichgewicht). Dadurch lässt sich die Gleichung 3.38 umschreiben:

$$n \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot c_A \cdot e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} = n \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot c_C \cdot e^{\frac{-\alpha zF\eta}{RT}}$$

Im Gleichgewichtszustand gibt es keinen Konzentrationsgradienten und die Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche sind gleich der in der Lösung. Durch Umformen entsteht eine konzentrationsabhängige Beziehung zwischen dem Standardpotential und dem Elektrodenpotential:

$$c_A^* \cdot e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} = c_C^* \cdot e^{\frac{-\alpha zF\eta}{RT}} \quad 3.39$$

$$\frac{c_C^*}{c_A^*} = \frac{e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}}}{e^{\frac{-\alpha zF\eta}{RT}}} \quad 3.40$$

$$\frac{c_A^*}{c_C^*} = e^{\frac{zF\eta}{RT}} \quad 3.41$$

$$\frac{zF\eta}{RT} = \ln \left(\frac{c_A^*}{c_C^*} \right) \quad 3.42$$

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_A^*}{c_C^*} \right) \quad 3.43$$

$$\varphi - \varphi^{0'} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_A^*}{c_C^*} \right) \quad 3.44$$

$$\varphi = \varphi^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_A^*}{c_C^*} \right) \quad 3.45$$

3.1 Theorie der Galvani'schen Elemente

Die gleich schnellen Hin- und Rückreaktionen lassen sich als eine Art FARADAY'scher Strom auffassen, wobei nach außen kein Strom fließt. Die Ströme von Hin- und Rückreaktion sind dabei gleich und werden Austauschstromdichte i_0 genannt:

$$i_0 = i_A = i_C \quad 3.46$$

Für den Teilstrom der Reaktion von A zu C ergibt sich aus der Gleichung 3.38 der Zusammenhang für den oxidativen (anodischen) Strom:

$$i_0 = i_A = n \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot c_A \cdot e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} \quad 3.47$$

Mit Gleichung 3.41 und Gleichung 3.47 lässt sich die Austauschstromdichte in Abhängigkeit beider Konzentrationen ausdrücken:

$$i_0 = n \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot c_A^{*\alpha} c_C^{*(1-\alpha)} \quad 3.48$$

3.1.2.2 Die Abhängigkeiten des elektrischen Stromes vom Überpotential

Mit der allgemeinen Gleichung 5.36 zur Strom-Potentialbeziehung und Gleichung 3.48 für die Austauschstromdichte entsteht eine Strom-Potentialbeziehung, die ohne Gleichgewichtskonstanten auskommt.

$$\frac{i_{res,A}}{i_0} = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot \left[c_A \cdot e^{\frac{(1-\alpha)zF(\varphi-\varphi^0)}{RT}} - c_C \cdot e^{\frac{-\alpha zF(\varphi-\varphi^0)}{RT}} \right]}{n \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot c_A^{*\alpha} c_C^{*(1-\alpha)}} \quad 3.49$$

$$\frac{i_{res,A}}{i_0} = \frac{\left[c_A \cdot e^{\frac{(1-\alpha)zF(\varphi-\varphi^0)}{RT}} - c_C \cdot e^{\frac{-\alpha zF(\varphi-\varphi^0)}{RT}} \right]}{c_A^{*\alpha} c_C^{*(1-\alpha)}} \quad 3.50$$

Oder anders geschrieben als die Strom-Überpotentialbeziehung:

$$i_{res,A} = i_0 \cdot \left[\frac{c_A}{c_A^*} \cdot e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} - \frac{c_C}{c_C^*} \cdot e^{\frac{-\alpha zF\eta}{RT}} \right] \quad 3.51$$

Die Konzentrationen von Edukten und Produkten an der Elektrodenoberfläche sind an deren endliche und spezifische Diffusionsgeschwindigkeiten gebunden. Dadurch steigt der Strom mit einer Erhöhung des Überpotentials nur bis zu einem Maximum, dessen Höhe durch die Diffusion der Reaktanten bestimmt wird (siehe Abbildung 4).

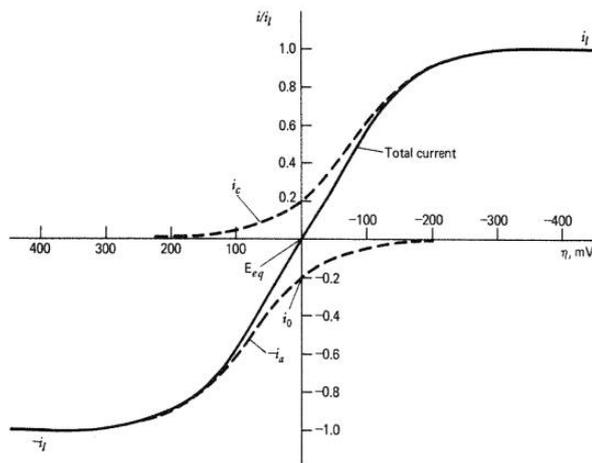


Abbildung 4: Beispielhafte Strom-Überpotentialkurve mit i_L – limitierende Stromdichte [49]

Bei niedrigen Stromdichten, insbesondere bei niedrigen Überpotentialen, können Massentransporteffekte vernachlässigt werden (BUTLER-VOLMER-Gleichung):

$$i = i_0 \cdot \left[e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha zF\eta}{RT}} \right] \quad 3.52$$

Dadurch hängt die resultierende Stromdichte i nur noch von i_0 , α , der Temperatur T und dem Überpotential η ab.

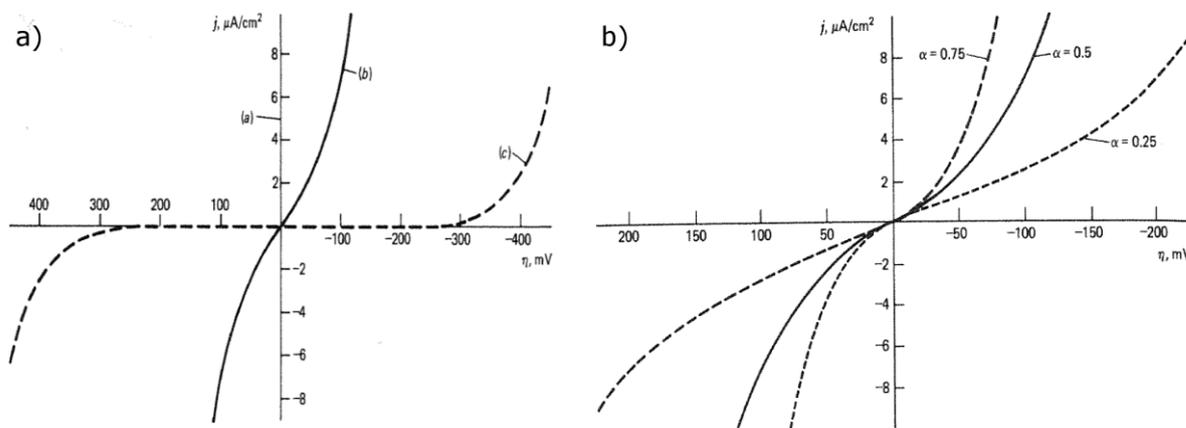


Abbildung 5: Abhängigkeiten der Stromdichte i mit dem Überpotential für a) unterschiedliche Austauschstromdichten i_0 (a – 1 mA/cm^2 , b – 1 µA/cm^2 , c – 1 nA/cm^2), b) unterschiedliche Symmetriefaktoren α [49]

Die Austauschstromdichte i_0 ist proportional zur Aktivierungsenergie E_A und kann als ein Aktivierungsüberpotential betrachtet werden. Je niedriger die Austauschstromdichte i_0 , desto langsamer verlaufen die Reaktionen und desto größer ist das Aktivierungsüberpotential, das durch den Abstand vom Gleichgewichtspotential bis zum Anstieg der Stromdichte entsteht (siehe Abbildung 5a). Das Aktivierungsüberpotential kann mehrere hundert Millivolt betragen und dadurch maßgeblich elektrochemische Reaktionen beeinflussen. Der Symmetriefaktor α hat für eine ideal ablaufende reversible Reaktion den

3.1 Theorie der Galvani'schen Elemente

Wert 0,5 für Hin- und Rückreaktionen. In der Realität ist dies nur selten der Fall. Je höher der Symmetriefaktor ist, desto größer ist der Anstieg der Stromdichte mit dem Überpotential und desto schneller läuft eine Reaktion ab (siehe Abbildung 5b).

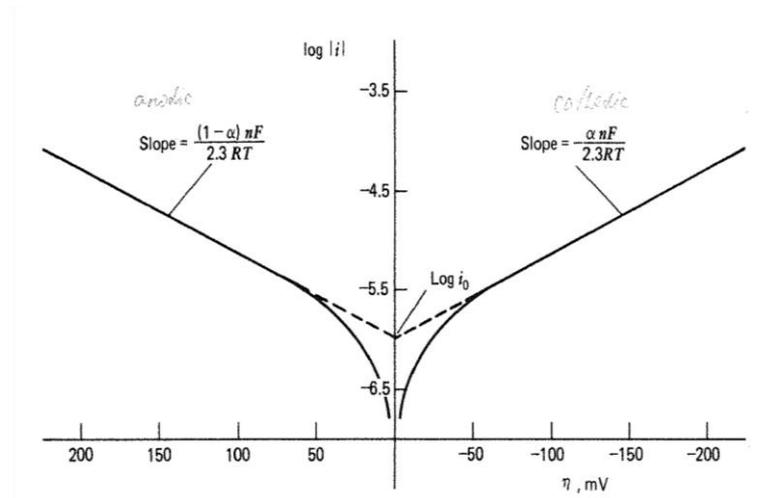


Abbildung 6: Tafel-Plots mit $n = 1$, $\alpha = 0,5$, $T = 298 \text{ K}$ und $i_0 = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [49]

Beim Symmetriefaktor sind Hin- und Rückreaktionen gekoppelt, weshalb die Summe den Wert 1 ergeben muss. Schnell ablaufende Hinreaktionen mit $\alpha > 0.5$ bedingen damit langsamer ablaufende Rückreaktionen mit $\alpha < 0.5$. Die Austauschstromdichte i_0 und der Symmetriefaktor α sind neben den verwendeten Redoxpaaren und Lösungsmitteln stark von den verwendeten Elektroden abhängig und können sich ggf. auch während der Reaktion ändern, wenn sich die Elektroden durch z.B. Oxide verändern.

3.1.3 Die elektrochemische Zelle unter Stromfluss

Die Zellspannung der Zelle unter Stromfluss unterscheidet sich je nach Stromrichtung (Laden, Entladen) von der Klemmenspannung in Gleichung 3.14 durch vielfältige Einflüsse, die sich als Spannungsverluste äußern. Oftmals werden diese Verluste auch als IR-Verluste (engl. IR-Drop) bezeichnet, wobei die Widerstände oftmals ebenfalls vom elektrischen Strom abhängen (Kinetik). Die wichtigsten Verluste sind:

- OHM'sche Verluste (durch elektrische Widerstände der Komponenten und Leitungen sowie Übergangswiderstände)
- Kinetik (bedingt durch die Geschwindigkeiten der ablaufenden Reaktionen)
- Stofftransport (Diffusion von Reaktionspartnern von und zu den Elektroden)

$$U_{\text{Zelle}} = U_{\text{OCV}} - U_{\text{Ohm}} - U_{\text{Kinetik}} - U_{\text{Stofftransport}} \quad 3.53$$

Die OHM'schen Verluste ergeben sich aus der Summe der elektrischen Widerstände der stromführenden Komponenten:

3.1 Theorie der Galvani'schen Elemente

$$U_{Ohm} = IR_{Elektrode} + IR_{Membran} + IR_{Elektrolyt} + IR_{Leitungen} + IR_{Übergänge} + \dots \quad 3.54$$

Die kinetischen Verluste ergeben sich aus der Summe der Spannungsabfälle durch die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Halbzellenreaktionen:

$$U_{Kinetik} = \varphi_{E_A,K} + \varphi_{E_A,A} \quad 3.55$$

Dadurch ergibt sich folgende allgemeine Gleichung für die Spannung einer Zelle:

$$U_{Zelle}(SOC, I) = U_{Nernst}(SOC) + U_M - U_{Ohm}(I) - U_{Kinetik}(SOC, I) - U_{Stofftransport}(SOC, I) \quad 3.56$$

Oder detaillierter mit Halbzellenreaktionen:

$$U_{Zelle} = \varphi_K - \varphi_A - \varphi_{E_A,K} - \varphi_{E_A,A} - \varphi_{Diff,K} - \varphi_{Diff,A} - IR_{Ohm} + U_M \quad 3.57$$

Einige der wichtigen Potentiale beim Laden und Entladen einer VRFB sind in Abbildung 7 dargestellt.

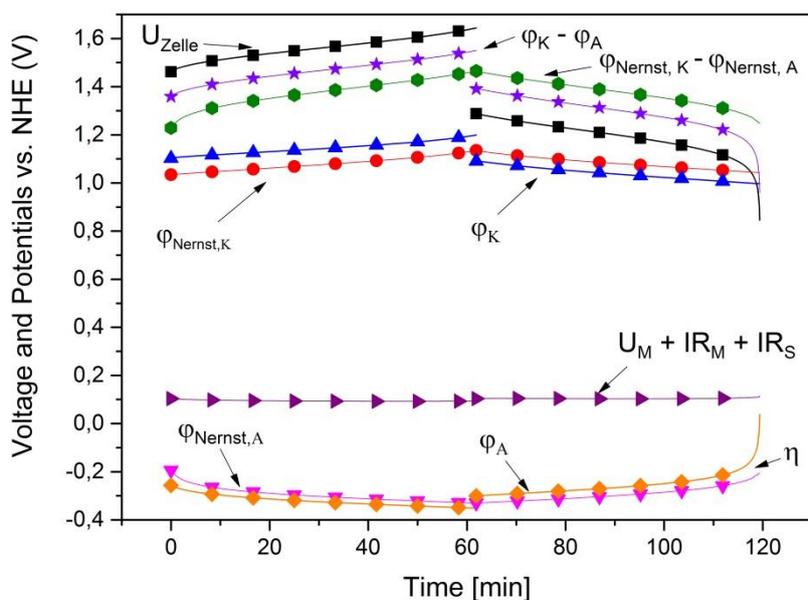


Abbildung 7: Potentiale und Spannungen einer VRFB beim Laden und Entladen (1,6 M V, 2 M H₂SO₄, 37,5 mA/cm²) [Eigene Messung]

Die theoretische Kapazität Q der galvanischen Elemente berechnet sich aus den FARADAY'schen Gesetzen und bezeichnet die elektrochemisch maximal mögliche Ladungsträgermenge, die umgesetzt werden kann.

$$Q_{theor} = I \cdot t = n \cdot z \cdot F = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F \quad 3.58$$

Die theoretische Kapazität ist neben der FARADAY-Konstante abhängig von der Anzahl der übertragenen Elektronen z und der Stoffmenge n .

3.2 Linear-Sweep Voltammetrie / Zyklische Voltammetrie

Da die Stoffumsetzung häufig mit Nebenreaktionen verbunden ist, kann aus dem gemessenen Strom eine reale Kapazität ermittelt werden, die in Lade- und Entladekapazitäten unterschieden wird.

$$Q_{\text{prakt}} = \int_{t_1}^{t_2} I \cdot dt \quad 3.59$$

Das Verhältnis zwischen Entlade- und Ladekapazitäten wird als Ladungsträgerwirkungsgrad η_{CE} bezeichnet (Coulombeffizienz).

$$\eta_{CE} = \frac{Q_{\text{Entladen}}}{Q_{\text{Laden}}} \quad 3.60$$

Die Kapazitäten lassen sich normiert auf eine Masse angeben. Dadurch erhält man spezifische Kapazitäten z.B. in Ah/g. Die spezifischen Kapazitäten können entweder auf eine Masse oder ein Volumen bezogen sein. Dann handelt es sich entweder um gravimetrische oder volumetrische Kapazitäten. Dabei sollte berücksichtigt werden welche Massen oder Volumina gemeint sind. Es ist üblich die Massen oder Volumina der Aktivmaterialien einzusetzen, aber auch einer vollständigen Zelle mit Gehäuse, Anschlüssen usw. oder eines kompletten Batteriesystems mit Elektronik, Kühlung usw.

Die umsetzbare Energie ergibt sich aus der Multiplikation von Kapazität und Klemmspannung:

$$W_{\text{theor}} = U_{\text{theor}} \cdot Q_{\text{theor}} \quad 3.61$$

wobei praktisch der reale und nichtlineare Verlauf der Spannung (und ggf. der Stromstärke I) berücksichtigt werden muss:

$$W_{\text{prakt}} = \int_{t_1}^{t_2} I(t) \cdot U(t) dt \quad 3.62$$

Wie bei den spezifischen Kapazitäten lassen sich ebenso der energetische Wirkungsgrad η_{EE} , der Spannungswirkungsgrad η_{VE} und spezifische Energien (Energiedichten) w errechnen. Auch hiersollte darauf geachtet werden, auf was sich die Energiedichten beziehen. Insbesondere die Spannung ist nichtlinear im Verlauf des Ladevorgangs und stromabhängig. Dadurch unterscheiden sich Energiedichten für einen Batterietyp zum Teil deutlich voneinander.

3.2 Linear-Sweep Voltammetrie / Zyklische Voltammetrie

Bei der Linear-Sweep Voltammetrie (LSV) wird das Potential einer Elektrode (Arbeitselektrode – WE) gegenüber einer Referenzelektrode (RE) konstant mit der Zeit zwischen zwei Potentialgrenzen variiert und der Stromfluss gegenüber einer Gegenelektrode (CE) registriert (siehe Abbildung 8). Die Potentialänderungsgeschwindigkeit wird auch Vorschubgeschwindigkeit genannt.

3.3 Linear-Sweep Amperometrie (Polarisationskurven)

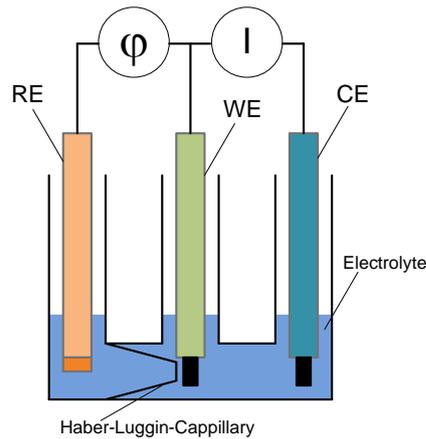


Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer Anordnung für elektrochemische Halbzellenuntersuchungen

Mit der LSV können Aussagen über

- Anzahl der ablaufenden Reaktionen im Potentialbereich
- Formalpotentiale von Redoxreaktionen
- Kinetik von Redoxreaktionen durch Ermittlung der Austauschstromdichte i_0 über TAFEL-Plot
- Symmetriefaktor α von Redoxreaktionen über TAFEL-Plot
- Elektrochemische Stabilität des Elektrolytes
- Nebenreaktionen
- Kapazitäten (Deckschichtströme)

getroffen werden.

Bei der zyklischen Voltammetrie wird gegenüber der LSV die Vorschubgeschwindigkeit bei Erreichen einer Potentialgrenze im Vorzeichen umgekehrt. Dadurch können in einem Durchgang Hin- und Rückreaktionen untersucht werden. Zusätzlich zur LSV können bei geeigneten experimentellen Bedingungen Aussagen zur elektrochemischen Reversibilität und Stabilität getroffen werden.

3.3 Linear-Sweep Amperometrie (Polarisationskurven)

Polarisationskurven sind vorrangig bei der Untersuchung von Brennstoffzellen in Verwendung, können jedoch auch für jeden anderen elektrochemischen Wandler für positive und negative Ströme genutzt werden. Dabei wird typischerweise eine Zelle benutzt und der elektrische Strom mit der Zeit variiert. Dadurch ergeben sich Kurven, die Aussagen zur Kinetik, Zellwiderständen und Massentransport aber auch Leistung (Strom multipliziert mit Spannung) ergeben (siehe Abbildung 9).

3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

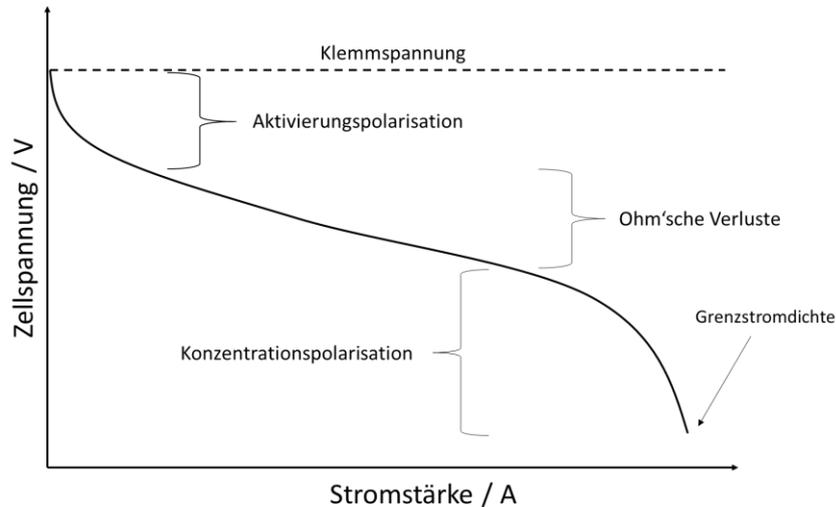


Abbildung 9: Ursachen der Spannungsverluste in Polarisationskurven

Der Nulldurchgang des linearen Bereichs mit der y-Achse ergibt durch Subtraktion mit der Klemmspannung die Aktivierungsüberspannung und entspricht der Aktivierungsenergie der einen oder beider Reaktionen (je nach Messmethode). Der Anstieg des linearen Bereichs entspricht dem Zellwiderstand. Der Bereich der Konzentrationspolarisation verläuft in eine limitierende Stromdichte, die durch die Geschwindigkeit der an die Elektrode transportierten Reaktanten bestimmt wird (Diffusion, Konvektion).

3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die EIS ist ein nützliches Werkzeug, um Eigenschaften der Zelle als auch deren Komponenten zu ermitteln.

Mit geeignetem experimentellem Equipment (mehrere Referenzelektroden, Mehrkanalimpedanzanalysator) ist es möglich, die Eigenschaften von Zellen, Membranen, Oberflächeneffekten und Halbzellen In-Situ zu untersuchen. Bei der EIS wird entweder eine sinusförmige Wechselspannung (potentiostatische EIS) oder ein Wechselstrom (galvanostatische EIS) der Klemmspannung oder ein Gleichstrom oder -spannung (DC-Offset) überlagert (siehe Abbildung 10). Dabei wird die entstehende phasen- und amplitudenverschobene Strom- oder Spannungsantwort gemessen und die Impedanz berechnet.

Die Anregungsfrequenz wird während der Messung typischerweise zwischen 0,1 – 1 MHz schrittweise variiert, um Impedanz- und Phasenwerte in Abhängigkeit von der Frequenz zu erhalten. Je niedriger die Frequenz ist, desto mehr werden elektrodenfernere Prozesse gemessen.

- 100 kHz – mehrere Mhz Dielektrische Eigenschaften
- 10 kHz – 100 kHz Eigenschaften der Elektrodenoberfläche
- 100 Hz – 10 kHz Eigenschaften von Redoxreaktionen
- 0,01 – 100 Hz Stofftransporteffekte

3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

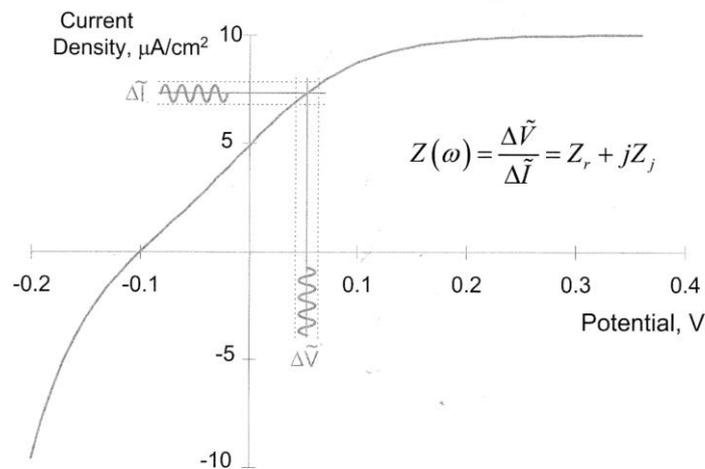


Abbildung 10: Messprinzip der elektrochemischen Impedanzspektroskopie [50]

Eine sinusförmige Wechselspannung ist gegeben durch folgende Gleichung:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad 3.63$$

$$\omega = 2\pi f \quad 3.64$$

Der resultierende phasenverschobene elektrische Strom berechnet sich analog aber zusätzlich mit einem Winkel ϕ für den Betrag der Phasenverschiebung:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad 3.65$$

Die Impedanz Z ist der Wert des Wechselstromwiderstandes (kartesisch, polar, imaginär):

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = |Z| \cdot e^{i\phi} = R + jX \quad 3.66$$

Ergebnisse der EIS werden hauptsächlich in zwei Diagrammtypen dargestellt und ausgewertet. Im BODE-Plot werden Impedanz und Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt. Im NYQUIST-Plot werden Real- (Z') und Imaginärteil (Z'') der Impedanz dargestellt. Zur Beurteilung der Ergebnisse ist es sinnvoll, BODE- und NYQUIST-Plots zu betrachten, da sie sich gegenseitig ergänzen.

Eine elektrochemische Zelle oder Halbzelle kann als eine Kombination von mehreren unterschiedlichen elektrischen Elementen (Widerstand, Kondensator, Spule) aber auch elektrochemischen Elementen (Warburg, CPE, usw.) aufgefasst werden. Alle Elemente äußern sich in einer Impedanz, die zu der gesamten Impedanz der Zelle beiträgt. Die Elemente können vielfältig parallel und seriell verschaltet sein und ergeben ein Ersatzschaltbild für die Zelle oder Halbzelle. Dabei gelten die Grundlagen der Widerstandsberechnung.

3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Reihenschaltung:

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad 3.67$$

Parallelschaltung:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}} \quad 3.68$$

3.4.1 Der OHM'sche Widerstand

Das einfachste Element bildet der OHM'sche Widerstand. Der OHM'sche Widerstand verursacht keine Phasenverschiebung, ist nicht frequenzabhängig, und besitzt keinen Imaginärteil. Sein Betrag ist der Wert auf der x-Achse im NYQUIST-Plot.

$$Z = R \quad 3.69$$

Elektrochemisch bedeutsam ist dieses Element vor allem für den OHM'schen Anteil der Zelle. Der OHM'sche Anteil beinhaltet alle elektrischen Widerstände der Komponenten der Zelle wie Leitungen, Elektroden und Übergangswiderstände, aber auch die Widerstände von Membranen und Elektrolyt, wodurch sich umgekehrt auch deren Leitfähigkeiten errechnen lassen.

3.4.2 Kondensator + OHM'scher Widerstand

Die Impedanz des Kondensators berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C_{dl}} \quad 3.70$$

Im Gegensatz zum Widerstand ist die Kondensatorimpedanz ohne realen Anteil und frequenzabhängig. Niedrige Frequenzen sind durch hohe Impedanzen und eine Phasenverschiebung von -90° gekennzeichnet. Mit ansteigenden Frequenzen verringert sich der Einfluss des Kondensators vollständig, so dass Phasenwinkel und Impedanz auf Null sinken. Im realen Fall wird immer ein elektrischer Widerstand vorhanden sein, so dass Widerstand und Kondensator in Reihe geschaltet sind:

$$Z = Z_R + Z_C \quad 3.71$$

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C_{dl}} \quad 3.72$$

Diese Reihenschaltung unterscheidet sich vom Impedanzverhalten des Kondensators im BODE- und NYQUIST-Plot nur durch den Betrag des OHM'schen Widerstandes R (siehe Abbildung 11).

3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

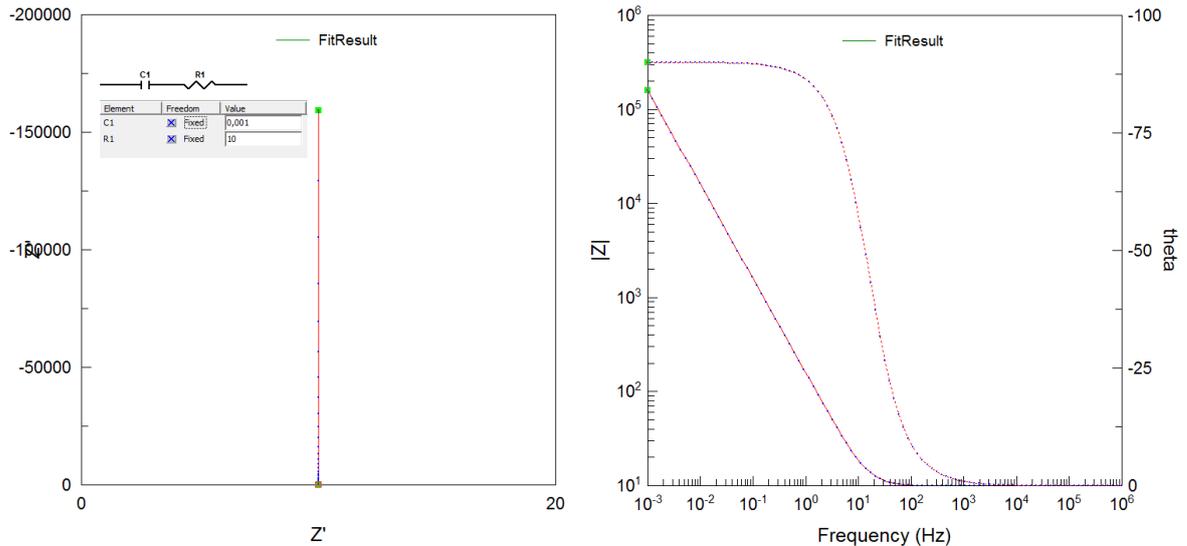


Abbildung 11: NYQUIST und BODE-Plots einer Simulation für die Reihenschaltung eines Widerstandes und eines Kondensators ($R = 10$ Ohm, $C = 0,001$ F)

Die x-Achse im NYQUIST-Plot entspricht dem Wert von R. Im BODE-Plot fällt die Kondensatorimpedanz mit Erhöhung der Frequenz auf den Wert von R.

In der elektrochemischen Zelle entspricht der Kondensator den zwei gegenüberstehenden Elektroden oder der Doppelschichtkapazität der betrachteten Elektrode und ist immer vorhanden. Die Reihenschaltung aus Widerstand und Kondensator entspricht in etwa einer Zelle mit Elektrolyt ohne Redoxreaktion mit glatten Elektroden (Elektrolytkondensator).

3.4.3 Spule + OHM'scher Widerstand

Die Impedanz einer Spule verhält sich ähnlich wie die eines Kondensators, aber mit umgekehrten Vorzeichen. Ebenso verhält sich eine Reihenschaltung mit einem Widerstand:

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad 3.73$$

$$Z = R + j\omega L \quad 3.74$$

Wie im BODE-Plot erkennbar, ist der Phasenwinkel $+90^\circ$ verschoben und die Impedanz steigt vom Wert von R mit der Frequenz an (siehe Abbildung 12). Beide Eigenschaften sind wichtig zur Unterscheidung von relevanten Effekten im mittleren und hohen Frequenzbereich von induktiven Effekten, da diese oftmals nicht so deutlich wie bei den dargestellten Simulationen erkennbar sind. Insbesondere ein Anstieg der Impedanz mit der Frequenz ist ein Zeichen für Induktion.

Induktionseffekte sind fast immer vorhanden und erscheinen deutlicher wenn die Abschirmung der Kabel nicht ausreichend ist, viele Kabel vorhanden sind (Multikanalmessungen), hohe Ströme fließen

3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

(Zellen mit niedriger Impedanz). Wie in der Simulation erkennbar, können Induktionen einen weiten Frequenzbereich abdecken und damit andere Effekte verbergen.

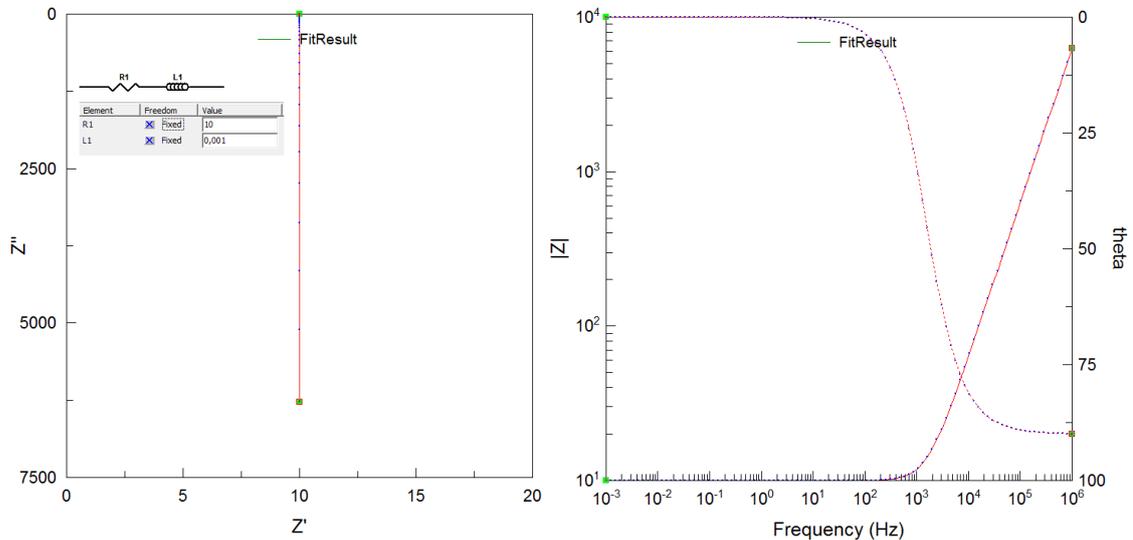


Abbildung 12: NYQUIST- und BODE-Plots einer Simulation für die Reihenschaltung eines Widerstandes und einer Spule ($R = 10$ Ohm, $L = 0,001$ H)

3.4.4 R/C-Glied (Zeitkonstante)

Beim R/C-Glied handelt es sich um eine Parallelschaltung aus Widerstand und Kondensator:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C}} \quad 3.75$$

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C_{dl}} = \frac{R}{1 + j\omega RC_{dl}} \quad 3.76$$

Bei niedrigen Frequenzen dominiert die Impedanz des Widerstandes. Mit höher werdenden Frequenzen fließt mehr Strom durch den Kondensator und die Impedanz des R/C-Gliedes verringert sich theoretisch bis auf den Wert Null (siehe Abbildung 13). Im NYQUIST-Plot erscheint das R/C-Glied als Halbkreis, wobei der Durchmesser des Halbkreises der Impedanz von R entspricht.

3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

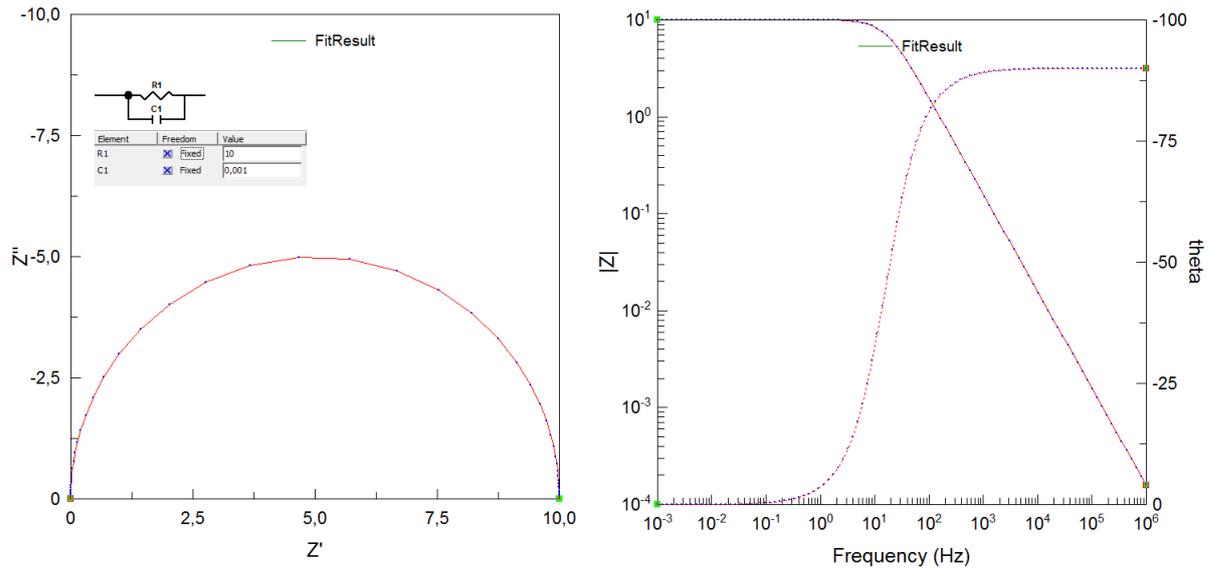


Abbildung 13: NYQUIST- und BODE-Plots einer Simulation für die Parallelschaltung eines Widerstandes und eines Kondensators (R = 10 Ohm, C = 0,001 F)

Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, lässt sich die Strom-Spannungsabhängigkeit von elektrochemischen Reaktionen mit der BUTLER-VOLMER-Gleichung beschreiben:

$$\frac{i}{i_0} = e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}} \quad 3.77$$

Bei der Impedanzspektroskopie wird mit kleinen Wechselfspannungen im Bereich von einigen Millivolt gearbeitet. Dadurch vereinfacht sich die BUTLER-VOLMER-Gleichung in eine lineare Form:

$$\frac{i}{i_0} = \frac{zF\eta}{RT} \quad 3.78$$

Für das Überpotential gilt im linearen Bereich das OHM'sche Gesetz und es lässt sich ein Widerstand errechnen, der dem Ladungstransferwiderstand (engl. Charge transfer) entspricht:

$$R_{ct} = \frac{\eta}{i} = \frac{RT}{zFi_0} \quad 3.79$$

Der Ladungstransferwiderstand ist eine wichtige Größe zur Beurteilung der Geschwindigkeit von Reaktionen, da dieser umgekehrt proportional mit der Austauschstromdichte verknüpft ist. Je kleiner der Ladungstransferwiderstand ist, desto größer ist i_0 und umso schneller verläuft die Reaktion.

Für das R/C-Glied gilt daher:

$$Z = \frac{R_{ct}}{1 + j\omega RC_{dl}} \quad 3.80$$

3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

wobei der Durchmesser des Halbkreises im NYQUIST-Plot dem Ladungstransferwiderstand R_{ct} der Reaktion entspricht. Ohne aufwendige Modellierung der Ergebnisse lässt sich R_{ct} einfach durch einen Halbkreisfit ermitteln, um schnell quantitative Aussagen über die Geschwindigkeit der Reaktion zu erhalten. Wird ein weiterer Widerstand zur Berücksichtigung der OHM'schen Widerstände in Reihe zugefügt, entsteht ein einfaches Modell (RANDLES-Schaltung, R-R/C) zur Beschreibung einer elektrochemischen Zelle mit Reaktion:

$$Z = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + j\omega RC_{dl}} \quad 3.81$$

Durch unterschiedliche physikalische Effekte haben Doppelschichten von elektrochemischen Zellen oftmals kein ideales Kondensatorverhalten. Im NYQUIST-Plot erscheint der Halbkreis des R/C-Gliedes z.B. abgeflacht, was durch Überlagerung mit mehreren R-R/C-Gliedern oder durch Adsorptions/Desorptionseffekte verursacht werden kann. Dieses nichtideale Kondensatorverhalten kann durch ein „constant phase shift“ Element (CPE) beschrieben werden, wobei der Unterschied zum Kondensator durch einen Exponenten α entsteht.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega RC_{dl})^\alpha} \quad 3.82$$

Für einen Kondensator ist $\alpha = 1$. Mit kleineren Werten wird der Halbkreis flacher. Oftmals wird das CPE-Element als „constant phase element“ bezeichnet, was jedoch nicht richtig ist, da ein Charakteristikum dieses Elementes ein konstanter „phase shift“ ist, wodurch es im BODE-Plot gut unterschieden werden kann.

Elektrochemische Reaktionen sind immer mit Massentransport verbunden, der oftmals deutlich limitierend wirken kann. Massentransporteffekte lassen sich mit Hilfe eines WARBURG-Elementes beschreiben, das selbst eine Art CPE ist.

$$Z_w = \frac{s}{j\sqrt{\omega}} \quad 3.83$$

$$s = \frac{RT}{\sqrt{2}z^2F^2} \left(\frac{1}{\sqrt{D_C} \cdot c_C} + \frac{1}{\sqrt{D_A} \cdot c_A} \right) \quad 3.84$$

3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

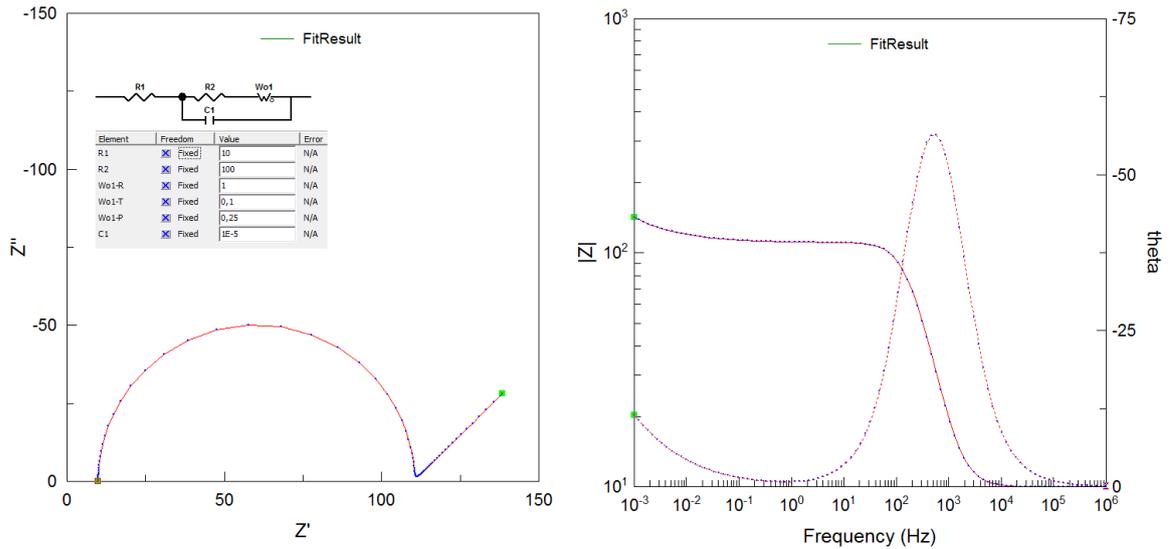


Abbildung 14: NYQUIST- und BODE-Plots einer Simulation für die elektrische Schaltung eines Widerstandes R1, eines RC-Gliedes und eines WARBURG-Elementes (R1 = 10 Ohm, R2 = 100 Ohm, C1 = 10⁻⁵ F, W-R = 1 Ohm, W-T = 0,1, W-P = 0,25)

Die Diffusionskonstanten der Edukte (D_A) und der Produkte (D_C) lassen sich auch als eine mittlere Diffusionskonstante D zusammenfassen:

$$s = \frac{RT}{\sqrt{2Dz^2F^2} \left(\frac{1}{c_C} + \frac{1}{c_A} \right)} \quad 3.85$$

Im Nyquist-Plot erscheinen Massentransporteffekte bei niedrigen Frequenzen als eine Gerade mit einem Winkel von 45° (siehe Abbildung 14).

3.4.5 Komplexere Modelle

Reale elektrochemische Zellen oder Halbzellen besitzen oftmals poröse Elektroden um die Elektrodenoberfläche zu vergrößern. Poröse Elektroden lassen sich als „Kettenleiter“ (engl. transmission line) modellieren, wobei die Vielzahl an Inhomogenitäten der Elektrode berücksichtigt werden kann. Der Kettenleiter einer porösen Elektrode besteht aus einer unendlichen Anzahl an R-R/C-Gliedern, die durch die unterschiedlichen Abstände jeweils andere Werte besitzen. Dadurch ergeben sich nichtideale Verläufe der Impedanzen mit der Frequenz (siehe Abbildung 15).

3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

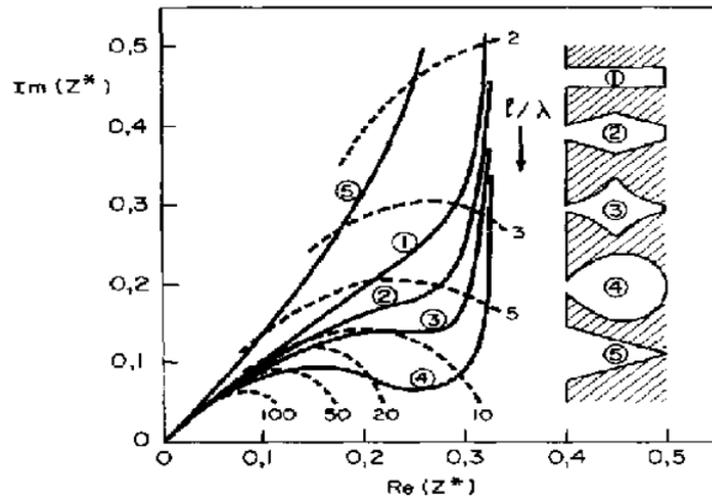


Abbildung 15: Errechnete Nyquist-Plots für unterschiedliche Porengeometrien (1-5) [51]

In Summe lassen sich poröse Elektroden am einfachsten über ein CPE-Element in einem zusätzlichen RC-Glied modellieren:

$$Z = Z_{R_s} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{R_2}} + \frac{1}{Z_{CPE}}} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{R_{ct}}} + \frac{1}{Z_{CPE}}} + Z_W \quad 3.86$$

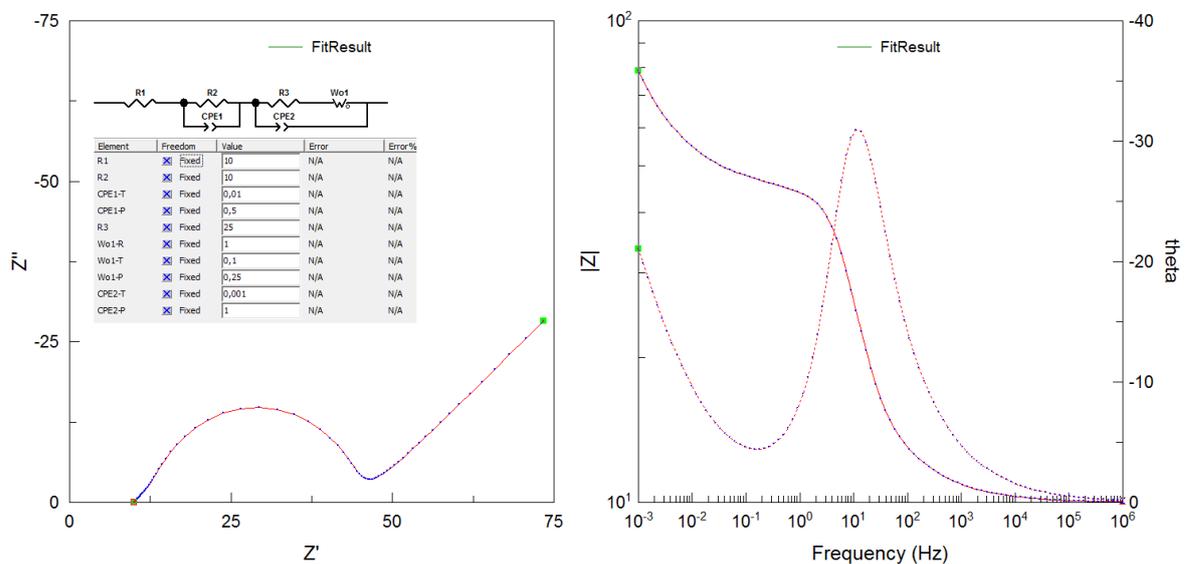


Abbildung 16: NYQUIST- und BODE-Plot einer Simulation für die elektrische Schaltung eines Widerstandes R1, eines R/C-Gliedes, eines Warburg-Elementes und eines weiteren R/C-Gliedes mit CPE (R2-CPE1) zur Berücksichtigung von porösen Elektroden (R1 = 10 Ohm, R2 = 10 Ohm, CPE1-T = 0,01 F, CPE1-P = 0,5, R3 = 25, W-R = 1 Ohm, W-T = 0,1, W-P = 0,25, CPE2-T = 0,001 F, CPE2-P = 1)

Die zusätzlichen Impedanzen der porösen Elektrode äußern sich im hochfrequenten Bereich und ergeben eine mehr oder weniger ideale Gerade mit unterschiedlichen Neigungswinkeln im NYQUIST-Plot (siehe Abbildung 16).

3.5 Eine Klassifizierung von elektrochemischen Energiewandlern

In einer vollständigen Zelle müssen die Impedanzen der Halbzellen addiert werden. Zusätzlich treten weitere Impedanzen wie Elektrolyt- und Membranleitfähigkeiten in Erscheinung:

$$Z_{Zelle} = Z_A + Z_K + Z_{El} + Z_{Membran} \quad 3.87$$

$$Z_A = \frac{1}{\frac{1}{Z_{R_2,A}} + \frac{1}{Z_{CPE,A}}} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{R_{ct},A}} + \frac{1}{Z_{CPE,A}} + Z_{W,A}} \quad 3.88$$

$$Z_K = Z_{R_1,K} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{R_2,K}} + \frac{1}{Z_{CPE,K}}} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{R_{ct},K}} + \frac{1}{Z_{CPE,K}} + Z_{W,K}} \quad 3.89$$

Bei der Messung von Zellimpedanzen sind die Halbzellimpedanzen überlagert, wodurch sich oftmals keine Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Halbzellen ergeben.

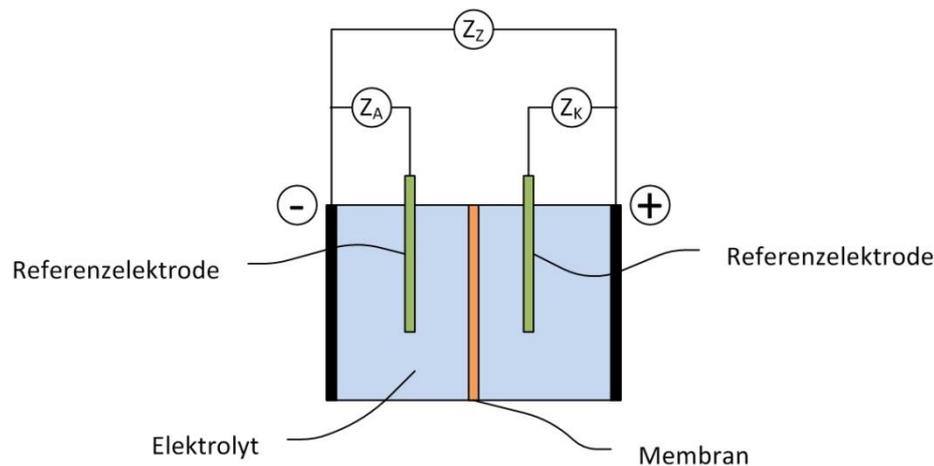


Abbildung 17: Messprinzip für elektrochemische Impedanzspektroskopie zur Messung von Zellen-, Anoden- und Kathodenimpedanzen.

Eine Möglichkeit, um Werte für Anoden- und Kathodenimpedanzen zusätzlich zu denen der Zelle zu erhalten, bietet das Einbringen von Referenzelektroden (siehe Abbildung 17). Dadurch lassen sich die Impedanzspektren von Halbzellen messen und Aussagen über die Herkunft von Impedanzen noch näher und eindeutiger lokalisieren (Anode, Kathode, Membran, Elektrolyt).

3.5 Eine Klassifizierung von elektrochemischen Energiewandlern

Seit der Entwicklung der ersten galvanischen Elemente wurde eine fast unüberschaubare Menge an elektrochemischen Zellen zur Energiespeicherung oder Wandlung mit unterschiedlichsten Redoxpaaren entwickelt oder befinden sich in der Entwicklung [17, 74]. Die galvanischen Zellen werden klassisch in Primärelemente, Sekundärelemente (Akkumulatoren), Tertiärelemente (Brennstoffzellen) und Elektrolyseure eingeteilt. Seit Mitte des 20. Jahrhunderts folgten die Redox-Flow-Batterien. Primärelemente sind elektrisch nicht wieder aufladbare galvanische Elemente und Sekundärelemente solche die

3.5 Eine Klassifizierung von elektrochemischen Energiewandlern

wieder aufgeladen werden können. Bei Brennstoffzellen wird typischerweise ein Gas wie zum Beispiel Wasserstoff oder Methan mit Sauerstoff oxidiert. Da optimierte Brennstoffzellen nicht reversibel arbeiten, kehren Elektrolyseure die Reaktionen in einem separaten Aufbau um, so dass z.B. aus Wasser durch elektrische Arbeit wieder Wasserstoff und Sauerstoff entsteht. Allerdings gibt es Forschungen zu reversiblen Brennstoffzellen (unitized regenerative fuel cells) bei denen sich die Reaktionen innerhalb einer elektrochemischen Zelle umkehren lassen [52].

Mit den seit einigen Jahren intensivierten Untersuchungen von Redox-Flow-Batterien und anderen immer neuen Batteriechemien für elektrochemische Energiewandler stellte sich die Frage was RFBs eigentlich sind, da sie in ihrer Funktionsweise Batterien und Brennstoffzellen ähneln. Eine oftmals angewandte Definition für Batterien ist: *“A battery is an electrochemical cell that (1) converts chemical energy, stored in the reactants, directly into electrical energy and (2) has a fixed supply of reactants”*[17]. Durch diese sehr weit gefasste Definition werden alle elektrochemischen Energiewandler aus denen elektrische Energie entnommen werden kann und die eine Art Vorratsbehälter für die chemischen Verbindungen besitzen zu Batterien. Brennstoffzellen sind kontinuierlich arbeitende Zellen, die einen Brennstoff durch eine elektrochemische Reaktion in elektrische Energie umwandeln [53]. In der Vergangenheit wurden ebenfalls einige Versuche unternommen RFBs zu definieren: *„Die elektrochemischen Reaktionen sollen reversibel sein, die Redoxpaare in Lösung vorliegen“* [54]. *„It employs two fully soluble redox couples, the absence of any solid state reactions...“* [55]. *“Unlike conventional batteries, the energy storage capability of a redox system is determined by the size of the electrolyte tanks, whereas the power is dictated by the size of the cell stacks. The redox flow cell is therefore more like a fuel cell than a battery.”* [17]. *“Unlike traditional batteries that store energy in electrode materials, RFBs are sometime referred as regenerative fuel cells...”* [56]. *“rechargeable battery in which electrolyte flows through one or more electrochemical cells from one or more tanks”* [57]. Die Definition der Batterien mit einem *“fixed supply”*, also einer Art Vorratsbehälter für die Reaktanten schließt Systeme aus die Luft benutzen, wie es oftmals für Brennstoffzellen der Fall ist. Mit *„fixed supply“* kann aber auch gemeint sein, dass die Reaktanten vollständig an der Elektrode vorliegen müssen, weshalb alle elektrochemischen Systeme mit fließenden Medien und damit RFBs ausgeschlossen werden. In jedem Fall ist die Definition der Batterien diffus, da zum Beispiel im ersten Fall alle Brennstoffzellen je nach Art der Speicherung von Sauerstoff zu Batterien werden und im zweiten Fall RFBs zu reversiblen Brennstoffzellen. Allerdings können reversible Brennstoffzellen nicht zu tertiären Elementen gezählt werden, weil die Definition auf einer Energieabgabe und nicht auf einer Möglichkeit für die Speicherung beruht. Diese genannten generellen Probleme der Definition anhand von drei Klassen von galvanischen Elementen führt in der Literatur ständig zu Problemen in der Klassifizierung von unterschiedlichen elektrochemischen Energiewandlerchemien. Insbesondere RFBs und reversible Brennstoffzellen können nicht eindeutig eingeordnet werden, ebenso wie Chemien die Luftkathoden verwenden. Zn/O₂, Na/O₂, Li/O₂ werden den Batterien zugeordnet [58]. Würden die gleichen Anodenmaterialien fließen, d.h. durch Temperaturerhöhung oder durch Suspensionen kontinuierlich zu- und abgeführt,

3.5 Eine Klassifizierung von elektrochemischen Energiewandlern

würden konsequenterweise Brennstoffzellen entstehen, allerdings nur für Entladevorgänge. Gleiches gilt für Systeme mit Ionen in Lösung (z.B. V/O_2). Einer der Hauptgründe für die Unzulänglichkeit der derzeitigen Klassifizierung ist das Fehlen einer Definition für reversible Brennstoffzellen bzw. RFBs, d.h. einer weiteren Klasse von galvanischen Elementen und strikte Unterscheidungsmöglichkeiten. Eine solche Möglichkeit bietet sich durch die Betrachtung der beiden Grundarten von verfahrenstechnischen Prozessen kontinuierlich und diskontinuierlich [59], sowie der Möglichkeiten der elektrochemischen Energiewandlung. In Abbildung 18 ist eine Matrix dargestellt, die aufgrund der Einteilung in Energiespeicherung, Energiespeicherung und Entnahme sowie Energieentnahme und den Prozessstypen sechs Felder ermöglicht, in die alle elektrochemischen Energiewandler bei Betrachtung der gesamten Zelle eingeteilt werden können.

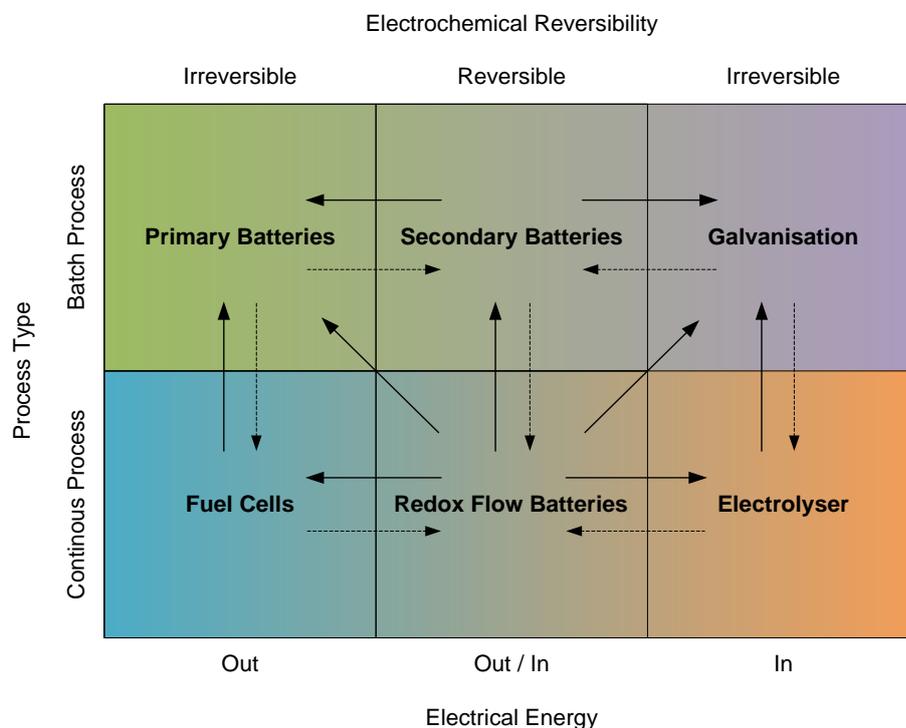


Abbildung 18: Stellung von Redox-Flow-Batterien in Zusammenhang mit anderen elektrochemischen Energiespeichern und –wandlern [23]

Bei diskontinuierlichen Prozessen ist die Konzentration an Produkten/Edukten, d.h. der SOC eine Funktion der Zeit, bei kontinuierlichen Prozessen eine Funktion des Ortes an der Elektrode. Für die Kopplung von Halbzellen mit gleichartigen Prozessstypen erscheint die Einteilung einfacher als bei der Kopplung von diskontinuierlichen Halbzellen mit kontinuierlichen Halbzellen. Eine Halbzelle allein ergibt aber keinen elektrochemischen Energiewandler, weshalb die gesamte Zelle als Reaktor betrachtet werden sollte. Wie bei anderen Reaktoren ergeben sich deshalb aus solchen Kopplungen immer diskontinuierliche Reaktoren.

Ein diskontinuierlicher Prozess mit alleiniger Energieentnahme entspricht dabei klassisch den Primärbatterien, bzw. bei Auflademöglichkeit den Sekundärbatterien bzw. Akkumulatoren. Akkumulatoren

können immer auch Primärbatterien sein, Primärbatterien aber nur bedingt Akkumulatoren. Ein diskontinuierlicher Prozess mit Energieaufnahme entspricht der Galvanisierung, die allein normalerweise nicht zur Energiespeicherung benutzt wird aber ggf. benutzt werden kann. Ein Akkumulator kann deshalb immer Galvanisierung betreiben, ein reiner Galvanisierungsprozess aber nur bedingt umkehrbar sein, d.h. elektrische Energie liefern.

Ähnlich verhält es sich mit kontinuierlichen Prozessen. Die klassische Definition einer Brennstoffzelle entspricht einem kontinuierlichen Prozess, bei dem elektrische Energie entnommen wird. Ist eine Energiespeicherung und Entnahme möglich, wird der Reaktor zu einer RFB, bzw. bei alleiniger Energieentnahme zu einem Elektrolyseur. Wie bei den diskontinuierlichen Prozessen können die unterschiedlichen Arten von Energiewandlern bedingt oder unbedingt in andere Arten umgewandelt werden. Durch diese Art der Einteilung von elektrochemischen Energiewandlern ergibt sich gleichzeitig eine eindeutige Definition für RFBs wie sie auch in der International Electrotechnical Commission (IEC) übernommen wurde [73]. RFBs sind damit alle elektrochemischen Energiewandler, die fließende Medien benutzen und bei denen die elektrochemischen Reaktionen umgekehrt werden können. Damit sind Brennstoffzellen alle Systeme mit fließenden Medien egal welcher Art, bei denen Energieentnahme erfolgt und Elektrolyseure solche mit Energieaufwendung. Dadurch lässt sich auch das Problem der Einteilung der reversiblen Brennstoffzellen lösen, da diese in die Definition von RFBs integriert sind. Zur Einteilung einer Chemie genügt es Prozessstyp und die angewandte Möglichkeit der elektrischen Reversibilität zu betrachten. Metall/Sauerstoff-Systeme mit nichtfließenden Anoden bei alleiniger Entladung und fließendem Sauerstoff sind Primärbatterien, bei Lade-/Entlademöglichkeit Akkumulatoren und bei zusätzlich fließender Anode RFBs. Genauso verhält es sich mit Ionen in Lösung. Dadurch ist z.B. ein Vanadium/Sauerstoff-System, bei dem keine Ladung erfolgen kann eine Brennstoffzelle, im anderen Fall eine RFB. Zellen mit Abscheidungs Vorgängen sind diskontinuierliche Prozesse, weshalb solche Energiespeicher immer Batterien aber keine RFBs sind. Ein typisches Beispiel dafür sind Zn/Br-Batterien, die aus Kompromiss und aus historischen Gründen als hybride RFBs bezeichnet werden [73].

3.6 Redox-Flow-Batterien

RFBs hatten gerade im 20. Jh. ein Nischendasein, da aufgrund der niedrigen Kosten und der hohen Verfügbarkeit von fossilen Energiequellen nur geringe Mengen der damals teuren erneuerbaren Energieerzeuger verfügbar waren und damit kaum eine Notwendigkeit der stationären elektrochemischen Speicherung bestand. Die Intensität der Forschung, Entwicklung und Kommerzialisierung von RFBs hat sich in den letzten 10 Jahren aber deutlich erhöht. Der Grund hierfür war vor allem die Umgestaltung der Energienetze mit einem immer größer werdenden Anteil an Erneuerbarer Energien bei gleichzeitig höher werdenden Kosten für fossile Energiequellen und sinkenden Preisen für Photovoltaik- und Windenergie.

3.6 Redox-Flow-Batterien

Die Entwicklung von Redox-Flow-Batterien geht zurück auf ein Patent von KANGRO aus dem Jahr 1949 [60]. Darin beschreibt der Autor die Möglichkeit zur Speicherung von elektrischer Energie in Flüssigkeiten durch Redoxreaktionen von gelösten Redoxpaaren an Elektroden, unter anderem zur Anwendung als Energiepuffer für fluktuierende Energieerzeuger wie Windräder und Gezeitenkraftwerke. Der erste Anspruch beschreibt ein System, bei dem die in Flüssigkeiten gelösten Stoffe in oxidierte, bzw. reduzierte Formen überführt werden, indem sie durch Halbzellen in separate Tanks, und zur Umkehrung der Reaktion wieder zurückgeführt werden. Besonderer Berücksichtigung verdient der zweite Anspruch, bei dem *„als elektrochemisch aktiver Stoff in Lösung ein einziger Stoff verwandt wird, der in drei oder mehreren Wertigkeitsstufen aufzutreten imstande ist“*, wodurch Diffusions-, Effizienz- und Energiedichteprobleme minimiert werden können. Dieser Typ RFB wurde anhand von $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}} // \text{Cr}^{\text{III}}/\text{CrO}_4^{2-}$ (Cr-RFB) demonstriert und erst in den 1980ern sollte die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) als weiterer Vertreter entwickelt werden. Neben dem Cr-System wurden von KANGRO die beiden Systeme $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}} // \text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$ und $\text{T}^{\text{III}}/\text{T}^{\text{IV}} // \text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ benannt.

In den darauffolgenden Jahren erfolgten von PIEPER [61] aus theoretischen Betrachtungen über eine Vielzahl von Elementen mit mehreren möglichen Oxidationsstufen ($\text{Zn}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{IV}}, \text{Pb}^{\text{II}}, \text{Pb}^{\text{IV}}, \text{As}^{\text{III}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}}, \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Au}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{III}}, \text{Hg}^{\text{I}}, \text{Hg}^{\text{II}}, \text{Ga}^{\text{II}}, \text{Ga}^{\text{III}}, \text{Tl}^{\text{I}}, \text{Tl}^{\text{III}}, \text{Ce}^{\text{III}}, \text{Ce}^{\text{IV}}, \text{Ti}^{\text{III}}, \text{Ti}^{\text{IV}}, \text{V}^{\text{II}}, \text{V}^{\text{III}}, \text{V}^{\text{IV}}, \text{V}^{\text{V}}, \text{Cr}^{\text{II}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{VI}}, \text{Mo}^{\text{III}}, \text{Mo}^{\text{V}}, \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{IV}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}}$) weitere Einschränkungen. So wurde ein System mit den Redoxpaaren $\text{V}^{\text{II}}, \text{V}^{\text{III}}, \text{V}^{\text{IV}}, \text{V}^{\text{V}}$ nicht weiter verfolgt, da vorhergehende Untersuchungen Wasserstoffentstehung bei der Reaktion $\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{IV}}$ an Platinelektroden ergeben hatten. Außerdem erschien der hohe Preis für Vanadium zur damaligen Zeit nicht sinnvoll für eine Verwendung als Energiespeichermedium. Eingehend näher untersucht wurde ein System aus $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ als Anolyt und $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ als Katholyt. KANGRO und PIEPER schlussfolgerten 1962, dass ein solcher Ti/Fe-Stromsammler unter hohen Speicher/Leistungs-Verhältnissen ökonomisch konkurrenzfähig zur Speicherung von Windenergie gegenüber Blei- und Nickel-Eisen-Batterien sein kann [62].

In den 1970er Jahren beschäftigte sich die NASA (National Aeronautic and Aerospace Administration, USA) unter dem Hintergrund der ersten Ölkrise mit der Entwicklung von kostengünstigen elektrochemischen Energiespeichern zur Speicherung von erneuerbaren Energien. THALLER et al. untersuchten unterschiedliche Redoxpaare auf ihre Verwendbarkeit als Energiespeicher. Der Fokus wurde insbesondere auf kostengünstige Materialien gelegt. Dies resultierte schließlich im Redox-Flow-Batterie-Konzept mit den Redoxpaaren $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in salzsauren Lösungen.

In den 1980er Jahren entwickelten SKYLLAS-KAZACOS et al. die Vanadium-Redox-Flow-Batterie, die heute das am besten untersuchte RFB-System darstellt. Bis heute wurden eine Vielzahl an Elektroden, Elektrolytzusammensetzungen, Membranen, Modellen und Systemen entwickelt [63, 64, 65, 66, 67, 68].

Mit dem Beginn des 21. Jh. wurden neben der Kommerzialisierung von Fe/Cr-, Zn/Br- und V-RFBs zahlreiche neue Batteriesysteme wie Zn/Ce, Pb, V-ClBr, V-Cl/SO₄²⁻ entwickelt und untersucht. Neuere Systeme mit aprotischen, nichtwässrigen RFBs sind erst in den letzten zehn Jahren entstanden [69]. Allein

3.6 Redox-Flow-Batterien

in den letzten drei Jahren wurden mehrere Übersichtsarbeiten zu RFBs veröffentlicht. Bei diesen Arbeiten wurde oftmals ein Fokus auf historische, kommerzielle oder technische Aspekte, [70, 71] oder auf Materialien, Betriebsparameter und konstruktive Besonderheiten gelegt [68, 72].

3.6.1 Genereller Aufbau einer Redox-Flow-Batterie

Wie bei jedem anderen Akkumulator reagieren in der Redox-Flow-Batterie Stoffe mit reversiblen Reaktionen an Elektroden durch Energieumwandlung in einer elektrochemischen Zelle. Die besonderen Eigenschaften von RFBs sind dadurch gekennzeichnet, dass die redoxaktiven Stoffe immer als fließende Medien (Flüssigkeiten, Gase, Suspensionen usw.) vorliegen und damit eine nahezu vollständige Entkoppelung der Skalierung von Energie und Leistung ermöglichen [73]. Diese Eigenschaft teilen RFBs mit Brennstoffzellen, wobei diese jedoch Reaktionen verwenden, welche elektrochemisch nicht umkehrbar sind. Dadurch ist der generelle Aufbau der elektrochemischen Zellen und -stapel der Redox-Flow-Batterie (engl. stacks) grundsätzlich ähnlich zu dem der Brennstoffzellen, jedoch je nach verwendeten Redoxpaaren im Detail deutlich unterschiedlich davon. Ein genereller Aufbau von RFBs für die Verwendung von flüssigen Medien ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt.

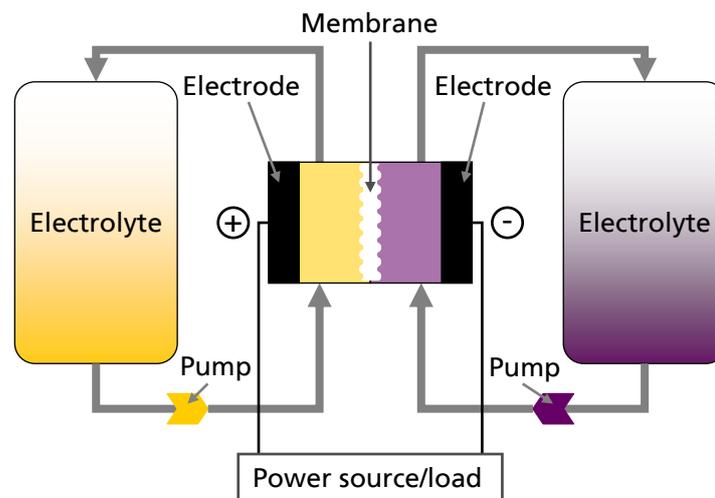


Abbildung 19: Schema einer Redox-Flow-Batterie mit Elektrolyten als Energiespeichermedien

Die elektrochemische Zelle wird durch eine Membran in zwei Halbzellen geteilt, durch die die jeweiligen Lösungen im Kreislauf gepumpt werden. Gemäß Batteriekonvention [74] wird der Entladevorgang betrachtet und die positive Elektrode immer als Kathode und die negative als Anode bezeichnet und die zugehörigen Energiespeichermedien als Katholyt und als Anolyt. Als Batterien gelten bei der RFB sowohl Einzelzellen als auch die Systeme von zusammengeschalteten Einzelzellen. Batterien, bei denen nicht alle redoxaktiven Stoffe in maximal einer Halbzelle strömend vorliegen, wie es z.B. bei Zn-basierten der Fall ist, werden als hybride RFBs bezeichnet.

In Abbildung 20 ist der beispielhafte Aufbau einer RFB-Zelle dargestellt. Die Endplatten sorgen für die mechanische Stabilität des Aufbaus, die Isolationsplatte für eine elektrische Isolation zwischen den

3.6 Redox-Flow-Batterien

Halbzellen, die Graphitplatten für einen Abschluss der Halbzellen, die Durchflussrahmen für die Verteilung der Elektrolyte, die Graphitfilze als Elektroden mit hoher Oberfläche und die Membran zur stofflichen Trennung der beiden Halbzellen.

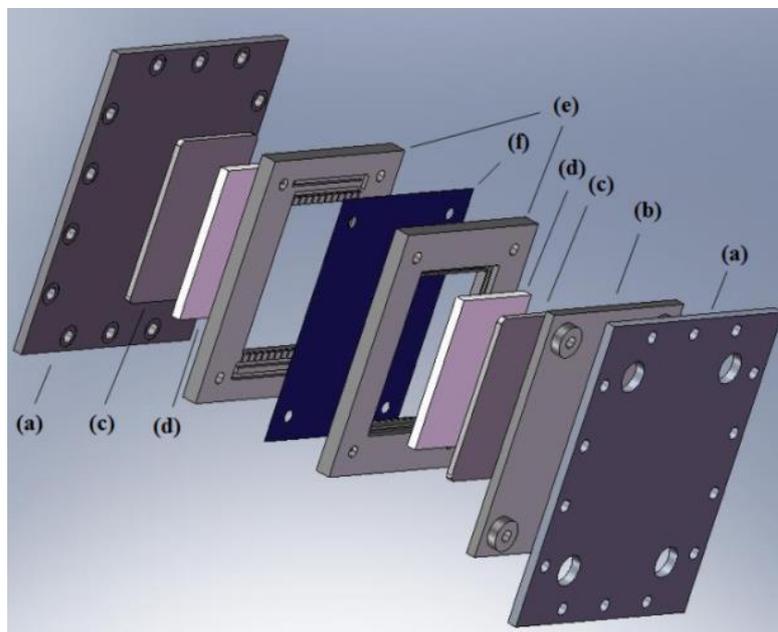


Abbildung 20: Beispielhafter Aufbau einer Redox-Flow-Batterie-Zelle a) Endplatte, b) Isolationsplatte, c) Graphitplatte, d) Kohlenstofffilz, e) Durchflussrahmen, f) Membran

Grundsätzlich kann auch ein brennstoffzellenähnlicher Aufbau mit Flussfeldern aus strukturierten Graphitplatten und Diffusionselektroden verwendet werden. Aufgrund der leitfähigen Elektrolyte sind diese Aufbauten, insbesondere als Zellstapel aber nur aufwendig zu verwirklichen, da zur Vermeidung von Überpotentialen ein Kontakt der Elektrolyte mit den Elektroden erst innerhalb der Zelle erfolgen darf. Membranlose Zelle basieren auf ko-laminaren Fluidströmen, worüber GOULET und KJEANG einen Überblick geben [75].

Das gesamte System aus Zelle, Fluidtechnik, Pumpen, ggf. Wärmemanagement, Aktoren, Sensoren, Batteriemanagementsystem usw. bildet die Redox-Flow-Batterie. Je nach verwendeter Batteriechemie unterscheidet sich das gesamte Batteriesystem ggf. ebenso wie Zell- und Zellstapelaufbau deutlich voneinander.

3.6.1.1 Elektroden

Neben anderen Komponenten bestimmen die Elektroden zentral die Leistungsfähigkeit und die Langzeitstabilität der RFB. Sie sollten eine hohe elektrochemische Stabilität bei gleichzeitig hoher Reaktionskinetik der Redoxpaare, sowie hohe elektrische Leitfähigkeit und mechanische Stabilität bei niedrigen Kosten besitzen. Durch die Verwendung von Redoxpaaren mit negativen oder stark positiven

3.6 Redox-Flow-Batterien

Standardelektrodenpotentialen in wässrigen Medien kommen deshalb aufgrund ihres inerten Charakters und hoher Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannung, trotz niedrigerer elektrischer Leitfähigkeit und mechanischer Stabilität vorwiegend kohlenstoffbasierte Materialien in Frage [67]. Die eigentliche Elektrode bildet ein Material mit einer hohen spezifischen Oberfläche, wie z.B. Graphitfilz, wobei der Elektrolyt meist durch die Elektrode geleitet wird. Eine Graphit- oder Bipolarplatte sorgt für elektrische Kontaktierung zwischen Halbzellen und durch Polymerverfüllung für eine Verhinderung von Elektromigration von Elektrolytlösung aus der Halbzelle heraus. Durch unterschiedliche Arten von Vorbehandlungen kann die Kinetik der Reaktionen und die Oberfläche des Elektrodenmaterials erhöht werden. Die Elektrodenoberflächen können z.B. chemisch, elektrochemisch oder thermisch oxidiert werden, um oberflächensensible Redoxreaktionen zu beeinflussen [76, 77, 78, 79]. Weitere Methoden umfassen die chemische Dotierung [80, 81] und die Zugabe von Nanomaterialien [82, 83, 84]. Bei Zellaufbauten mit strukturierten Graphitkompositplatten wurden wie bei Brennstoffzellen, Kohlenstoffpapiere oder Graphitvliese als Diffusionselektroden verwendet [80, 85, 86]. Dabei konnten teilweise deutliche Leistungsdichtesteigerungen erzielt werden [85]. Formstabile Elektroden (engl. dimensionally stable anodes - DSA), die aus Titanium und einer Metallbeschichtung bestanden, erwiesen sich ebenfalls als geeignet. Zum Beispiel hatten Vanadium [89] und Cer [87, 88] an platinierterm Titanium, bzw. Vanadium auch an IrO_2 auf Ti eine hohe elektrochemische Reversibilität. Nachteilig gegenüber kohlenstoffbasierten Elektroden sind jedoch der hohe Preis bzw. die hohe Sauerstoffentstehungskinetik [89]. Metallelektroden haben oft den Nachteil in der Lösung chemisch nicht stabil zu sein oder wie z.B. Pb und Ti durch Oxidschichten passiviert zu werden. CHAKRABARTI et al. [63] und PARASURAMAN et al. [67] geben einen Überblick über die Entwicklung der Elektrodenmaterialien für Redox-Flow-Batterien.

3.6.1.2 Separatoren

Um eine Durchmischung der positiven und negativen Energiespeichermedien der beiden Halbzellen zu verhindern, werden meistens Separatoren verwendet. Es wurden auch Zellen untersucht, die auf kohlaminaren Fluidströmen basierten und keine Separatoren verwendeten [90, 91, 92]. Die verwendeten Separatoren lassen sich in vier Kategorien einteilen:

1. Poröse Separatoren
2. Ionische Austauschmembranen
3. Kompositmembranen
4. Festkörperionenleiter

Poröse Separatoren sind normalerweise flexible Polymerfolien. Durch ihre Porengröße lassen sie sich in nano-, mikro-, meso- und makroporöse Membranen einteilen. Poröse Separatoren können im einfachsten Fall gereckte Polymerfolien darstellen, wobei es sich dabei fast ausschließlich um makroporöse Membranen handelt. Aufgrund der fließenden Medien in RFBs ergibt sich die Problematik der Konvektion von Medien durch die Membran, die mit größeren Porendurchmessern zunimmt. Dadurch

sinkt die Ladungsträgereffizienz zum Teil dramatisch durch die direkte chemische Reaktion von migrierten Ionen. Poröse Separatoren werden für Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt, sind aber aufgrund ihres hydrophoben Charakters in wässrig basierten RFBs ungeeignet. Aus diesen Gründen wurden mikro- und nanoporöse Membranen durch Verfüllung mit Silikaten modifiziert, um die Porengröße zu verringern und gleichzeitig einen hydrophilen Charakter zu erhalten [93]. Eine andere Alternative ist die Verfüllung der Poren mit Ionenaustauschpolymeren, wodurch die Membranen selektiv werden, aber nicht den hohen Anteil der teuren Ionenaustauscher besitzen [94, 95, 96, 97].

Ionische Austauschmembranen sind die am häufigsten eingesetzten Membranen für VRFBs [98]. Sie bestehen in der Regel aus einem Grundpolymer an das saure oder basische funktionelle Gruppen angebunden sind. Je nach Art der funktionellen Gruppen kann zwischen Kationen- oder Anionenaustauschmembranen unterschieden werden. Die bekannteste Kationenaustauschmembran ist NAFION[®], das aus einem Polytetrafluorethylen-Grundgerüst besteht und an dem über Perfluorovinylether-Gruppen wiederum Sulfonsäuregruppen angebunden sind. Dadurch wird das Polymer hydrophil und die Protonen der Sulfonsäuregruppen durch einwertige Kationen reversibel austauschbar. Einige Typen von Polyfluorsulfonsäure-Membranen neigen zu nichtreversibler Aufnahme von Vanadiumionen, wodurch deren Austauschfähigkeit und damit deren Leitfähigkeit nachlässt [99]. Diese Membranen werden auch häufig in Brennstoffzellen eingesetzt, da für die Reduktion von Sauerstoff idealerweise Protonen für eine Reaktion zu Wasser bereitgestellt werden müssen. Als Grundpolymere für Anionenaustauschmembranen dienen häufig Adipinsäure-vernetzte Polyvinylbenzyl-Styrol-Copolymere [100], Polyfluorenylether [101] oder Poly(Aryl-Ether-Keton-Phtalazinon) (PAEKP) [102, 103, 104, 105, 106] mit Triethylamingruppen.

Kompositmembranen bestehen aus Ionenaustauschmembranen, bei denen die Poren mit verschiedenen Stoffen verfüllt werden. Beispiele für solche Membransysteme sind Silikate in NAFION[®] [107, 108, 109] oder teilfluoriertem SPEEK [110], Zirkoniumphosphate in teilfluoriertem SPEEK [111], oder Polywolframate in sulfoniertem Polphenylensulfid (PPS) [112].

Festkörperionenleiter sind ionenleitende anorganische Feststoffe, die meist als Keramiken oder Gläser ausgebildet sind. Anders als alle anderen Membranen sind Festkörperionenleiter nicht porös und hochselektiv. Allerdings haben sie auch um Größenordnungen geringere Leitfähigkeiten, die erst ab ca. 300 °C ausreichend sind, um elektrochemische Systeme realisieren zu können. Für RFBs wurde lediglich der Einsatz von Li-leitenden Gläsern in Lithium-RFBs in einigen wenigen Systemen vorgeschlagen [113].

3.6.2 Allgemeine Aspekte der Batteriechemie von Redox-Flow-Batterien

Die Zellspannung φ_z bestimmt hauptsächlich die elektrolytbezogene Leistungsfähigkeit und Energiedichte von RFBs. Daneben existieren weitere Einflussfaktoren, die durch die verwendeten Elektrolyte bedingt sind:

- (i) Standardpotentiale der Halbzellenreaktionen, die eine hohe Zellspannung thermodynamisch ermöglichen, aber gleichzeitig Nebenreaktionen thermodynamisch und kinetisch verhindern
- (ii) Stabilität und Löslichkeiten der Ionen in den beteiligten Oxidationsstufen
- (iii) Schnelle und reversible Kinetik der Elektrodenreaktionen
- (iv) Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe, deren Wirtschaft- und Umweltfreundlichkeit

In kommerziellen Batterien müssen bei der Auswahl von geeigneten Elektrolyten Kompromisse eingegangen werden, da die Anforderungen voneinander abhängig und oftmals gegensätzlich sind. Die Kombination aus stark oxidierenden mit stark reduzierenden Redoxpaaren mit hohen Zellspannungen ist zwar bezüglich hoher Energiedichte wünschenswert, kann aber nicht alleiniges Auswahlkriterium sein, da dies z.B. zu erhöhter Neigung zu Nebenreaktionen oder zu hohen Kosten führt oder die Löslichkeit und Reaktionskinetik zu gering ist. Für jedes einzelne Redoxpaar müssen z.B. die pH-abhängigen Stabilitäten im jeweiligen Lösungsmittel beachtet werden (Pourbaix-Diagramme). Für hohe Energiedichten müssen neben den Redoxpotentialen auch die Atom- bzw. Molekülmassen der beteiligten Redoxpaare und der anderen Elektrolytkomponenten betrachtet werden, sowie die Anzahl an Elektronenübergängen bei den Redoxreaktionen. Diese bestimmen neben der Löslichkeit die gravimetrische und volumetrische Energiedichte. Der Unterschied zwischen theoretisch berechneter und praktisch erreichbarer Energiedichte kann allerdings mehrere Dekaden betragen, insbesondere wenn die Reaktionskinetik niedrig ist. Zum Beispiel beträgt die theoretische Energiedichte von Zn/Br-RFBs 570 Wh/kg, aber es werden nur ca. 70 Wh/kg praktisch erzielt [74]. Neben den Redoxpaaren werden aber auch Gegenionen, sowie ggf. Leitsalzen und Protonen benötigt, die normalerweise nicht in den generellen Reaktionsgleichungen wiedergegeben werden, aber zum Erhalt von Massen- und Ladungsverhältnissen wichtig sind. Während des Betriebes ändern sich dem Ladezustand entsprechend die Zusammensetzungen der Halbzellenelektrolyte und damit auch deren Eigenschaften (pH-Wert, Ionenstärke, Leitfähigkeit, Viskosität, usw.).

Bei jedem Ladezustand muss die Löslichkeit und Stabilität der vorhandenen redoxaktiven Stoffe bzw. Ionen und damit die Batteriefunktionsweise trotz geänderter Elektrolytzusammensetzung gewährleistet bleiben. Aufgrund der hohen Löslichkeiten und Leitfähigkeiten von Salzen in anorganischen Lösungsmitteln, dominieren verschiedenste Batterien mit solchen Elektrolyten. Metallkomplexe mit organischen Liganden lassen sich am besten in organischen Flüssigkeiten lösen und stabil halten, allerdings mit niedrigerer Leitfähigkeit und Löslichkeit, bei potentiell hoher Zellspannung aufgrund höherer elektrochemischer Stabilität von aprotischen Lösungsmitteln im Vergleich zu wässrigen. Elemente mit mindestens drei Oxidationsstufen lassen sich korrespondierend in beiden Halbzellen nutzen, wobei idealerweise alle drei löslich sind. Dadurch minimiert sich die Diffusion von Ionen in den anderen Halbzellenraum und beschränkt sich auf elektroosmotische Effekte. Bei Redoxpaaren mit unterschiedlichen Elementen kann die elementare Elektrolytzusammensetzung oftmals angeglichen werden, wodurch

3.6 Redox-Flow-Batterien

die Löslichkeiten und damit die Energiedichte gegenüber separierten Redoxpaaren allerdings etwas niedriger, die Zyklenstabilität aber höher ist.

Elektrodenreaktionen können zu einem Phasenwechsel führen, wodurch Metallabscheidungen oder gasförmige Produkte entstehen können. Wie in Abbildung 21 dargestellt, lassen sich RFBs anhand der Aggregatzustände der einzelnen Edukte und Produkte der Halbzellen klassifizieren, wobei die Zuordnung aufgrund komplizierter Verhältnisse teilweise willkürlich erfolgen muss. Mehrphasensysteme benötigen anders als die klassischen einphasigen flüssigen Batterien mehr spezielle technische Lösungen zu ihrem Betrieb. Dies betrifft vor allem gleichmäßige Metallabscheidungen, Gastransport u. -speicherung, sowie der Umgang mit Suspensionen.

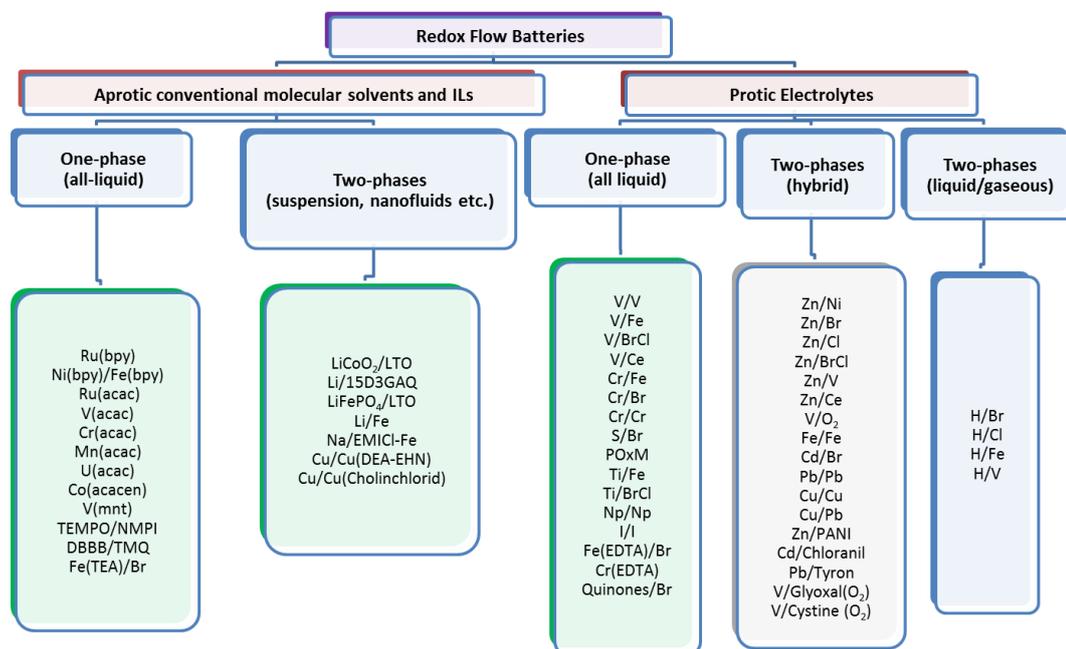


Abbildung 21: Einteilung von Redox-Flow-Batterien nach Elektrolytssystem und Aggregatzustand

Alle Halbzellenreaktionen finden an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt statt, bei denen der Elektronenübergang bzw. die Kinetik direkt durch die Art des Ablaufens der elektrochemischen Redoxreaktionen bestimmt wird. Generell können Elektrodenreaktionen in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- (i) Aussersphärische Reaktionen, bei denen die Ladung durch die Solvathülle tunnelt. Die Kinetik dieser Reaktionen ist unabhängig vom Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis an der Elektrodenoberfläche, Monolagen oder spezifische Adsorption an Oberflächengruppen. Dieser Mechanismus ist vorteilhaft für RFBs, allerdings handelt es sich meistens um ligandenstabilisierte Metallionen, die eine hohe molare Masse und eine niedrige Löslichkeit haben, die wiederum zu einer niedrigen Energiedichte führt.
- (ii) Innersphärische Reaktionen, die durch spezielle Elektrodenoberflächenwechselwirkungen beeinflusst werden. Dabei haben die Redoxpaare eine stark von der Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche abhängige Kinetik und können z.B. durch Carbonylgruppen auf

3.7 Die elektrochemischen Reaktionen von Vanadiumionen in Abhängigkeit von funktionellen Elektrodenoberflächengruppen

der Oberfläche katalysiert werden ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$) oder sind auf nicht-oxidisch katalysierte Monolagenadsorptionen empfindlich ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$). Bei diesem Mechanismus muss auf eine Vorbehandlung der Elektroden und deren Haltbarkeit geachtet werden, da sich die Reaktionsgeschwindigkeiten um mehrere Größenordnungen unterscheiden können.

3.7 Die elektrochemischen Reaktionen von Vanadiumionen in Abhängigkeit von funktionellen Elektrodenoberflächengruppen

Bei einer VRFB sind die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften der Reaktionen von Vanadiumionen von entscheidender Bedeutung, einerseits für den eigentlichen Betrieb mit der Oxidation von V(II) zu V(III) und ggf. zu V(IV) und andererseits die Umkehrung der Reaktionen für eine möglichst vollständige Regeneration des Energiespeichermediums. Zusätzlich sollte die Reduktion von V(V) betrachtet werden, da Vanadumpentoxid den mit Abstand preiswertesten Rohstoff für vanadiumbasierte Energiespeicher darstellt. Bereits bei frühen Untersuchungen zum Verhalten der Redoxreaktionen an Platinelektroden wurde 1957 für $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ gezeigt, dass Oxide die elektrochemische Reversibilität der Reaktionen verbessern [114]. Für die Reduktion von Iodat änderte sich nicht nur die Reversibilität, sondern auch der Reaktionsmechanismus katalytisch über eine Sauerstoffbrücke [115]. Für die Redoxreaktionen von $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ wurden chronopotentiometrische Untersuchungen über die Abhängigkeit von kinetischen Werten mit der Elektrodenoxidation an Platin durchgeführt [116]. Für die Oxidation ergab sich ein Maximum für die Geschwindigkeitskonstante mit dem Behandlungspotential der Elektrode, während der Symmetriefaktor α in etwa gleich blieb. In dieser Arbeit wurde diskutiert, dass die Theorie der Katalyse über eine Sauerstoffbrücke nicht ausreichend ist, da sich die Kinetik mit zunehmenden Oxidationspotential wieder erniedrigte. In einer weiteren Arbeit wurden unterschiedlich behandelte Platinelektroden bezüglich der Reduktionseigenschaften von V(V) untersucht [117]. Die Autoren vermuteten eine Platinierung der Elektrode durch Reduktion von Pt-O und durch die Erhöhung der Oberfläche eine Verbesserung der Reaktionseigenschaften anstatt der vorher vermuteten Sauerstoffbrücken. Bei ihren ersten Untersuchungen zu den elektrochemischen Eigenschaften von Vanadiumionen, die später zur VRFB führten [24], entdeckten SKYLLAS-KAZACOS et al. starke Abhängigkeiten der Reaktionen an die Elektrodenvorbehandlung [118, 119]. GRC (graphite reinforced carbon - Bleistiftmine) wurde in einer 0,05 M VO^{2+} und in einer 0,05 M V^{3+} Lösung in unterschiedlichen H_2SO_4 -Konzentrationen untersucht [120]. Die GRC-Elektrode wurde vor den Messungen bei 2,0 V vs SCE oxidiert. Die heterogenen Geschwindigkeitskonstanten erhöhten sich mit der Säurekonzentration. Für H_2SO_4 -Konzentrationen über 5 M wurde H_2SO_4 -Interkalation gefunden. Kohlenstofffaserelektroden erzielten ähnliche Kinetikwerte, hatten aber keine Interkalationserscheinungen in den CVs. Bei einer thermischen Behandlung von einer Graphitfilzprobe bei unterschiedlichen Behandlungszeiten und –

3.7 Die elektrochemischen Reaktionen von Vanadiumionen in Abhängigkeit von funktionellen Elektrodenoberflächengruppen

temperaturen zeigte sich ein Minimum für den Zellinnenwiderstand bei 400 °C und 30 h [78]. Der hydrophobe Filz wurde dabei durch oberflächliche Oxidation hydrophilisiert. XPS-Analysen ergaben einen starken Anstieg des O/C-Verhältnisses von 0,038 für unbehandelten Filz auf 0,2 für den thermisch behandelten.

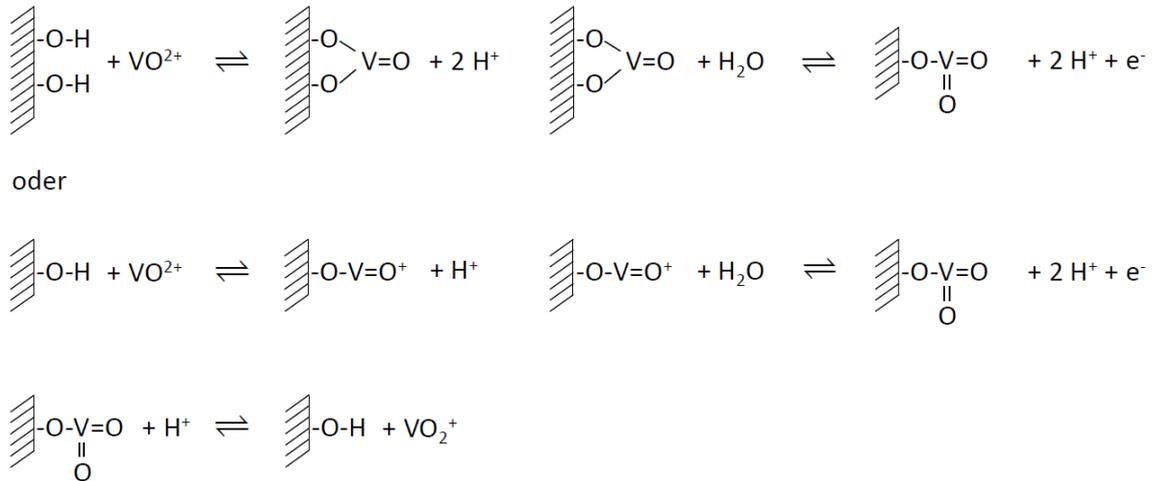


Abbildung 22: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Oxidation von VO^{2+} an phenolischen C-OH-Gruppen [78]

Ein Fitting ergab ein Verhältnis von C-O zu C=O von 2:1. Die C-O Gruppen wurden als phenolisch und die C=O Gruppen als Carbonylgruppen zugeordnet. Die Autoren schlagen unter Berücksichtigung des Einflusses der phenolischen Gruppen einen Mechanismus vor (siehe Abbildung 22), bei dem als erstes VO^{2+} an die Elektrode migriert und ein Ionenaustausch mit den Wasserstoffatomen stattfindet. Anschließend erfolgt ein Elektronentransfer entlang der C-O-V-Bindungen und ein Sauerstofftransfer an die C-O-Gruppe um schließlich VO_2^+ zu bilden (siehe Abbildung 23). Durch eine Oxidation von Filzen mit heißer konzentrierter Schwefelsäure konnten ähnliche Ergebnisse wie bei einer thermischen Behandlung erzielt werden [77]. Der Innenwiderstand von VRFB-Zellen, die mit behandelten Filzen aufgebaut wurden, verringerte sich drastisch von $\sim 4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ auf $\sim 2,5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$. Die Messungen ergaben auch einen deutlichen Einfluss der Behandlung auf die Anodenreaktionen. Die Autoren vermuteten wieder einen Einfluss phenolischer C-OH-Gruppen auf den Elektronentransfer.

3.7 Die elektrochemischen Reaktionen von Vanadiumionen in Abhängigkeit von funktionellen Elektrodenoberflächengruppen

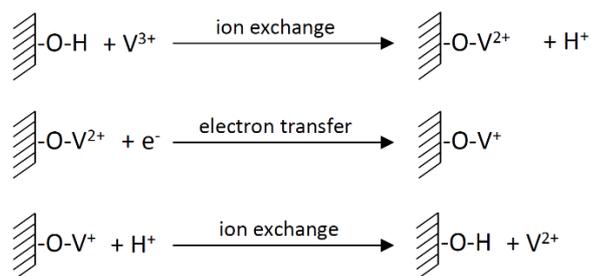


Abbildung 23: Reaktionsmechanismus für die Reduktion von V^{3+} an phenolischen C-OH-Gruppen [77]

Bei der Durchführung von Überladeversuchen an einer VRFB wurde eine Oxidation der Filzelektroden der positiven Halbzelle festgestellt [121]. XPS-Analysen ergaben eine Abnahme der Aromatizität, die mit einer Veränderung der Kohlenstoffringstrukturen und einem Verlust des Graphitcharakters in Verbindung gebracht wurden. Der Sauerstoffgehalt der Oberfläche stieg stark an. C-OH war immer die dominierende Gruppe, während durch die Überladung der Anteil an höheren Oxiden C=O, COOH und COOR signifikant anstieg. CV-Untersuchungen der oxidierten Filze ergaben ein kathodisches Maximum bei -0,5 V vs. Hg/Hg₂SO₄, das mit der Reduktion von C-OH in Verbindung gebracht wurde. Bei den oxidierten Elektroden erschien zusätzlich ein Peak bei -1,3 V vs. Hg/Hg₂SO₄, bei dem die Reduktion der höheren Oxide vermutet wurde.

Bei der Durchführung von Polarisationskurven an rotierenden Scheibenelektroden wurde im TAFEL-Plot für die Redoxreaktionen von V(IV)/V(V) ein ungewöhnlicher Strom/Spannungsverlauf festgestellt [122]. Die Reduktion von V(V) zu V(IV) lieferte einen typischen linearen Verlauf bei größeren Überpotentialen, die Oxidation hingegen eine Schulter. Mittels eines Modells mit drei unterschiedlichen Reaktionswegen wurde ein Fitting vorgenommen, um den Weg der Reaktion festzustellen. Das Fitting lieferte recht gute Übereinstimmung für die Reduktion von V(V), allerdings keine Übereinstimmung für die Oxidation von V(IV) bei hohen Überpotentialen. Möglicherweise war ein Zwischenprodukt in der Form VO₂*4H₂O involviert.

Weitere Untersuchungen der gleichen Autoren zur Reduktion von V(V) bei hohen Überpotential ergaben einen deutlich komplexeren Reaktionsverlauf mit niedrigem Symmetriefaktor, der nicht einfach durch Massentransportlimitierungen, einen Feststofffilm oder Adsorptions-/Desorptionslimitierungen erklärt werden konnte [123]. Die Reduktion war deutlich von den funktionellen Gruppen auf der Elektrodenoberfläche abhängig, weshalb die Untersuchungen an einer möglichst reduzierten Elektrode stattfanden. Die Ergebnisse legten die Vermutung nahe, dass die Reaktion unter der Bildung von mehreren Schichten aus adsorbierten Feststoffen besteht und damit das Potential nicht für die Reduktion zur Verfügung steht, was den niedrigen Symmetriefaktor erklärt (siehe Abbildung 24).

Graphitfilze wurden mit Iridium modifiziert und mittels SEM, XRD, zyklischer Voltammetrie, EIS und Batterietests untersucht und mit thermisch behandelten sowie unbehandelten Graphitfilzen verglichen [124]. Die semi-quantitativen CV-Untersuchungen in einer Lösung aus 0,5 M VOSO₄ und 0,25 M

3.7 Die elektrochemischen Reaktionen von Vanadiumionen in Abhängigkeit von funktionellen Elektrodenoberflächengruppen

$(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$ in 2 M H_2SO_4 ergaben Peaks im mittleren Potentialbereich bei allen drei Filzen, die der Redoxreaktion $\text{V(III)}/\text{V(IV)}$ zugeordnet wurden.

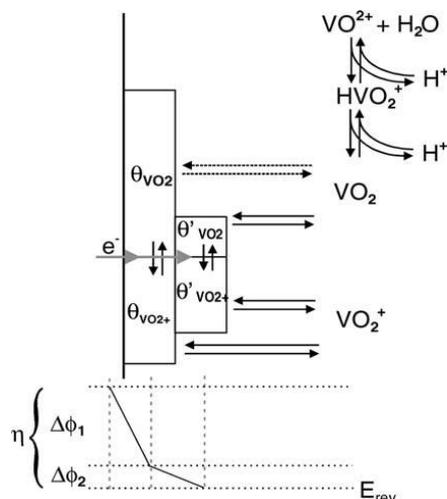


Abbildung 24: Schichtenmodell für die Reduktion von VO_2^+ mit dem Einfluss eines adsorbierten Feststoffes VO_2 und postulierter Potentialverlauf durch die Schichten [123]

Die Überpotentiale für die Sauerstoff- und Wasserstoffentstehungsreaktionen waren bei dem Ir-modifizierten Filz wesentlich niedriger als bei den anderen. Gleichzeitig waren die Stromdichten von $\text{V(III)}/\text{V(IV)}$ und $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$ wesentlich höher als mit den anderen Filzen. Die Peaks für $\text{V(III)}/\text{V(IV)}$ erschienen hier ungewöhnlich, da sie sonst nicht so deutlich auftraten und das Reduktionspotential mit 0,25 V vs SCE gegenüber dem Standardpotential (+0,340 V) zu hoch war. VRFB-Zelltests ergaben nur eine geringfügige Erhöhung der Energieeffizienz um ca. 5 % gegenüber einem thermisch behandelten Filz.

PAN (Polyacrylnitril) basierte Graphitfilze wurden für 5 h mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt [125]. IR-Untersuchungen ergaben eine Verringerung der C-OH Anteile gegenüber einer unbehandelten Probe. Der Anteil an C=O stieg dagegen etwas an. Zyklovoltammetrische Untersuchungen ergaben wieder zwei Peaks im mittleren Potentialbereich, die dem Redoxpaar $\text{V(III)}/\text{V(IV)}$ zugeordnet wurden. Die Peaks im negativen Bereich hatten ein ungewöhnliches Erscheinungsbild. Bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten war das Peakpotential der Reduktion zu V(II) größer als das der Oxidation. Bei einem angenommenen Wert von 0,5 für den Symmetriefaktor, hatte VO_2^+ einen Diffusionskoeffizienten von $44 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Bei semi-quantitativen zykovoltammetrischen Untersuchungen von CNT/Graphit-Kompositelektroden ergab sich eine Erhöhung der Stromdichten gegenüber einer Graphitelektrode in 5 M H_2SO_4 und 1 M VOSO_4 [126]. Die Graphitelektrode hatte allerdings wesentlich niedrigere Deck-schichtströme als die Kompositelektrode, so dass von einer Zunahme der aktiven Oberfläche ausgegangen werden muss. Die Reversibilität von $\text{V(V)}/\text{V(IV)}$ war in einem CV, aufgenommen von -0,75 V –

3.7 Die elektrochemischen Reaktionen von Vanadiumionen in Abhängigkeit von funktionellen Elektrodenoberflächengruppen

1,70 V vs SCE wesentlich geringer als bei einer Graphitelektrode. Bei allen anderen CVs war sie wesentlich größer. Dabei wurde auch der Einfluss unterschiedlicher thermischer Behandlungsverfahren untersucht. Die Ergebnisse waren gegensätzlich zu denen aus früheren Versuchen. Die Stromdichte nahm mit einer Reduktion der Oberfläche gegenüber der Elektrode mit unbehandelten CNTs zu (thermische Behandlung im Vakuum), während eine thermische Behandlung in Luft zu einer Reduktion der Stromdichte führte. Unter Umständen könnte die Oberfläche schon am unbehandelten Material funktionalisiert oder generell belegt gewesen sein, so dass eine Reinigung im Vakuum stattfand. Allerdings gaben die Autoren keine Quelle für die verwendeten CNTs an.

Mittels einer Mischung $V(H_2SO_4)/V(HNO_3) = 3/1$ wurde Kohlenstoffpapier (PAN basierte Graphitfasern) bei 80 °C mit Zeiten zwischen 0,5 – 10 h im Ultraschallbad behandelt [127]. FTIR Analysen ergaben einen deutlichen Anstieg der stretching mode Schwingungen von –OH bei 3450 cm^{-1} und der Enol-Form (C=C-OH) bei 1615 cm^{-1} . XPS-Analysen zeigten einen Anstieg des O/C-Verhältnisses von 0,06 bei der unbehandelten Probe auf 0,22 für 10 h Behandlungszeit. Der Anteil des graphitischen Kohlenstoffes sank dabei von 85 % auf 67 %. Der OH-Anteil stieg von 3,8 % auf 14,3 %. Die Autoren berechneten dabei eine OH-Verteilung von einer OH-Gruppe auf 10 C-Atome bei einem OH-Anteil von 10 %. Untersuchungen mittels zyklischer Voltammetrie ergaben ein Maximum für die Stromdichten der Reaktionen $V(IV)/V(V)$ und $V(II)/V(III)$ bei 8 h Behandlungszeit. Bei Batterietests wurden mit Stromdichten von 10 – 40 mA/cm² Energieeffizienzen zwischen 76 – 63 % erzielt.

Bei der Untersuchung eines Bismut modifizierten Rayon-basierten Graphitfilzes wurden mittels zyklischer Voltammetrie große Unterschiede in Stromdichten und elektrochemischer Reversibilität gegenüber zweier Referenzproben festgestellt [128]. Die anodische Stromdichte der Oxidation von $V(IV)$ zu $V(V)$ stieg bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s von 6,45 mA/cm² für eine unbehandelte Probe, auf 17,59 mA/cm² für eine gleichwertig behandelte Referenzprobe und auf 20.80 mA/cm² für die Bismut-behandelte Probe in 0,5 M VO_2 in 1 M H_2SO_4 an. Die Peakpotentialunterschiede zwischen anodischen und kathodischen Peaks sanken von 0.31 V auf 0,05 V. XPS-Analysen ergaben einen Sauerstoffanteil von 6,9 % für unbehandelten, 8,4 % für die gleichwertige Referenzprobe und 11,5 % für den mit Bismut behandelten Filz. Der Bismutanteil lag dabei bei 1,1 % (mol/mol). Die BET-Oberfläche änderte sich von 0,92 m²/g für die Referenzprobe auf 3,36 m²/g für den Bi-modifizierten Filz.

Der Einfluss von drei verschiedenen Oberflächenbehandlungsmethoden von Graphitfilzen auf die Eigenschaften in einer VRFB wurden untersucht [129]. Bei einer Methode wurde der Filz in Luft bei 500 °C für 5 h behandelt. Eine weitere Methode war die Behandlung in einem Sauerstoffplasma und weiterhin eine durch Gammastrahlung bei 150 kGy an Luft. SEM-Bilder zeigten nur bei der thermischen und bei der plasmabehandelten Probe Unterschiede in der Struktur der Filzfasern. Bei der thermischen Behandlung wurde die sichtbare Rauigkeit größer, bei der Plasmabehandlung entstanden lokale Vertiefungen. Die BET-Oberfläche hatte 0,06 m²/g bei der unbehandelten Probe, 0,78 m²/g bei der ther-

3.7 Die elektrochemischen Reaktionen von Vanadiumionen in Abhängigkeit von funktionellen Elektrodenoberflächengruppen

misch behandelten, $0,42 \text{ m}^2/\text{g}$ bei der plasmabehandelten und $0,045 \text{ m}^2/\text{g}$ bei der strahlungsbehandelten Probe. RAMAN-Untersuchungen ergaben nur in den D- und G-Kohlenstoffbanden Unterschiede. Das Intensitätsverhältnis von D/G hatte ein Maximum von 1,26 bei der thermisch behandelten Probe, während das Verhältnis bei der unbehandelten Probe bei 1,06 war. Das Verhältnis der D/G Banden kann als Verhältnis zwischen amorphen und graphitischen Kohlenstoff gesehen werden. Bei Reinstgraphit fehlte die D-Bande. Bei XPS-Untersuchungen war das C=O/C-Verhältnis der Oberfläche in der Reihe unbehandelt, Strahlung, thermisch behandelt und mittels Plasma behandelt aufsteigend. Das C=O/C-Verhältnis war ähnlich, nur hatte die strahlungsbehandelte Oberfläche ein ähnliches Verhältnis wie der thermisch behandelte Filz. Die durchgeführten Zelltests ergaben eher eine Abhängigkeit von der BET-Oberfläche. Die Zelle mit dem strahlungsbehandelten Filz zeigte gegenüber der mit dem unbehandelten Filz keine signifikanten Veränderungen der Leistungsdaten. Die beiden Zellen mit dem plasmabehandelten und dem thermisch behandelten Filz ergaben in etwa gleich niedrige Werte für den Innenwiderstand der Zelle.

Bei der Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Reinstgraphit wurde ein Zusammenhang zwischen Temperatur, Oxidationspotential und Stromdichte gefunden [130]. In einer Lösung von 2 M VOSO_4 und 2 M H_2SO_4 erhöhten sich die Nebenreaktionen ab einem Potential bei über 1,6 V vs SCE bei 20 °C mit jedem Zyklus der Linear-Sweep Voltammetrie. Als Korrosionsreaktion wurde eine vollständige Oxidation des Kohlenstoffs zu CO_2 angenommen. Die Oxidationsreaktion bei hohen Potentialen war mit einer deutlichen Aufräumung der Oberfläche, und damit einhergehend, einer Oberflächenvergrößerung verbunden. Die Reaktion beschleunigte sich auch bei Temperaturen über 30°C bei einem Potential bis 1,5 V vs. SCE. Die funktionellen COOH und C=O- Gruppen schienen die Gasentstehung zu katalysieren. Eine Graphit-Graphitoxid-Kompositelektrode wurde auf ihre elektrochemischen Eigenschaften in einer Lösung aus 0,1 M VOSO_4 und 2 M H_2SO_4 untersucht [131]. Graphitoxid wurde dabei nach der HUMMER'schen Methode hergestellt und in Anteilen von 3 – 15 % mit Graphit und einem Anteil von 10 % PTFE vermischt. Die Kompositelektrode ergab eine deutlich erhöhte BET-Oberfläche von $37,9 \text{ m}^2/\text{g}$ gegenüber $3,8 \text{ m}^2/\text{g}$ für Graphit. Bei zykelvoltammetrischen Untersuchungen wurden für die Kompositelektrode und das Redoxpaar V(IV)/V(V) $10,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (Oxidation) und $8,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (Reduktion) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s erzielt. Eine Graphitelektrode erzielte dagegen für die Oxidation $5,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ und für die Reduktion $4,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$. In den dargestellten CVs erkennt man deutlich erhöhte Deckschichtströme gegenüber der reinen Graphitelektrode, was auf eine Oberflächenvergrößerung der Kompositelektroden schließen lässt. Mit Erhöhung des Anteils an Graphitoxid vergrößerte sich der Peakpotentialunterschied, was auf eine geringer werdende elektrische Leitfähigkeit zurückgeführt wurde. Die gleichen Tendenzen ergaben sich bei dem Redoxpaar V(II)/V(III). XPS-Untersuchungen ergaben einen Sauerstoffanteil von 16,8 % für die Kompositelektrode und 1,6 % für die reine Graphit-

3.7 Die elektrochemischen Reaktionen von Vanadiumionen in Abhängigkeit von funktionellen Elektrodenoberflächengruppen

elektrode. Die Erhöhung der elektrochemischen Aktivität wurde auf eine katalytische Wirkung der erhöhten Anzahl von funktionellen Sauerstoffgruppen und auf eine erhöhte spezifische Oberfläche zurückgeführt.

Bei einer ähnlichen Arbeit wurde ebenfalls eine Stromdichteerhöhung von Graphenoxid basierten Elektroden festgestellt [132]. Das Graphenoxid wurde durch eine modifizierte HUMMER'sche Methode hergestellt und unter Vakuum bei 50, 90 oder 120 °C für 24h getrocknet. Die BET-Oberfläche stieg von 10,5m²/g für eine Graphitprobe auf das ca. 4 – 6 fache an und hatte keine eindeutige Tendenz. XPS-Messungen ergaben ein O/C-Verhältnis von 0,03 für Graphit und 0,50 – 0,43 für Graphenoxid. Der C-OH-Anteil war 0,35 % bei Graphit und sank bei Graphenoxid von 5,04 % bis 4,19 % mit steigender Trocknungstemperatur. Die anderen C-O-Banden hatten wie die zykelvoltammetrischen Peakstromdichten ebenfalls eine sinkende Tendenz mit Erhöhung der Trocknungstemperatur. Die Differenz der Peakpotentiale der einzelnen Redoxpaare erhöhte sich aber mit Erhöhung der Trocknungstemperatur, wobei die Graphenoxidprobe, die bei 50 °C getrocknet wurde, die höchsten Peakstromdichten erzielte, aber auch die höchsten Deckschichtströme.

Bei einer weiteren Arbeit wurde wieder Graphenoxid untersucht und eine deutliche Stromdichteerhöhung festgestellt [133]. Bei zwei weiteren Proben wurde das Graphenoxid bei 700 °C oder 1000 °C unter Stickstoffatmosphäre reduziert, ohne dass dafür Behandlungszeiten angegeben worden sind. XPS-Untersuchungen ergaben ein O/C-Verhältnis von 0,44 für eine Graphenoxidprobe, 0,12 für den bei 700 °C, bzw 0,11 für das bei 1000 °C reduzierte Graphenoxid. Zeitgleich stieg die elektrische Leitfähigkeit von 0,56 S/cm für die Graphenoxidprobe auf 2,12 S/cm für die bei 1000 °C reduzierte Graphenoxidprobe kontinuierlich an. Die BET-Oberfläche und das RAMAN-Verhältnis der D/G-Banden hatten keinen deutlichen Trend. Die BET-Oberfläche war für die Graphenoxidprobe mit 33 m²/g am geringsten, mit 271 m²/g bei der mit 700 °C behandelten am höchsten und hatte einen Wert von 97 m²/g bei der mit 1000 °C behandelten Probe. Die RAMAN-Verhältnisse der D/G-Banden waren mit 0,86 bei der 700 °C behandelten am geringsten und lagen bei 0,91 für das Graphenoxid und 1,17 für die bei 1000 °C behandelte Probe. Dieses Verhalten wurde auf eine Reduktion der funktionellen Gruppen zurückgeführt, wobei sich mehr Graphenebenen mit ungleichmäßiger Struktur bildeten. Weiterhin reduzierte sp³-Kohlenstoff mehr zu sp², was zu einer erhöhten Leitfähigkeit führte. Diese Aussagen bestätigten die XPS-Spektren, bei denen der sp²-Anteil stetig von 4,3 % bei der Graphenoxidprobe bis auf 19,7 % bei der bei 1000 °C behandelten Probe anstieg. Die Sauerstoffanteile verringerten sich ebenso kontinuierlich. Bei zykelvoltammetrischen Untersuchungen in 0,5 M VOSO₄ und 1 M H₂SO₄ erzielte die bei 1000 °C behandelte Probe die höchsten Stromdichten und die geringsten Peakpotentialdifferenzen, gefolgt von der bei 700 °C behandelten Probe und zuletzt die unbehandelte Graphenoxidprobe. Die höchsten Stromdichten lagen für den anodischen und kathodischen Peak jeweils bei ca. 30 mA/cm² mit einer Peakpotentialdifferenz von 70 mV für die bei 1000 °C thermisch behandelte Probe. Dieses ungewöhnliche Verhalten führten die Autoren auf die Zunahme von sp²-Kohlenstoffstrukturen zurück,

3.7 Die elektrochemischen Reaktionen von Vanadiumionen in Abhängigkeit von funktionellen Elektrodenoberflächengruppen

die die elektrische Leitfähigkeit erhöhten und zugleich mit Vorhandensein von Anteilen an OH-Gruppen als katalytische Zentren.

Carboxylierte Multi Wall Carbon Nanotubes (MWCNT) wurden auf ihre Eigenschaften in VRFBs untersucht und erzielten aufgrund der katalytischen Eigenschaften der Carboxylgruppen etwas höhere Leistungswerte [134] in VRFBs.

CAO et al. fanden bei einer Untersuchung der Abhängigkeit der Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(IV)/V(V) von der elektrochemischen Oberflächenvorbehandlung an Glaskohlenstoffelektroden, Einflüsse durch funktionelle Gruppen und Oberflächenrauheit durch zyklische Voltammetrie, EIS und XPS-Untersuchungen [135]. Die GC-Elektroden wurden In-Situ in äquivalenten Mischungen aus V(IV) und V(V) durch Variation des oberen Potentialwertes (bis zu +1,7 V vs. Hg/Hg₂SO₄) anodisch oxidiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Redoxreaktionen durch C-OH-Gruppen beschleunigt werden können. Bei Potentialgrenzen über 1,3 V vs. Hg/Hg₂SO₄ bildeten sich vermehrt C-O-C- und C=O-Gruppen, die als inaktiv für die V(IV)/V(V)-Gruppen identifiziert wurden. Gleichzeitig erhöhte sich aber die Oberflächenrauheit, die die Reaktionen beschleunigte und in eine Konkurrenz zur Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeiten durch C-O-C- und C=O-Gruppen trat. Diese höheren Oxide ließen sich durch kathodische Behandlung reduzieren, wodurch gegenüber polierten Elektroden durch höhere Oberflächenrauheit höhere Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt wurden. Ebenso unterschieden sich die Reaktionsgeschwindigkeiten für unterschiedliche Polierverfahren, wodurch je nach Verfahren unterschiedlich viele aktive Stellen am Kohlenstoff vorhanden waren.

Ähnliche Untersuchungen von BOURKE et al. ergaben, dass anodische Behandlungen zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit für das Redoxpaar V(IV)/V(V) führten und kathodische Behandlungen zu einer Erhöhung [136]. Die Ergebnisse waren gegensätzlich zu vorherigen Untersuchungen, allerdings sollte die experimentelle Durchführung dieser Untersuchung beachtet werden. Die Autoren benutzten anodische und kathodische Vorbehandlungen der Elektroden vor der eigentlichen Messung um den Einfluss der Historie der Elektrode zu verringern. Außerdem wurde nicht der erste Zyklus der CVs ausgewertet, sondern bis zu zehn Zyklen absolviert bis sich die CVs nicht mehr veränderten. Diese Vorgehensweise erscheint problematisch, da einerseits die Elektrode durch die Vorbehandlungen schon verändert wurde und andererseits Elektrodenveränderungen bei den vielen durchgeführten Zyklen selbst stattfinden konnten.

Bei einer weiteren Untersuchung wurde kein Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeiten von V(IV)/V(V) bezüglich funktioneller Gruppen gefunden, sondern Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten unterschiedlichen Rauigkeiten und Mikrostrukturen zugeschrieben [137]. Bei einer weiteren Untersuchung der gleichen Autoren wurden allerdings Abhängigkeiten für die Oxidation von V(II) gefunden [138].

3.8 Vanadium/Sauerstoff-Zellen

Ein weiterer großer Anteil der Arbeiten der letzten Jahre beschäftigte sich weiterhin mit den katalytischen Effekten von Metall- und Nichtmetallpartikeln wie Neodymoxid [139], Cobaltphosphid [140], Wolframoxid [141, 142], Zinnoxinitrid [143] und Iridiumoxid-beschichteten TiO₂-Nanotubes [144], vorrangig für die Elektrokatalyse der Redoxreaktionen von V(IV)/V(V).

Zusammengefasst haben die vorangegangenen Untersuchungen gezeigt, dass die elektrochemischen Reaktionen von Vanadiumionen an Elektroden äußerst komplex verlaufen können und die genauen Mechanismen mit zum Teil gegensätzlichen Aussagen immer noch ungeklärt sind. Insbesondere der Einfluss von funktionellen Gruppen oder generell, elektrochemischer Behandlungsmethoden bedarf weiterer Untersuchungen, da vorangegangene Untersuchungen gezeigt haben, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten aller Oxidationsstufen erhöhen lassen. Bei genauerer Kenntnis der Gründe und der Auswirkungen von elektrochemischen Behandlungsverfahren können die Reaktionsgeschwindigkeiten in VRFB, VOFC und V-PEMWE möglicherweise zielgerichtet optimiert werden und durch geeignete Methoden auch während des Betriebes analysiert und ggf. wiederhergestellt werden.

Weiterhin ist das Verhalten der elektrochemischen Oxidation von V³⁺ ungeklärt. Obwohl die Reaktion zum Betrieb in einer VOFC eher nebensächlich erscheint, ist es wichtig, diese Reaktion zu untersuchen, da durch die Verwendung einer Sauerstoffreduktionskathode und diffundierenden Vanadiumionen, an der Kathode durch das hohe Potential Bedingungen gegeben sind, die Oxidationen bis zum V(V) erlauben. Daneben ist diese Reaktion für das erste Laden bei Mischungen von V(IV) und V(III) bedeutend.

3.8 Vanadium/Sauerstoff-Zellen

Die Entwicklung von galvanischen Zellen auf der Basis der Reaktion von Vanadium und Sauerstoff geht auf KANEKO et al. im Jahr 1992 zurück [31]. In einem Patent beschreiben KANEKO et al. ein als Redox-Batterie bezeichnetes System, bei welchem an der Anode divalente Vanadiumionen zu trivalenten Ionen oxidiert werden. An der Kathode wurde Sauerstoff oder Luft mit Hilfe eines Katalysators reduziert. Gegenüber einer VRFB wird dadurch die theoretische Energiedichte mehr als verdoppelt, da das Gewicht des Kathodenelektrolyten bei Verwendung von Luftsauerstoff nicht berücksichtigt werden muss und die Gleichgewichtsspannung um 230 mV höher ist.



Die Herstellung von V²⁺-Lösung erfolgte durch Elektrolyse in einer konventionellen RFB-Zelle. Es wurden Entladestromdichten von bis zu 10 mA/cm² mit einer 1 M VSO₄ in 4 M H₂SO₄-Lösung erreicht.

3.8 Vanadium/Sauerstoff-Zellen

SKYLLAS-KAZACOS und MENICTAS untersuchten das System bei unterschiedlichen Temperaturen, Membranen und Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) [145]. Die Konzentration der V^{2+} -Ionen in 5 M H_2SO_4 betrug 1,8 M. Als Oxidationsmittel wurde gasförmiger Sauerstoff benutzt. Die größte Herausforderung bestand darin, die Ablösung der Katalysatorschicht der MEA durch Quellungen zu verhindern. Eine Verringerung der Quellung führte dazu, dass ein 5-zelliger Stack über einen Zeitraum von 100 h betrieben werden konnte [33]. 2010 berichteten NOACK et al. über einen experimentellen Vergleich von einer VOFC mit einer VRFB [146]. Dabei wurden zwei unterschiedliche MEAs eingesetzt: eine kommerzielle und eine, die am Fraunhofer ICT hergestellt wurde. Die maximale Entladeleistungsdichte betrug 30 mW/cm^2 , bei Verwendung einer 1,6 M VSO_4 -Lösung in 2 M H_2SO_4 . Beide Systeme erzielte ähnliche Leistungswerte.

HOSSEINY et al. berichteten 2011 von einer als Vanadium-Luft-Redox-Flow-Batterie (VARFB) bezeichneten VOFC, bei der zwischen Laden und Entladen eine MEA gegen eine andere mit einem anderen Katalysator ausgetauscht wurde. Zum Entladen wurde ein Platin/Kohlenstoff-basierter Katalysator und zur Umkehrung der Reaktion ein Titan/Iridium-basierter Katalysator verwendet [32]. Die Konzentration der VSO_4 -Lösung war 2 M in 3 M H_2SO_4 . Die Lade- und Entladestromdichten waren $2,4 \text{ mA/cm}^2$.

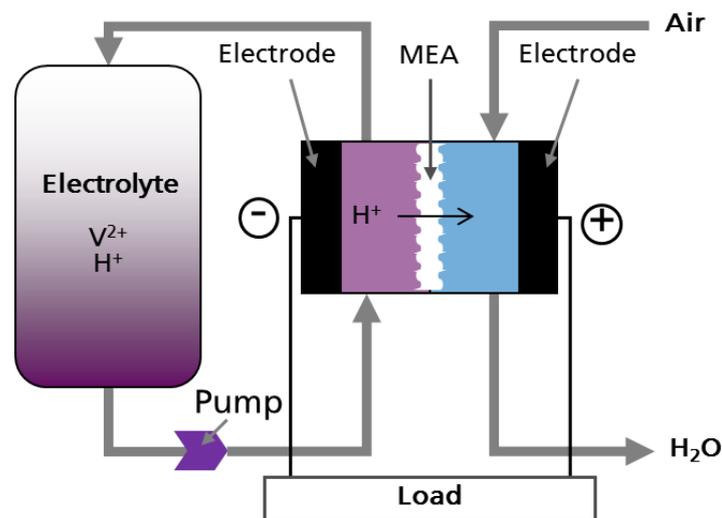


Abbildung 25: Funktionsprinzip einer Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzelle.

PALMINTERI beobachtete 2011 starke Wasserstoffentwicklungen an der Pt-basierten MEA, was durch die Diffusion der V^{2+} -Lösung in den Kathodenraum verursacht wurde. Damit begründete PALMINTERI Probleme mit der Leistungsfähigkeit und Nebenreaktionen der VOFC [147]. Zur Vermeidung dieses Problems wurde eine Zelle mit einem durch eine weitere Membran abgetrennten Zwischenraum entwickelt [148], um in Richtung Kathode diffundierende V^{2+} -Ionen zu V^{3+} -Ionen zu oxidieren und damit die Wasserstoffentstehungsreaktion an den Pt-Partikeln der MEA zu verhindern. WANDSCHNEIDER et al. veröffentlichten ein Modell und Simulationen einer VOFC auf Basis von zwei Membranen im Vergleich mit experimentellen Daten [149]. In den Ergebnissen hatte die Sauerstoffreduktionsreaktion das bei

3.8 Vanadium/Sauerstoff-Zellen

weitem größere Aktivierungsüberpotential als die Anodenreaktion. Die Übergangswiderstände der Kathode waren ebenfalls hoch, weshalb die Kathode als die problematischere und gleichzeitig als die Halbzellenreaktion mit dem größeren Optimierungspotential angesehen wurde. Die Leistungsfähigkeit eines stapelbaren Zelldesigns mit einer aktiven Fläche von 280 cm^2 und auf der Basis von zwei Membranen wurde im Vergleich mit einer 50 cm^2 -Zelle untersucht [150]. Die 280 cm^2 -Zelle erzielte ähnliche Leistungswerte wie die kleinere Zelle, wobei bei beiden die Sauerstoffreduktionsreaktion bei Raumtemperatur, die größten Spannungsverluste verursachte. Die VOFC erzielte mit $1,6 \text{ M V}^{2+}$ eine Energiedichte von $11,8 \text{ Wh/L}$ und einen Wirkungsgrad von 18% . Gutsche et al. untersuchten den Einfluss von Vanadium auf die Sauerstoffreduktionsreaktion mittels zyklischer Voltammetrie und gekoppelter Quarz-Mikrowaage [151]. Mit $0,1 \text{ M VOSO}_4$ -Lösung wurden keine Abscheidungen im Potentialbereich von Sauerstoff- und Wasserstoffentstehung gefunden, aber eine Reduktion der Pt-Oxidschicht. Allerdings alterte die Pt-Elektrode in vanadiumfreier Elektrolytlösung mehr als in vanadiumhaltiger. Grosse Austing et al. veröffentlichten 2015 Untersuchungen einer ersten VARFB (engl. vanadium air redox flow battery) auf der Basis eines bifunktionellen Pt/Ir-Katalysators [152]. Mit 20 mA/cm^2 konnten vier Lade- und Entladezyklen absolviert werden, wobei ein Wirkungsgrad von 42% und eine maximale Entladeleistungsdichte von 35 mW/cm^2 erzielt wurde.

Neuere Untersuchungen an der University of New South Wales aus dem Jahr 2019 zeigten die Machbarkeit des Betriebes einer VOFC mit bis zu $3,6 \text{ M V}^{2+}$ -Lösungen in $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ [153]. Unterschiedliche VOFCs mit unterschiedlichen V(II)-Konzentrationen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen bis $50 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben.

3.8.1 Vanadium/Wasser-Elektrolyse

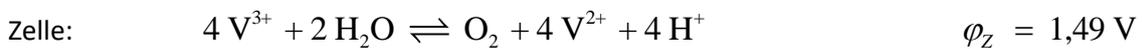
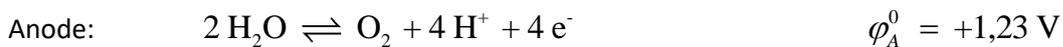
Die elektrochemischen Reaktionen der VOFC lassen sich grundsätzlich umkehren. Die Reaktionen der negativen Seite werden für verschiedene Arten von Vanadium-Redox-Flow-Batterien benutzt und die positive Sauerstoffentstehungsreaktion in Elektrolyseuren zur Wasserstoffherzeugung für die Nutzung in Protonaustauschmembranbrennstoffzellen (PEMFC). Generell lassen sich zwei Konzepte unterscheiden:

1. Reversible Brennstoffzelle (Vanadium/Air Redox-Flow-Battery)
2. Separate Zellen, ein System aus Brennstoffzelle und Elektrolyseur

Die Durchführung der Umkehrung der Reaktionen in einer Zelle hat den Vorteil, dass die gleiche Zellfläche für beide Reaktionen genutzt wird und damit Kosten gespart werden, da optimistisch gesehen Zellfläche und Verfahrenstechnik eingespart werden kann. Das bedingt allerdings, dass Hin- und Rückreaktionen gleich schnell ablaufen wie in einem System mit zwei separaten Zellen für die jeweiligen Reaktionen. Der Vorteil von separaten Zellen ist die Möglichkeit der Optimierung der jeweiligen Zelle auf die jeweilige Reaktion, wodurch durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreak-

3.8 Vanadium/Sauerstoff-Zellen

tionen auch Zellfläche gegenüber dem Konzept der VARFB eingespart werden könnte, da beide Reaktionen deutlich schneller ablaufen könnten als in einem reversiblen System. Außer in den Arbeiten von HOSSEINY [32] und GROSSE AUSTING [152] wurden V^{2+} -Lösungen durch Elektrolyse von Vanadium allein gewonnen, wodurch kein geschlossener Kreislauf gebildet werden kann und Vanadium(V)-Lösungen als Abfälle entstehen. Zum Aufladen einer VARFB bzw. zum Betrieb einer VOFC ist es notwendig, die Reaktionen umzukehren. Dabei sollen trivalente Vanadiumionen durch Zufuhr von elektrischer Energie in Divalente reduziert werden. Als Reduktionsmittel soll das bei der Entladung entstehende kathodische Wasser benutzt werden, welches selbst zu Sauerstoff oxidiert wird um einen möglichst kurzen und effizienten Kreislauf zwischen Lade-/ und Entladevorgängen zu bilden:



In Abbildung 26 ist das Prinzip einer Vanadium/Wasser-Elektrolyse dargestellt.

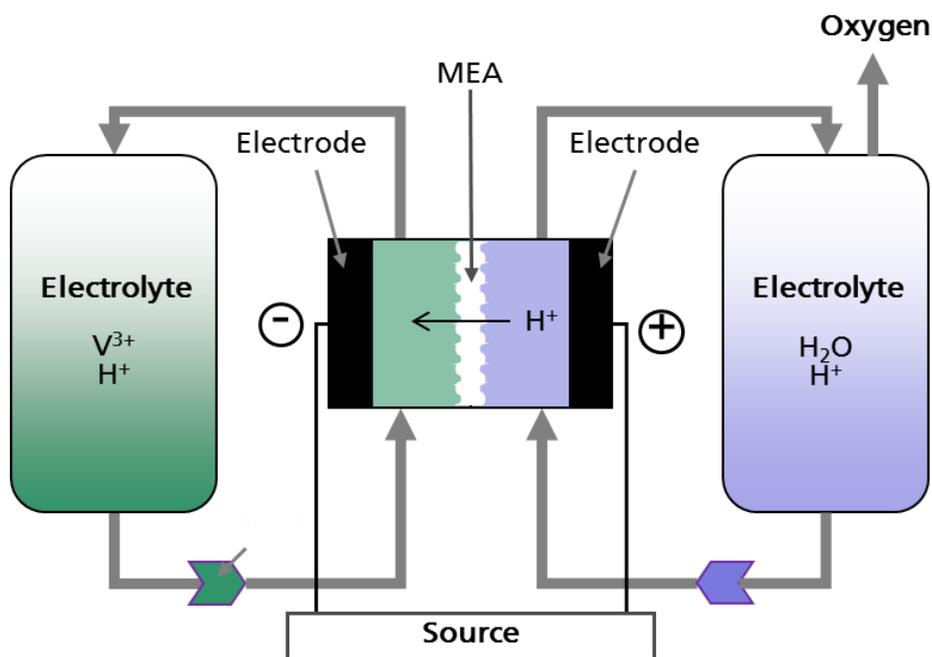


Abbildung 26: Prinzip einer Vanadium/Wasser-Elektrolyse

Für die ORR wird oftmals Platin als Katalysator benutzt. Um die Mengen und damit Kosten für den teuren Edelmetallkatalysator gering zu halten und um die Ausbildung der Dreiphasengrenzschicht optimal zu gestalten sind Kathoden für die OER äußerst komplexe Strukturen aus vielen verschiedenen Komponenten und Stoffen [154]. Zur Anbindung von Platin auf einer Membran wird normalerweise Kohlenstoff benutzt, der leitfähige und poröse Brücken untereinander bildet. Die Gasdiffusionschicht (GDL) besteht ebenso aus einer kohlenstoffbasierten Struktur [155]. Grundsätzlich lässt sich die OER an Platinelektroden durchführen, aber aufgrund der auf Kohlenstoff basierenden anderen Materialien

in der Halbzelle lassen sich keine Potentiale wesentlich über 1,3 V vs. NHE realisieren, da Kohlenstoff über die Ausbildung von oberflächlichen Oxiden, Interkalationen und schließlich der Oxidation über CO bis zum CO₂ ein nur sehr geringes Potentialfenster für die OER mit Pt/C bieten würde [156]. Die Standfestigkeit von kohlenstoffbasierten Anoden für die OER ist somit für langfristige Einsatzzwecke ausgeschlossen, auch wenn vier Lade- und Entladezyklen mit einer Ir-modifizierten Graphitfilzanode demonstriert wurden [152]. Wasserelektrolyseure lassen sich mit alkalischem und saurem Elektrolyten betreiben, wobei Elektroden und Katalysatoren andere sind. Für die Umkehrung der Reaktionen einer VOFC kommt nur die saure Elektrolyse in Frage, weshalb als Katalysator Iridiumoxid und durch Oxidschichten passiviertes aber elektrisch leitfähiges Titanium als Support eingesetzt werden kann [157]. Typische PEMWEs haben Betriebstemperaturen von 50 – 80 °C und erreichen dabei Stromdichten von bis zu 2 A/cm². Bei der Verwendung von Platin als Katalysator für die kathodische HER polarisiert die Anode an IrO₂ wesentlich mehr als die Kathode und ist hauptsächliche Ursache für Effizienzverluste. Bei PEMWEs können Anode und Kathode theoretisch unbegrenzt polarisiert werden, da das Lösungsmittel Wasser zersetzt werden soll. Für einen V-PEMWE soll aber V³⁺ zu V²⁺ reduziert werden. Eine Reaktion, die mit -0,255 V Standardpotential nur etwa 150 mV positiver ist als das der Wasserstoffentstehungsreaktion (engl. hydrogen evolution reaction – HER) an Kohlenstoff, weshalb anders als bei PEMWEs die Polarisierung der Kathode auf einen Wert unterhalb der HER limitiert werden sollte, um Nebenreaktionen zu vermeiden. In dieser Arbeit wurde die separate Elektrolyse als V-PEMWE untersucht, um Aussagen über die Machbarkeit und die Leistungsfähigkeit eines solchen Systems treffen zu können.

3.8.2 Techno-Ökonomische Modellierung und Simulation eines Systems aus VOFC und V-PEMWE im Vergleich mit Vanadium-Redox-Flow-Batterien

Techno-ökonomische Simulationen ermöglichen es die Investitionskosten und die Verteilung der Kosten von Speichersystemen auf der Basis der technischen Eigenschaften und der Kosten der Komponenten zu errechnen. Auf der Basis der Investitionskosten sind vorsichtige Vergleiche mit anderen Technologien möglich oder erlauben eine Berechnung von vergleichbaren Speicherkosten über die Lebensdauer unter Berücksichtigung des Energiedurchsatzes (engl. levelized-cost-of storage - LCOS). Die Ermittlung der Investitionskostenverteilung ermöglicht eine fokussierte Entwicklung oder Optimierung von Speichertechnologien, indem Komponenten mit hohen Kostenanteilen priorisiert optimiert werden können. Für Kombinationen von VOFC und V-PEMWE war nicht bekannt, dass eine solche Modellierung und Simulation schon einmal durchgeführt wurde. Aus diesem Grund und aufgrund der Nähe zur VRFB wurde zuerst ein Modell für ein VRFB-System entwickelt und Simulationen mit diesem Modell zur Ermittlung der Kosten und Kostenverteilung durchgeführt und anschließend auf die Erfordernisse eines VOFC/V-PEMWE-Systems abgeändert und damit verglichen.

Joerissen et al. berechneten die Kosten einer 2 kW/30 kWh VRFB anhand eines einfachen Modells [158]. Basierend auf einer jährlichen Produktion von 1700 Stück würde ein solcher Speicher 5673 € kosten, wobei der Elektrolyt mit ~3000 € der größte Kostenfaktor wäre. Ein solcher Speicher hätte mit 190 €/kWh relativ niedrige spezifische Investitionskosten. Die erste wirkliche Modellierung und Simulation von VRFB-Systemen erfolgte 2014 von Viswanathan et al. [159]. Das Batteriemodell besteht aus einem elektrochemischen Modell, einem Pumpenmodell und einem shunt-current-loss Modell. Für die Pumpenverluste wurden beispielsweise nur ca. 5% für ein 1 MW / 4 MWh VRFB-System ermittelt. Die höchsten Kostenanteile hatte V_2O_5 mit fast der Hälfte der Kosten des gesamten Systems. Ein weiterer entscheidender Faktor war die Membran mit einem Kostenanteil von ca. 27%. Das Modell ist aufgrund der Verlinkung der verschiedenen Teilmodelle relativ komplex und war für eigene anfängliche Betrachtungen nicht geeignet. 2015 erfolgte ein Kostenvergleich eines VRFB-Systems mit einem Eisen/Chrom-System [160]. Die Autoren ermittelten für die Fe/Cr-RFB mit 196 €/kWh geringfügig niedrigere spezifische Investitionskosten als bei einer VRFB (229 €/kWh). Eine weitere Untersuchung widmete sich der Kostenanalyse einer VRFB-Produktion im Vergleich zu einer Produktion von Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Polysulfid-Redox-Flow-Batterien (LiPS) [161]. Für Produktionskapazitäten von 2 GW/a ermittelten die Autoren spezifische Kosten von 158 \$/kW für VRFB, 173 \$/kW für LiPS und 237 \$/kW für LIB.

Auf der Basis eines einfachen elektrochemischen Modells wurde schließlich ein eigenes Techno-Ökonomisches Modell für RFBs entwickelt und anhand möglichst realer Daten, die Kosten und Kostenverteilung von einem VRFB-System mit einer beispielhaften Größe von 10 kW / 120 kWh errechnet [162]. Weiterhin wurden Sensitivitätsanalysen zum Beispiel bezüglich des Einflusses von unterschiedlichen Parametern wie Leitfähigkeiten von Bipolarplattenmaterialien oder Potentialen von Aktivmaterialien durchgeführt. Dmello et al. untersuchten auf der Basis eines Elektrolytmodells und Sensitivitätsanalysen, die Eigenschaften von Einflussfaktoren auf Elektrolyte für RFBs [163]. Minke et al. untersuchten schließlich anhand von techno-ökonomischer Modellierung und Simulation, die Eigenschaften von VRFBs mit äußerst großen Zellgeometrien [164] und außerdem die Eigenschaften von Filzelektroden [165]. Minke et al. veröffentlichten 2018 außerdem einen Übersichtsartikel über die techno-ökonomische Modellierung und Simulation von RFBs [166].

4 Experimentelles

4.1 Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)

Die Messungen erfolgten in Lösungen mit 0,1 M VSO_4 , und 0,1 M $V_2(SO_4)_3$ in 2 M H_2SO_4 . Das zum Bereiten der Lösungen verwendete VSO_4 bzw. $V_2(SO_4)_3$ wurde durch Elektrolyse und anschließende Umkristallisation von kommerzieller Vanadium-Elektrolytlösung (GFE-Metalle, Nürnberg) in einer Glove-Box hergestellt und die Lösungen mittels potentiometrischer Titration auf den Gehalt an Vanadium geprüft. Die Untersuchungen des Verhaltens der Reaktionen erfolgten mit Hilfe einer Dreielektrodenanordnung bei Raumtemperatur an planen Glaskohlenstoffelektroden (1 mm und 3 mm Durchmesser, ALS, Japan) gegen eine Hg/Hg_2SO_4 -Referenzelektrode und Platin-Gegenelektrode. Die Zelle wurde über der Lösung und in der Lösung mit Stickstoff gespült, um einen Einfluss von Sauerstoff zu vermeiden. Die Glaskohlenstoffelektroden wurden in Form einer Acht, je 30 mal hintereinander mit 6; 1 und $\frac{1}{4}$ Mikron Diamantpolierpaste (MetaDi II, Buehler, Germany) poliert und mit hochreinem Wasser gründlich abgespült. Eine so behandelte Elektrode wird als poliert oder reduziert (red) bezeichnet. In den Diagrammen der Auswertungen erhielt die polierte Elektrode das scheinbare Behandlungspotential von 450 mV vs. Hg/Hg_2SO_4 . Zur elektrochemischen Behandlung wurde die polierte Elektrode in einer separaten Halbzelle für 30 s in 2 M H_2SO_4 bei einem konstanten Potential anodisch behandelt und danach in der anderen Zelle in Vanadiumlösung eine linear-sweep Voltammetrie (LSV) ausgehend vom Ruhepotential in die jeweilige Potentialrichtung durchgeführt. Das Behandlungspotential wurde beginnend von +500 mV bis +2000 mV vs. Hg/Hg_2SO_4 schrittweise um 50 mV verändert und jeweils eine Messung bei einem Behandlungspotential durchgeführt. Die LSV erfolgte vom Ruhepotential bis +1,300 V vs. Hg/Hg_2SO_4 mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s für die Oxidationsreaktionen und bis -2,200 V vs. Hg/Hg_2SO_4 für die Reduktionsreaktionen. Zusätzlich zu den Potentialgrenzen wurde die Stromstärke der Messungen auf 5 mA begrenzt.

Die XPS-Messungen erfolgten mit einem Messsystem Axis Ultra (Kratos Analytical, Manchester, UK) mit monochromatisierter $AlK\alpha$ -Strahlung an Glaskohlenstoffelektroden mit ausgewählten Behandlungspotentialen. Für die Kohlenstoffzusammensetzung wurde am C1s peak ein peakfitting mit den folgenden Anteilen durchgeführt: C1 284.6 eV (C=C), C2 285.6 eV (C-C), C3 286.5 eV (C-OH), C4 287.6 eV (C=O), C5 288.8 eV (COOH), C6 (π - π^*) [167].

Die Messungen der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden erfolgten mit einem Konfokalmikroskop (μ surf custom, Nanofocus AG, Germany) mit passiver Schwingungsdämpfung, 50 fachem Objektiv (320S) und 505 nm Hochleistungs LED als Lichtquelle im HD Standard Modus.

4.2 Die Eigenschaften der Oxidation von V(III)

Die Messungen erfolgten an einer 0,25 M V^{2+} -Lösung in 2 M H_2SO_4 , die durch Auflösen von $VSO_4 \cdot 6 H_2O$ hergestellt wurde. Das Vanadium(II)-sulfat wurde durch Elektrolyse von $V^{3,5+}$ -Lösung und anschließende Umkristallisation hergestellt. Der Gehalt an V^{2+} in der Lösung wurde durch potentiometrische Titration geprüft (Titrator T70, Mettler Toledo, Deutschland).

Die Durchführung der Messungen erfolgte mit einem faseroptischen VIS/NIR-Spektrometer (USB 2000+, Ocean Optics). Als Lichtquelle diente eine Halogenlampe. Wie in Abbildung 27 dargestellt, wurde ein Glaskohlenstoffschaum (30 ppi, ERG Aerospace corp., USA) in einer Küvette platziert und mit einem dünnen Platindraht als Arbeitselektrode kontaktiert. Die Arbeitselektrode war zu Beginn der Messungen hydrophob, wodurch eine große Anzahl an Luftblasen im Schaum eingeschlossen blieb und die Aufnahme der Spektren stark störte. Aus diesem Grund wurde die Elektrode in 2 M H_2SO_4 durch sechs zyklische Potentialdurchläufe zwischen 0 bis 2,0 V vs. Ag/AgCl hydrophilisiert, wodurch die Luftblasen während der Durchläufe sichtbar verschwanden. Die Gegenelektrode bestand aus einem Platindraht und wurde in einem Plastikröhrchen platziert. Am unteren Ende des Röhrchens wurde ein Stück rundes Vycor-Glas eingebracht.

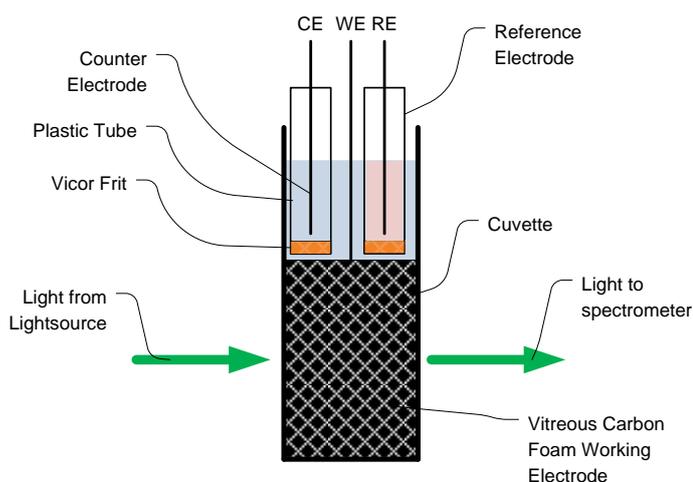


Abbildung 27: Schema der Messanordnung für In-situ-VIS/NIR-Spektroelektrochemie

Das Plastikröhrchen mit der Gegenelektrode wurde in der Küvette platziert und mit der gleichen wie der zu messenden Elektrolytlösung gefüllt. Ziel dieses Aufbaus war die Vermeidung von Messfehlern durch Produktbildung an der Gegenelektrode. Insbesondere entstehende VO_2^+ -Lösung besaß eine höhere Dichte und floss ohne Separator während der Messung von der Gegenelektrode in den Lichtstrahl des Spektrometers. Als Bezugslektrode wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode in KCl-Lösung verwendet, die ebenfalls durch ein Vycor-Glas von der zu messenden Lösung abgetrennt war. Die Aufnahmen der Spektren erfolgten gegen 2 M H_2SO_4 als Hintergrund. Besondere Aufmerksamkeit verlangte der Wechsel der Lösungen zwischen der Aufnahme von Hintergrund- und Messlösung, da geringste Veränderungen der Position der porösen Elektrode im Lichtstrahl, Veränderungen der Hintergrundkalibrierungen bedeuteten und deshalb sorgfältig vermieden wurden. Die optische Weglänge der Küvette

4.3 Erhöhung der Energiedichte einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle durch Elektrolyte mit höherer Vanadiumkonzentration

war 0,5 cm. Die Aufnahme der LSVs erfolgten mit einem Potentiostat (Gamry Reference 3000, Gamry Instruments Inc., USA) vom Ruhepotential bis zu einem Potential von +1,50 V vs. Ag/AgCl mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,025 und 0,050 mV/s. Spektrometer und Potentiostat waren nicht synchronisiert, so dass beide Messungen simultan gestartet wurden und die Zuordnung der Spektren zu den Potentialen durch Zeitabgleich erfolgte. Aufgrund der großen Anzahl an Spektren pro Messung wurden die Rohdaten durch ein eigens dafür geschriebenes LabTalk-Script in Origin (Originlab, USA) importiert und aufbereitet.

4.3 Erhöhung der Energiedichte einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle durch Elektrolyte mit höherer Vanadiumkonzentration

Für die Untersuchungen der Löslichkeiten wurde festes $\text{VOSO}_4 \cdot 5,3 \text{ H}_2\text{O}$ (GFE-Metalle, Deutschland) verwendet. Der Wassergehalt wurde durch KARL-FISCHER-Titration bestimmt. Alle Untersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur. Unterschiedliche Konzentrationen an festem Vanadylsulfat wurden in unterschiedliche Säuren gegeben und mittels eines Vortexers vermengt. Die angesetzten Konzentrationen der Säuren wie des Vanadylsulfates waren 0,5 bis 5 mol/L. Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde visuell überprüft, ob Feststoff in der Lösung verblieben war. Wenn deutlich kein Feststoff zu sehen war, konnte davon ausgegangen werden, dass sich das VOSO_4 bei dieser Konzentration vollständig gelöst hatte. Die Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften erfolgten an 0,5 M Vanadylsulfat in den unterschiedlichen Säuren. Diese Konzentration wurde gewählt, da alle untersuchten Säuren mindestens 0,5 M VOSO_4 lösten und dadurch verglichen werden konnten. Die Aufnahmen der Strom-/Spannungskurven erfolgten an einem Potentiostat (Modulab, Solartron Analytics Inc., USA) mit einer Dreielektrodenanordnung. Als Arbeitselektrode diente ein Glaskohlenstoffstab mit einer Länge von 8 mm und einem Durchmesser von 3 mm. Als Gegenelektrode wurde ein Platinblech verwendet und als Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode. Alle Untersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur. Mit jedem Elektrolyten wurden 5 Spannungszyklen zwischen -1,2 V und +2,0 V vs. Ag/AgCl durchgeführt und der fünfte Zyklus zu Vergleichszwecken herangezogen, da sich die vorhergehenden Zyklen zu stark voneinander unterschieden.

4.4 Aufbau und Untersuchung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle

Ein wie in Abbildung 20 dargestellter Aufbau einer RFB-Zelle wurde so modifiziert, dass statt einer Membran, eine am Fraunhofer ICT durch Sprühen hergestellte katalysatorbeschichtete Membran (5 mg/cm² Pt/C, NAFION® 115) oder eine kommerzielle Membran (2 mg/cm² Pt/C, NAFION® 117, Baltic Fuel Cells, Deutschland) verwendet wurde. Die aktive Fläche der CCM betrug 40 cm². In beiden Halbzellen wurden thermisch behandelte (1 h, 400 °C) Graphitfilze eingesetzt (GFA5, SGL-Carbon, Deutsch-

4.5 Entwicklung einer Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzelle auf der Basis von zwei Ionenaustauschermembranen zur Vermeidung von Wasserstoffentstehung an kathodischen Katalysatoren durch migrierte divalente Vanadiumionen

land). Die Halbzellen wurden jeweils mit einer Graphitplatte abgeschlossen (FU 4369, Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, Deutschland). Durch die Halbzelle mit der Katalysatorschicht wurde Druckluft mit einem Volumenstrom von ca. 100 mL/min geleitet. Die andere Halbzelle wurde mit einer 1,6 M VSO_4 -Lösung in 2 M H_2SO_4 kontinuierlich im Kreislauf versorgt (siehe Abbildung 28). Die 1,6 M V^{2+} -Lösung wurde durch Elektrolyse einer 1,6 M $\text{V}^{3,5+}$ -Lösung (GFE-Metalle, Deutschland) in einer VRFB hergestellt.

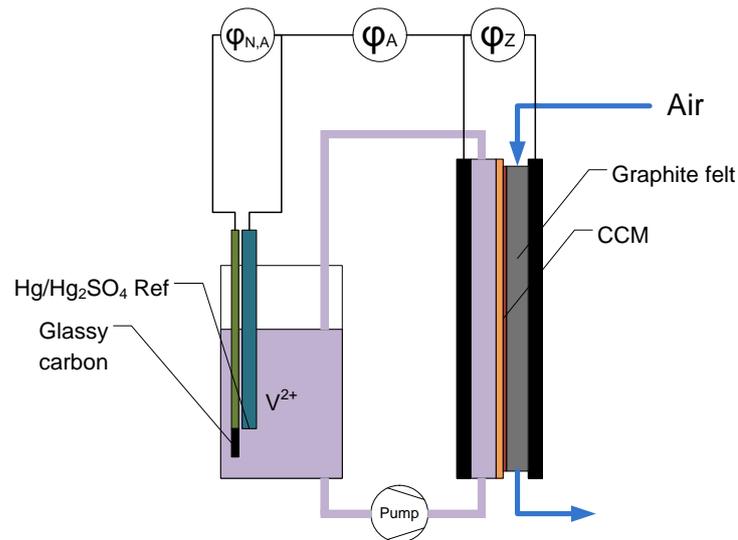


Abbildung 28: Versuchsaufbau zur Messung der elektrischen Eigenschaften einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle

Ein Entladeversuch erfolgte galvanostatisch bei einer Stromdichte von 25 mA/cm^2 (1 A) bis zu einer Ladeschlussspannung von 0,1 V mit 200 mL 1,6 M V^{2+} -Lösung (8,58 Ah theor.). Bei allen Messungen außer bei dem Entladeversuch wurden nur die Zellspannung und der Strom gemessen. Bei dem Entladeversuch wurde durch die Benutzung zusätzlicher Elektroden, das Anodenpotential φ_A , das Redoxpotential $\varphi_{N,A}$ gemessen und das Kathodenpotential φ_C errechnet.

Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgten mit einem Potentiostaten (Modulab, Solartron Analytics Inc., USA). Die Durchführung der Aufnahme der Polarisationskurven erfolgte ausgehend von der Klemmspannung der Zelle bis zu einer Schlussspannung von 0 V oder bei einer Zelle bis zu einem Strom von 2,4 A mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mA/s. Die Aufnahmen der Impedanzspektren erfolgten potentiostatisch bei Klemmspannung mit einer Amplitude von 10 mV.

4.5 Entwicklung einer Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzelle auf der Basis von zwei Ionenaustauschermembranen zur Vermeidung von Wasserstoffentstehung an kathodischen Katalysatoren durch migrierte divalente Vanadiumionen

Zur Untersuchung des Verhaltens des Zell- und Systemkonzepts wurde nach dem Schema in Abbildung 59 und Abbildung 29a eine Zelle mit 51 cm^2 geometrisch aktiver Membranfläche und nach Abbildung

4.6 Langzeituntersuchungen an einer 51 cm² VOFC

60 ein Teststand aufgebaut. Die Membranelektrodeneinheit bestand aus NAFION® 117 (DuPont, USA) mit einer einseitigen Beschichtung aus einer Mischung von Platin und Kohlenstoff. Die Platinbeladung entsprach 2 mg/cm². Die Membran zwischen Anodenhalbzelle und Hohlraum war NAFION® 117 (DuPont, USA). Eine Gasdiffusionselektrode (25 BC, SGL-Carbon, Deutschland) befand sich zwischen der beschichteten Seite der Membranelektrodeneinheit und einer Graphitkompositplatte (PPG 86, Eisenhuth, Deutschland) mit 4 parallelen meanderförmigen Durchflusskanälen. Eine Graphitkompositplatte vom gleichen Typ, ohne Durchflusskanäle, wurde als Elektrode in der Anodenhalbzelle eingesetzt. Zwischen Graphitkompositplatte und Membran befand sich ein 5 mm dicker Graphitfilz (GFA5, SGL-Carbon, Deutschland). Der Hohlraum zwischen Anodenhalbzelle und Kathodenhalbzelle hatte eine Dicke von 30 mm und erlaubte die Platzierung je einer Glaskohlenstoffelektrode und einer Hg/Hg₂SO₄ – Referenzelektrode. Die beiden Halbzellen und der Hohlraum besaßen Zu- und Ableitungen für flüssige Medien. Die Anodenhalbzelle wurde mit 200 mL einer Lösung aus 1,6 M VSO₄ in 2 M H₂SO₄ und 0,05 M H₃PO₄ aus einem Vorratsbehälter kontinuierlich durchspült. Die theoretische Kapazität betrug 8,6 Ah. Der Hohlraum wurde aus einem Vorratsbehälter mit einer wässrigen 2 M H₂SO₄ kontinuierlich durchspült. Die Schwefelsäurelösung wurde im Vorratsbehälter mit Luft durchspült. Durch die Kathodenhalbzelle wurde mit Hilfe eines Massendurchflussreglers Luft mit einem Volumenstrom von 60 mL/min in einen Vorratsbehälter geleitet. Der Vorratsbehälter diente zum Auffangen von entstandenem Wasser. Die Entladeversuche erfolgten mit einem Potentiostaten (Modulab, Solartron Analytics Inc., USA) mit nachgeschaltetem Verstärker (12V/20A, Solartron Analytics Inc., USA) bei einem Entladestrom von 1 A (19,6 mA/cm²).

4.6 Langzeituntersuchungen an einer 51 cm² VOFC

4.6.1 Zellaufbau einer 51 cm² VOFC

Die Untersuchungen erfolgten mit einem wie in Abbildung 29a dargestellten modifizierten Zellaufbau mit einer geometrisch aktiven Fläche von 51 cm². Die Zelle bestand aus zwei Membranen (NAFION® 115, Dupont, USA) und sollte die Migration von divalentem Vanadium zur Kathode verhindern [150, 148]. Grundsätzlich bestand die Zelle aus einer durchflossenen Anode und einer flow-by Kathode. Die anodische Halbzelle bestand aus einem Durchflussrahmen mit einer eingebetteten Kohlenstoffkompositplatte (FU 4396, Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, Germany) und einem eingelegten und thermisch bei 400 °C und einer Stunde hydrophilisierten Graphitfilz (GFA5, SGL-Carbon GmbH, Germany). Durch Bohrungen durch End-, Isolations-, und Kompositplatte konnten Referenzelektroden integriert werden, die aber hier nicht verwendet wurden. Der Durchflussrahmen erlaubte durch Ein- und Auslässe die kontinuierliche Durchleitung von divalenter Vanadiumlösung durch den Graphitfilz. Die Halbzelle wurde durch eine Membran abgeschlossen (NAFION® 115, Dupont, USA).

4.6 Langzeituntersuchungen an einer 51 cm² VOFC

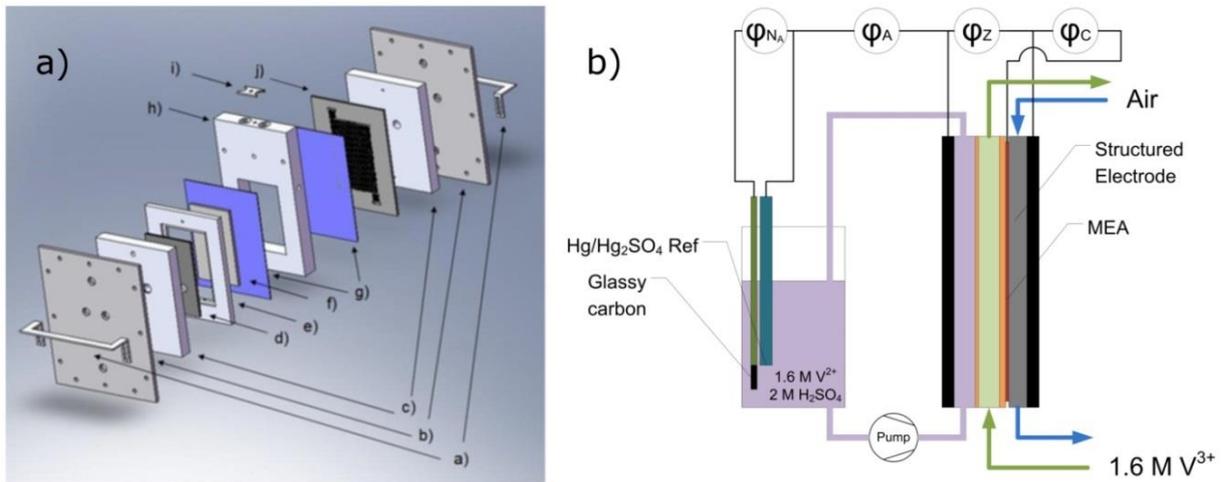


Abbildung 29: a) Schematischer Zellaufbau einer 51 cm² VOFC mit zwei Membranen (a - Elektrodenhalter, b - Endplatten, c - Isolationsplatten, d - Kohlenstoffkompositplatte, e - Durchflussrahmen, f - Graphitfilz, g - Membran, h - Zwischenraumrahmen, i - Elektrodenhalter, j - Kohlenstoffplatte mit Meanderstruktur); b) Schematischer Versuchsaufbau des Langzeittests

Darauf folgte eine Hohlraumstruktur mit einer Dicke von 20 mm, die wieder durch eine NAFION[®]-Membran abgeschlossen wurde. Die Hohlraumstruktur besaß zwei Bohrungen zum Einfügen von Referenz- oder Arbeitselektroden, um z.B. das Redoxpotential im Hohlraum zu messen. Zur kontinuierlichen Durchleitung von Elektrolytlösung hatte die Hohlraumstruktur Ein- und Auslässe. In der Hohlraumstruktur wurden keine Elektroden verwendet und die beiden Bohrungen entsprechend verschlossen. Um ein Durchbiegen der beiden Membranen in die Hohlraumstruktur zu vermeiden wurden mehrere thermisch hydrophilisierte Graphitfilze in diese eingebracht. Die NAFION[®]-Membran der kathodischen Halbzelle war mit 5 mg/cm² Pt/C beschichtet (Baltic Fuel Cells, Germany). Darauf folgte eine Gasdiffusionsschicht (X0070, Freudenberg FCCT KG, Germany). Die Gasführung erfolgte durch Fluidikkanäle in Form einer Meanderstruktur, die in eine Kohlenstoffkompositplatte eingefräst wurde. Wie die Anodenhalbzelle erlaubte die Kathodenhalbzelle, die Integration von weiteren Elektroden durch Bohrungen, die aber nicht verwendet wurden. Auf der CCM der Kathodenhalbzelle wurde aber eine dynamische Wasserstoffelektrode (DHE) integriert [168]. Die DHE sollte zur Messung des Kathodenpotentials dienen, wurde jedoch nur für die Messung der Kathodenimpedanzen benutzt, da über diesen langen Versuchszeitraum und wahrscheinlich aufgrund von migrierten Vanadiumionen und vermutlicher Mischpotentialbildung kein konstantes Potential eingehalten werden konnte.

4.6.2 Versuchsaufbau zum Betrieb einer 51 cm² VOFC

In Abbildung 29b ist der schematische Aufbau des Langzeittests dargestellt. Die Anodenhalbzelle wurde mit Hilfe einer Membranpumpe kontinuierlich im Kreislauf mit 60 mL/min 1,6 M V²⁺-Lösung versorgt. Die V²⁺-Lösung wurde durch Elektrolyse einer Lösung aus 0,8 M VOSO₄, 0,4 M V₂(SO₄)₃, 2 M

4.6 Langzeituntersuchungen an einer 51 cm² VOFC

H₂SO₄ und 0,05 M H₃PO₄ (GFE-Metalle Nürnberg, Germany) in einer RFB-Zelle hergestellt bis die negative Elektrolytlösung deutlich violett gefärbt war und das Redoxpotential der Lösung einen Wert von ca. -1,10 V vs. Hg/Hg₂SO₄ erreicht hatte. Im Vorratsbehälter der V²⁺-Lösung wurden zur Messung des Redoxpotentials $\varphi_{N,A}$ eine Glaskohlenstoffelektrode und eine Hg/Hg₂SO₄-Referenzelektrode eingebracht. Der V²⁺-Vorratsbehälter wurde kontinuierlich mit Stickstoff gespült. Die Hohlraumzelle wurde anfangs mit einer 1,6 M V³⁺-Lösung im Kreislauf durchspült. Später wurde keine Durchspülung verwendet und die V³⁺-Lösung in der Zelle belassen, da das Redoxpotential der Lösung auch ohne Durchspülung oberhalb 0 V vs. NHE blieb. Die Kathodenhalbzelle wurde mit 100 mL/min Luft durchspült. Die entweichende Luft wurde zum Auffangen von entweichender Flüssigkeit durch ein Gefäß mit Wasser geleitet. Das Anodenpotential φ_A wurde durch die Verwendung der in den Tank eingebrachten Referenzelektrode gemessen, die Kathodenimpedanzen durch die Verwendung der DHE. Die Messungen erfolgten mit einem Potentiostaten (Reference 3000, Gamry Instruments, USA) unter Verwendung von Elektrometerkanälen.

4.6.3 Durchführung der Langzeitmessung an einer 51 cm² VOFC

Der Betrieb der Zelle erfolgte anfangs mit 0,1 L 1,6 M V²⁺-Lösung (4,3 Ah theor. Kapazität), später mit 1 L 1,6 M V²⁺-Lösung (43 Ah theor. Kapazität). Die Messungen bestanden aus jeweils fünf Schritten und wurden in folgender Reihenfolge durchgeführt:

a.) Klemmspannung (OCV) und Gleichgewichtspotentiale (OCP)

Die Zellspannung (φ_z), das Anodenpotential ($\varphi_{N,A}$) und das Redoxpotential der Elektrolytlösung (φ_A) wurden über einen Zeitraum von 300 s gemessen. Für die Auswertung wurden die Kathodenpotentiale aus den Werten von Zelle und Anode berechnet und die einzelnen Potentialverläufe über die Zeit gemittelt. Die Berechnung des Ladezustands (SOC) erfolgte über das Standardpotential von V²⁺/V³⁺ durch Verwendung der NERNST-Gleichung:

$$\varphi_{N,A} = \varphi_{N,A}^0 + \frac{RT2.3}{zF} \log \frac{c_{V^{3+}}}{c_{V^{2+}}} \quad 4.1$$

$$\varphi_{N,A} = \varphi_{N,A}^0 + 0.059 \log \frac{1 - SOC}{SOC} \quad 4.2$$

$$SOC = \frac{1}{1 + 10^{\frac{\varphi_{N,A} + 0.255}{0.059}}} \quad 4.3$$

b.) Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die EIS erfolgte mit einer Amplitude von 0,2 mA/cm² (10 mA) in einem Frequenzbereich von 0,01 Hz – 100 kHz bei Klemmspannung und diente vorrangig zur Untersuchung der Veränderung von

4.7 Entwicklung und Charakterisierung einer 280 cm² VOFC

OHM'schen Widerständen und qualitativen Vergleichen des Ladungstransfers. Die Messungen und Auswertungen erfolgten anhand der Messwerte von Zelle (Z_Z) und an den Halbzellen (Z_A, Z_C)

c.) Polarisationskurven

Die Durchführung der Messungen der Polarisationskurven erfolgten mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,49 mA/cm²s (25 mA/s) bis zu einer Abschaltstromdichte von 58,8 mA/cm² (3 A) oder bis zu einer Zellspannung von 0 V. Dabei wurden die Zellspannungen (φ_Z) und die Anodenpotentiale aufgezeichnet (φ_A) und die Kathodenpotentiale (φ_C) berechnet.

d.) Galvanostatischer Entladevorgang

Der Entladevorgang wurde galvanostatisch mit 19,6 mA/cm² (1 A) bis zu einer Entladeschlussspannung von 0 V durchgeführt. Dabei wurden die Zellspannungen (φ_Z), Redoxpotentiale des Elektrolyten ($\varphi_{N,A}$) und die Anodenpotentiale aufgezeichnet (φ_A) und die Kathodenpotentiale berechnet. Durch einen Fehler wurde der 37. Entladevorgang nicht aufgezeichnet. Diese Entladekurve fehlt in den Darstellungen.

e.) Klemmspannung (OCV) und Ruhepotentiale (OCP)

Im letzten Schritt erfolgten abermals stromlose Messungen von Zellspannungen (φ_Z), Anodenpotentialen (φ_A) und Redoxpotentialen ($\varphi_{N,A}$) über 300 s. Die Messungen wurden jedoch nicht ausgewertet.

Nach Beendigung des letzten Schrittes wurde die benutzte Vanadiumlösung gegen eine neu hergestellte V²⁺-Lösung ausgetauscht und der Versuchszyklus begann wieder mit dem ersten Schritt. Insgesamt wurden hintereinander 47 Versuchszyklen über einen Zeitraum von 6 Monaten absolviert. Die ersten 26 Versuche erfolgten mit 0,1 L V²⁺-Lösung. Danach folgten 21 Versuche mit 1 L V²⁺-Lösung. Insgesamt wurden 23,6 L V²⁺-Lösung mit einer theoretischen Kapazität von 1015,7 Ah umgesetzt. Soweit nicht anders angegeben, entsprechen alle Potentiale den Werten gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE).

4.7 Entwicklung und Charakterisierung einer 280 cm² VOFC

Wie in Abbildung 30 dargestellt, wurde eine Zelle mit einer geometrisch aktiven Fläche von 280 cm² aufgebaut. Die Zelle bestand aus zwei Halbzellen, die durch zwei Membranen getrennt wurden. Zwischen den beiden Membranen befand sich ein Zwischenraum, der mit Flüssigkeit durchströmt werden konnte. Die anodische Halbzelle bestand aus einem PVC-Durchflussrahmen (d), einer Graphitfolie (Sigracet TF6, SGL-Carbon GmbH, Germany) und mehreren übereinandergelegten Graphitfilzen (GFA5, SGL-Carbon GmbH, Germany). Die Abtrennung der Halbzelle erfolgte durch eine NAFION® 115 Membran (Quintech GmbH, Germany). Die Kathodenhalbzelle bestand aus einem Durchflussrahmen (h), ei-

4.7 Entwicklung und Charakterisierung einer 280 cm² VOFC

ner Graphitfolie, einem Graphitfilz (Sigracet TF6, GFA5, SGL-Carbon GmbH, Germany), einer Gasdiffusionsschicht (X0070, Freudenberg FCCT KG, Germany) und einer katalysatorbeschichteten Membran (CCM) (CCM-CC 0,6 – 0,8 mg/cm² Pt auf NAFION® 212, Quintech GmbH, Germany). Zwischen beiden Halbzellen befand sich ein durch einen Durchflussrahmen (f) gebildeter Zwischenraum, der durch die beiden Membranen stofflich abgetrennt wurde. Als Abstandshalter befand sich ein Graphitfilz im Zwischenraum. Der Zweck des Zwischenraumes war die Vermeidung der Diffusion von V²⁺-Ionen an den Pt-Katalysator. Die Oxidation von V²⁺-Lösungen mit ihrem negativen Redoxpotential ist an Pt kinetisch begünstigt, weshalb in sauren V²⁺-Lösungen an Pt Protonen reduziert und V²⁺ zu V³⁺ oxidiert wird. Aus diesem Grund wurde der Zwischenraum kontinuierlich mit 2 M H₂SO₄ im Kreislauf gespült und die Lösung mit Luftsauerstoff begast, um das Redoxpotential der Lösung über einen Wert von 0,1 V vs. NHE zu halten. Dadurch sollte nur noch V³⁺ im Zwischenraum enthalten sein und die Reduktion von Protonen am Katalysator vermieden werden.

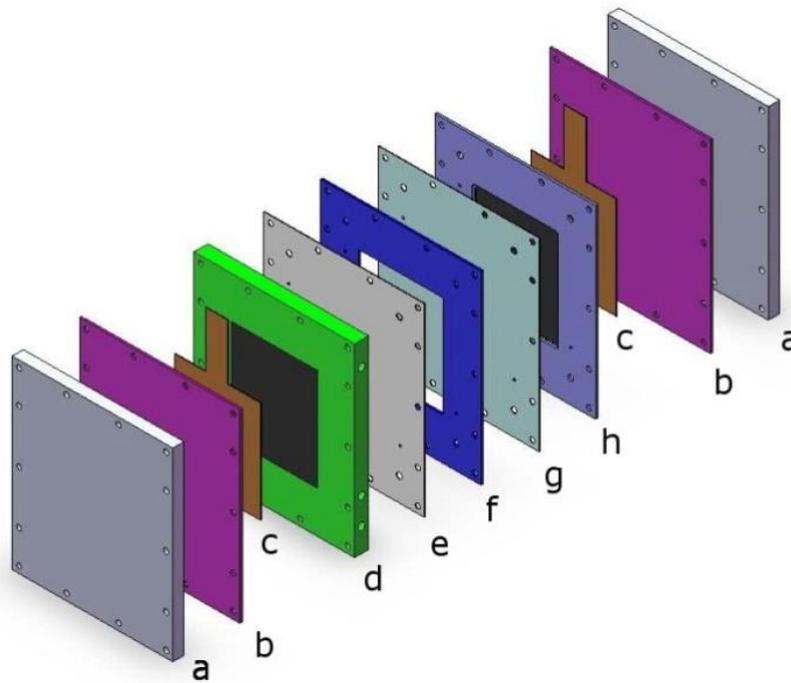


Abbildung 30: Komponenten einer stapelbaren 280 cm² Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzelle mit zwei Membranen (a - Endplatte, b - Isolationsplatte, c - Stromsammler, d – anodischer Durchflussrahmen, e - Membran, f - Zwischenraumdurchflussrahmen, g – katalysatorbeschichtete Membran, h – kathodischer Durchflussrahmen)

In der Kathodenhalbzelle diente Luft mit Atmosphärendruck als Oxidationsmittel und wurde mittels eines Massendurchflussreglers durch einen Graphitfilz an GDL und CCM vorbeigeleitet. In der Anodenhalbzelle wurde eine 1,6 M V²⁺-Lösung mittels einer Pumpe im Kreislauf durch die Graphitfilze durchgeleitet. Die Lösung wurde elektrolytisch hergestellt. Dazu wurde in einer Elektrolysezelle eine Lösung aus 0,8 M VOSO₄, 0,4 M V₂(SO₄)₃, 2 M H₂SO₄ und 0,05 M H₃PO₄ (GFE-Metalle GmbH, Nürnberg, Germany) elektrolysiert, bis die Katholytlösung ein Redoxpotential von -1,1 V vs. Hg/Hg₂SO₄ erreicht hatte.

4.7 Entwicklung und Charakterisierung einer 280 cm² VOFC

Eine Zelle mit einer geometrisch aktiven Fläche von 50 cm² hatte einen ähnlichen Aufbau wie die 280 cm² Zelle, besaß jedoch zusätzlich eine dynamische Wasserstoffelektrode (DHE) an der Kathodenseite der CCM [168]. Die DHE wurde mit einer Stromstärke von 30 μ A betrieben und wurde aufgrund von Schwankungen des Potentials durch vermutliche Mischpotentialbildung nur für Impedanzmessungen benutzt. Anstatt Graphitfolien, wurden Graphitkompositplatten mit Dicken von 3 mm eingesetzt (FU 4396, Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, Germany). Die CCM hatte eine Beladung von 1 mg/cm² Pt (Baltic Fuel Cells GmbH, Germany). Durch die wie in der in Abbildung 31 dargestellten Anordnung konnten zusätzlich zur Zellspannung (φ_Z), Anoden- (φ_A), Kathoden- (φ_C) und das Redoxpotential der V²⁺-Lösung ($\varphi_{N,A}$) gemessen werden. Die elektrochemischen Messungen erfolgten mit einem Potentiostaten (Gamry Reference 3000 + 8 Kanal Elektrometer, Gamry Instruments Inc., USA). Die Impedanzmessungen erfolgten galvanostatisch mit einer Amplitude von 10 mA in einem Frequenzbereich von 100 kHz bis 0,01 Hz. Bei der 50 cm² Zelle wurden Halbzellen-, Redoxpotentiale und Impedanzen mit Hilfe von 3 Elektrometerkanälen aufgenommen.

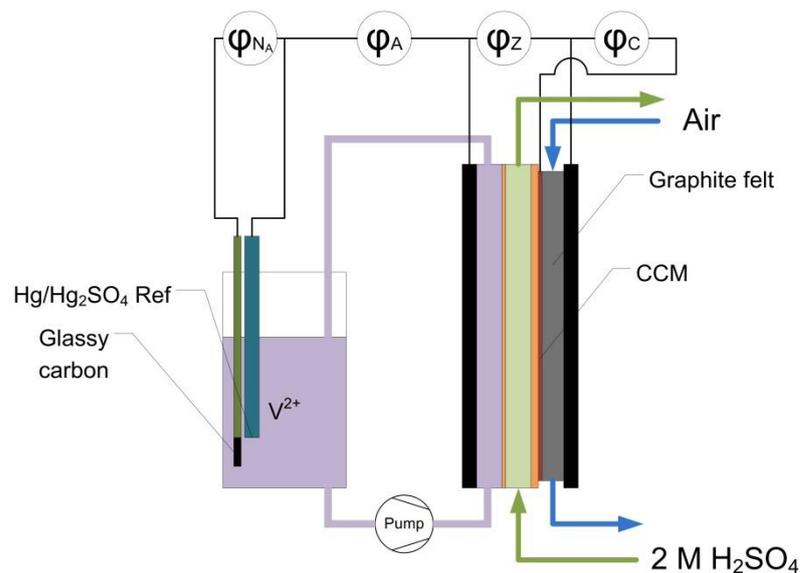


Abbildung 31: Schema eines Testaufbaus zur Vermessung einer 50 cm² VOFC

Die Auswertung und das Fitting der Impedanzspektren erfolgten mit der Software ZView (Scribner Inc., USA). Die Entladungen erfolgten bei der 280 cm² Zelle mit einem Elektrolytvolumen von 2 L bei einer Stromdichte von 40 mA/cm² (11,5 A) bis zu einer Entladeschlussspannung von 0 V, bzw. mit 1 L und 40 mA/cm² (2 A) bei der 50 cm² Zelle. Die Linear-Sweep Voltammetrie wurde mit einem Potentiostaten und Verstärker (Modulab + Verstärker 12 V, 20 A, Solartron Analytical, USA) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s zwischen Klemmspannung und 0,33 V aufgenommen. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

4.8 Entwicklung und Untersuchung eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs

Wie in Abbildung 32 dargestellt wurde eine Elektrolysezelle mit Vanadiumelektrolytlösung betrieben, um die Eigenschaften eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs (V-PEMWE) zu untersuchen. Die Zelle bestand aus zwei Halbzellen, die durch eine kommerzielle einseitig beschichtete CCM (fumea®, 2,5 mg/cm² Iridium, Fumatech GmbH, Deutschland) getrennt wurden. Die Zelle hatte eine geometrisch aktive Fläche von 40 cm². Die kathodische Halbzelle bestand aus einem PVC-basierten Durchflussrahmen mit 3 mm Dicke, in den ein thermisch behandeltes Graphitfilz (1 h, 400 °C, GFA-6, SGL-Carbon, Deutschland) gelegt wurde. Die Halbzelle wurde mit einer Graphitkompositplatte (FU 4369, Schunk-Kohlenstofftechnik GmbH, Deutschland) abgeschlossen. Durch die kathodische Halbzelle wurde mit Hilfe einer Membranpumpe kommerzielle Vanadiumelektrolytlösung (GFE-Metalle Nürnberg, Deutschland) im Kreislauf gefördert. Die anodische Halbzelle bestand aus der Katalysatorschicht der CCM, einer Titan-Gasdiffusionsschicht (MAGNETO Special Anodes B.V., Niederlande) und einer Titanplatte mit vier parallelen und meanderförmigen Durchflusskanälen. Durch die Anode wurde kein Medium aktiv befördert, sondern die Zu- und Ableitungen offen gelassen. Als Stromabnehmer diente die Titanplatte an der Anode, bzw. ein Kupferblech an der Kathode. Die Zelle wurde durch zwei metallische Endplatten zusammengehalten und die Komponenten mittels mehrerer passend zugeschnittener EPDM-Folien abgedichtet. Der Vorratsbehälter enthielt eine Kalomel-Referenzelektrode und eine Glas-kohlenstoffelektrode. Dadurch war es möglich, neben der Zellspannung φ_Z zusätzlich das Kathodenpotential φ_C und das Redoxpotential $\varphi_{N,C}$ der Vanadiumlösung und die Kathodenimpedanzen zu messen. Alle Messungen erfolgten mit einem Potentiostaten (Reference 3000, Gamry Instruments, USA) bei Raumtemperatur.

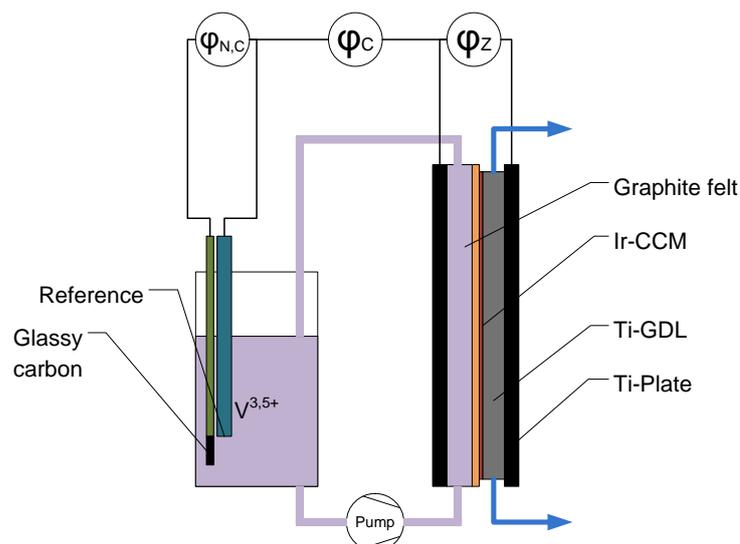


Abbildung 32: Schema des Versuchsaufbaus zur Untersuchung eines V-PEMWE

Die Messungen erfolgten in folgender Reihenfolge, ausgehend von einer V^{3,5+}-Lösung:

1. Klemmspannung und Potentiale (V^{3,5+})
2. Polarisationskurven (V^{3,5+})

4.9 In-Line Elektrolytregeneration für Vanadium-Redox-Flow-Batterien

3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ($V^{3,5+}$)
4. Elektrolyse von $V^{3,5+}$ bis V^{3+}
5. Klemmspannung und Potentiale (V^{3+})
6. Polarisationskurven (V^{3+})
7. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) V^{3+}
8. Elektrolyse $V^{3,5+}$ bis V^{2+}

Die Aufnahme der Polarisationskurven erfolgte mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mA/s bis zu einem maximalen Strom von 3 A (75 mA/cm²). Die EIS erfolgte galvanostatisch mit einer Amplitude von 50 mA (1,25 mA/cm²) bei verschiedenen DC-Stromdichten in einem Frequenzbereich von 100 kHz – 0,1 Hz. Die Ermittlung der EIS-Parameter erfolgte durch Halbkreisfitting für Werte der Ladungstransferwiderstände und der CPE-Exponenten, bzw. durch direktes Ablesen für die OHM'schen Widerstände. Die Elektrolyse bis V^{3+} erfolgte bei einer Regelung von konstantem Strom und Spannung bis zum Umschlagen des Redoxpotentials der Vanadiumlösung in den negativen Potentialbereich. Anschließend wurden die Messungen von OCV, OCP, EIS und Polarisationskurven erneut durchgeführt, um die Eigenschaften des Elektrolyseurs mit V^{3+} -Lösungen zu untersuchen. Anstatt einer Elektrolyse, ausgehend von V^{3+} wurde allerdings erneut eine $V^{3,5+}$ -Lösung eingesetzt und bis zu einem Redoxpotential von ca. -450 mV vs. NHE elektrolysiert. Zur Elektrolyse wurden ca. 80 mL Vanadiumlösung eingesetzt, allerdings war die genaue Menge durch Verbleiben von Restmengen in der kathodischen Halbzelle durch vorherige Spülung mit $V^{3,5+}$ -Lösung unbekannt. Da die Restmengen durch das Volumen der Halbzelle mit ca. 12 mL nicht vernachlässigt werden konnten, wurde der Redoxpotentialumschlag der Reduktion von V(IV) zu V(III) als Referenz benutzt und über die FARADAY'schen Gesetze das Volumen an in der Zelle verbliebener und eingesetzter Vanadiumlösung berechnet. Dieses Volumen diente als Grundlage zur Berechnung der Effizienzen der Elektrolyse von V(III) zu V(II).

4.9 In-Line Elektrolytregeneration für Vanadium-Redox-Flow-Batterien

Wie in Abbildung 33 dargestellt, wurden in ein 500 mL Becherglas (A) 400 mL 1,6 M VO_2^+ in 2 M H_2SO_4 (B) gegeben. Als Arbeitselektrode (G) wurde ein thermisch aktivierter (1h, 400 °C) Graphitfilz verwendet (A = 40 cm², GFA5, SGL-Carbon, Deutschland). Als Gegenelektrode (F) wurde ein Iridiumblech verwendet (A = 16 cm², Heraeus, Deutschland). Als Bezugspotential diente eine Hg/Hg₂SO₄-Referenzelektrode (C). Zur Messung des Redoxpotentials der Elektrolytlösung wurde zusätzlich eine Glaskohlenstoffelektrode (D) verwendet. Zur Gewährleistung einer guten Durchmischung wurde die Lösung ständig mit einem Magnetrührer (E) gerührt. Mittels eines Potentiostaten (Modulab + 20 A Booster, Solartron Analytical, USA) wurde das Potential der Arbeitselektrode (φ_c) geregelt und der Strom zwischen Arbeitselektrode (G) und Gegenelektrode (F) gemessen. Außerdem wurden über drei zusätzliche Spannungsmesseingänge, die Zellspannung (φ_z), das Anodenpotential (φ_A) und das Redoxpotential (φ_R) der Elektrolytlösung gemessen.

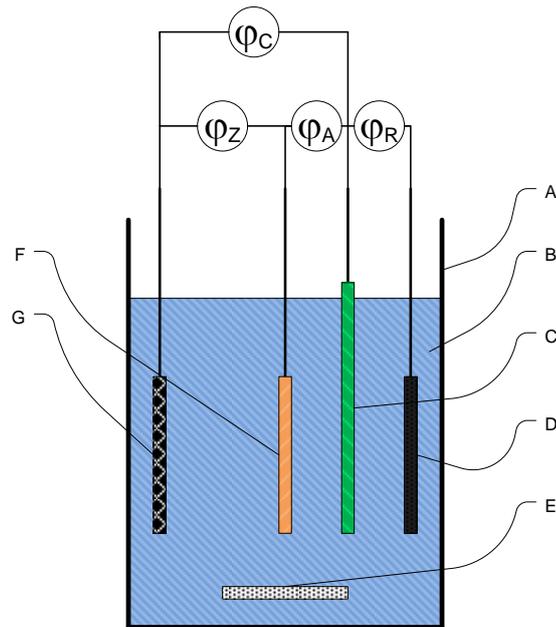


Abbildung 33: Schema einer Elektrolyseanordnung (A - Becherglas, B - Elektrolytlösung, C - Referenzelektrode, D - Glaskohlenstoffelektrode, E - Magnetrührer, F - Iridiumblech Gegenelektrode (CE), G - Kohlenstofffilz Arbeitselektrode (WE), φ_Z - Zellspannung, φ_C - Kathodenpotential, φ_A - Anodenpotential, φ_R - Redoxpotential)

Unmittelbar nach Zugabe der Elektrolytlösung wurden für eine Zeit von 60 s alle Spannungen und Potentiale gemessen (Abbildung 2). Anschließend wurde das Kathodenpotential für einen Zeitraum von 120 min auf einen Wert von $-0,90 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ ($-0,25 \text{ V vs. NHE}$) eingestellt und damit die Elektrolyse gestartet (Abbildung 3). Danach wurden die einzelnen Potentiale für 300 s erneut stromlos gemessen (Abbildung 4). Von der Elektrolytlösung wurden vor und nach dem Versuch Proben genommen und mittels potentiometrischer Titration Vanadiumkonzentration und Oxidationsstufenanteile ermittelt. In den Diagrammen wurden alle Potentiale gegen NHE angegeben. Die Spannungen (Cell Voltage) entsprachen den Potentialdifferenzen von Arbeits- und Gegenelektrode.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)

5.1.1 Elektrochemische Stabilität des Lösungsmittels und der Elektrode

Für eine Beurteilung der elektrochemischen Eigenschaften von Redoxpaaren in Lösungsmitteln ist es grundsätzlich notwendig, die Eigenschaften von Elektrode und Lösungsmittel allein im gleichen Potentialbereich zu untersuchen. Dadurch ist es möglich Reaktionen, die von diesen Halbzellkomponenten verursacht werden, zuzuordnen und nicht fälschlicherweise den zu untersuchenden Redoxreaktionen. In Abbildung 34 sind die LSVs von Glaskohlenstoff in 2 M H_2SO_4 bei unterschiedlichen Elektrodenbehandlungspotentialen dargestellt. Die ab ca. -1,0 V vs. NHE aufgetretenen und exponentiell zugenommen Ströme wurden bis zu einem Elektrodenbehandlungspotential von ca. 1850 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ einer Protonenreduktion (Wasserstoffentwicklung) zugeordnet. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung verlief mit dem Behandlungspotential unterschiedlich schnell. Bei der polierten Elektrode betrug das Potential bei 1 mA/cm^2 Stromdichte -1,02 V vs. NHE. Mit Zunahme des Behandlungspotentials sank das Wasserstoffentstehungspotential bei 1 mA/cm^2 Stromdichte leicht auf einen Wert von -1,10 V vs. NHE (1000 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) und stieg bis auf einen Wert von -0,89 V vs. NHE (1500 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$). Mit weiterer Zunahme des Behandlungspotentials erniedrigte sich das Wasserstoffentstehungspotential bis auf weniger als -1,48 V vs. NHE (1950 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$). Zusätzlich erschienen ein (ab 1700 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$), bzw. zwei zusätzliche Peaks (ab 1850 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$).

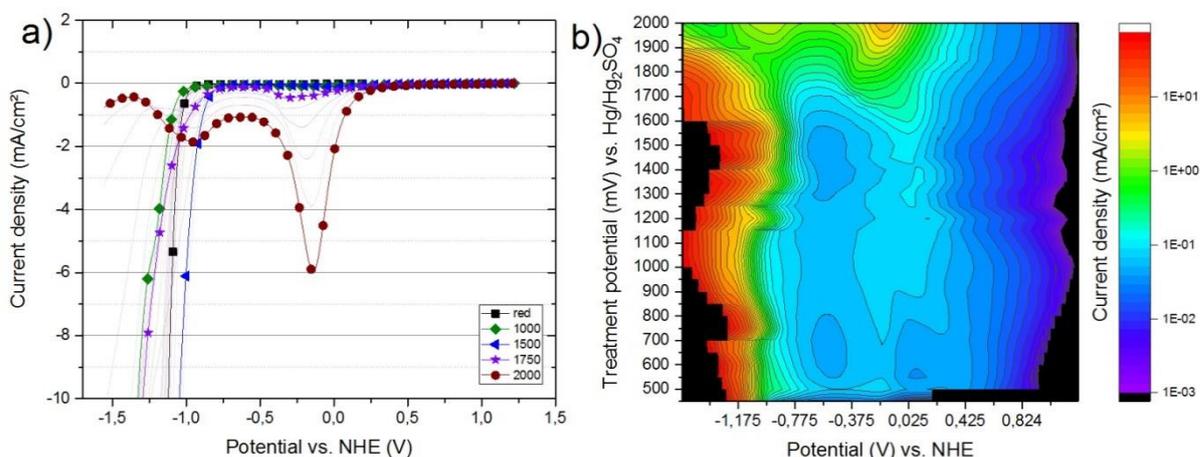


Abbildung 34: Kathodische LSVs von Glaskohlenstoff in 2 M H_2SO_4 in Abhängigkeit des Elektrodenbehandlungspotentials als a) 2D-Darstellung und b) als 3D-Darstellung

Die Änderungen der Verhältnisse an der Elektrode sind in der Übersicht über alle LSV in Abbildung 34b besonders deutlich zu erkennen. Als erstes kann das Ruhepotential anhand des ersten Messwertes bei positiven Potentialen erkannt werden. Bei der polierten Elektrode (450 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) lag der Wert mit ca. +0,2 V vs. NHE deutlich niedriger als bei den höheren Behandlungspotentialen. Die Werte der polierten Elektrode wurden immer mit zum Vergleich mit angegeben, allerdings ist zu beachten, dass die Oberfläche nach der Politur stark reaktiv ist und sich je nach Verweildauer in Atmosphäre oder

5.1 Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)

Elektrolytlösung verändert und dadurch zu nichtreproduzierbaren Ergebnissen führt [176]. Bei stark negativen Potentialen ist der Verlauf der Wasserstoffentstehung zu erkennen. In der Mitte der Darstellung ist zwischen -0.3 - +0.3 V vs. NHE ein Bereich, der sich mit Zunahme des Behandlungspotentials in einen verstärkenden Peak bei -0.14 V vs. NHE ausbildet. Bei niedrigen und mittleren Behandlungspotentialen ist ein zusätzlicher äußerst schwacher Peak bei +0.2 V vs NHE erkennbar, der bei hohen Behandlungspotentialen verschwindet.

Der äußerst schwache Reduktionspeak bei +0.2 V vs. NHE wurde wahrscheinlich durch die Reduktion von oberflächlichem Hydrochinon verursacht [169] und war nicht stark ausgeprägt. Der Peak bei -0.14 V vs. NHE war jedoch insbesondere bei hohen Behandlungspotentialen sehr stark ausgeprägt. Als Ursache dafür wurden einerseits Reduktionen von oberflächlichen Oxiden angenommen [170], aber auch die Reduktion von adsorbiertem Sauerstoff [169]. Gerade bei hohen Behandlungspotentialen war eine Gasbildung an der Elektrode während der Behandlung sichtbar, weshalb eine Reduktion von adsorbierten Gasen wie Sauerstoff oder Kohlendioxid nicht ausgeschlossen werden kann. Insbesondere die starke Veränderung der Wasserstoffentstehung zu negativeren Potentialen ist bemerkenswert und wurde wahrscheinlich durch pH-Wert-Erhöhung durch vorangegangene Reduktionen verursacht. Eine genauere Analyse dieser Auffälligkeiten war aber nicht Gegenstand der Arbeit. Diese Eigenschaften sollten lediglich eine Separation der Hintergrundreaktionen von den Untersuchungsreaktionen ermöglichen.

Die in Abbildung 35 dargestellten LSV im anodischen Bereich hatten deutlich andere Tendenzen als bei der Reduktion. Dabei ließen sich drei Bereiche identifizieren:

- 500 - 1300 mV vs. Hg/Hg₂SO₄
- 1350 - 1700 mV vs. Hg/Hg₂SO₄
- 1750 - 2000 mV vs. Hg/Hg₂SO₄

An der polierten Elektrode (red) war die Sauerstoffentstehungsüberspannung höher als bei einer Behandlung von 500 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ und stieg bis ca. 1300 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ wieder an. Dieser Bereich könnte dadurch erklärt werden, dass die Elektrode während der LSVs oxidiert wurde und mit Zunahme des Behandlungspotentials weniger freie Plätze zur Oxidation zur Verfügung standen. Zwischen 1350 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ war ein Bereich mit hoher Sauerstoffentstehungsüberspannung und ab 1700 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ Behandlungspotential verringerte sich die Überspannung wieder. In diesem Bereich könnten wieder pH-Wert Änderungen einen großen Einfluss ausgeübt haben.

5.1 Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)

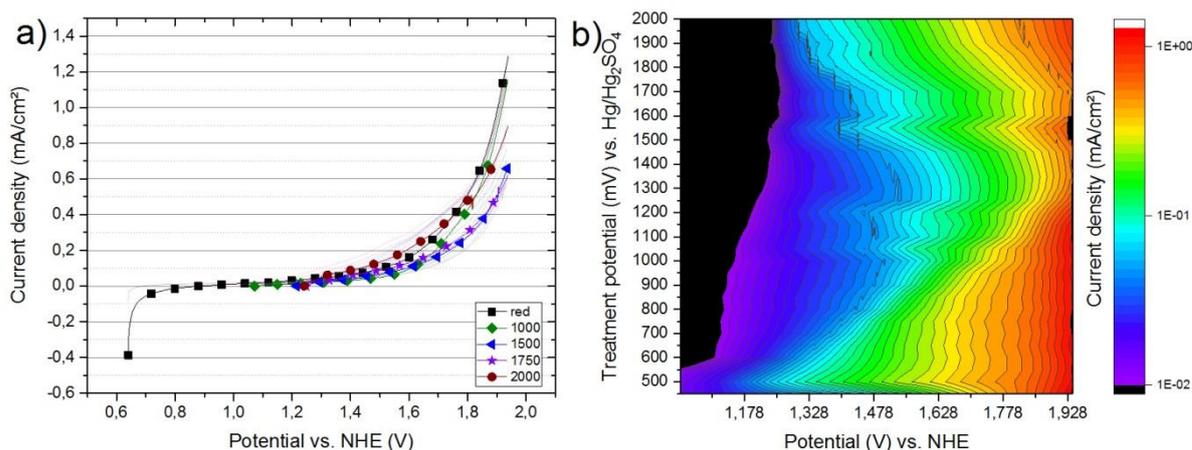


Abbildung 35: Anodische LSVs von Glaskohlenstoff in 2 M H₂SO₄ in Abhängigkeit des Elektrodenbehandlungspotentials als a) 2D-Darstellung und b) als 3D-Darstellung

Im Bereich von 1750 - 2000 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ wurde die Verringerung der Sauerstoffentstehungsüberspannung mit pH-Wert-Erniedrigung an der Elektrode erklärt. Wahrscheinlich lag die pH-korrigierte Überspannung ähnlich wie im Bereich von 1350 - 1700 mV vs. Hg/Hg₂SO₄. In diesem Bereich war die Wasserstoffentstehungsüberspannung am niedrigsten, aber das Sauerstoffentstehungsüberpotential am höchsten.

5.1.2 Die Oxidation von 0,1 M V(II)

In Abbildung 36 sind LSVs für die Oxidation von V²⁺ und beispielhafte TAFEL-Plots für die Oxidation und Reduktion von V³⁺ dargestellt. Aus den gemessenen Daten (Abbildung 36a) wurden TAFEL-Plots errechnet (Abbildung 36b) um die Austauschstromdichten i_0 und den Symmetriefaktor α zu ermitteln. In Abbildung 36a ist zu erkennen, dass das Potential der ersten gemessenen Stromdichte (sollte dem Redoxpotential der Elektrolytlösung entsprechen) zum Teil deutlich schwankte.

Es wurde vermutet, dass dieses Verhalten durch die Polarisierung der Elektrode durch die vorangegangenen elektrochemischen Behandlungen erfolgte. Insbesondere hohe Behandlungspotentiale über 1800 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ führten zu positiven Redoxpotentialen, was nur durch Mischpotentialbildung, bzw. vorangegangene Oxidation von V²⁺ durch adsorbierten Sauerstoff oder funktionelle Gruppen erklärt werden kann. Die Kurve für 2000 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ entsprach somit der Oxidation von diffundierten V²⁺, V³⁺ und bei höheren Potentialen VO²⁺.

Da die Austauschstromdichte einen Wert für die Aktivierungsenergie und damit die Distanz zwischen Reaktionspotential und Gleichgewichtspotential darstellt, wurden Polarisierungseffekte so korrigiert, dass das berechnete Potential einer Lösung aus 0,099 M V²⁺ und 0,001 M V³⁺ (-0,373 V vs. NHE) als Bezugspunkt für die Vergleiche anstatt dem Ruhepotential innerhalb der Reihe diente. In Abbildung 36b sind ausgewählte TAFEL-Plots der korrigierten LSVs für die Oxidation und die Reduktion von V³⁺ dargestellt.

5.1 Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)

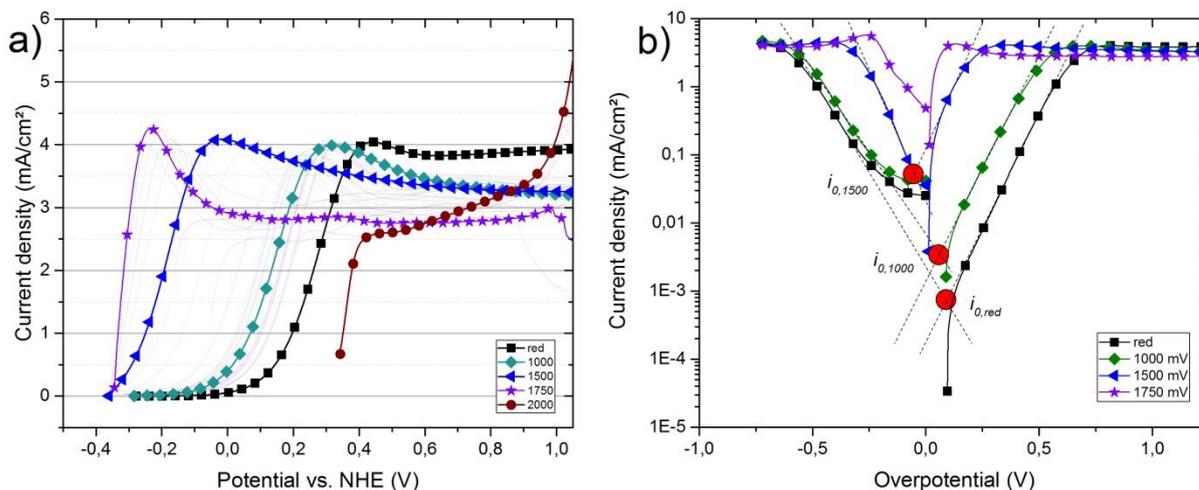


Abbildung 36: a) Linear-sweep Voltammogramme der Oxidation von 0,1 M V²⁺ und b) Tafel-Plots der Oxidation und Reduktion von 0,1 M V³⁺ an Glaskohlenstoff in 2 M H₂SO₄ bei unterschiedlichen Elektrodenbehandlungspotentialen

Die roten Markierungen verdeutlichen die Kreuzungspunkte der Ausgleichgeraden, die der Austauschstromdichte i_0 bei Ruhepotential entsprechen. Für die Ruhepotentiale ergaben sich gute Übereinstimmungen durch die Korrektur des Referenzpotentials. Zum Beispiel hätte die polierte Elektrode einen höheren Kreuzungspunkt und damit eine höhere Austauschstromdichte, aber einen Kreuzungspunkt der einem höheren Potential als dem Ruhepotential der Oxidation entsprechen würde. Die Abbildung verdeutlicht aber auch, dass bei sehr hohen Behandlungspotentialen (ab 1500 mV vs. Hg/Hg₂SO₄) die physikalische Interpretation der Tafel-Gleichung verletzt wurde, in dem der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden innerhalb des linearen Bereichs der kathodischen Reaktion lag. Bei höheren Behandlungspotentialen wurde dieses Verhalten noch deutlicher und vor allem durch nichtideal ausgebildete Tafel-Geraden hervorgerufen. Die Ausgleichsgeraden hätten auch so gewählt werden können, dass der Schnittpunkt bei 0 V Überpotential liegt. Dadurch wären aber Ausgleichsgeraden entstanden, die eine niedrigere Regression mit den Messwerten hätten. Da die Motivation dieser Messreihen nicht die Bestimmung der Austauschstromdichten war, sondern vergleichende Aussagen über die Geschwindigkeiten der Reaktionen zu treffen, wurde für Oxidation und Reduktion ein separater Wert für die Austauschstromdichte bestimmt. Um Verwechslungen zu vermeiden wurde der Wert statt i_0 als i_{Ref} (Referenzstromdichte) bezeichnet und diente innerhalb der Reihen als Wert für die Kinetik der Reaktionen und keinesfalls als allgemeiner Wert für i_0 .

In Abbildung 37a sind die aus den Tafel-Plots ermittelten Referenzstromdichten und Symmetriefaktoren in Abhängigkeit vom Elektrodenbehandlungspotential dargestellt. Die Oxidation an der polierten Elektrode hatte einen Wert von $1,5 \cdot 10^{-4}$ mA/cm². Bei 500 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ erzielte die Reaktion bereits einen Wert von $3,8 \cdot 10^{-4}$ mA/cm². Im weiteren Verlauf erhöhte sich die Austauschstromdichte exponentiell (linear in der logarithmischen Darstellung) um das 29-fache bis zu einem Wert von $4,3 \cdot 10^{-3}$ mA/cm² bei 1350 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ Behandlungspotential. Die deutlichste Veränderung ergab

5.1 Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)

sich ab einem Behandlungspotential von 1400 mV vs. Hg/Hg₂SO₄, die in einem Sprung auf $2,4 \cdot 10^{-2}$ mA/cm² resultierte und sich schließlich noch bis 1,1 mA/cm² bei 1750 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ erhöhte. Gegenüber der Reaktion an der polierten Elektrode bedeutete das eine Erhöhung von i_{Ref} um das 7333-fache. Der Symmetriefaktor (Abbildung 37a) hatte über den Behandlungsbereich bis 1550 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ einen nahezu konstanten Wert von 0.6 was auf einen direkten Weg der Oxidation zu V³⁺ hindeutete. Bei höheren Behandlungspotentialen erhöhte sich der Symmetriefaktor leicht. Ab einem Behandlungspotential von 1800 mV konnten keine Aussagen über die Oxidation von V²⁺ gemacht werden, da durch die stark positive Verschiebung des ersten Potentialwertes der LSV deutlich erkannt wurde, dass kein oder kaum V²⁺ an der Elektrode vorhanden war bzw. durch vermutlich adsorbierten Sauerstoff bereits vor der Messung oxidiert wurde.

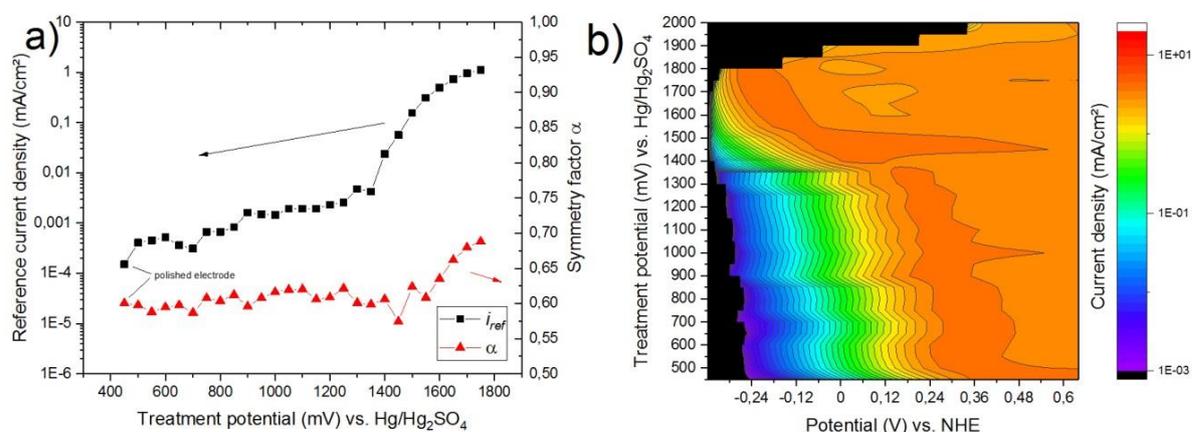


Abbildung 37: (a) Referenzstromdichten i_{Ref} und Symmetriefaktoren α und (b) Stromdichte-Überpotentialkurven (b) für die Oxidation von 0,1 M V²⁺ an Glaskohlenstoff in 2 M H₂SO₄ bei unterschiedlichen Elektrodenbehandlungspotentialen

Die Abbildung 37b gibt eine Übersicht über die gemessenen LSVs bei unterschiedlichen Elektrodenbehandlungspotentialen, wobei die LSVs in Abhängigkeit des Überpotentials aufgetragen wurden. Die Peaks erscheinen in dieser Darstellung als dunkel-orangene Flächen. Das Aktivierungsüberpotential war bei der polierten Elektrode am niedrigsten und stieg stetig mit dem Behandlungspotential an. Schon 500 mV Behandlungspotential bewirkten einen erkennbaren Sprung für das Aktivierungsüberpotential. Bis zu einem Behandlungspotential von 1350 mV erfolgte eine nahezu lineare Verschiebung der Peaks in Richtung niedrigerer Überpotentiale. Ab einem Wert von 1400 mV erfolgte eine weitere drastische Veränderung der Tendenz, die dazu führte, dass bei einem Behandlungspotential von 1750 mV die niedrigsten Peakpotentiale gemessen wurden. Bei 1850 – 2000 mV ist ein weiterer Bereich zu erkennen, der wie in Abbildung 36a dargestellt, relative hohe Stromdichteplateaus mit nachfolgendem exponentiellem Anstieg der Ströme gekennzeichnet war.

Die Ergebnisse der Messungen ergaben fünf charakteristische Bereiche für die Oxidationsreaktion von V²⁺:

1. Polierte (reduzierte) Elektrode sehr langsam, $i_{Ref} = 1,55 \cdot 10^{-4}$ mA/cm²

5.1 Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)

- | | |
|-------------------|---|
| 2. 500 – 1350 mV | langsam, $i_{Ref} = 3,8 * 10^{-4} - 4,3 * 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ |
| 3. 1400 – 1550 mV | langsam bis schnell, $i_{Ref} = 2,4 * 10^{-2} - 0,31 \text{ mA/cm}^2$ |
| 4. 1600 – 1750 mV | sehr schnell, $i_{Ref} = 0,48 - 1,12 \text{ mA/cm}^2$ |
| 5. 1850 – 2000 mV | kein V^{2+} an der Elektrode |

Selbst ohne die Berechnung der Referenzstromdichten und Symmetriefaktoren lässt sich allein vom Überpotentialverhalten der Oxidation von V^{2+} in Abbildung 37b erkennen, dass die niedrigsten Überpotentiale deutlich in einem Bereich von 1600 – 1750 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ Elektrodenbehandlungspotential erzielt worden sind. Im Vergleich mit den Werten der niedrigeren Behandlungspotentiale unterschieden sich die Überpotentiale um mehrere hundert Millivolt und erreichten in diesem Bereich nahezu ideale Reaktionskinetiken mit äußerst niedrigen Überpotentialen im Bereich einiger weniger Millivolt. Für den Bereich höherer Behandlungspotentiale könnten Messungen in höher konzentrierten Lösungen Antworten liefern, da durch die höheren Vanadiumkonzentrationen unter Umständen stabilere Gleichgewichte eintreten könnten, die von der Oxidation von V^{2+} weniger beeinflusst werden. Elektrochemische Elektrodenbehandlungen für 30 s bei 1600 -1750 mV erzielten die mit Abstand höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten.

5.1.3 Die Reduktion von V(III)

In Abbildung 38 sind die Ergebnisse der Messungen für die Reduktion von 0.1 M V^{3+} dargestellt.

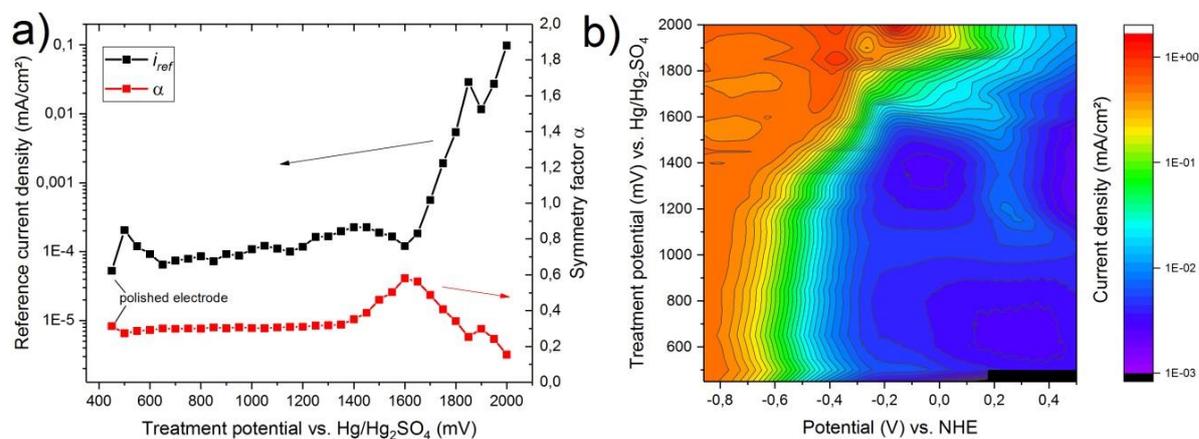


Abbildung 38: Referenzstromdichten i_{Ref} und Symmetriefaktoren α (a) und Stromdichte-Überpotentialkurven (b) für die Reduktion von 0,1 M V^{3+} an Glaskohlenstoff in 2 M H_2SO_4 bei unterschiedlichen Elektrodenbehandlungspotentialen

Ähnlich wie bei der vorangegangenen Messung ist in Abbildung 38b wieder besonders deutlich die Entstehung des Peaks bei -0.14 V vs. NHE zu erkennen, der bei hohen Behandlungspotentialen zu einem Überlappen mit der Reduktionsreaktion von V^{3+} führte, wodurch die Kinetik der V^{3+} -Reduktion überdeckt wurde. Ähnlich verhielt es sich mit der Kinetik bei niedrigen Behandlungspotentialen, die durch die naheliegende HER überdeckt wurde. Allerdings konnten hier wieder qualitativ Aussagen getroffen

5.1 Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)

werden. Wie in Abbildung 38b erkennbar erniedrigte sich das Überpotential mit Erhöhung des Behandlungspotentials moderat bis zu einem Wert von ca. 1200 – 1400 mV vs. Hg/Hg₂SO₄, um danach bis ca. 1600 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ stärker abzufallen und schließlich im Weiteren geringer abzufallen. Qualitativ lassen sich drei Bereiche erkennen, wobei der Bereich bei hohen Behandlungspotentialen sogar mit deutlicher Peakbildung bei ca. -0.4 V vs. NHE gekennzeichnet war. Aus diesen Gründen sind diese Bereiche in den in Abbildung 38a dargestellten Werten von i_{ref} wiederum nicht klar zu unterscheiden. Bei Behandlungspotentialen von 500 – 600 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ sind leicht höhere Werte von i_{ref} zu erkennen als die Werte bei den höheren Potentialen. Tendenziell erhöhte sich aber i_{ref} im Bereich niedriger Behandlungspotentiale bis zu einem Wert von 1600 mV vs. Hg/Hg₂SO₄, um danach sehr stark anzusteigen. Bei Betrachtung der Werte des Symmetriefaktors kann erkannt werden, dass die Änderung aber schon früher bei ca. 1400 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ erfolgte und ab 1650 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ durch Nebenreaktionen nicht mehr auswertbar war.

5.1.4 Charakterisierung von elektrochemisch behandelten Elektroden mittels Konfokalmikroskopie

Es ist naheliegend, dass sich durch veränderte Werte für die Größe der aktiven Oberfläche andere kinetische Werte erzielen lassen. Aufgrund Vermutungen in der Literatur und der bei den vorangegangenen Experimenten erzielten Ergebnissen, wurde ein Zusammenhang von vergrößerter Oberfläche für die bei allen Oxidations- und Reduktionsreaktionen bei hohen Behandlungspotentialen deutlich erhöhte Kinetik vermutet und daher Messungen der polierten und behandelten Elektroden mittels Konfokalmikroskopie durchgeführt. In Abbildung 39 sind ausgewählte Oberflächenbilder für eine polierte und behandelte Arbeitselektrode mit einem Durchmesser von 1 mm dargestellt.

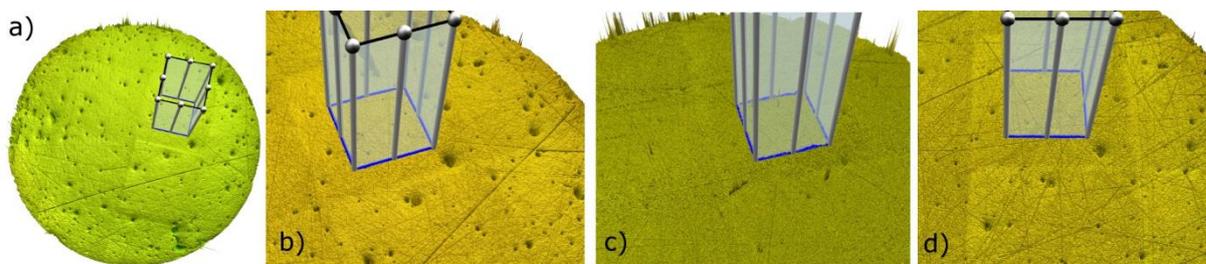


Abbildung 39: Konfokalmikroskopiebilder von a) einer polierten Elektrode und elektrochemisch behandelten Elektroden b) 1500 mV c) 1800 mV d) 1900 mV vs. Hg/Hg₂SO₄, 30 s

Die Elektrode hatte zahlreiche charakteristische Vertiefungen, die trotz mehrmaligem polieren und elektrochemischer Behandlung immer an der gleichen Stelle vorhanden waren. Zusätzlich waren mehrere Linien erkennbar, die wahrscheinlich durch das Polieren entstanden waren und ebenfalls dauerhaft vorhanden blieben. Anhand dieser Merkmale erfolgte die Berechnung der Oberflächenwerte für alle Behandlungen an nahezu der gleichen Stelle.

5.1 Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)

Die Abbildung 39 zeigt für die polierte Elektrode (a) und die bei 1500 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ behandelte Elektrode keine sichtbaren Unterschiede in der Oberflächenstruktur, weshalb für quantitative Aussagen Rauheitswerte wie die Höhenabweichung, das Verhältnis von gestreckter Oberfläche zu geometrischer Oberfläche (developed interfacial area ratio) und die mittlere arithmetische Höhenabweichung ermittelt wurden. Erst bei sehr hohen Behandlungspotentialen (Abbildung 39c) wurde eine deutliche Veränderung der Oberfläche erkennbar, die alle charakteristischen Artefakte nahezu vollkommen verschwinden ließ. Bei höheren Behandlungspotentialen zwischen 1850 – 2000 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ wurden diese Merkmale wieder erkennbar (Abbildung 39d).

Die in Abbildung 40 dargestellten Höhenabweichungen verdeutlichen die optisch sichtbaren Abweichungen. Die polierte Elektrode (Abbildung 40a) hatte im Vergleich zu der bei 1500 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ (Abbildung 40b) behandelten Elektrode etwas mehr, aber nicht wesentlich höhere Abweichungen im Bereich von einigen Nanometern. Die Abweichungen der bei 1800 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ behandelten Elektrode (Abbildung 40c) waren im Vergleich deutlich und schwankten um ca. 100 nm. Bei der mit 1900 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ behandelten Elektrode (Abbildung 40d) waren die Abweichungen wiederum signifikant deutlich geringer als die bei 1800 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ behandelte Elektrode, aber deutlich größer als die bei 1500 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ behandelte.

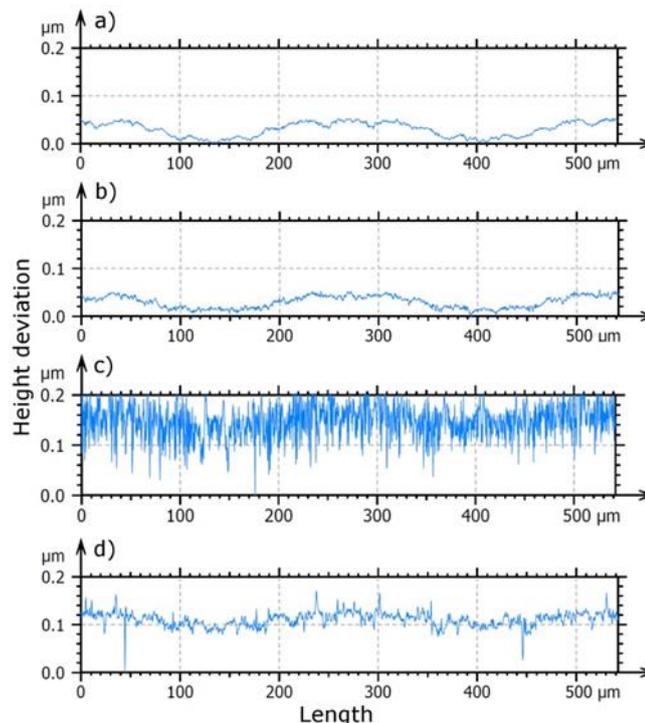


Abbildung 40: Höhenabweichung der Oberfläche von a) einer polierten Elektrode und elektrochemisch behandelten Elektroden b) 1500 mV c) 1800 mV d) 1900 mV vs. Hg/Hg₂SO₄, 30 s

Zum quantitativen Vergleich aller Elektrodenbehandlungen wurde vorrangig die Rauheit und das Verhältnis von gestreckter Fläche zu geometrischer Fläche (Sdr) gewählt. Die Rauheit ist ein Maß für die

5.1 Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)

mittlere arithmetische Abweichung der Höhe wodurch nicht gleichzeitig eine sich ändernde Fläche einhergehen muss. Wichtiger für die mutmaßliche elektrochemische Korrelation ist die gestreckte Fläche, da die den Reaktionen zugängliche Fläche direkt in die Berechnung von i_0 bzw. i_{ref} involviert ist.

In Abbildung 41 sind die Ergebnisse der beiden Werte für alle Elektrodenbehandlungen dargestellt, wobei die Mittelwerte der Flächenwerte durch die Messung an vier unterschiedlichen Orten auf der Elektrode entstanden. Die polierte Elektrode hatte mit 0.02 % den niedrigsten Wert aller Messungen. Bei der mit 500 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ behandelten Elektrode stieg der Wert leicht auf 0.03 % an, um im weiteren Verlauf mit Ausnahme des Wertes der bei 1200 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ behandelten Elektrode bis zur bei 1500 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ behandelten Elektrode leicht abzufallen.

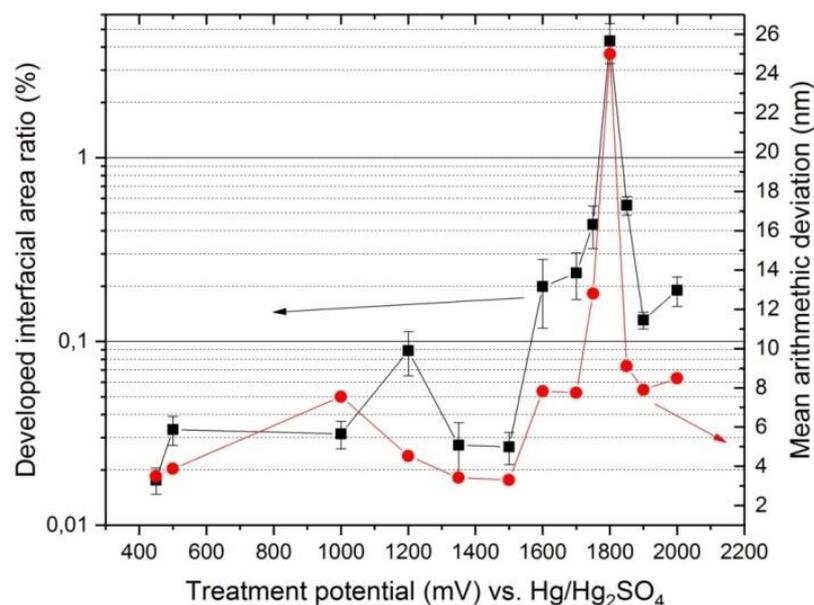


Abbildung 41: Verhältnis von entwickelter Fläche zu geometrischer Fläche und mittlere arithmetische Abweichung der Oberfläche einer Glaskohlenstoffelektrode in Abhängigkeit des Behandlungspotentials in 2 M H₂SO₄

Bei dem deutlich höheren Sdr-Wert der bei 1200 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ behandelten Elektrode war nicht klar, ob es sich um eine tatsächliche Vergrößerung handelte oder um einen Ausreißer. Ab einem Behandlungspotential von 1600 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ stieg Sdr deutlich an und erreichte ein Maximum von 4.3 % bei einem Behandlungspotential von 1800 mV vs. Hg/Hg₂SO₄. Danach verringerte sich das Oberflächenverhältnis wieder deutlich bis auf ca. 0.2 % bei einem Behandlungspotential von 2000 mV vs. Hg/Hg₂SO₄. Die mittlere Höhenabweichung folgte in etwa dem Trend der Werte von Sdr mit unklaren Tendenzen bei den niedrigeren Behandlungspotentialen und einem Maximum bei einem Behandlungspotential von 1800 mV vs. Hg/Hg₂SO₄. Daraus ergaben sich die folgenden Schlussfolgerungen. Trotz unklarer Verhältnisse bei den niedrigen Behandlungspotentialen war keine Korrelation der Oberfläche

5.1 Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)

mit den kinetischen Werten der elektrochemischen Messungen gegeben. Der deutlichste Hinweis dafür ist das deutliche Absinken von Sdr bei höheren Behandlungspotentialen als 1800 mV vs. Hg/Hg₂SO₄. Weder bei qualitativer Betrachtung der LSVs, noch bei den Werten von i_{ref} ließ sich eine Verringerung der Kinetik ab diesem Behandlungspotential feststellen. Weiterhin ergaben die elektrochemischen Messungen bei der Oxidation von VO²⁺ und bei der Reduktion von VO₂⁺ signifikante Erhöhungen der Kinetik ab einem Behandlungspotential von 1200 mV vs. Hg/Hg₂SO₄, bei der vorher sogar die Tendenz umgekehrt war, d.h. die Kinetik mit dem Behandlungspotential gesunken war (Noack et al. Abbildungen 5 – 7 [171]). Die Sdr-Werte und die Rauheitswerte waren aber bei 1350 mV und 1500 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ sogar noch niedriger als bei 1000 und 500 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ und erhöhten sich erst ab einem Behandlungspotential von 1600 mV vs. Hg/Hg₂SO₄. Sollte es sich bei dem Sdr-Wert bei 1200 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ wirklich um einen Ausreißer handeln, dann wäre eine Korrelation mit der sich erniedrigenden Kinetik in diesem Bereich gegeben, allerdings nur bis 1200 mV vs. Hg/Hg₂SO₄. Dadurch würden wiederum die Werte bei 1350 und 1500 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ fragwürdig. Sollte die Erhöhung von Sdr bei 1200 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ einem wahren Verhalten entsprechen, würde sich das Fehlen einer Korrelation mit den elektrochemischen Messungen weiter bestätigen. Ähnlich verhielt es sich mit der Reduktion von VO²⁺ und V³⁺ und der Oxidation von V²⁺. Mit allen Behandlungspotentialen erhöhte sich die Kinetik, im Gegensatz zu den anderen Reaktionen auch im Bereich der niedrigeren Behandlungspotentiale. Hier wäre eine signifikante Oberflächenvergrößerung zu erwarten gewesen, die nicht vorlag, sondern sich eher verringerte. Weiterhin war der zweite Bereich, der als Übergangsbereich bezeichnet wurde, ab einem Behandlungspotential von ca. 1400 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ mit einem starken Anstieg der Kinetik gekennzeichnet (siehe z.B. Abbildung 37). Der Wert von Sdr war aber sogar noch bei 1500 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ in etwa gleich wie der Wert bei 1350 mV vs. Hg/Hg₂SO₄, wogegen sich die Kinetik der Reduktion von VO²⁺ um ca. zwei Dekaden in diesem Bereich erhöhte (siehe Noack et al. Abbildung 9 [171]).

5.1.5 Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung von elektrochemisch behandelten Elektroden mittels Röntgen-Photoelektronenstreuung (XPS)

Wie bei vielen vorangegangenen Untersuchungen an Kohlenstoffelektroden, [172, 173, 174, 175] wurden Untersuchungen mittels XPS durchgeführt. In Abbildung 42 sind die Ergebnisse der erhaltenen Kohlenstoffzusammensetzung dargestellt. In Abbildung 42a kann erkannt werden, dass unter Ausschluss der polierten Elektrode (400 mV vs. Hg/Hg₂SO₄) Tendenzen für alle untersuchten Oberflächenfunktionalitäten erhalten werden konnten. Wie bereits vorher erwähnt ist eine polierte Elektrode in einem stark reaktiven und damit undefinierten Zustand [176] und erscheint hier mit Werten, die den Tendenzen nicht folgen. Für C-C ergaben sich im Bereich von 500 – 1000 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ kaum Änderungen, aber mit höheren Behandlungspotentialen eine deutliche Erniedrigung. Dieser Zusammenhang korrelierte mit der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit für die Oxidation von VO²⁺ (Noack et al. Abbildung 5 und 6 [171]), der Reduktion von VO₂⁺ (Noack et al. Abbildung 7 [171]), sowie der qualitativen

5.1 Die Eigenschaften der Redoxreaktionen von V(II)/V(III)

Änderung der Reduktion von 0.1 M VO^{2+} (Noack et al. Abbildung 8b [171]), bei denen starke Erhöhungen der Reaktionsgeschwindigkeiten ab Behandlungspotentialen von 1250 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ festgestellt wurden. Der Anteil der höheren Oxide hatte ebenfalls Tendenzen. Der Anteil von sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff erhöhte sich auf ein Maximum bei einem Behandlungspotential von 1000 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, um im weiteren Verlauf wieder abzufallen und schließlich ab 1500 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ wieder anzusteigen. Interessanterweise deckte sich dieser Verlauf in etwa mit dem Rauheitswert der mittleren arithmetischen Abweichung in Abbildung 41, allerdings ohne das spätere Abfallen bei Behandlungspotentialen von 1800 – 2000 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Im Bereich der niedrigen Behandlungspotentiale von 500 – 1350 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ konnte jedoch keine Korrelation mit den elektrochemischen Messwerten erhalten werden.

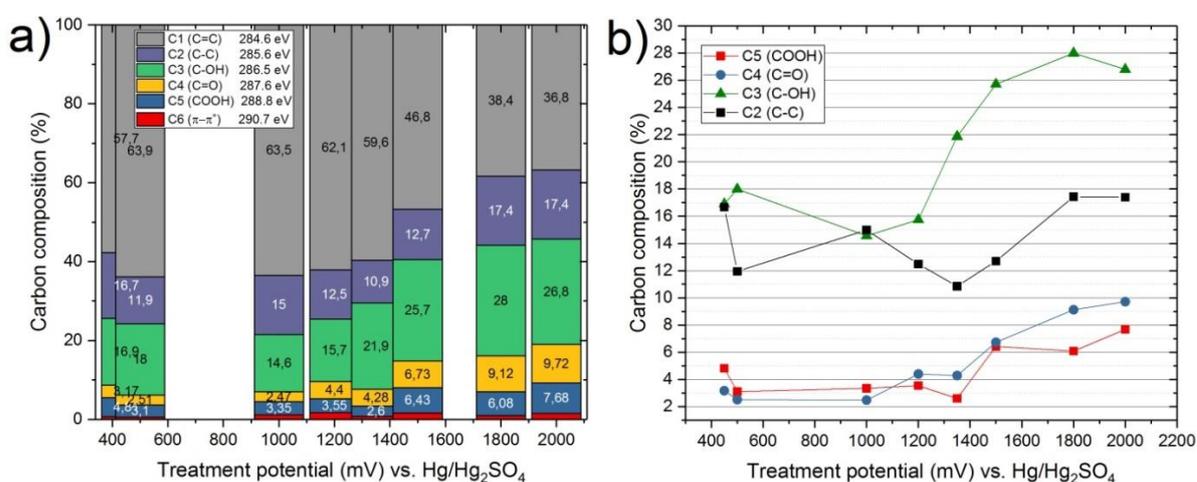


Abbildung 42: a) Kohlenstoffzusammensetzung und b) Anteile von Carbonyl-, Ester- und Carboxylgruppen in Abhängigkeit vom Behandlungspotential einer Glaskohlenstoffelektrode in 2 M H_2SO_4 (polierte Elektrode bei 450 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)

Anders verhielt es sich bei den Ergebnissen der Hydroxylgruppen, die bei einem Behandlungspotential von 500 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ einen Anteil von 18 % hatten und bis 1000 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ auf einen Wert von 14.6 % abfielen, um schließlich bei 1200 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ wieder anzusteigen und schließlich stark anzusteigen und in etwa abzufachen. Dieses Verhalten deckte sich ebenso wie die Verringerung an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff mit den elektrochemischen Verhalten der Oxidation von VO^{2+} und der Reduktion von VO_2^+ . Der Verlauf korrelierte nicht nur mit dem ab ca. 1250 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ erfolgten starken Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern auch mit der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeiten im Bereich von 500 – 1200 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Einen ähnlichen Verlauf hatten die Anteile der Carbonylgruppen. Im Unterschied zu den Hydroxylgruppen war jedoch kaum eine Verringerung des Anteils im Bereich der niedrigen Behandlungspotentiale zu erkennen, sondern lediglich ein ab 1200 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ erfolgtes starkes Ansteigen des Anteils.

Die Anteile der Carboxylgruppen erhöhten sich wiederum generell mit Erhöhung des Behandlungspotentials, mit Ausnahme des Wertes bei 1350 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Abgesehen von diesem Wert würde

5.2 Eigenschaften der Oxidation von V(III)

sich das Verhalten in etwa mit den elektrochemisch erzielten Ergebnissen der Oxidation von V^{2+} und der Reduktion von V^{3+} decken, da bei diesen Reaktionen eine fortlaufende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten mit dem Behandlungspotential erzielt worden ist und eine deutliche Veränderung, anders als bei den positiven Redoxpaaren erst mit einem Behandlungspotential von etwa 1400 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ einsetzte (vergl. Abbildung 37 und Abbildung 38). Dieses Verhalten deutet auf eine Abhängigkeit der beiden Reaktionen vom Anteil an Carboxylgruppen hin, wobei berücksichtigt werden muss, dass für die XPS Messungen zu wenige Messungen vorgenommen worden sind um eindeutige Aussagen machen zu können. Insbesondere verfälschen die negativen Potentiale durch ständige Reduktionen der funktionellen Oberflächengruppen die erzielten Ergebnisse. Für die Redoxreaktionen der positiveren Vanadyl- und Divandylkationen (mit Ausnahme des komplexeren ECE-Zweielektronenübergangs der Reduktion von VO^{2+}) ist dies nicht der Fall. Es kann aber insgesamt angenommen werden, dass bei diesen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit eine deutliche Abhängigkeit vom Anteil an Hydroxylgruppen an der Oberfläche hat, es aber auch nicht auszuschließen ist, dass zusätzlich Carbonylgruppen und eventuell auch Oberflächenvergrößerung einen Einfluss haben.

5.2 Eigenschaften der Oxidation von V(III)

5.2.1 Generelle Eigenschaften und Mechanismen des Oxidationsvorganges

In Abbildung 43a sind zwei LSVs und VIS/NIR-Spektren bei der Oxidation einer 0,25 M V^{2+} -Lösung in 2 M H₂SO₄ dargestellt.

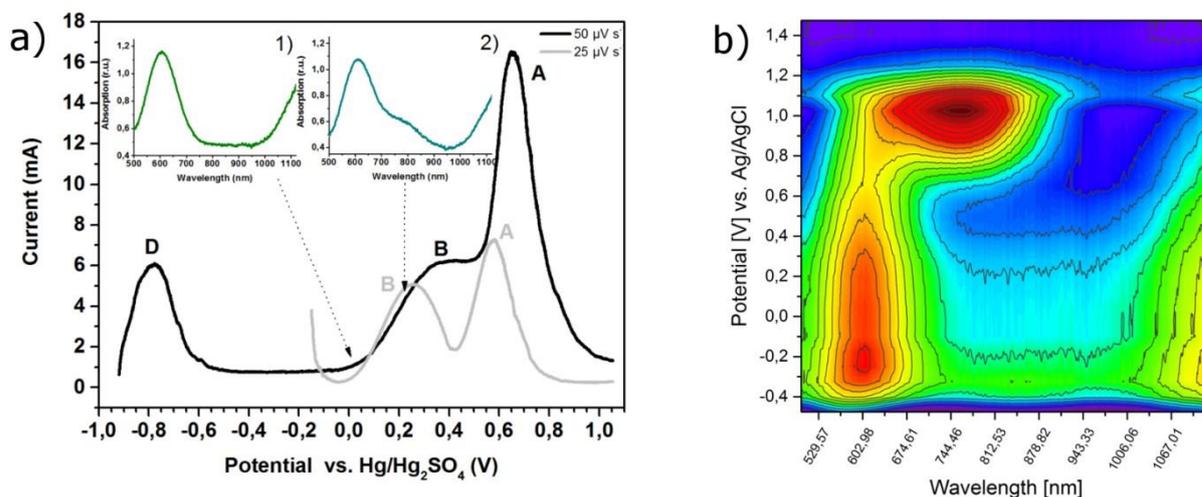


Abbildung 43: a) Linear-Sweep Voltammogramme und VIS/NIR-Spektren (1 – bei 0,06 V vs Hg/Hg₂SO₄, 2 – bei 0,2 V vs Hg/Hg₂SO₄) und b) VIS/NIR-Spektren in Abhängigkeit vom Redoxpotential (B) bei der elektrochemischen Oxidation von 0,25 M VSO₄ in 2 M H₂SO₄ [177]

Der Peak D des einen LSV entsprach der Oxidation von V^{2+} zu V^{3+} , was spektrometrisch bestätigt werden konnte (Vergl. Abbildung 43b). Bei 0,06 V vs. Hg/Hg₂SO₄ wurde das Spektrum 1 erhalten, wodurch

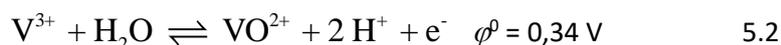
5.2 Eigenschaften der Oxidation von V(III)

ermittelt werden konnte, dass bei diesem Potential allein V^{3+} in der Lösung vorlag. Mit zunehmendem Potential stieg die Stromdichte an und bei 0,2 V vs. Hg/Hg₂SO₄ wurde das Spektrum 2 erhalten.

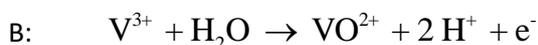
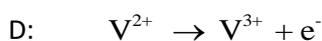
Anhand dieses Spektrums kann erkannt werden, dass bereits bei diesem Potential mit einer Zunahme der Absorption bei 800 nm Vanadylionen in der Lösung vorlagen. Das Standardpotential der Gleichgewichtsreaktion von V(IV)/V(V) beträgt 0,999 V:



Das Standardpotential der Gleichgewichtsreaktion von V(III)/V(IV) beträgt hingegen 0,34 V:



Das gemessene Potential lag mit 0,2 V vs. Hg/Hg₂SO₄ (0,84 V vs NHE), 160 mV unterhalb des Potentials der Oxidation von V(IV), aber über dem der Oxidation von V(III) wodurch vermutet wurde, dass es sich um die direkte Oxidation von V^{3+} zu VO^{2+} nach Gleichung 5.2 handelte. Erst bei Vorschubgeschwindigkeiten von 50 $\mu\text{V/s}$ konnte VO^{2+} in der Lösung unterhalb des Gleichgewichtspotentials von V(IV)/V(V) nachgewiesen werden. Wie in Abbildung 43a im Zusammenhang mit Spektrum 2 und dem Peak bei 800 nm erkannt werden kann, setzte die Bildung von VO^{2+} bereits ab einem Potential von 0 V vs. Hg/Hg₂SO₄ ein. Das LSV mit 25 $\mu\text{V/s}$ in Abbildung 43a zeigt, dass es sogar möglich war eine Peak-Separation zu erzielen. Dadurch konnten folgende Reaktionen zugeordnet werden:



Mit Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit der LSV stieg das Verhältnis von Peak A zu Peak B drastisch an, so dass die Oxidation von V^{3+} mit wesentlich geringeren Stromdichten ablief als die Oxidation von V(IV) zu V(V). Zusätzlich war kein Peak zu erkennen, sondern wie in Abbildung 43a dargestellt eine Schulter mit einer limitierenden Stromdichte, die in den Peak A verlief. Die Höhe und die Fläche von Peak A ließ sich nicht einfach mit den beschriebenen Reaktionen erklären, da die Menge an V(IV), das durch die Oxidation von V^{3+} in B gebildet wurde, nicht ausreichen konnte für einen erforderlichen Einnelektronenübergang. Die Abbildung 44 verdeutlicht diese Beobachtung, und erklärt auch, weshalb diese Reaktion in der Vergangenheit übersehen wurde. Bei den blauen CVs von V(IV) ergab sich keine Schulter. Bei den grünen CVs von V(III)-Lösungen ergab sich eine Schulter mit im Verhältnis zur V(IV)-Oxidation extrem niedrigen Stromdichten, die erst in der Vergrößerung sichtbar wurden.

5.2 Eigenschaften der Oxidation von V(III)

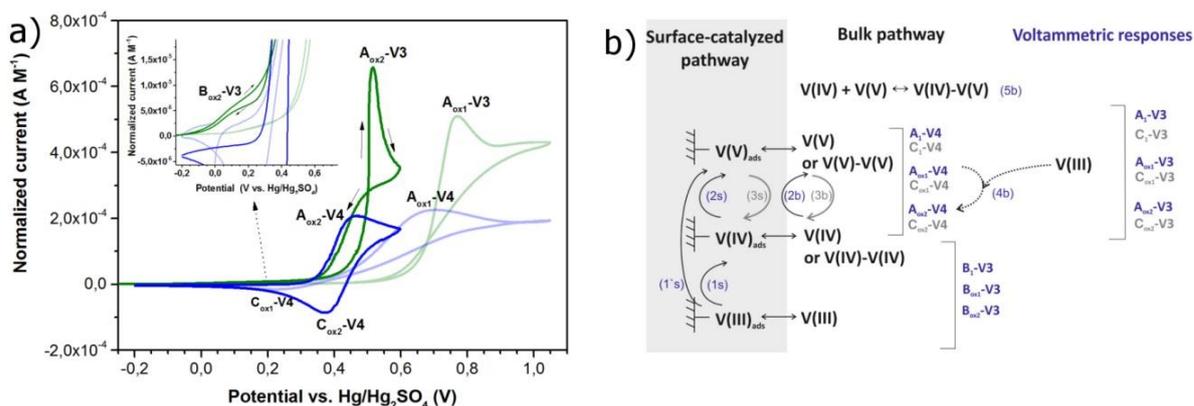


Abbildung 44: a) Strom-Spannungskurven aus zykelvoltammetrischen Messungen mit 5 mV/s an voroxidierten Glaskohlenstoffelektroden (blau – 1,6 M V(IV), hellblau – 0,25 M V(IV), grün – 1,6 M V(III), hellgrün – 0,25 M V(III)) und b) Reaktionsmechanismen für die Oxidation von Vanadiumionen an Glaskohlenstoffelektroden in V(III)- und V(IV)-Lösungen [198]

Eine naheliegende Vermutung zur Erklärung der Peakflächenverhältnisse von A und B ist eine direkte elektrochemische Zweielektronenreaktion von V(III) zu V(V):

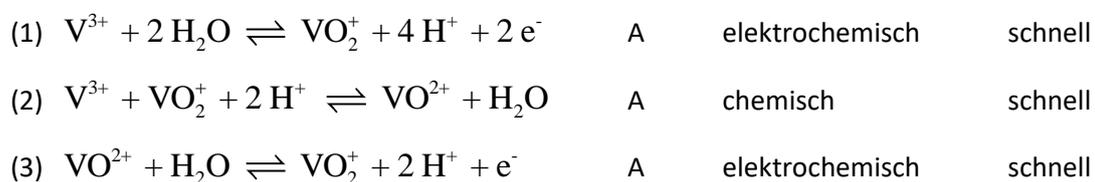


Dieser Reaktionsweg ist vorher nicht beschrieben worden und verläuft analog zur gut untersuchten Reduktion von V(IV) zu V(II) an Quecksilberelektroden [178, 179, 180]:

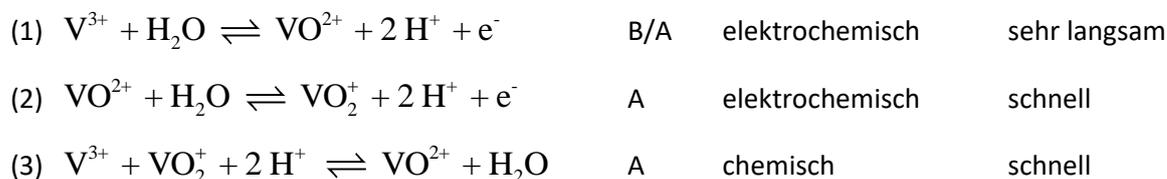


Durch die Ergebnisse der spektro-elektrochemischen Untersuchungen lässt sich die Vermutung eines alleinigen Zweielektronenüberganges nicht mehr aufrechterhalten. Der Reaktionsweg kann eher als ein elektrokatalytischer Mechanismus betrachtet werden, bei dem elektrochemische (E) und chemische Reaktionen (C) miteinander gekoppelt sind:

Der Zweielektronenweg für Peak A ist der folgende in Richtung höherer Potentiale:



Der hier gefundene Einelektronenweg für Peak A ist der folgende in Richtung höherer Potentiale:



5.2 Eigenschaften der Oxidation von V(III)

V^{3+} reagiert langsam elektrochemisch in einem Einelektronenübergang zu $V(IV)$. $V(IV)$ wird weiter zu $V(V)$ oxidiert. $V(V)$ diffundiert in die Lösung und reagiert chemisch mit $V(III)$ zu $V(IV)$, wodurch sich ein elektrokatalytischer Kreislauf ergibt. In Abbildung 44b sind die vorgeschlagenen Mechanismen inklusive Adsorption von Spezies an der Elektrode und Dimere von $V(V)$ und $V(IV)$ detaillierter dargestellt. Daneben besteht mit dem Schritt 1 die Möglichkeit eines simultanen Zweielektronenweges, der nicht vollkommen ausgeschlossen werden konnte.

5.2.2 Die Oxidation von V(III)

Für die Oxidation von V^{2+} und die Reduktion von V^{3+} wurde gezeigt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten durch elektrochemische Elektrodenvorbehandlung deutlich erhöhen lassen. Aus diesem Grund wurde die Oxidation von V^{3+} ebenfalls untersucht, zumal in der Literatur kaum elektrochemische Untersuchungen mit V^{3+} veröffentlicht worden sind. In Abbildung 45 sind die erhaltenen LSVs dargestellt. Ähnlich wie bei den vorangegangenen Messungen wurde die Polarisation der Elektrode durch den Bezug auf eine Mischung aus 0,099 M V^{3+} und 0,001 M VO^{2+} korrigiert ($\varphi = +0,458$ V vs. NHE) und statt des Ruhepotentials der jeweiligen Messung verwendet. Deutlich erkennbar schwankte der erste Messwert in Abhängigkeit vom Behandlungspotential.

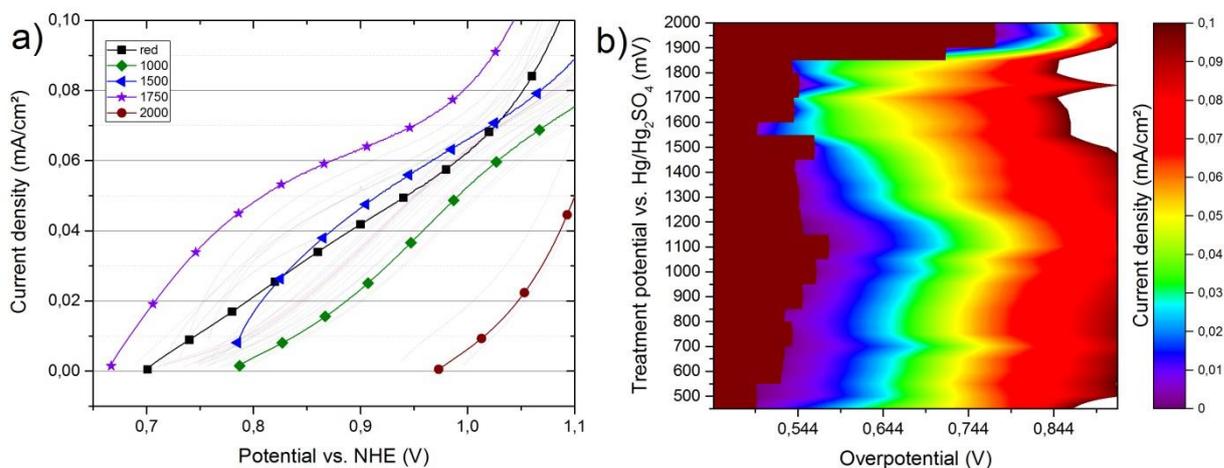


Abbildung 45: a) Linear-sweep Voltammogramme der Oxidation von $0,1 \text{ M } V^{3+}$ und b) Übersicht der Linear-Sweep Voltammogramme in Abhängigkeit vom Elektrodenbehandlungspotential in $2 \text{ M } H_2SO_4$. Ab einem Behandlungspotential von $1900 \text{ mV vs. } Hg/Hg_2SO_4$ war das Ruhepotential so hoch, dass davon ausgegangen werden musste, dass kein V^{3+} an der Elektrode vorlag, sondern VO^{2+} . Der folgende exponentielle Anstieg der Stromdichte ist damit der Oxidation von VO^{2+} zuzuordnen und wurde nicht ausgewertet. Die LSVs der Behandlungspotentiale von $500 - 1450 \text{ mV vs. } Hg/Hg_2SO_4$ hatten in etwa einen exponentiellen Verlauf, wodurch die kinetischen Daten im TAFEL-Plot recht gut ermittelt werden konnten. Ab $1500 \text{ mV vs. } Hg/Hg_2SO_4$ wurde der Verlauf deutlich gebogen, wodurch die Interpretation der Ergebnisse sehr unsicher war.

5.2 Eigenschaften der Oxidation von V(III)

Wie bei dem LSV des Behandlungspotentials von 1750 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ erkannt werden kann, war die nachfolgende Oxidationsreaktion von VO²⁺ recht nah folgend der Oxidation von V³⁺. Dadurch kam es wahrscheinlich zu Überlagerungseffekten, die durch gekoppelte Redoxreaktionen verursacht wurden und nichtideales TAFEL-Verhalten ergaben. Bei einem Vergleich der maximalen Stromdichte der Oxidation von V³⁺ fällt auf, dass diese mit einem Wert von ca. 60 µA/cm² in etwa 67x niedriger war als die der Oxidation von V²⁺, bzw. der Reduktion von V³⁺. Die maximale Stromdichte wird normalerweise durch Transportlimitierungen verursacht. Es erscheint wenig plausibel, dass bei der Oxidation die Diffusion von solvatisierten V³⁺ einen um Dekaden niedrigeren Diffusionskoeffizienten haben könnte als bei der Reduktion. Da im Gegensatz zur Reduktion für die Oxidation zum Vanadyl- oder Divanadylkation Sauerstoffatome benötigt werden, ist es eher wahrscheinlich, dass diese Reaktion durch Sauerstofftransportlimitierungen verursacht wurde und die Reaktion mit Sauerstoff den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellte. Die Abbildung 45b zeigt für die LSVs ähnliche Tendenzen wie für die beiden anderen Reaktionsvorgänge.

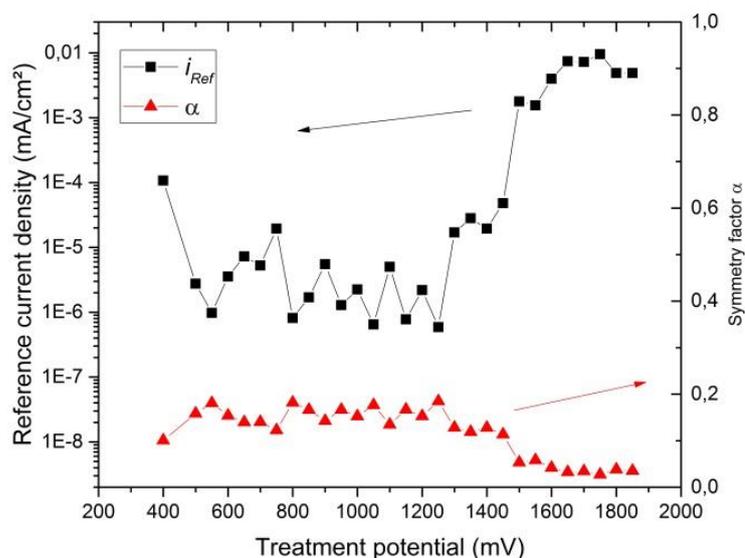


Abbildung 46: Referenzstromdichten i_{Ref} und Symmetriefaktoren α für die Oxidation von 0,1 M V³⁺ an Glaskohlenstoff in 2 M H₂SO₄ bei unterschiedlichen Elektrodenbehandlungspotentialen

Im Unterschied zu diesen, erhöhte sich allerdings das Überpotential im Behandlungsbereich von 500 – 1150 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ und erniedrigte sich danach wieder. Wahrscheinlich wurde dieses Verhalten durch die sehr langsam ablaufenden Oxidationsreaktionen verursacht, wodurch Edukte tatsächlich in einem Umfang verbraucht wurden, dass sich das Redoxpotential an der Elektrode erhöhte und nicht das eigentliche Überpotential der Reaktion. Bei der anschließenden Erniedrigung, entgegen der Tendenz der polarisierenden Wirkung der Behandlung, erfolgte eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten, die tatsächlich zu geringeren Überpotentialen führten. Allerdings sollte auch beachtet werden, dass gerade im Bereich zwischen 1350 mV – 1850 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ keine wirklichen TAFEL-Geraden vorhanden waren und sich Reaktionsmechanismen entscheidend verändert haben können. Bei der in Abbildung 46 dargestellten Referenzstromdichten, ist im Bereich von 500 – 1250 mV eine tendenzielle

5.3 Erhöhung der Energiedichte einer VOFC durch verbesserte Elektrolyte

Erniedrigung von i_{Ref} zu erkennen. Bei höheren Behandlungspotentialen erhöhte sich i_{Ref} bis auf ein Plateau im Bereich von ca. 0,01 mA/cm². Die polierte Elektrode hatte zu Beginn einen deutlich höheren Wert von i_{Ref} , was bei den beiden anderen untersuchten Reaktionen nicht der Fall war. Allerdings sollte beachtet werden, dass bei den gemessenen geringen Stromdichten mit schlecht ausgebildeten TAFEL-Geraden leicht Unterschiede von mehreren Dekaden entstehen konnten und erst wiederholende Messungen zur Verbesserung der Statistik sicherere Ergebnisse liefern können.

Die Symmetriefaktoren in Abbildung 46 hatten im Bereich der niedrigen Behandlungspotentiale geringe Werte von ca. 0,16 und änderten sich kaum. Bei höheren Behandlungspotentialen trat eine weitere Erniedrigung von α bis auf einen Wert von ca. 0,03 ein, die mit komplexer ablaufenden Reaktionen erklärt werden kann. Bei Betrachtung von i_{Ref} ergab sich eine 89x schnellere Oxidation im Bereich von 1650 – 1800 mV (ca. $9,5 \cdot 10^{-3}$ mA/cm²) im Vergleich zur polierten Elektrode ($1,07 \cdot 10^{-4}$ mA/cm²) und eine 9800x Geschwindigkeitserhöhung im Vergleich zum Wert bei 550 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ Behandlungspotential ($9,77 \cdot 10^{-7}$ mA/cm²).

5.3 Erhöhung der Energiedichte einer VOFC durch verbesserte Elektrolyte

Um das Potential der Energiedichte eines VOFC-Systems abschätzen zu können, wurden zu Beginn theoretische Betrachtungen durchgeführt. Konventionelle VRFBs benutzen oftmals 1,6 molare Vanadiumlösungen in 2 M H₂SO₄. Dadurch ergibt sich eine allein auf den Elektrolyten bezogene Energiedichte von 30 Wh/L bei 1,4 V Klemmspannung. Ohne Optimierungen des Elektrolyten würde sich dieser Wert in einer VOFC auf 60 Wh/L verdoppeln und gleichzeitig die Speicherkosten halbieren. Vanadium(II)-sulfat (VSO₄) löst sich in 2 M H₂SO₄ in einer Konzentration bis 3,1 mol/L bei Temperaturen von 40 - 60 °C [181]. Diese Konzentration entspricht einer Kapazität von 83 Ah/L bzw. 124 Wh/L (bei 1,49 V). Die Löslichkeit von V³⁺ ist in 2 M H₂SO₄ wesentlich geringer und beträgt max. 1,6 Mol/L, bzw. kann mittels Additiven in übersättigten Lösungen bis auf 3 mol/L erhöht werden [182]. Allerdings sollte die Stöchiometrie (Protonenbalance) nicht unberücksichtigt gelassen werden, da für die Reduktion von Sauerstoff jeweils ein Mol H⁺ pro Mol Vanadium benötigt wird und ausreichend Protonen im Elektrolyt vorhanden sein müssen. Als derzeitiger erreichbarer Grenzwert ergibt sich damit eine Energiedichte von 120 Wh/L (bei 1,49 V). Durch den Innenwiderstand der Zelle erniedrigt sich die Zellspannung und damit die Energiedichte in Abhängigkeit von der Stromdichte. VRFBs und VOFCs haben heute in etwa die in Tabelle 1 aufgeführten Energiedichten bei einer Vanadiumkonzentration von 1,6 mol. Verglichen mit VRFBs können VOFCs nur geringfügig niedrigere Werte erzielen, was vor allem am hohen Innenwiderstand der Zellen liegt. Mit 3 molaren Vanadiumlösungen und einer moderaten Zellspannungserhöhung ergeben sich gegenüber VRFBs immer noch keine Vorteile bezüglich der Energiedichte. Erst bei höheren Zellspannungen können VOFCs gegenüber VRFBs Energiedichtevorteile erzielen, da einerseits die spezifische Kapazität größer ist und andererseits die Differenz bis zur Klemmspannung größer ist.

5.3 Erhöhung der Energiedichte einer VOFC durch verbesserte Elektrolyte

Tabelle 1: Mögliche Energiedichteentwicklung für VRFB und VOFC in Abhängigkeit von Konzentration und Zellspannung, ¹ Eigener Messwert aus [150], ² Schätzung für optimierte Zellaufbauten, ³ Für VRFB unwahrscheinlicher als für VOFC wegen V(V)-Stabilitätsproblemen bei mittleren Temperaturen, ⁴ Eher unwahrscheinlich hohe Konzentrationen für V(II)- und V(III)-Lösungen

Zeitraum	Vanadium-konzentration	VRFB			VOFC		
		Spannung bei 50 mA/cm ² (V)	Kapazität (Ah/L)	Energiedichte (Wh/L)	Spannung bei 50 mA/cm ² (V)	Kapazität (Ah/L)	Energiedichte (Wh/L)
Heute	1,6	1,1	21,4	23,5	0,47 ¹	42,9	20,2
Kurzfristig	3,0	1,3	40,2	52,3	0,60 ²	80,4	48,2
Mittelfristig	4,0 ³	-	-	-	1,00 ²	107,2	107
Langfristig	5,0 ⁴	-	-	-	1,20 ²	134	164

Bei VRFBs beträgt die Differenz nur 300 mV, bei VOFCs ~800 mV. Eine weitere Erhöhung der Konzentration auf 4 molare Lösungen für VRFBs kann als sehr schwierig eingestuft werden, da vier Oxidationsstufen in einem sinnvollen Temperaturbereich stabil in Lösung vorliegen müssen. Gerade für die pentavalente Oxidationsstufe erscheint es hier schwierig stabile Lösungen zu bilden. Für VOFCs müssen nur die divalenten und die trivalenten Oxidationsstufen stabil vorliegen, was wahrscheinlicher erscheint als bei der VRFB. Bei 4 molaren Lösungen könnten bei 1 V Zellspannung 107 Wh Energiedichte realisiert werden. Bei optimierten Zellen und gleicher Konzentration könnte die Energiedichte weiter in Richtung des Grenzwertes von 159 Wh/L erhöht werden, ohne die weniger realistischen 5 molaren Konzentrationen erreichen zu müssen.

Die oftmals getroffenen Betrachtungen bezüglich der Energiedichte von Energiespeichermedien sind hilfreich, aber auch oftmals wenig aussagekräftig, da die Massen oder Volumina der weiteren Komponenten mit in Betracht gezogen werden müssen. Bei VRFBs und Brennstoffzellensystemen sind dies vor allem die Zellstapel, Fluidik, Batteriemanagementsystem, Sicherheitseinrichtungen. Besonders bei niedrigen möglichen Stromdichten erniedrigt sich die Energiedichte des Systems deutlich gegenüber dem theoretischen Wert des Energiespeichermediums durch die große Elektrodenfläche zur Erzielung einer Leistung. Ein Weg ist z.B. die Masse bzw. Volumina von aufgebauten Systemen zu beschaffen und zu vergleichen.

Ein Gildemeister Cellcube FB 30 kW / 130 kWh VRFB-System hatte eine Masse von 14.000 kg und ein Volumen von 24,49 m³ [183]. Dadurch errechnete sich eine gravimetrische Energiedichte von 9,3 Wh/kg, bzw. für die volumetrische Energiedichte 5,3 Wh/L. Angenommen, dass 1,6 molare Vanadiumlösung verwendet wurde ergab sich damit eine Ausnutzung gegenüber dem theoretischen Grenzwert von 30 Wh/L von 17,7 %.

5.3 Erhöhung der Energiedichte einer VOFC durch verbesserte Elektrolyte

Ein Dantherm Power FCgen-H2PM PEMFC USV-System hatte eine Leistung von 5,0 kW und 60 kWh Energieinhalt. Zur Überbrückung der Anfahrzeit war eine 92 Ah Blei/Säure-Batterie integriert. Das System hatte eine Masse von 75 kg und ein Volumen von 0,18 m³. Die Wasserstoffversorgung erfolgte über sechs Gasflaschen mit 49 L Inhalt, die eine Masse von ca. 500 kg und ein Volumen von ca. 1 m³ hatten (eigene Berechnung). Damit errechnete sich eine gravimetrische Energiedichte von 104 Wh/kg, bzw. für die volumetrische Energiedichte 50 Wh/L. Gegenüber dem theoretisch maximalen Energieinhalt von 173 kWh (588 Wh/L bei 294 L Energiespeichermedium) ergab sich damit eine Ausnutzung gegenüber dem theoretischen Grenzwert von 8,5 %.

Anhand dieser beiden kommerziellen Beispiele konnten Aussagen über VOFC-Systeme erfolgen. Bei höheren Speicherzeiten würde das kommerzielle VRFB-System wahrscheinlich höhere Ausnutzgrade erzielen als das PEMFC-System, da der Einfluss des Energiespeichermediums höher wird. Beim PEMFC-System waren die Speicherzeiten mit 12h schon relativ hoch, aber die Speicherung von Wasserstoff eher nicht optimiert. Für VOFC-Systeme könnte in etwa ein Wert von 15 % angenommen werden, da kein Wasserstoff gespeichert werden muss. Dadurch kann für heute eine Energiedichte von ca. 9,6 Wh/L für ein VOFC-Gesamtsystem abgeschätzt werden. Im Vergleich mit anderen Batteriesystemen ist dieser Wert teilweise deutlich niedriger, wodurch mobile Anwendungen eher ausgeschlossen werden können. Für stationäre Anwendungen ist die Energiedichte oftmals untergeordnet, aber dennoch nicht zu vernachlässigen um kompaktere Systeme zu ermöglichen.

5.3.1 Löslichkeitsversuche von Vanadylsulfat in unterschiedlichen Säuren

Um höhere Energiedichten erzielen zu können, wurden Löslichkeitsversuche von VOSO₄ in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden folgende preiswerte und weit verfügbare anorganische und organische Säuren gewählt:

- Schwefelsäure (H₂SO₄)
- Salzsäure (HCl)
- Phosphorsäure (H₃PO₄)
- Bromwasserstoffsäure (HBr)
- Salpetersäure (HNO₃)
- Ameisensäure (CHOOH)
- Essigsäure (CH₂COOH)
- Ascorbinsäure (C₆H₈O₆)
- Methansulfonsäure (CH₄O₃S)
- Perchlorsäure (HClO₄)
- Tetrafluorborsäure (HBF₄)

VOSO₄ wurde gewählt, da die in einer VOFC verwendeten Oxidationsstufen nur als Oxide erhältlich sind und die Herstellung von V²⁺- oder V³⁺-Lösungen über Elektrolyse von VO₂⁺-Lösungen erfolgen

5.3 Erhöhung der Energiedichte einer VOFC durch verbesserte Elektrolyte

kann. Dabei musste jedoch der Nachteil akzeptiert werden, dass alle drei Oxidationsstufen stabil in Lösung bleiben müssen.

$c(\text{H}_3\text{PO}_4)/c(\text{VOSO}_4)$	0,5	1	2	3	4	5
0,5	x	x	x	x	x	-
1	x	x	x	x	x	-
2	x	x	x	x	x	-
3	x	x	x	x	x	-
4	x	x	x	x	x	-
5	x	x	x	x	x	-

$c(\text{HCl})/c(\text{VOSO}_4)$	0,5	1	2	3	4	5
0,5	x	x	x	x	-	-
1	x	x	x	x	-	-
2	x	x	x	-	-	-
3	x	x	-	-	-	-
4	x	x	-	-	-	-
5	x	x	-	-	-	-

$c(\text{HBF}_4)/c(\text{VOSO}_4)$	0,5	1	2	3	4	5
0,5	x	x	x	x	-	-
1	x	x	x	x	-	-
2	x	x	x	-	-	-
3	x	x	-	-	-	-
4	x	x	-	-	-	-
5	x	x	-	-	-	-

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)/c(\text{VOSO}_4)$	0,5	1	2	3	4	5
0,5	x	x	x	x	-	-
1	x	x	x	x	-	-
2	x	x	x	-	-	-
3	x	x	x	-	-	-
4	x	x	-	-	-	-
5	x	x	-	-	-	-

$c(\text{HBr})/c(\text{VOSO}_4)$	0,5	1	2	3	4	5
0,5	x	x	x	x	-	-
1	x	x	x	x	-	-
2	x	x	x	-	-	-
3	x	x	x	-	-	-
4	x	x	x	-	-	-
5	x	x	x	-	-	-

$c(\text{CH}_3\text{O}_3\text{S})/c(\text{VOSO}_4)$	0,5	1	2	3	4	5
0,5	x	x	x	x	-	-
1	x	x	x	x	-	-
2	x	x	x	-	-	-
3	x	x	x	-	-	-
4	x	x	x	-	-	-
5	x	x	x	-	-	-

$c(\text{HNO}_3)/c(\text{VOSO}_4)$	0,5	1	2	3	4	5
0,5	x	x	x	x	x	-
1	x	x	x	x	x	-
2	x	x	x	x	x	-
3	x	x	x	x	x	-
4	x	x	x	x	x	-
5	x	x	x	x	x	-

$c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)/c(\text{VOSO}_4)$	0,5	1	2	3	4	5
0,5	x	x	x	x	x	-
1	x	x	x	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-

$c(\text{HClO}_4)/c(\text{VOSO}_4)$	0,5	1	2	3	4	5
0,5	x	x	x	x	-	-
1	x	x	x	x	-	-
2	x	x	x	-	-	-
3	x	x	x	-	-	-
4	x	x	-	-	-	-
5	x	x	-	-	-	-

$c(\text{CHOOH})/c(\text{VOSO}_4)$	0,5	1	2	3	4	5
0,5	x	x	x	x	x	-
1	x	x	x	x	x	-
2	x	x	x	x	-	-
3	x	x	x	x	-	-
4	x	x	x	x	-	-
5	x	x	x	x	-	-

$c(\text{CH}_3\text{COOH})/c(\text{VOSO}_4)$	0,5	1	2	3	4	5
0,5	x	x	x	x	-	-
1	x	x	x	x	-	-
2	x	x	x	x	-	-
3	x	x	x	-	-	-
4	x	x	x	-	-	-
5	x	x	x	-	-	-

Abbildung 47: Löslichkeiten von Vanadylsulfat in unterschiedlichen Lösungsmitteln und Konzentrationen (x – gelöst, - nicht vollständig gelöst)

In Abbildung 47 sind die ermittelten Löslichkeiten von Vanadylsulfat in unterschiedlichen Lösungsmitteln dargestellt. Phosphorsäure ergab zusammen mit Salpetersäure die höchsten Löslichkeiten an VOSO_4 . Bei beiden Säuren gab es keine erkennbare Abhängigkeit der Säurekonzentration mit der Löslichkeit. Die höchsten Konzentrationen waren 4 molare VOSO_4 . Die niedrigsten Konzentrationen erzielte Ascorbinsäure. In 0,5 M Ascorbinsäure konnten noch 4 mol VOSO_4 gelöst werden, jedoch konnten in 1 molarer Ascorbinsäure nur noch 2 mol VOSO_4 gelöst werden. Bei höheren Konzentrationen wurden schon 0,5 mol VOSO_4 nicht mehr gelöst. Tetrafluoroborsäure löste maximal 3 mol VOSO_4 und bei höheren Säurekonzentrationen nur noch 1 mol VOSO_4 . Bei der Bromwasserstoffsäure verhielt es sich ähnlich, wobei die Konzentrationen mit 2 mol VOSO_4 bei höheren Säurekonzentrationen höher waren.

Die Löslichkeiten verhielten sich in der folgenden Reihenfolge:

$$L_{\text{H}_3\text{PO}_4} = L_{\text{HNO}_3} > L_{\text{COOH}} > L_{\text{CH}_3\text{COOH}} > L_{\text{HCl}} > L_{\text{HBr}} > L_{\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}} > L_{\text{H}_2\text{SO}_4} = L_{\text{HClO}_4} > L_{\text{HBF}_4} > L_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}$$

Da pro mol Vanadium, das in einer VOFC umgesetzt wird, ein mol Protonen benötigt werden, muss das Verhältnis zwischen Säurekonzentration (Normalität) und Vanadiumkonzentration mindestens 1:1 betragen. Die aussichtsreichsten Kandidaten waren damit:

- 4 M VOSO_4 in min. ca. 1,5 M H_3PO_4

5.3 Erhöhung der Energiedichte einer VOFC durch verbesserte Elektrolyte

- 4 M VOSO_4 in 4 M HNO_3

- 3 M VOSO_4 in min. ca. 3 M CHOOH

Während der Löslichkeitsversuche konnten stabile bis zu 4 molare Vanadiumlösungen in Phosphor- und Salpetersäure hergestellt werden. Was dabei nicht berücksichtigt blieb, war der für hohe Konzentrationen störende Einfluss der Sulfationen von Vanadylsulfat. Durch alternative Routen zur Herstellung von sulfatfreien Vanadiumlösungen könnten daher vielleicht höhere Vanadiumkonzentrationen in Lösung gebracht werden.

5.3.2 Elektrochemische Eigenschaften von verschiedenen Vanadiumelektrolytlösungen

Für die Verwendung in einer VOFC sind die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrolytlösung von entscheidender Bedeutung. Die Leitfähigkeiten sollten wie die elektrochemische Reversibilität hoch sein. Weiterhin sollte die elektrochemische Stabilität des Lösungsmittels in einem weiten Bereich gewährleistet sein. Es sollten keine störenden Nebenreaktionen ablaufen, insbesondere keine irreversiblen. In schwefelsaurem Elektrolyten befindet sich das Potential einer 1,6 M V^{2+} -Lösung mit -350 mV vs. NHE sehr nah im Wasserstoffentstehungsgebiet an Kohlenstoffelektroden. Eine Verschiebung der Potentiallagen der Wasserstoffentstehung zu positiveren Werten würde schließlich vermehrt Nebenreaktionen und damit Energie-, Leistungs-, sowie Standzeitverlust bedeuten. Aus diesen Gründen wurden von den vorher untersuchten Elektrolytlösungen zyklische Voltammogramme (CVs) an Glaskohlenstoffelektroden aufgenommen und die Peaklagen der Oxidation und Reduktion von $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, sowie das Gebiet der Wasserstoffentstehung und andere Nebenreaktionen qualitativ und quantitativ bewertet, um geeignete Elektrolytsysteme für weitere Versuche auszuwählen.

In Abbildung 48a sind die CVs von 0,5 M VOSO_4 in 2 M H_2SO_4 gegen eine Ag/AgCl-Elektrode dargestellt. Dabei wurde das Potential in den Bereichen von -1,20 – 2,0 V vs. Ag/AgCl mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s geregelt und die resultierenden Ströme gemessen. Im CV sind vier Peaks zu erkennen. Der Peak bei ca. 1,2 V vs. Ag/AgCl entsprach der Oxidation von VO^{2+} zu VO_2^+ , der bei ca. 0,2 V vs. Ag/AgCl für die Rückreaktion, also der Reduktion von VO_2^+ zu VO^{2+} . Der Peak bei -0,8 V vs. Ag/AgCl entsprach der Reduktion von V^{3+} zu V^{2+} und die Rückreaktion entsprach dem Peak bei -0,4 V vs. Ag/AgCl. Aus den Peaklagen, sowie der Peakhöhe lassen sich u.a. Rückschlüsse auf die Kinetik, der Reversibilität u. Diffusionskonstanten ziehen, was für quantitative Auswertungen allerdings umfassendere Untersuchungen benötigt. Im negativen, sowie im positiven Bereich waren die Peaks von VO_2^+ und V^{2+} von einem stetig ansteigenden Strom überlagert. Dieser Strom wurde den Zersetzungsteilreaktion von Wasser zugeordnet, wobei im positiven (anodischen) Bereich O^{2-} zu O_2 oxidiert wurde und im negativen Bereich H^+ zu H_2 reduziert wurde. Zur Bewertung der Eigenschaften der Elektrolyte zur Verwendung in einer VOFC sind die negativen Peaks der Reaktionen $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ und der Bereich der Wasserstoffentstehung von besonderem Interesse. Das Redoxpotential von V^{2+} -Lösungen ist mit $\sim -0,450$ V vs. NHE sehr nah im Bereich der Wasserstoffentwicklung, so dass in schwefelsaurem Elektrolyten bei

5.3 Erhöhung der Energiedichte einer VOFC durch verbesserte Elektrolyte

Vollladung einer VRFB und VOFC schon geringe Mengen Wasserstoff entstehen. Hier sollten Aussagen getroffen werden, inwieweit sich die Potentiale der Reduktion von V^{3+} zu V^{2+} verändern. Das Zyklovoltammogramm in Schwefelsäure kann als ein Bezugspunkt angesehen werden, da die meisten Untersuchungen in der Literatur in dieser Säure erfolgten und VRFBs auf solchen Elektrolyten basieren. Wie schon bei vorangegangenen Untersuchungen festgestellt, unterscheiden sich die erhaltenen CVs stark in Abhängigkeit von der Elektrodenvorbehandlung. Bei diesen Untersuchungen wurden polierte Elektroden verwendet, weshalb insbesondere die Peakpotentialdifferenzen der positiven Redoxreaktionen deutlich auseinander lagen und stark elektrochemisch irreversible Eigenschaften hatten.

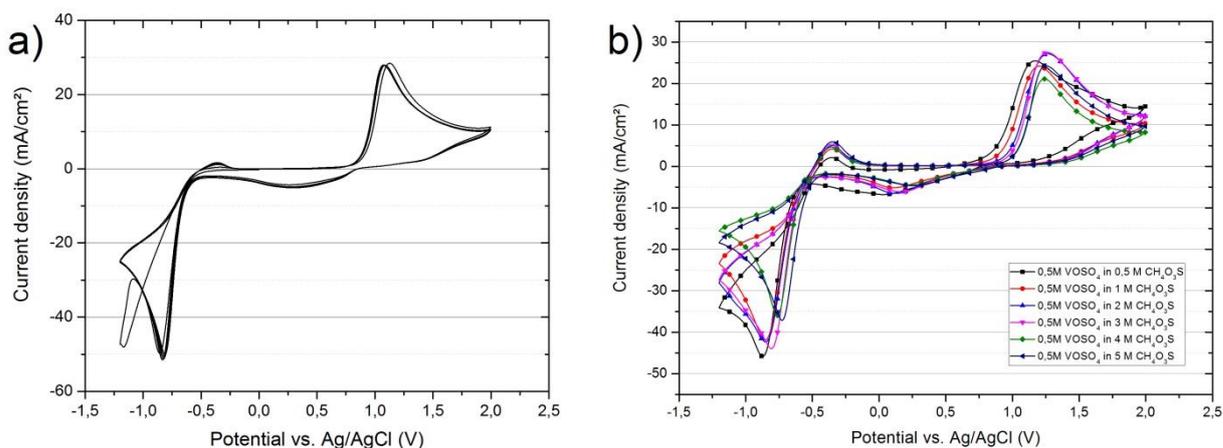


Abbildung 48: Zyklovoltammogramme von 0,5 M $VOSO_4$ in 2 M H_2SO_4 und b) in unterschiedlichen Konzentrationen an Methansulfonsäure (20 mV/s)

In Abbildung 48b ist das Reduktionspeakpotential von V^{3+} zu V^{2+} bei einer 0,5 M CH_3SO_3H mit einem Wert von ca. -0,8 V vs. Ag/AgCl zu erkennen, während der Strom bei -1,2 V vs. Ag/AgCl Werte von ca. -35 mA/cm^2 erzielte. Für höhere Säurekonzentrationen ging die Tendenz für die Reduktionspeakpotentiale in Richtung zu höheren Potentialen, während die Stromwerte bei -1,2 V vs. Ag/AgCl deutlich absanken. So hatte eine Lösung von 0,5 M $VOSO_4$ in 5 M CH_3SO_3H mit ca. -15 mA/cm^2 weniger als die Hälfte des Wertes einer Lösung in 0,5 M CH_3SO_3H . Die Peakpotentiale der Oxidation von V^{2+} zu V^{3+} lagen bei allen Säurekonzentrationen bei einem Wert von ca. -0,4 V vs. Ag/AgCl. Generell sind für die Oxidationsreaktion V^{2+} zu V^{3+} möglichst niedrige Werte wünschenswert und für die Reduktionsreaktion V^{3+} zu V^{2+} möglichst hohe Werte. Der thermodynamische Wert des Standardpotentials V^{2+}/V^{3+} stellt den Wert im chemischen Gleichgewicht dar; Abweichungen davon gehen u.a. als Aktivierungsenergieverluste negativ in den Wirkungsgrad ein. Bei der Oxidationsreaktion von V^{2+} gab es keine deutlich erkennbare Abhängigkeit des Potentials von der Säurekonzentration und bis auf den niedrigsten Konzentrationswert von 0,5 M CH_3SO_3H keine deutliche Abhängigkeit in Bezug zur Stromdichte. Anders verhielt es sich bei der Reduktionsreaktion von V^{3+} zu V^{2+} . Bei hohen Säurekonzentrationen waren die Werte höher, was höheren Wirkungsgraden entsprechen würde. Die Ströme für die Wasserstoffentstehung waren bei höheren Säurekonzentrationen zudem niedriger. Je höher die Methansulfonsäure-

5.3 Erhöhung der Energiedichte einer VOFC durch verbesserte Elektrolyte

Konzentration war, desto höher waren die Reduktionspeakpotentiale und umso niedriger waren die Stromdichten der Wasserstoffentstehung.

In Abbildung 49a sind die CVs von 0,5 M VOSO_4 in unterschiedlichen Phosphorsäurekonzentrationen dargestellt. Bei diesem Lösungsmittel konnten die beiden Peaks der Reaktion $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ im positiven anodischen und kathodischen Bereich erkannt werden. Im negativen kathodischen Bereich war der Peak der Reduktion von V^{3+} zu V^{2+} sichtbar, der Peak der Rückreaktion fehlte jedoch im negativen anodischen Bereich, was wahrscheinlich auf eine verhältnismäßig wesentlich langsamere Oxidationsreaktion oder Instabilität von V^{2+} hindeutete. Die Peakpotentiale der Reduktionsreaktion V^{2+} zu V^{3+} hatten die Tendenz, bei höheren Konzentrationen an Phosphorsäure niedrigere Werte anzunehmen.

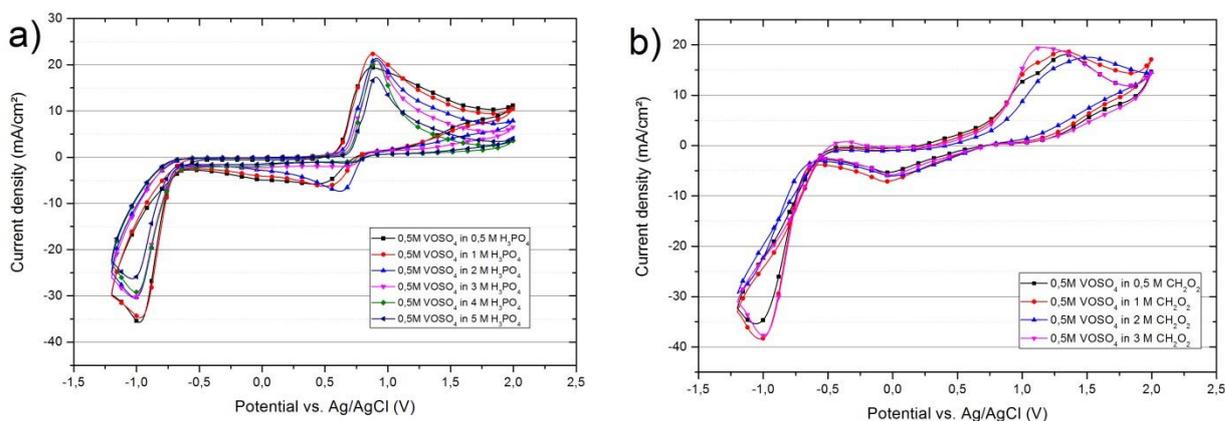


Abbildung 49: Zykelvoltammogramme von 0,5 M VOSO_4 in unterschiedlichen Konzentrationen an a) Phosphorsäure und b) Ameisensäure (WE = GC; 20 mV/s)

Das höchste Peakpotential in 0,5 und 1 molaren Phosphorsäurekonzentrationen lag bei ca. $-0,95$ V vs. Ag/AgCl, den niedrigsten Wert hatte eine 5 M Phosphorsäurelösung mit ca. $-1,05$ V vs. Ag/AgCl bei einem Unterschied von 100 mV. Die Lösungen mit 0,5 u. 1 molarer Phosphorsäure hatten Stromdichten von -30 mA/cm^2 bei $-1,2$ V vs. Ag/AgCl, während die mit 5 mol H_3PO_4 $-22,5$ mA/cm^2 hatte. Im Vergleich zur Methansulfonsäure war der Verlauf der Peakpotentiale und Stromdichten bei $-1,2$ V vs. Ag/AgCl genau umgekehrt. Unabhängig von der Anwendbarkeit in VOFCs war das Verhalten der positiven Redoxreaktionen bemerkenswert, die eine deutliche Verbesserung der Reduktion von VO_2^+ bis zu einer Phosphorsäurekonzentration von 2 M hatte. Bei dieser Konzentration waren die positiven Redoxreaktionen nahezu elektrochemisch reversibel. Mit einer weiteren Erhöhung der Phosphorsäurekonzentration verringerte sich die Peakstromdichte der Reduktion wieder deutlich. H_3PO_4 wird üblicherweise in geringen Konzentrationen von 0,05 M als Additiv für VRFB-Elektrolyte eingesetzt, um die Temperaturstabilität von VO_2^+ -Lösungen zu erhöhen. Vielleicht gibt es durch eine Erhöhung der H_3PO_4 -Konzentration die Möglichkeit die Kinetik der Reaktionen dauerhaft bei gleichzeitig hoher Temperaturstabilität zu erhöhen. Je niedriger die H_3PO_4 -Konzentration war, desto höher waren die Reduktionspeakpotentiale und umso niedriger waren die Stromdichten der Wasserstoffentstehung.

5.3 Erhöhung der Energiedichte einer VOFC durch verbesserte Elektrolyte

In Abbildung 49b sind die CVs von 0,5 M VOSO₄ in unterschiedlichen Ameisensäurekonzentrationen dargestellt. Die beiden Peaks der Redoxreaktionen VO²⁺/VO₂⁺ sind im positiven, bzw. leicht negativen Bereich zu erkennen. Die Reduktionspeaks von V³⁺ zu V²⁺ sind bei ca. -1 V vs. Ag/AgCl und ein Oxidationspeak für V²⁺/V³⁺ ist bei ca. -0,4 V vs. Ag/AgCl zu erkennen. Eine 0,5 M CH₂O₂-Lösung hatte Reduktionspeakpotentiale für V³⁺ zu V²⁺ von -1,1 V vs. Ag/AgCl, eine 1 M CH₂O₂ hatte -1,05 V vs. Ag/AgCl und eine mit 3 M hatte -1,0 V vs. Ag/AgCl, aber bei einer mit 2 M CH₂O₂ konnten keine Werte ermittelt werden, da sich kein Peak ausbildete.

In Abbildung 50a sind die CVs einer 0,5 M VOSO₄-Lösung in unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen dargestellt. Die Reduktionspeakpotentiale von V³⁺/V²⁺ hatten eine deutliche Abhängigkeit von der Konzentration der Salzsäure.

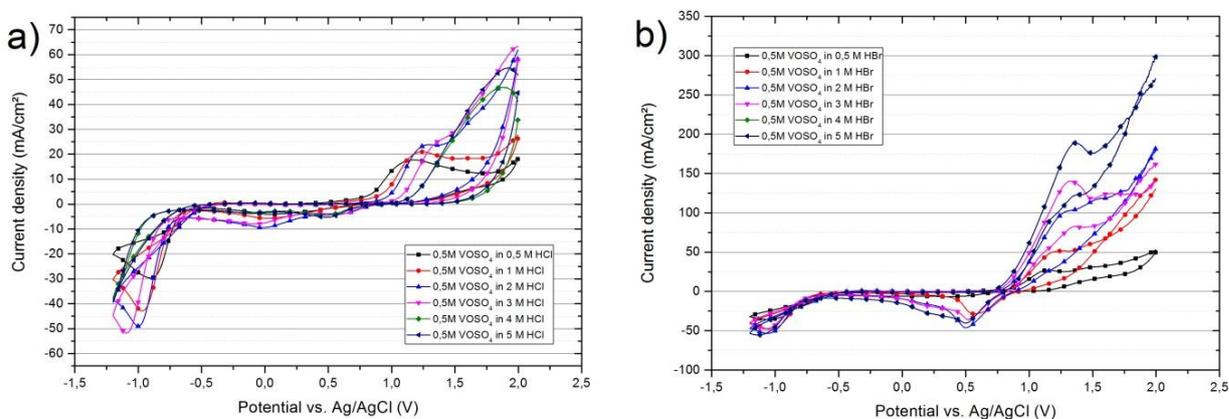


Abbildung 50: Zykelvoltammogramme von 0,5 M VOSO₄ in unterschiedlichen Konzentrationen an a) Salzsäure und b) Bromwasserstoffsäure (WE = GC; 20 mV/s)

Eine Lösung mit 0,5 M HCl ergab ein Peakpotential von -0,8 V vs. Ag/AgCl, eine 1 M HCl eines von -0,95 V vs. Ag/AgCl, eine 2 M HCl eines von -1,0 V vs. Ag/AgCl und eine 3 M HCl hatte einen Wert von -1,15 V vs. Ag/AgCl. Die Reduktionspeakpotentiale verschoben sich mit einem Anstieg der Säurekonzentration zu negativeren Werten. Bei den höheren Konzentrationen bildeten sich keine Peaks aus. Ähnliche Tendenzen hatten auch die positiven Redoxreaktionen, d.h. bei allen Redoxreaktionen verringerten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten mit einer Zunahme der Salzsäurekonzentration. Die Stromdichten bei -1,2 V vs. Ag/AgCl stiegen mit der Säurekonzentration an. Die niedrigste Stromdichte hatte eine 0,5 M HCl mit einem Wert von -20 mA/cm², gefolgt von einer 1 M HCl mit einem Wert von -30 mA/cm² und schließlich eine 2 M HCl mit 39 mA/cm² und eine 3 M HCl mit -45 mA/cm². Oxidationspeaks für V²⁺ wurden nicht gefunden was darauf hindeutete, dass die Oxidationsreaktion anscheinend sehr langsam verlief. Allerdings war die anodische Reaktion bei einem Potential von 1,5 V vs. Ag/AgCl anscheinend auch von der Oxidation von Chlorid begleitet, was sich besonders durch den Stromanstieg bei höheren Salzsäurekonzentrationen bemerkbar gemacht haben dürfte. Salzsäure erzielte damit ähnliche Tendenzen wie Phosphorsäure. Je niedriger die HCl-Konzentration war, desto höher waren die Reduktionspeakpotentiale und umso niedriger waren die Stromdichten der Wasserstoffentstehung.

5.3 Erhöhung der Energiedichte einer VOFC durch verbesserte Elektrolyte

In Abbildung 50b sind die Zyklovoltammogramme von 0,5 M VOSO_4 in unterschiedlichen Bromwasserstoffsäurekonzentrationen dargestellt. Die Voltammogramme waren durch die in positiven Potentialen erkennbaren hohen Oxidationsströme dominiert, die u. a. durch die Oxidation von Bromidionen zu Brom verursacht worden sind. Im negativen Potentialbereich waren wie bei H_3PO_4 und HCl nur V^{3+} -Reduktionspeaks zu erkennen. Die Stromdichten bei -1,2 V vs. Ag/AgCl und die Potentiallagen der negativen Reduktionspeaks hatten hier wieder keine deutlichen Tendenzen. Das Peakpotential für 0,5 M HBr lag bei ca. -1,05 V vs. Ag/AgCl, bei höheren Konzentrationen mit nur wenigen mV darüber oder auch darunter. Die niedrigsten Stromdichten bei -1,2 V vs. Ag/AgCl erzielte 0,5 M HBr, die höchsten 2 M HBr. Allerdings erhöhte sich anscheinend die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidationsreaktion von VO^{2+} mit der Bromwasserstoffkonzentration. Dadurch dass die Reaktionen von Br_2/Br^- an Kohlenstoffelektroden schnell verlaufen [184] und das Standardpotential (+1,08 V) nur geringfügig höher ist als das von $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ (+1,00 V), könnte ein chemisch-elektrochemisch katalysierter Mechanismus vorgelegen haben, der die Oxidationsreaktion von VO^{2+} begünstigt. Diese Vermutung wurde mittels des in Kapitel 4.2 beschriebenen spektroelektrochemischen Aufbaus untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass elementares Brom und VO^{2+} bis weit über 1,10 V vs. NHE gemeinsam vorlagen und die elektrochemische Oxidation von VO^{2+} mit Br_2 nicht katalysiert wurde. Aufgrund der starken Schwankungen der erzielten Messwerte konnten keine Tendenzen für die Abhängigkeit der Bromwasserstoffsäurekonzentration für den negativen Bereich ermittelt werden.

In Abbildung 51a sind die Zyklovoltammogramme von 0,5 M VOSO_4 in unterschiedlichen Essigsäurekonzentrationen dargestellt.

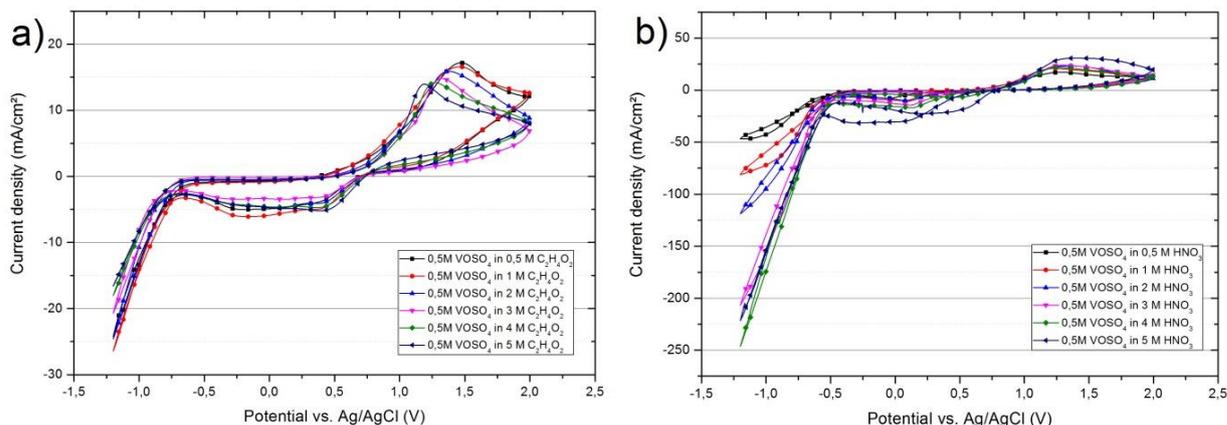


Abbildung 51: Zyklovoltammogramme von 0,5 M VOSO_4 in unterschiedlichen Konzentrationen an a) Essigsäure und b) Salpetersäure (WE = GC; 20 mV/s)

Bei allen untersuchten Konzentrationen konnten keine Reduktionspeaks von V^{3+} festgestellt werden. Allerdings gab es relativ hohe Ströme im kathodischen Bereich, die bis weit in den negativen Bereich langten. 0,5 M CH_3COOH hatte im kathodischen Bereich bei 0,49 V vs. Ag/AgCl einen Peak und einen bei -0,25 V vs. Ag/AgCl. Bei einer 1 M Lösung war der Peak bei -0,25 V vs. Ag/AgCl deutlicher ausgeprägt, der im positiven Bereich aber etwas weiter negativ verschoben und schwächer ausgeprägt.

5.3 Erhöhung der Energiedichte einer VOFC durch verbesserte Elektrolyte

Diese Erscheinungen hatten aber keine deutliche Abhängigkeit von der Säurekonzentration, weshalb hier keine Tendenzen festgestellt werden konnten. Es ist aber zu vermuten, dass bei negativen Potentialen Nebenreaktionen oder ein anderer Mechanismus der Reduktion von VO_2^+ stattgefunden haben die jedoch weiterer Untersuchungen bedürfen. Ebenso hatten die Stromdichten bei $-1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ keine deutlichen Tendenzen und schwankten stark. Mit einem Wert von $-16,5 \text{ mA/cm}^2$ hatte $0,5 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ die niedrigste Stromdichte. Den höchsten Wert hatte $1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ mit einem Wert von -27 mA/cm^2 . Die anderen Säurekonzentrationen lagen dazwischen. Essigsäure erschien aus diesen Ergebnissen wenig erfolgversprechend für einen VOFC-Elektrolyten.

In Abbildung 51b sind die Zyklovoltammogramme von $0,5 \text{ M VOSO}_4$ in unterschiedlichen Salpetersäurekonzentrationen dargestellt. Wie bei der Essigsäure wurden hier wieder relativ hohe Ströme von bis zu -30 mA/cm^2 bis weit in den negativen kathodischen Bereich festgestellt, was auf Nebenreaktionen, vermutlich der Reduktion von Nitrat schließen ließ. Besonders deutlich wurde dies durch die Zunahme der Stromdichten bei $-1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ mit der Säurekonzentration. Die Reduktionspeaks von V^{3+} waren nur bei niedrigen Säurekonzentrationen zu erkennen, erzielten jedoch nur bei der niedrigsten Konzentration von $0,5 \text{ M HNO}_3$ ein Maximum. Die Peaks besaßen eine deutliche Überlagerung von mindestens einer weiteren Reaktion, die stark von der Säurekonzentration abhing. Im negativen anodischen Bereich waren keine Oxidationspeaks zu erkennen. Die niedrigste Stromdichte bei $-1,2 \text{ V}$ wurde bei einer Säurekonzentration von $0,5 \text{ M}$ mit einem Wert von -48 mA/cm^2 ermittelt, was verglichen mit den vorangegangenen Messungen einen sehr hohen Wert bedeutete. Die Stromdichten stiegen weiter mit der Säurekonzentration bis auf Werte von ca. -250 mA/cm^2 an.

Diese Tendenz und die hohen Werte der Stromdichte deuteten auf eine Zersetzung der Salpetersäure hin, da nicht angenommen werden kann, dass die Stromdichte der Vanadiumreduktion mit Erhöhung der Säurekonzentration auf solch hohe Werte zunimmt. Aufgrund der fehlenden elektrochemischen Stabilität der Salpetersäure im negativen Bereich musste eine Verwendung als VOFC-Elektrolyt ausgeschlossen werden.

In Abbildung 52a sind die CVs von $0,5 \text{ M VOSO}_4$ in unterschiedlichen Perchlorsäurekonzentrationen dargestellt. Die CVs zeigten die vier typischen Vanadiumredoxpeaks. Im Gegensatz zu den vorangegangenen untersuchten Säuren waren die Reduktionspeaks von V^{3+} besonders deutlich ausgeprägt. Der Oxidationspeak von V^{2+} war ebenfalls bei allen Säurekonzentrationen bei einem Potential von ca. $-0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ zu erkennen. Die Unterschiede der Stromdichten bei $-1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ lagen im Bereich von 10 mA/cm^2 und hatten ebenso wie die Peakpotentiallagen keine eindeutige Tendenz. Elektrochemisch gesehen wäre Perchlorsäure ein Kandidat für einen VOFC-Elektrolyten, allerdings sollte beachtet werden, dass Metallperchlorate in trockenem und festem Zustand oftmals hochgradig instabil sind und explosionsartig zerfallen können. Gerade für leckageanfällige Zellstapelaufbauten bedeutet dies ein hohes Risiko bei eintrocknenden und unentdeckten Elektrolytverlusten.

5.3 Erhöhung der Energiedichte einer VOFC durch verbesserte Elektrolyte

In Abbildung 52b sind die Zyklovoltammogramme von allen untersuchten Elektrolyten mit 2 molaren Säurekonzentrationen und 0,5 M VOSO_4 dargestellt. Insbesondere bei dieser Darstellung kann gesehen werden wie drastisch sich die elektrochemischen Verhältnisse in den jeweiligen Lösungen unterscheiden.

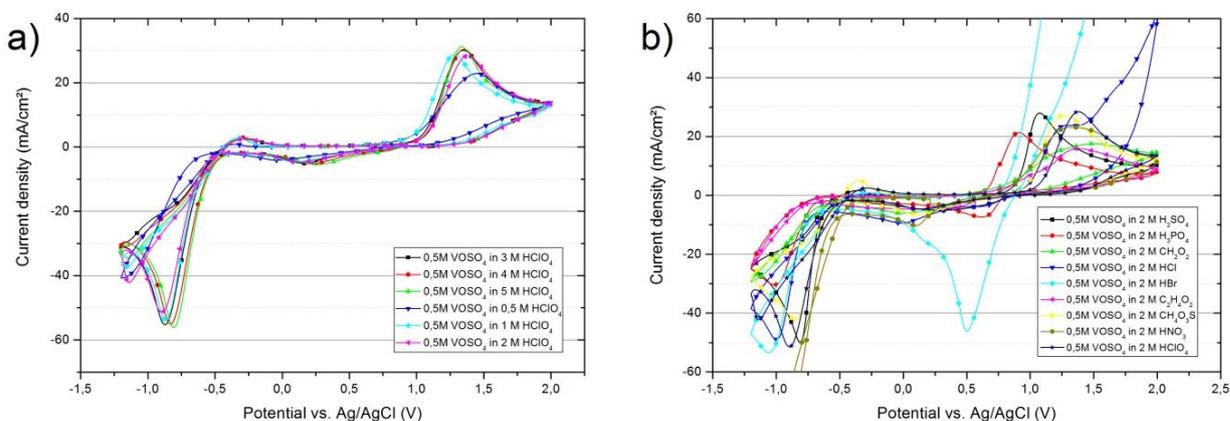


Abbildung 52: Zyklovoltammogramme von 0,5 M VOSO_4 in unterschiedlichen Konzentrationen an a) Perchlorsäure und b) Übersicht der untersuchten Säuren mit 2 M Konzentrationen (WE = GC; 20 mV/s)

In Abbildung 53 sind die Peakpotentiale der Reduktion von V^{3+} in 0,5 M VOSO_4 in unterschiedlichen Säuren dargestellt. Den höchsten Wert mit -0,82 V vs. Ag/AgCl hatte Schwefelsäurelösung, gefolgt von Methansulfonsäure- (-0,86 V vs. Ag/AgCl) und Perchlorsäurelösung (-0,89 V vs. Ag/AgCl). Den niedrigsten Wert mit ca. -1,20 V vs. Ag/AgCl hatte Ameisensäurelösung.

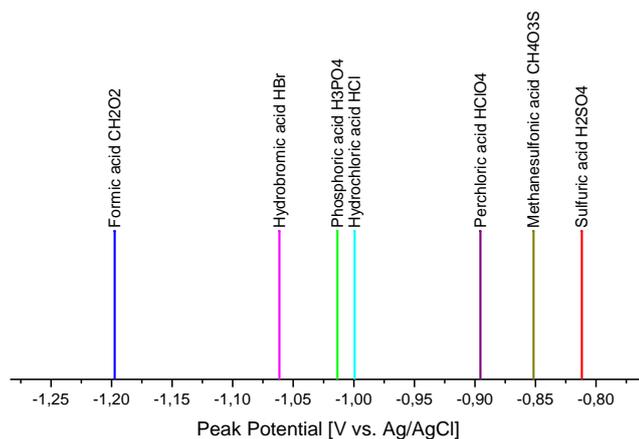


Abbildung 53: Peakpotentiale der Reduktion von V^{3+} in 0,5 M VOSO_4 und unterschiedlichen 2 molaren Säuren (WE = GC; 20 mV/s)

5.4 Aufbau und Untersuchung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle

Eine konventionelle VRFB-Zelle wurde zuerst derart modifiziert, dass ein feinmaschiges Platinnetz um einen Filz der Kathodenhalbzelle gelegt wurde. Anschließend wurde die Kathodenhalbzelle mit Druckluft durchspült und die Anodenhalbzelle mit 1,6 M V^{2+} -Lösung. Mit diesem einfachen Aufbau konnte bereits eine Stromdichte von 25 mA/cm^2 erzielt werden, allerdings war der Aufbau bezüglich der Leistungsfähigkeit wenig stabil. Eine Besonderheit war, dass mit diesem Aufbau ein reversibler Betrieb möglich war und mehrfach mit der gleichen Zelle Lade- und Entladevorgänge durchgeführt werden konnten. Allerdings wäre diese Zelle aufgrund der Oxidation der positiven Kohlenstoffelektrode im Ladevorgang wenig zyklenstabil und bei Verwendung einer makroskopischen dreidimensionalen auf Platin bestehenden Elektrode bei weitem zu teuer.

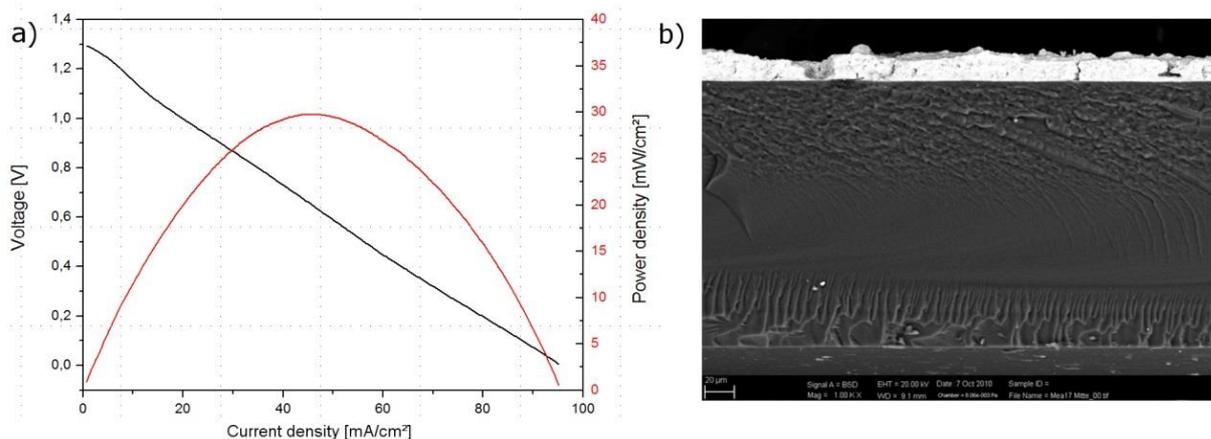


Abbildung 54: a) Polarisationskurve einer 40 cm^2 VOFC ($1,6 \text{ M V}^{2+}$) mit einer am ICT hergestellten CCM (NAFION® 115, 5 mg/cm^2 Pt/C) und b) REM-Bild der Bruchkante der benutzten CCM

Deshalb wurde eine am ICT hergestellte und auf NAFION® 115 basierende katalysatorbeschichtete Membran (engl. catalyst coated membrane – CCM) mit 5 mg Pt/cm^2 anstelle der Membran in einer VRFB-Zelle mit Luftkathode untersucht. In Abbildung 54a ist das Ergebnis einer linear-sweep Amperometrie (Polarisationskurve) dargestellt. Die Klemmspannung lag zu Beginn bei $1,29 \text{ V}$ und damit 200 mV unter der Standardpotentialdifferenz von $1,49 \text{ V}$. Dieser Wert ließ darauf schließen, dass die Bedingungen an den Elektroden nicht optimal ausgebildet waren, aber zumindest schon ein recht hoher Wert für die Ruhespannung erzielt worden war.

Aufgrund vorangegangener Versuche an VRFBs konnte nicht davon ausgegangen werden, dass die Anode hauptsächlich für die 200 mV Differenz verantwortlich war, sondern Probleme bei der Ausbildung der Dreiphasengrenzschicht der Kathode auftraten. Da in der Anodenhalbzelle eine flüssige Phase vorlag konnte davon ausgegangen werden, dass die Katalysatorschicht zu feucht war und die Sauerstoffkonzentration an der Kathode zu gering. Allerdings könnten auch genau umgekehrte Verhältnisse vorgelegen haben, da keine Luftfeuchteregulierungen oder -messungen stattfanden. Die Polarisationskurve hatte in ihrem weiteren Verlauf keinen Anteil für eine Aktivierungsüberspannung und

5.4 Aufbau und Untersuchung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle

einen geradlinigen, Ohm'schen Verlauf, der bis zu einer Spannung von 0 V ebenfalls keine Massentransportlimitierungen aufwies. Die maximale Leistungsdichte von 29 mW/cm² wurde bei einer Stromdichte von 47 mA/cm² erreicht. Die Kurzschlussstromdichte bei 0 V war 95 mA/cm². Dieser erste Versuch zeigte, dass es möglich war eine VOFC relativ einfach aufzubauen und mit bei Raumtemperatur akzeptablen Leistungsdichten zu betreiben. Aufgrund der Verhältnisse in der Zelle mit einem stark sauren Anolyten, musste davon ausgegangen werden, dass die Möglichkeit der Oxidation und Migration von Platin durch die Membran bestand. Aufgrund des negativen Redoxpotentials und damit metastabilen Charakters der sauren V²⁺-Lösungen kann eine Zersetzung der Lösungen an Katalysatoren stattfinden:



Eine Migration von Platin in den Anolyten würde das Konzept von VOFCs erschweren, da Maßnahmen zur Verhinderung der Migration oder alternative Katalysatoren benutzt werden müssten. Aus diesem Grund wurde ein REM-Bild der Bruchkante der nach einigen weiteren Versuchen benutzten CCM aufgenommen (Abbildung 54b). Anhand dieser Aufnahme konnte erkannt werden, dass die oben auf der Membran aufliegende Pt/C-Katalysatorschicht mit einer Dicke von 20-30 µm zwar brüchig und porös war, aber einen deutlichen Abschluss zur darunterliegenden Membran hatte, die kein diffuses Eindringen von helleren Platinpartikeln in die Membran aufwies. Durch diese Untersuchung konnten jedoch keine Aussagen zur Langzeitstabilität der Katalysatorschicht getroffen werden, weshalb berücksichtigt werden sollte, dass bei längeren Betriebsdauern Untersuchungen bezüglich des Zustandes der CCM stattfinden sollten.

Für weitere Versuche wurde eine kommerzielle CCM (NAFION® 117, 2 mg/cm² Pt/C) benutzt und eine weitere VOFC aufgebaut und untersucht. In Abbildung 57 sind Nyquist- und Bode-Plots der EIS-Messungen dieser VOFC bei Klemmspannung dargestellt und zum Vergleich eine Messung einer VRFB in Abbildung 56. Die Messung der VRFB ergab Verläufe, die einem nahezu idealen Randles-Ersatzschaltbild mit Diffusion entsprachen (Abbildung 55). Weil die Messungen bei Klemmspannung erfolgten, konnten nur bezüglich der Ohm'schen Widerstände quantitative Aussagen getroffen werden.

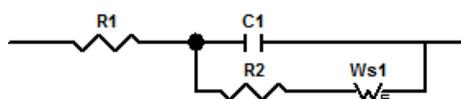


Abbildung 55: Randles-Ersatzschaltbild mit Warburg-Diffusion

Mit einer Messung der Hin- und Rückreaktionen bei Klemmspannung können die Einflüsse beider Teilreaktionen bestimmt werden. Der Ladungstransferwiderstand war mit ca. 5 mOhm sehr klein und betraf vermutlich vorrangig den Ladevorgang. Der Massentransportwiderstand resultierte wiederum aus den limitierend niedrigen Konzentrationen der notwendigen Ionen für den Ladevorgang.

5.4 Aufbau und Untersuchung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle

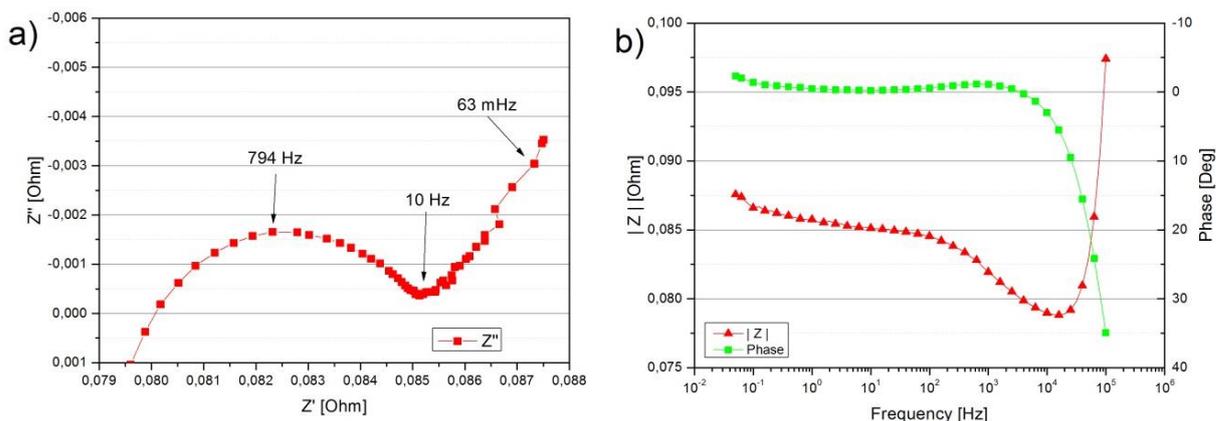


Abbildung 56: a) NYQUIST-Plot und b) BODE-Plot einer 40 cm² VRFB (1,6 M V²⁺ bzw. 1,6 M VO₂⁺, Fumsep FAP-0)

Bei der VOFC (Abbildung 57) waren die Verhältnisse im Vergleich zur VRFB verschieden und komplexer. Der OHM'sche Widerstand hatte mit 400 mOhm einen bedeutend höheren Wert als der der VRFB mit 80 mOhm, was vermutlich an der Kontaktierung der CCM über einen 5 mm dicken Graphitfilz im Kathodenraum verursacht worden war. Daneben waren insgesamt drei Zeitkonstanten zu erkennen. Eine hochfrequente bei 10 kHz, eine mittelfrequente bei 80 Hz und eine niedrigfrequente bei ca. 39 mHz. Aufgrund fehlender weiterer Messungen konnten zu diesem Zeitpunkt nur Vermutungen über die physikalische Bedeutung der Zeitkonstanten getroffen werden.

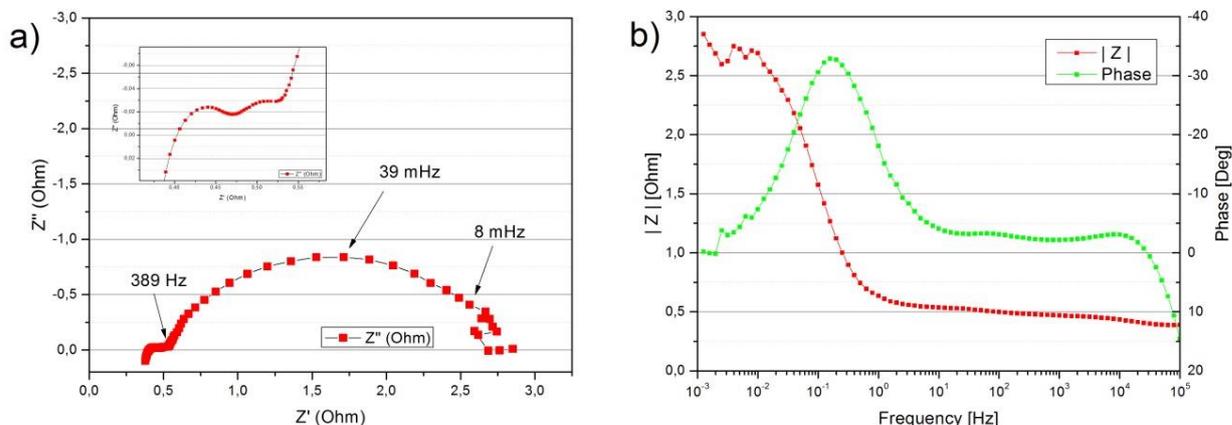


Abbildung 57: a) NYQUIST-Plot und b) BODE-Plot einer 40 cm² VOFC (1,6 M V²⁺) mit einer kommerziellen CCM (NAFION® 117, 2 mg/cm² Pt/C), ohne DC-Offset

Bei späteren Untersuchungen mit zusätzlichen Referenzelektroden konnten die dominante niedrigfrequente Zeitkonstante der Sauerstoffreduktionsreaktion und die mittlere der Vanadiumoxidation zugeordnet werden. Die hochfrequente Zeitkonstante wurde hier wahrscheinlich durch die poröse Kathode hervorgerufen. Diese Messungen zeigten jedoch schon allein qualitativ, dass die Verhältnisse in einer VOFC wesentlich komplexer sind als in einer VRFB und es zuerst einer Aufklärung über die Herkunft der Widerstandsbestandteile der Zelle bedurfte, um das Verhalten der VOFC zu verstehen und Optimierungen fokussiert vornehmen zu können.

5.4 Aufbau und Untersuchung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle

Die in Abbildung 58a dargestellte Polarisationskurve ergab andere Werte als die VOFC mit einer 5 mg/cm² Pt/C Membran. Die VOFC erzielte mit 48 mW/cm² bei 59 mA/cm² und 0,82 V die höchste Leistungsdichte bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

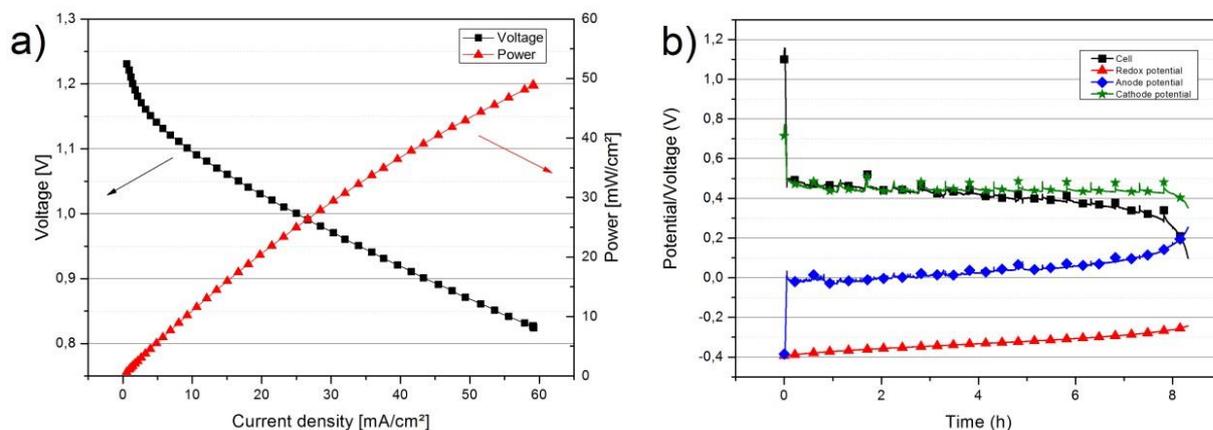


Abbildung 58: a) Polarisationskurve und b) Potentiale vs. NHE und Spannungen beim Entladen einer 40 cm² VOFC (NAFION® 117, 2 mg/cm² Pt/C, 200 mL 1,6 M V²⁺, 25 mA/cm²)

Die Klemmspannung war mit 1,22 V und damit um 80 mV etwas niedriger als die der anderen Zelle. Die Aktivierungsüberspannung lag bei ungefähr 300 mV (Nulldurchgang bei ca. 1,19 V) und damit etwas höher. Der geradlinige Anteil der Polarisationskurve hatte jedoch einen geringeren Winkel, was schließlich in höheren Leistungsdichten resultierte. Die Ursachen der hohen Leistungsdichte konnten nicht aufgeklärt und beibehalten werden und wurden wahrscheinlich durch mechanisch, chemisch und elektrochemisch instabile Zellverhältnisse hervorgerufen. Schon während des darauffolgenden Entladevorganges wurden bei 25 mA/cm² nur noch 0,57 V Zellspannung erzielt, aber 8,6 Ah Kapazität (theor. 8,6 Ah). Zur weiteren Untersuchung des Zellverhaltens wurde ein erneuter Entladeversuch durchgeführt.

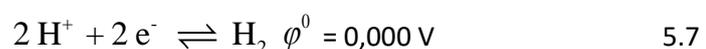
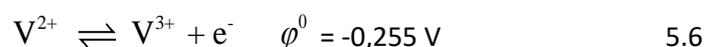
Bei dieser Messung (Abbildung 58b) wurde eine Referenzelektrode zur Messung von Redox- und Anodenpotentialen benutzt und das Kathodenpotential berechnet. Das Redoxpotential hatte einen erwarteten NERNST-Verlauf. Das Anodenpotential hingegen eine ungewöhnlich hohes Aktivierungsüberpotential von nahezu 400 mV. Das errechnete Kathodenpotential hatte ein Aktivierungsüberpotential von über 700 mV, blieb aber wie erwartet während der Messung nahezu konstant bei ca. 0,45 V vs. NHE. Die umgesetzte Kapazität betrug 8,3 Ah und erzielte mit 97 % Ladungsträgerausbeute ebenfalls einen hohen Wert. Die Aktivierungsverluste resultierten wahrscheinlich aus mehreren Ursachen. Zu den wichtigsten zählten wahrscheinlich Übergangswiderstände. Der Aufbau der Zellen erfolgte über Flachdichtungen und es wurden Graphitfilze (GFA5) benutzt. Zwar wurde der Zellrahmen mit 3 mm dünner als der Filz gewählt, aber Messungen der Dicken von Filzen ergaben niedrigste Werte von bis zu 3,5 mm. Durch die Verwendung einer 1 mm dicken Flachdichtung ergab sich aber eine benötigte Dicke von 4,1 - 5 mm zur Erreichung von 20 % Kompression. Dieser Einfluss wurde bei weiteren Auf-

5.5 Entwicklung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle auf der Basis von zwei Ionenaustauschermembranen zur Vermeidung von Wasserstoffentstehung an kathodischen Katalysatoren durch migrierte divalente Vanadiumionen

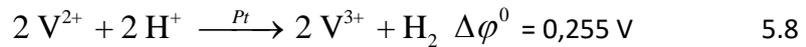
bauten berücksichtigt und die Filze vorher gemessen und ggf. aussortiert. Zusätzlich wurde die Flachdichtung der Halbzelle durch eine 0,3 mm dicke EPDM-Dichtung ausgetauscht. Durch diese Maßnahmen konnten reproduzierbarere Zellen verwirklicht werden. Bei weiteren Impedanzuntersuchungen mit Referenzelektroden konnten die Zeitkonstanten den jeweiligen Teilreaktionen zugeordnet werden, aber es wurde auch deutlich, dass die erzielten Kapazitäten und Leistungswerte deutlich schwankten, sich die Leistung über die Zeit verringerte und Gasentwicklung im Anolytenausgang der Zelle sichtbar wurde (siehe dazu und weiteres die Diplomarbeit von PALMINTERI [147]). Durch Auffangen und massenspektrometrischer Untersuchungen des austretenden Gases aus einer VOFC konnte festgestellt werden, dass es sich um Wasserstoff handelte, der in beiden Halbzellen gebildet wurde und im Kathodenraum 2,7mal mehr entstand als im Anodenraum. Eine vorsichtig auseinander genommene Zelle hatte sichtbar Anolyttropfen auf der Katalysatorschicht der Kathode. Ein daraufhin durchgeführter Versuch mit einem Platinblech in V^{2+} -Lösung führte zu intensiver Gasentwicklung am Blech was zu der Vermutung führte, dass migrierte Anolytlösung die Ursache für die Wasserstoffentstehung im Kathodenraum sein könnte. Wenn wiederum Anolytlösung in den Kathodenraum gelangen konnte, würde die Anolytlösung zuerst von der Membranseite an die Katalysatorschicht gelangen und zwischen Membran und Katalysator Wasserstoff entstehen, was wahrscheinlich zu problematischem Verhalten durch elektrochemische bzw. mechanische Störung der Dreiphasengrenzschicht geführt hat. Eine Migration von Anolytlösung würde sich vielleicht durch bessere Regelung der Halbzelldrücke oder selektiverer Membranen vermindern, aber nicht ganz vermeiden lassen. Ein Kapazitätsverlust durch Nebenreaktionen wäre zuerst akzeptabel gewesen, aber die vermutete Alterungswirkung und Störung auf den Katalysator führte zu einem Zellaufbau das Wasserstoffentstehung am Katalysator der Kathode zuverlässig verhindern sollte.

5.5 Entwicklung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle auf der Basis von zwei Ionenaustauschermembranen zur Vermeidung von Wasserstoffentstehung an kathodischen Katalysatoren durch migrierte divalente Vanadiumionen

Die vorangegangenen Versuche hatten ergeben, dass V^{2+} -Lösungen mit ihrem negativen Redoxpotential durch Membranen migrieren und an Platinkatalysatoren Wasserstoff entstand. Zur Vermeidung dieser Nebenreaktion, die vermutlich die Sauerstoffreduktionsreaktionen behinderte und auf der Membranseite zu Schädigungen führte sowie das Protonengleichgewicht störte, wurde eine Zelle und ein Systemkonzept entwickelt das verhindern sollte, dass diese Reaktion abläuft.



5.5 Entwicklung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle auf der Basis von zwei Ionenaustauschermembranen zur Vermeidung von Wasserstoffentstehung an kathodischen Katalysatoren durch migrierte divalente Vanadiumionen



Aus diesen Gleichungen wird ersichtlich, dass V^{2+} -Ionen durch Protonen zu V^{3+} oxidiert werden. Die Reaktion endet bei V^{3+} , da das Standardpotential von $\text{V}^{3+}/\text{VO}^{2+}$ bei +0,34 V liegt und damit zu positiv ist um eine weitere Oxidation zu V(IV) zu bewirken. Um zu vermeiden das V^{2+} -Ionen an den Katalysator gelangen wurde eine zweite Membran in die Zelle integriert. In dem entstandenen Zwischenraum sollte das Redoxpotential leicht positiv gehalten werden damit das Reaktionsgleichgewicht von Gleichung 5.7 in Richtung Protonen verschoben bleibt.

In Abbildung 59 ist das Konzept des Aufbaus einer elektrochemischen Zelle mit zwei Membranen (B und E) dargestellt. An der Elektrode der Anodenhalbzelle (A) wird eine saure Lösung aus zweiwertigen Vanadiumionen vorbeigeleitet. Die Membran B trennt die Vanadiumlösung von einer sich im Zwischenraum C befindlichen Elektrolytlösung. Diese wird durch eine katalysatorbeschichtete Membran D von der Kathodenhalbzelle abgetrennt. Die katalysatorbeschichtete Membran D hat nur auf der Kathodenseite E eine Edelmetallkatalysatorbeschichtung, z.B. aus einem Gemisch von Platin/Kohlenstoff. In der Kathodenhalbzelle E wird Luft oder Sauerstoff an der Membranelektrodeneinheit vorbeigeführt.

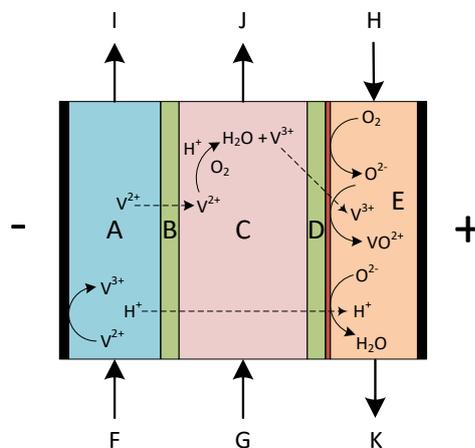


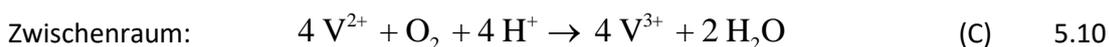
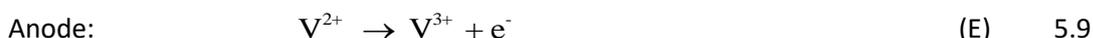
Abbildung 59: Vanadium/Sauerstoff Brennstoffzelle mit zwei Membranen (A - Anodenhalbzelle, B - Membran, C - Hohlraum, D - Membranelektrodeneinheit, E - Kathodenhalbzelle, F - Zufuhr Vanadiumlösung, G - Zufuhr Säurelösung, H – Zufuhr Luft/Sauerstoff, I - Austritt Vanadiumlösung, J – Austritt Elektrolytlösung, K – Austritt Luft/Wasser/Vanadyllösung)

Zwischen den Elektroden der Anodenhalbzelle A und der Kathodenhalbzelle E stellt sich eine elektrische Spannung ein. Bei Stromfluss wird an der Elektrode der Anodenhalbzelle zweiwertiges Vanadium zu dreiwertigem oxidiert. An der Elektrode/Elektrodeneinheit der Kathodenhalbzelle wird mittels eines Katalysators Sauerstoff reduziert. Zum Ladungsausgleich wandern Protonen aus der Lösung der Anodenhalbzelle durch die Membran B in den elektrolytgefüllten Hohlraum C und weiter durch die Membranelektrodeneinheit D zur Elektrodeneinheit und reagieren mit reduziertem Sauerstoff zu Wasser,

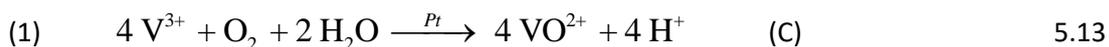
5.5 Entwicklung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle auf der Basis von zwei Ionenaustauschermembranen zur Vermeidung von Wasserstoffentstehung an kathodischen Katalysatoren durch migrierte divalente Vanadiumionen

das die Kathodenhalbzelle verlässt. Da die Membran B eine Diffusion von Vanadiumionen nicht vollständig verhindern kann werden diese in den Hohlraum C gelangen. Um zu verhindern, dass zweiwertige Vanadiumionen durch die Membranelektrodenheit an die Katalysatorschicht gelangen, werden diese durch ein geeignetes Oxidationsmittel zu dreiwertigem Vanadium oxidiert. Dies kann z.B. durch eine Spülung mit Luftsauerstoff geschehen oder mit Hilfe von elektrischem Strom. Durch eine Detektion der Konzentration und Art der Ionen kann eine Regelung der Zufuhr an Oxidationsmittel erfolgen. Die Detektion von zweiwertigen und dreiwertigen Vanadiumionen im Zwischenraum C kann in der Lösung z.B. durch In-Line-UV/VIS-Spektrometrie oder der Messung des Redoxpotentials der Elektrolytlösung erfolgen. Die Elektrolytlösung im Zwischenraum C kann durch die Zu- (G) bzw. Ableitungen (J) durch einen Vorratsbehälter im Kreislauf geführt werden. In Abhängigkeit vom Mechanismus der Reaktionen und der Menge an migrierender Zwischenraumlösung, muss eine Aufbereitung der Zwischenraumlösung stattfinden. Im einfachsten Fall und bei idealer Bilanz wäre nur mit einem Volumenverlust zu rechnen der ausgeglichen werden muss. Die V^{2+} -Lösung wird durch die Zu- (F) bzw. Ableitungen (I) kontinuierlich durch einen Vorratsbehälter gepumpt. Luft bzw. Sauerstoff wird mittels der Zuleitung H durch die Kathodenhalbzelle mittels der Ableitung K durch einen Vorratsbehälter geleitet. Diffundierte Vanadiumionen werden durch entstandenes Wasser aus der Zelle geleitet und im Vorratsbehälter aufgefangen.

In der Zelle können folgende chemische (C) und elektrochemische (E) Reaktionen stattfinden:



Trivalente Vanadiumionen können aber weiter in die Kathodenhalbzelle diffundieren, weshalb es aufgrund der Potentiallage zu unterschiedlichen Reaktionen kommen kann. Eine direkte chemische Oxidation führt zum V(IV) und weiter zu V(V) und schließlich zu V(IV):

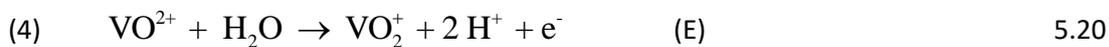
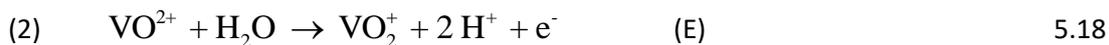


5.5 Entwicklung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle auf der Basis von zwei Ionenaustauschermembranen zur Vermeidung von Wasserstoffentstehung an kathodischen Katalysatoren durch migrierte divalente Vanadiumionen

Elektrochemische Oxidation zu V(IV):



Für diese Reaktion wurde in Kapitel 5.2 gezeigt, dass sie sehr langsam abläuft und eine Oxidation zu V(IV) bzw. V(V) über einen E-E-C'-Mechanismus abläuft:



Bei einer elektrochemischen Oxidation im Zwischenraum wird eine inerte Elektrode eingebracht und diese mit der Kathode elektrisch verbunden. Dadurch werden zwar im Zwischenraum keine Protonen mehr verbraucht und Wasser produziert, sondern dieser Teil an die Kathode verlagert, so dass zwar weiterhin Protonen verbraucht werden, aber Wasser in der Kathodenhalbzelle anfällt.

Je nach Reaktionsmechanismus ergeben sich Konsequenzen für die Betriebsführung durch die Stoffbilanz:

1. Es wird immer Vanadium in den Kathodenraum gelangen und diesen ggf. verlassen.
2. Bei Verwendung von Sauerstoff im Zwischenraum wird der pH-Wert erhöht und die Lösung verdünnt. Dadurch kann die Zusammensetzung der V^{2+} -Lösung verändert werden.
3. Eine chemische Oxidation von V(III) zu V(IV) an der Kathode würde die Bilanz von Punkt 2 in etwa ausgleichen da sie äquivalente Mengen an Protonen erzeugt und Wasser verbraucht
4. Eine elektrochemische Oxidation von V(III) zu V(IV) wird vorrangig über V(V) stattfinden. Aufgrund der hohen Konzentrationen von Vanadium im Elektrolyt ist mit Mischpotentialbildung zu rechnen. Es wird doppelt so viel H_2O verbraucht bzw. H^+ produziert wie im Zwischenraum entsteht, bzw. verbraucht wird. Dieses Verhalten könnte sich wiederum positiv auf die Sauerstoffreduktionsreaktion auswirken.

Eine solche Zelle kann durch Stapeln von mehreren einzelnen Zellen zu einem Zellstapel (Stack) zusammengefügt werden, bei dem die Zellstapelspannung die Summe der Einzelzellspannungen ist. Zum Betrieb eines solchen Systems sind daher mindestens drei Vorratsbehälter notwendig. In Abbildung 60 ist ein möglicher prinzipieller Aufbau dargestellt. Der Anolyt wird dabei im Kreislauf geführt. Die Kathode wird durch einen Verdichter mit Luftsauerstoff versorgt und entstehendes vanadiumhaltiges Wasser in einen Behälter geleitet. Der Zwischenraumelektrolyt wird ebenfalls durch einen Vorratsbehälter im Kreislauf geführt und die Konzentration an V^{2+} bzw. V^{3+} oder das Redoxpotential mit einem

5.5 Entwicklung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle auf der Basis von zwei Ionenaustauschermembranen zur Vermeidung von Wasserstoffentstehung an kathodischen Katalysatoren durch migrierte divalente Vanadiumionen

geeigneten Sensor bestimmt. In diesem Beispiel kann die Abluft der Kathode durch den Zwischenraumelektrolyten geleitet werden, um das Redoxpotential im positiven Bereich zu halten.

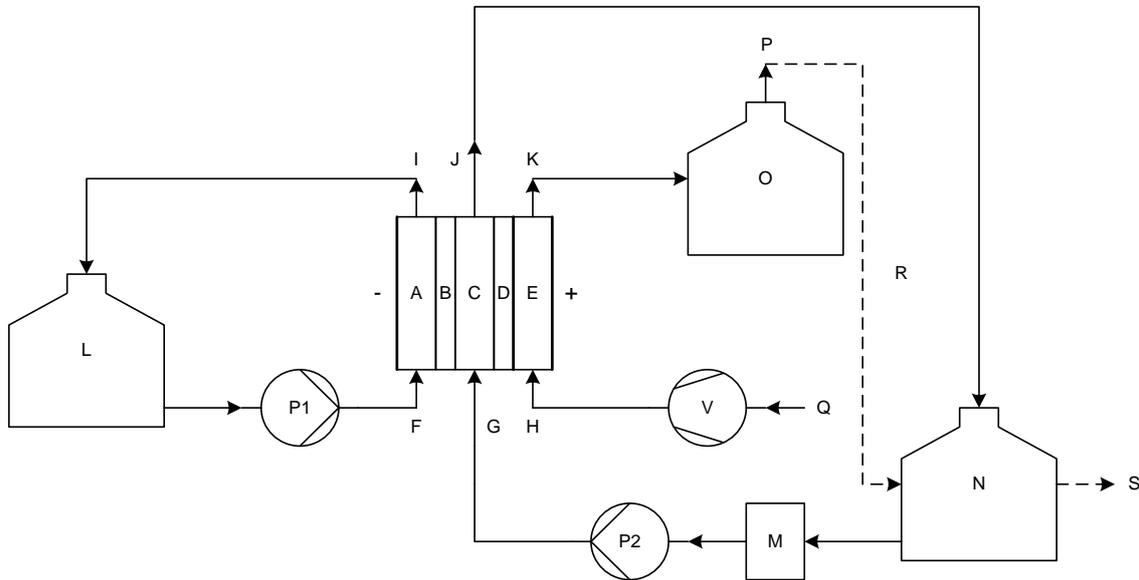


Abbildung 60: Prinzipieller Aufbau eines VOFC-Systems auf der Basis von Zellen mit zwei Membranen (L – Anolyttank, M – V^{2+}/V^{3+} -Sensor, N – Zwischenraumtank, O – Kondenswassertank, P1 - Anolyt-pumpe, P2 – Zwischenraumelektrolytpumpe, Q – Lufteinlass, R – Abluft zur Zwischenraumelektrolyto-oxidation, S – Abluftausgang, V – Verdichter)

In Abbildung 61a sind die Zellspannung und das Redoxpotential im Zwischenraum einer VOFC mit zwei Membranen während einer Entladung mit $19,6 \text{ mA/cm}^2$ dargestellt.

Nach einer Entladezeit von ca. 7 Minuten wurde die Luftdurchspülung der Zwischenraumelektrolytlösung abgestellt. Ab diesem Zeitpunkt verringerte sich das Redoxpotential bis auf einen Wert von ca. $0,05 \text{ V vs. NHE}$. Die Wiederaufnahme der Luftdurchspülung erhöhte das Redoxpotential wieder und nach 47 min Versuchszeit wurde die Luftversorgung der Zwischenraumlösung erneut unterbrochen, wodurch sich das Redoxpotential erneut erniedrigte und nach Wiedereinschalten erhöhte. Die Verringerung des Redoxpotentials der Zwischenraumlösung wurde durch die Diffusion von V^{2+} in den Zwischenraum verursacht. Eine Durchspülung der Zwischenraumlösung mit Luftsauerstoff hielt das Redoxpotential durch Oxidation von V^{2+} -Ionen in einem positiven Potentialbereich, wodurch sichergestellt werden konnte, dass keine Wasserstoffentwicklung am Platinkatalysator stattfinden konnte. Daneben hatte dieser Versuch gezeigt, dass die Zelle selbst elektrochemisch als Energiewandler funktionierte. Um genauere Aussagen über die Leistungsfähigkeit der Zelle treffen zu können wurde ein weiterer Versuch unternommen und die Zelle mit frischer V^{2+} -Lösung entladen.

5.5 Entwicklung einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle auf der Basis von zwei Ionenaustauschermembranen zur Vermeidung von Wasserstoffentstehung an kathodischen Katalysatoren durch migrierte divalente Vanadiumionen

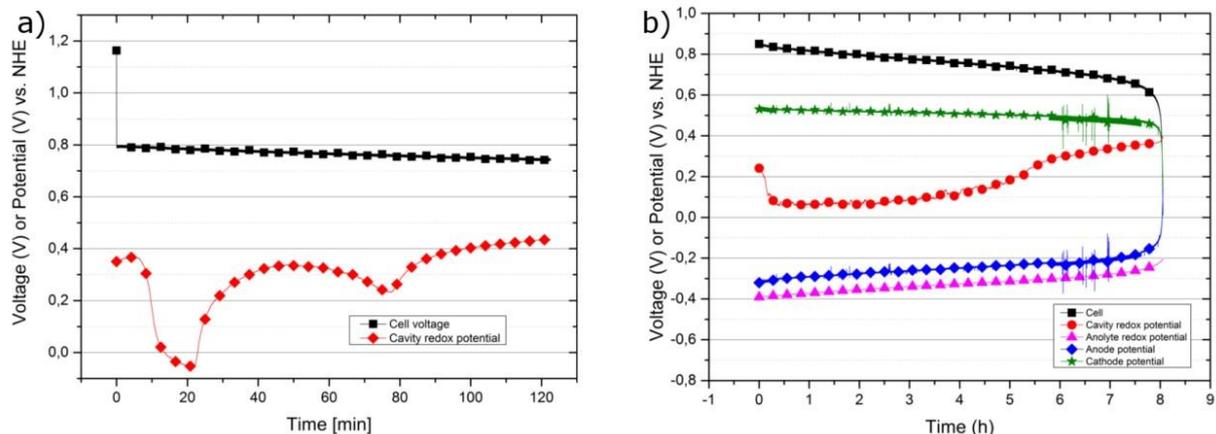


Abbildung 61: a) Zellspannung und Redoxpotential im Zwischenraum einer VOFC unter Variation des Volumenstromes von Luft als Oxidationsmittel für Vanadiumionen im Flüssigkeitskreislauf des Zwischenraumes während einer Entladung mit $19,6 \text{ mA/cm}^2$, b) Zellspannung und Potentiale einer VOFC mit zwei Membranen und Zwischenraumredoxpotential (200 mL $1,6 \text{ M V}^{2+}$, 51 cm^2 , $19,6 \text{ mA/cm}^2$, Kathodenpotential berechnet)

Die Zellspannungen und Potentiale dieses Versuches sind in Abbildung 61b dargestellt. Der Verlauf des Redoxpotentials der Anolytlösung hatte das typische erwartete Nernst-Verhalten. Parallel dazu verlief das Anodenpotential mit einem Überpotential von ca. 80 mV und damit wesentlich niedriger als bei den Versuchsergebnissen in Abbildung 58. Die Zellspannung hatte zu Beginn einen Wert von ca. 0,85 V und verlief nahezu linear mit der Versuchszeit. Erst am Ende des Versuches verringerte sich die Zellspannung deutlich durch Massentransportlimitierungen des Anolyten. Das berechnete Kathodenpotential hatte zu Beginn einen Wert von 0,52 V und verringerte sich nur geringfügig auf ca. 0,47 V am Ende des Versuches. Damit konnten Aussagen zu den relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreaktionen getroffen werden. Die Differenz des Kathodenpotentials war zu Beginn des Versuches 710 mV niedriger als das Standardpotential (1,23 V). Das Anodenpotential hatte lediglich ein Überpotential von 80 mV. Die Sauerstoffreduktionsreaktion erschien damit 8,9 mal langsamer als die Anodenreaktion. Da das Kathodenpotential aus Anodenpotential und Zellspannung errechnet wurde, beinhalteten die Kathodenverluste die Differenz der Verluste aus Zell-IR- und Anoden-IR-Verlusten. Das bedeutete, dass das errechnete Kathodenpotential durch die Summe von Kathoden-IR-, Elektrolyt- und Membran-IR-Verlusten gebildet wurde und zwischen diesen nicht weiter differenziert werden konnte und damit weitere Untersuchungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie und der Einsatz einer dynamischen Wasserstoffelektrode notwendig war. Das gemessene Redoxpotential im Zwischenraum hatte zu Beginn einen Wert von ca. +0,25 V vs. NHE und erniedrigte sich schnell auf einen Wert von ca. 70 mV vs. NHE, um im weiteren Verlauf schließlich wieder anzusteigen. Das starke Abfallen des Redoxpotentials zu Beginn der Messung kann mit einer verstärkten Zunahme an zweiwertigen Vanadiumionen im Hohlraum durch Elektromigration unter Stromfluss erklärt werden, da die Luftzufuhr im

5.6 Langzeituntersuchungen an einer 51 cm² VOFC

Zwischenraumelektrolyten während der gesamten Versuchsdauer konstant war. Zusätzlich zum Transportzwang durch Diffusion, sollte daher auch die Elektromigration der Kationen zur Kathode berücksichtigt werden, die die Komplexität des Systems zusätzlich erhöht. Die Zunahme der Konzentration an bivalentem Vanadium erfolgte bis zum Gleichgewicht der Oxidation zum trivalenten Vanadium durch die Spülung der Lösung mit Luftsauerstoff. Das weitere Ansteigen des Potentials und damit die Abnahme der Konzentration an bivalentem Vanadium erfolgte durch die Abnahme der Konzentration an bivalentem Vanadium im Anolyten und damit einer Verringerung des V²⁺-Transports durch die Membran. Die VOFC erzielte mit einer Entladedauer von 8,05 h bei 19,6 mA/cm² (1 A) 8,05 Ah Kapazität, was einem Ladungsträgerwirkungsgrad von 93,6 % entsprach. Es war davon auszugehen, dass der größte Teil davon im Zwischenraum umgesetzt wurde und wiederum ein geringer Teil davon in den Kathodenraum gelangte. Die Migration von V³⁺ in den Kathodenraum und anschließende Oxidation zu VO²⁺ konnte durch leicht bläulich verfärbtes Wasser in der Kondenswasserfalle beobachtet werden. Die mit dieser Zelle umgesetzte Energie betrug 6,02 Wh bei einer mittleren Leistungsdichte von 14,7 mW/cm². Die erzielte Energiedichte war 30 Wh/L, der Wirkungsgrad 46,6 %.

5.6 Langzeituntersuchungen an einer 51 cm² VOFC

5.6.1 Klemmspannungen und Ruhepotentiale

In Abbildung 62a sind die Mittelwerte der Klemmspannungen und –potentiale vor den jeweiligen Entladevorgängen dargestellt. Die Zellspannungen erreichten zu keinem Zeitpunkt den theoretischen Wert von 1,49 V, sondern schwankten stark zwischen Werten von 1,09 V und 1,36 V.

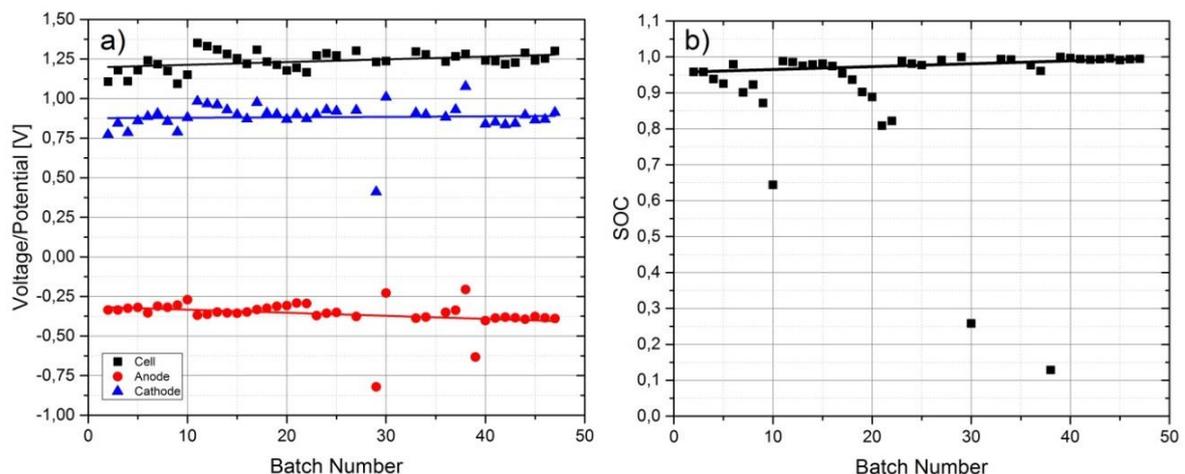


Abbildung 62: a) Klemmspannungen und Potentiale einer 51 cm² VOFC und b) aus den Anodenpotentialen errechneter SOC zu Beginn der Messungen

5.6 Langzeituntersuchungen an einer 51 cm² VOFC

Gerade zu Beginn der Versuche lagen die Werte etwas niedriger und stiegen mit der Versuchszahl tendenziell an, was zunächst ungewöhnlich erscheint, da sich Alterungseffekte auch im Abfallen der Klemmspannungswerte zeigen könnten.

Die Anodenpotentiale schwankten ebenfalls recht stark, wobei die Werte tendenziell abnahmen aber in einem theoretisch erwartungsgemäßen Bereich lagen. Durch die inerte kohlenstoffbasierte Anode entsprachen die Anodenpotentiale den Redoxpotentialen der Elektrolytlösungen. Die ersten Werte lagen bei ca. -0,33 V, die letzten Werte bei -0,39 V. Die Werte 29, 30, 38 und 39 hatten deutliche Abweichungen und können als Messfehler betrachtet werden, da bei diesen Versuchen keine ungewöhnlichen Änderungen der Zellspannungen festgestellt wurden. Bis zum 10. Versuch und folgend bis zum 22. Versuch konnte eine tendenzielle Zunahme des Anodenpotentials festgestellt werden. Eine direkte Auswirkung auf die Zellspannung ist nicht wirklich zu erkennen. Der Grund für diese Zunahmetendenzen sowie der generellen Abnahme des Anodenpotentials lag wahrscheinlich in der unterschiedlichen Herstellung und Handhabung der sauerstoffempfindlichen V²⁺-Elektrolytlösungen, sowie den später erwähnten Selbstzersetzungsprozessen, wodurch die Reproduzierbarkeit der Herstellung zu Beginn nicht gewährleistet werden konnte und die V²⁺-Konzentrationen schwankten, aber mit der Zeit durch Verbesserung der Herstellung zunahmen. Dies verdeutlicht auch die Auftragung des Ladezustands (SOC) über die Versuchszahl in Abbildung 62b. Erst am Ende der Versuche war der SOC nahezu konstant bei 0,90, während er zu Beginn deutliche Abnahmetendenzen aufwies.

Die Kathodenpotentiale schwankten zwischen 0,77 V und ca. 1,0 V und lagen mit einem Mittelwert von 0,87 V um ca. 360 mV unterhalb des theoretischen Wertes von 1,23 V. Im Gegensatz zu Zellspannungen und Anodenpotentialen, fanden im Mittel keine Änderungen der Kathodenpotentiale statt. Die Schwankungen der Kathodenpotentiale sind aber deutlich ähnlich zu denen der Zellspannungen. Wie schon bei vorangegangenen Untersuchungen festgestellt [150], war die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) mit Problemen behaftet. Auch hier kann wieder davon ausgegangen werden, dass die Dreiphasengrenzschicht nicht optimal ausgebildet und die Kathode durch den Anolyten zu feucht war. Durch Migration von Elektrolytlösung kann auch eine Ausbildung von Mischpotentialen durch diffundierte Vanadiumionen nicht ausgeschlossen werden, zumal die Konzentration mit 1,6 molarer Vanadiumlösung im Vergleich zur Sauerstoffkonzentration in der Dreiphasengrenzschicht an der Kathode sehr hoch sein kann. Mit 0,1 molaren VOSO₄-Lösungen wurden keine Vergiftungserscheinungen an Pt-Katalysatoren auf die ORR durch Vanadium gefunden [151]. Allerdings ist es fraglich ob diese Ergebnisse auch für höhere Vanadiumkonzentrationen zutreffen, da sich insbesondere die strukturellen Verhältnisse von fünfwertigem Vanadium drastisch von den verdünnten Lösungen unterscheiden und damit andere Reaktionsmechanismen eingehen können [185]. Die Steigung der Zellspannungen (+0,00173) war von dem fallenden Anodenpotential verursacht worden (-0,00194), während das Kathodenpotential nahezu unverändert blieb (+0,00028). Von den Resultaten der Messungen ergaben sich für die Zelle

5.6 Langzeituntersuchungen an einer 51 cm² VOFC

über die Zeit keine Erkenntnisse über Degradationserscheinungen bezüglich Effekten die den Gleichgewichtszustand der Reaktionen beeinflusst hatten, wie z.B. Mischpotentialbildung und Konzentrationsänderungen.

5.6.2 Entladeversuche

In Abbildung 63a sind die Spannungen und Potentiale der Entladevorgänge der ersten 26 Versuche mit 0,1 L V²⁺-Lösung dargestellt. Für eine bessere Übersicht der Potentialverhältnisse sind die mittleren Spannungen und Potentiale der Entladevorgänge in Abbildung 64 dargestellt und sollten im Zusammenhang mit der Abbildung 63 betrachtet werden. Deutlich erkennbar schwankten die Zellspannungen und die Zeiten der Entladevorgänge. Während der ersten 10 Versuche waren die Entladespannungen in etwa konstant, während die Zellspannung des 11. Versuches deutlich höher war, gefolgt mit einem nahezu kontinuierlichen Abfallen der Zellspannung, bis die letzten vier Versuche wieder nahezu ähnliche Werte hatten. Die Entladezeiten der ersten zehn und der der folgenden 11 Versuche fielen ebenso nahezu konstant ab.

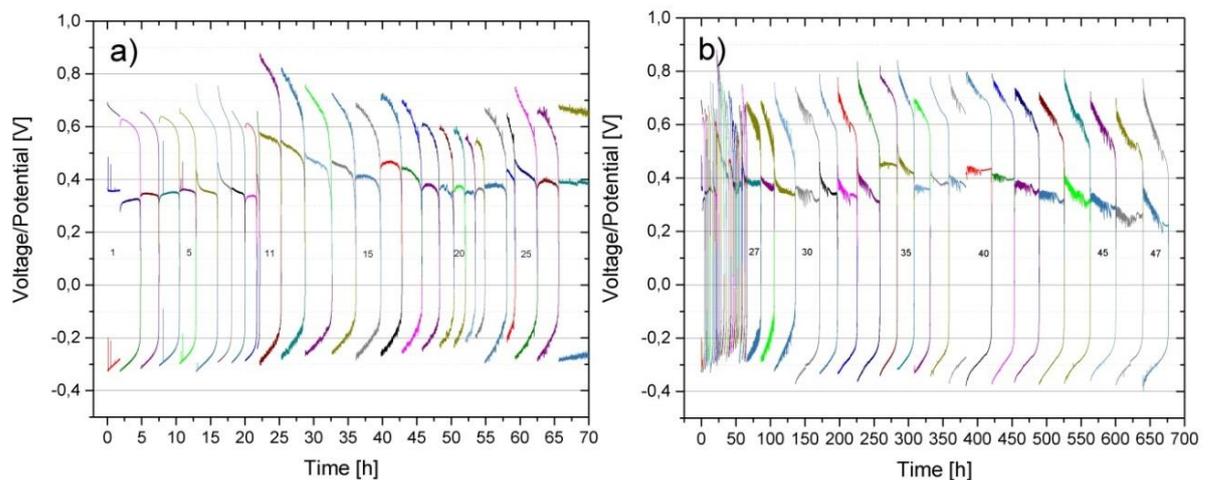


Abbildung 63: Zellspannungen, Anodenpotentiale und errechnete Kathodenpotentiale von 47 Entladeversuchen einer 51 cm² VOFC mit a) 0,1 L V²⁺ Versuch 1 - 26; b) 1 L V²⁺ Lösung Versuch 27 - 47

Im Vergleich mit Abbildung 62b ist zu erkennen, dass die Entladezeiten zu den SOCs qualitativ proportional zueinander sind und als erstes nicht von Depolarisation und Kinetik bewirkt wurden. Der Vergleich der Kathodenpotentiale ergibt, dass die ersten 9 Versuche mit ca. 0,35 V nahezu ähnliche Kathodenpotentiale hatten. Der 11. Versuch hatte mit ca. 0,55 V ein deutlich höheres Kathodenpotential und bei ähnlichem Anodenpotential eine deutlich höhere Zellspannung. Der Verlauf der Kathodenpotentiale der nächsten folgenden Versuche korrelierte qualitativ deutlich mit der Zellspannung. Vor dem 11. Versuch wurde der Kathodenraum mit 2 M Schwefelsäure gespült. Die darauffolgende deutliche

5.6 Langzeituntersuchungen an einer 51 cm² VOFC

Erhöhung der ORR-Kinetik kann ein Effekt der Entfernung von inhibierenden Substanzen oder Bedingungen sein und ist gerade im Zusammenhang mit der Arbeit von GUTSCHE et. al. aus dem Jahr 2015 noch zu klären.

Der ursprüngliche Zustand, d.h. ein Kathodenpotential von unter 0,4 V wurde jedoch schon nach 6 weiteren Versuchen oder ca. 20 h Betrieb wieder erreicht. Mit dem Spülvorgang erschien beim 11. Versuch erstmals verstärktes Rauschen bei Anoden- und Kathodenpotential und damit auch bei der Zellspannung (siehe auch Abbildung 65a).

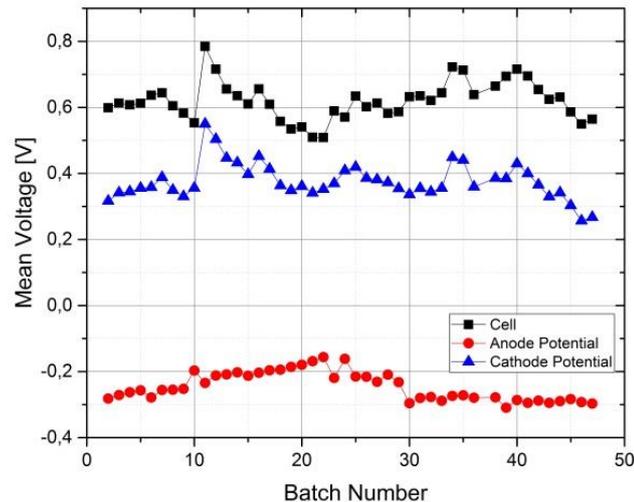


Abbildung 64: Mittlere Entladespannungen und –potentiale einer 51 cm² VOFC bei 47 aufeinander folgenden galvanostatischen Entladeversuchen (1,6 M V²⁺-Lösung, 19,6 mA/cm²)

Das Kathodenpotential besaß charakteristische Treppenverläufe, das Anodenpotential mehr oder weniger statistisches Rauschen. Ab dem 11. Versuch blieb der treppenförmige Verlauf bis zum letzten Versuch und wurde immer ausgeprägter. Das Rauschen des Anodenpotentials endete mit dem 30. Versuch (siehe Abbildung 63b). Die Ursache für das Rauschen lag in einer Entstehung von Wasserstoff an der Anode. Während dieser Entladevorgänge wurde auch ständig Gasentstehung im Anodenkreislauf beobachtet. Daneben wurden V²⁺-Lösungen in den Gefäßen instabil und zersetzten sich unter Gasbildung mit der Zeit.

Die Ursache waren wahrscheinlich feste Rückstände, die vermutlich aus Vanadiumoxiden bestanden und die zurückblieben wenn VOSO₄-Lösungen aus technischem VOSO₄ für die Elektrolysen angesetzt wurden und sich dann weiterhin in den V²⁺-Lösungen befanden und dann katalytisch auf die metastabilen Lösungen wirkten, so dass V²⁺ Protonen reduzierte. Unabhängig von der Zersetzung schien die anodische Graphitelektrode zusätzlich katalytisch zu wirken, da das Rauschen wahrscheinlich von einer Gasbildung auf der Elektrodenoberfläche hervorgerufen wurde und damit die elektrochemisch aktive Oberfläche verringerte und eine Depolarisation der Anode hervorrief, die sich schließlich im Potentialrauschen äußerte. Die Beendigung dieses insbesondere für Vanadium-Redox-Flow-Batterien nachteilhaften Verhaltens gelang durch Abfiltrieren des zurückbleibenden Feststoffes nach dem Lösen von

5.6 Langzeituntersuchungen an einer 51 cm² VOFC

VOSO₄. Genauso wurde die hier verwendete kommerzielle Lösung ab dem 30. Versuch filtriert, wodurch das mittlere Anodenpotential bis zum Ende der Versuche mit ca. -0,3 V konstant blieb und eine Zersetzung des Elektrolyten nicht mehr beobachtet werden konnte. Zwischen dem 30. und dem letzten Versuch konnte ein leichtes Ansteigen der mittleren Zellspannung bis zum 40. Versuch festgestellt werden, gefolgt mit einem klaren Abfallen bis zum Ende der Versuche, welches dominant vom Kathodenverhalten bestimmt wurde. Das mittlere Kathodenpotential erreichte bei Versuch 46 mit 0.25 V den tiefsten Wert aller Versuche und war wie bei Versuch 47 durch deutliche Schwankungen gekennzeichnet (siehe Abbildung 65b), die noch deutlich stärker waren als bei Versuch 11.

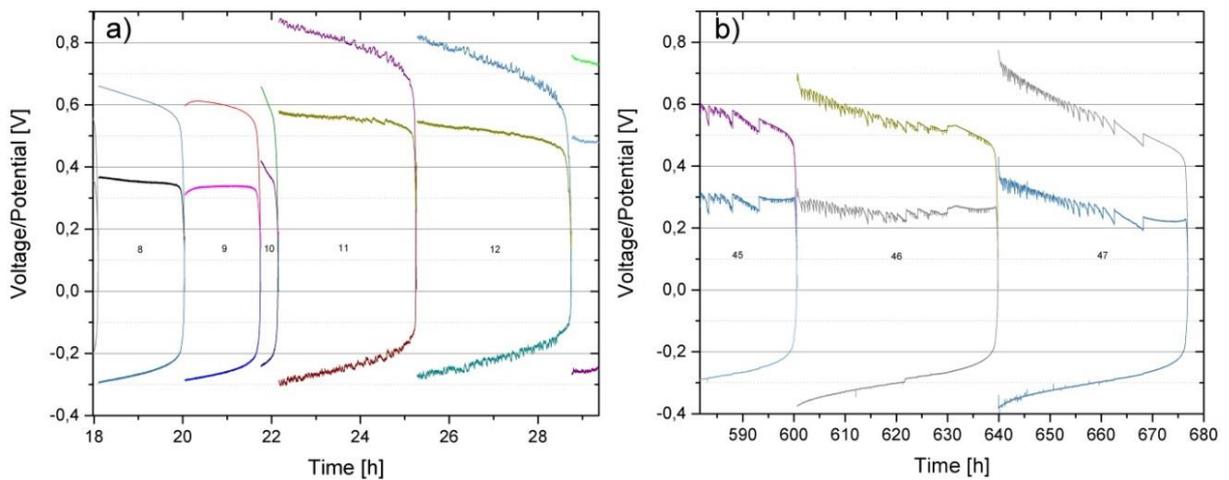


Abbildung 65: Entladespannungen, Anoden- und errechnete Kathodenpotentiale einer 51 cm² VOFC bei aufeinander folgenden galvanostatischen Entladeversuchen (1.6 M V²⁺-Lösung, 19.6 mA/cm²); a) zu Beginn der Versuche (Versuch 8 - 12); b) am Ende der Versuche (Versuch 45 - 47)

Dieses Verhalten war sehr ungewöhnlich und lässt nur Vermutungen über seine Ursachen zu, die näherer Untersuchungen bedürfen. Charakteristisch war das stärker werdende Überpotential, das innerhalb eines Zeitraumes von 15 Sekunden wieder plötzlich auf nahezu den vorherigen Wert anstieg. Dazu änderte sich die Breite der Treppen deutlich mit der Entladezeit, während die Kathodenpotentiale während der Entladevorgänge meist tendenziell niedriger wurden. Es wird vermutet, dass mehrere unter Umständen überlagerte Effekte wie z.B. Flutung (Tropfenbildung), Adsorption von Vanadium am Katalysator mit gefolgt Ausfällungs-, Oxidations- und Auflösungsprozessen, Mischpotentiale durch tropfenförmige Migration von Vanadiumlösung in den Kathodenraum oder mechanische Instabilitäten des Kontaktes zwischen CCM und GDL diese Erscheinungen verursachten. Die infolgedessen beobachteten Potentialvariationen erreichten bis zu 70 mV und waren anscheinend ein Prozess, der die Leistungsfähigkeit der Zelle maßgeblich reduzierte.

5.6.3 Entladekapazität und Energieinhalt

In Abbildung 66 sind die Entladezeiten, umgesetzte Energien und die Verhältnisse von umgesetzter Kapazität und Energie zu ihren theoretischen Werten dargestellt. Bezogen auf einen Klemmspannungswert von 1,49 V entsprechen 0,1 L V²⁺-Lösung 4.3 Ah oder 6.4 Wh. Bis zu Versuch 40 korrelierten die Entladezeiten (entsprachen Kapazitäten bei $I = 1$ A) und die Energien erwartungsgemäß mit den Redoxpotentialen, bzw. den SOC's der Elektrolytlösungen, da die Versuchsbedingungen mit Entladungen bis 0 V so gewählt wurden, dass ein möglichst vollständiger Umsatz erfolgen konnte und Depolarisationseffekte kaum Einfluss auf die Kapazitäten bewirken sollten. Eine Änderung der Tendenz der Energiemengen mit der Versuchszahl im Verhältnis zur Entladezeit bedeutet ein sich verändernder Innenwiderstand der Zelle. Dieser Effekt war bei Versuch 41 – 47 erkennbar. Die Energiemengen nahmen kontinuierlich ab, obwohl die Entladezeiten und damit die Kapazitäten zunahmen. Verglichen mit den in Abbildung 64 dargestellten mittleren Potentialen für diese Versuche ergaben sich Alterungserscheinungen der Zelle die sich in sinkenden mittleren Kathodenpotentialen äußerten. In Abbildung 66b wurden die Werte von Abbildung 66a mit den gemessenen SOC's der V²⁺-Lösungen ins Verhältnis gesetzt, um über die SOC-korrigierten Werte Aussagen über die Ausnutzungen von Ladung und Energie treffen zu können.

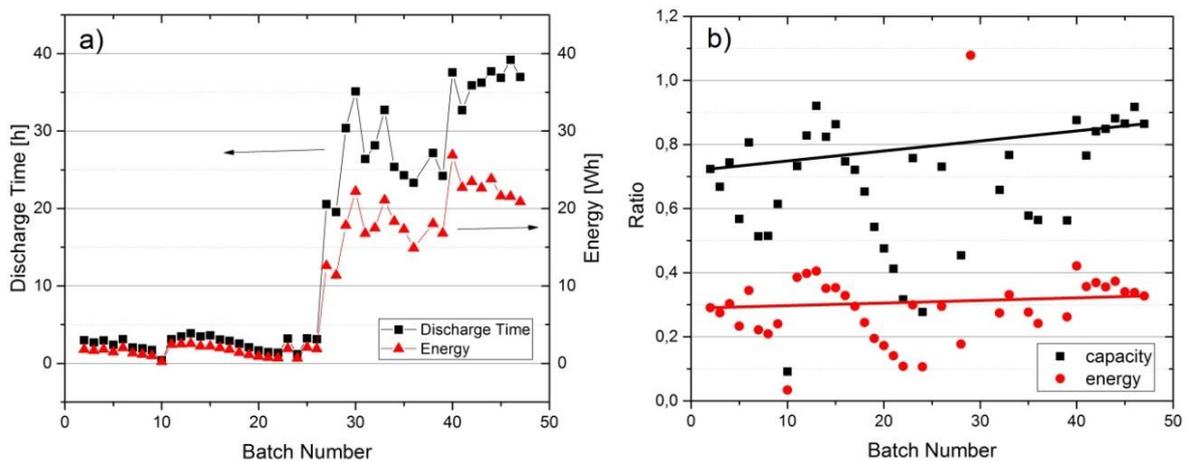


Abbildung 66: Kapazitäten und Energieinhalte einer 51 cm² VOFC bei 47 Entladeversuchen (Versuch 1 – 26 0,1 L 1,6 M V²⁺-Lösung, Versuch 27 – 47 1 L 1,6 M V²⁺-Lösung, 19,6 mA/cm²) a) Absolutwerte der Energieinhalte und Entladezeiten bzw. Kapazitäten ($I = 1$ A); b) Verhältnisse der praktisch erzielten Kapazitäten und Energieinhalte zu den SOC-korrigierten theoretischen Werten

$$Q_{theor} = \frac{V}{c} \cdot \frac{F}{3600} \quad 5.21$$

$$Q_{corr} = SOC \cdot Q_{theor} \quad 5.22$$

$$CE_{corr} = \frac{Q_{pract}}{Q_{corr}} \quad 5.23$$

$$W_{corr} = I \cdot Q_{corr} \cdot 1.49V \quad 5.24$$

$$EE_{corr} = \frac{W_{pract}}{W_{corr}} \quad 5.25$$

Die gegensätzlichen Tendenzen von Kapazität und Energie ab Versuch 41 lassen sich auch in Abbildung 66b erkennen und zeigen den fehlenden Einfluss der SOC's der Elektrolytlösungen. Der Bereich von Versuch 1 - 40 war durch starke Schwankungen von Energie und Entladezeiten gekennzeichnet. Die erzielten Kapazitäten entsprachen selten den Werten der SOC's. Besonders deutlich ist ein Abfallen der Werte ab Versuch 12 zu erkennen, was mit dem oben besprochenen Abfallen des Kathodenpotentials nach dem Spülvorgang korrelierte. Bei diesen Versuchen sanken die SOC's ebenfalls. Da sie bezüglich der SOC's normiert wurden, erscheinen nur Massentransportprobleme der V²⁺-Ionen bei diesen niedrigen SOC's in Frage zu kommen. Besonders deutlich wurde dies bei Versuch 10 der mit einem SOC von 0.57 nur 10 % Kapazitätsausnutzung (CE_{corr}) erzielte. Bezüglich der niedriger werdenden Energieverhältnisse kann nicht zwischen Anoden und Kathodeneffekten differenziert werden, da wie in Abbildung 64 erkennbar Anoden- und Kathodenpotentiale abnahmen. Die höchste SOC-korrigierte Energieeffizienz und die höchste absolute Energieeffizienz (bezogen auf Q_{theor.} und 1.49 V OCV, siehe Gleichung 5.21 und 5.24) wurden bei Versuch 40 mit 42 % (27 Wh/L) erzielt. Die höchste SOC-korrigierte Ladungsträgerausbeute und die höchste absolute Ladungsträgerausbeute wurde bei Versuch 13 mit 91 % (3.9 Ah) erzielt.

Eine lineare Regression über alle Werte ergab, dass die SOC-korrigierte Kapazitätsausnutzung mit der Zeit anstieg, während die Energieausnutzung zwar ebenfalls leicht zunahm, aber wesentlich geringer. Die Zunahme der Kapazitätsausnutzung erfolgte nicht durch eine sich verbessernde Zelle, sondern durch einen mit der Zeit verbesserten Umgang mit dem V²⁺-Elektrolyten und dessen Herstellung, wodurch der SOC insgesamt anstieg (siehe auch Abbildung 62b) und dadurch Einflüsse von Massentransportproblemen bei niedrigen SOC's in den Hintergrund traten. Der Verlauf der Energie sollte ähnlich dem Verlauf der Kapazitätsausnutzung sein. In Bezug auf den geringen Anstieg ist zu vermuten, dass eine durch Alterung verursachte sinkende Kapazitätsausnutzung durch die über die Versuche gestiegenen SOC's und damit Verringerung der Massentransporteinflüsse überkompensiert wurde. Die Effekte der Alterung der Anode waren wahrscheinlich vorhanden, wurden aber überdeckt.

5.6.4 Polarisationskurven

In Abbildung 67a sind die Polarisationskurven und in Abbildung 67b die Tafel-Plots des zweiten und des 47. Versuches dargestellt. Die dargestellten Polarisationskurven lassen keine Massentransporteffekte erkennen, so dass die Zelle bezüglich V²⁺ und Sauerstoff mit einem Lambda >1 überversorgt war. Die Zellspannung des 2. Versuches hatte zu Beginn eine Spannung von 1,11 V und lag damit 170 mV unter der des 47. Versuches (1,28 V). Beide Polarisationskurven verliefen in etwa parallel zueinander,

5.6 Langzeituntersuchungen an einer 51 cm² VOFC

wobei die des 2. Versuches nicht vollständig parallel verläuft. Die Steigung der Ausgleichsgerade des 2. Versuches hatte einen Wert von 0,0189 (18,9 Ohm*cm²), die des 47. Versuches einen Wert von 0,0198 (19,8 Ohm*cm²), was auf Alterungserscheinungen der OHM'schen Einflussfaktoren hindeutete. Die Aktivierungsüberspannungen waren mit 150 mV bei beiden Messungen gleich.

Beide Anodenpotentiale waren mit einer Differenz von 50 mV in etwa linear und parallel zueinander, wobei die Potentiale des 2. Versuches höher waren. Die Kathodenpotentiale lagen zu Beginn um 120 mV auseinander, die Potentiale des 2. Versuches waren jedoch niedriger.

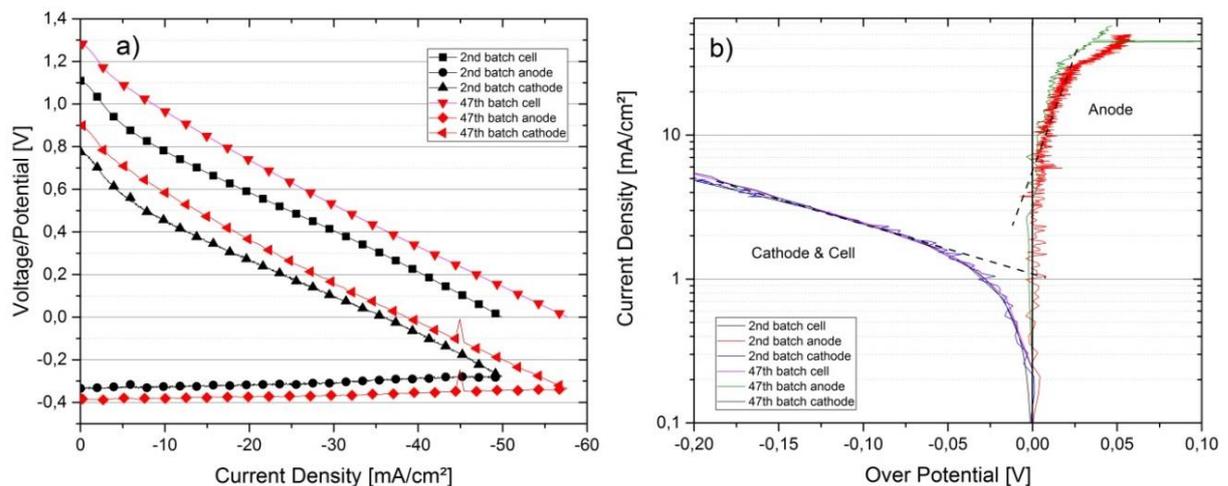


Abbildung 67: a) Polarisationskurven und b) Tafel-Plots der Zellspannungen, Anoden- und errechneten Kathodenpotentiale einer 51 cm² VOFC zu Beginn (Versuch 2) und am Ende des Langzeittests (Versuch 47)

Die 170 mV der Zellspannungsdifferenz zwischen beiden Versuchen ergaben sich somit mit 120 mV aus der Kathodenpotentialdifferenz und zu 50 mV aus der Anodenpotentialdifferenz. Die niedrigeren Anodenpotentiale des 47. Versuch lassen sich durch einen höheren SOC erklären, die höheren Kathodenpotentiale hingegen aus dem nach Versuch 10 erfolgten Spülvorgang der Kathode, der die Kathodenpotentiale aller folgenden Versuche gegenüber den ersten 10 Versuchen angehoben hatte (siehe Abbildung 62 und Abbildung 63). Bei dem Entladevorgang von Versuch 47 sind aber trotzdem niedrigere mittlere Kathodenpotentiale als bei Versuch 2 ermittelt worden, da ein rasches Abfallen des Kathodenpotentials erfolgte. Die in Abbildung 67b dargestellten Tafel-Plots ergaben für alle Kurven von Kathodenpotentialen und Zellspannungen mit einer Austauschstromdichte j_0 von 1,09 mA/cm² und 300 mV/Dekade in etwa die gleichen Werte und zeigten keine Limitierungen durch Massentransporteffekte. Die Kurven des 47. Versuches erschienen geringfügig steiler, was auf eine etwas verringerte Aktivität der ORR hindeutet. Das Finden der Gerade für die beiden Anodenpotentiale gestaltete sich schwierig und wurde mit einem j_0 von 5,49 mA/cm² und 30 mV/Dekade für den 2. Versuch bestimmt. Für den 47. Versuch lag der Wert von j_0 wahrscheinlich in ähnlicher Höhe, aber mit niedrigerer Steigung, was auf den höheren SOC bei Versuch 47 zurückgeführt werden kann. Bei beiden Plots sind ab ca. 30 mA/cm² anscheinend beginnende Massentransportprobleme erkennbar, die beim 47. Versuch

5.6 Langzeituntersuchungen an einer 51 cm² VOFC

aufgrund des höheren SOC vergleichsweise höhere Stromdichten erzielen. Wie schon an anderer Stelle beschrieben, war die Anodenreaktion deutlich schneller als die bei Raumtemperatur ablaufende ORR. Im Unterschied zum Verhalten bei den Entladevorgängen wurden keine Unterschiede der Geschwindigkeit der ORR festgestellt. Das deutet daraufhin, dass die Effekte, die zu sinkenden Kathodenpotentialen während der Entladungen führten durch den Einfluss von länger andauerndem Stromfluss hervorgerufen wurden, was wiederum auf Stofftransportprobleme an der Kathode hinweist.

5.6.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Um weitergehende Informationen zu erhalten, wurden die in Abbildung 68 dargestellten Impedanzspektren qualitativ ausgewertet. Eine quantitative Auswertung fand aufgrund der Messung bei Klemmspannung nur für die OHM'schen Anteile statt.

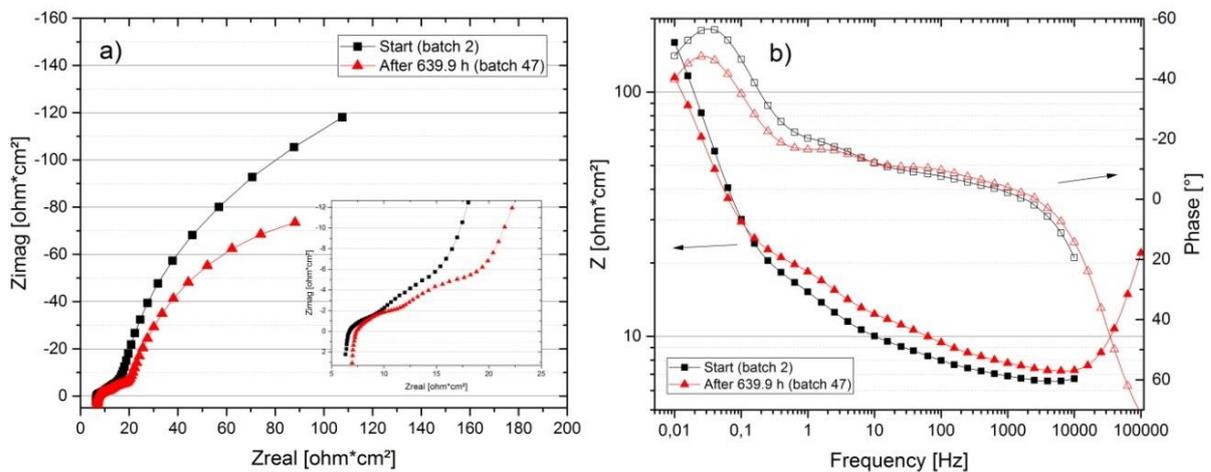


Abbildung 68: a) NYQUIST- und b) BODE-plots der Zellimpedanzen einer 51 cm² VOFC mit 1,6 M V²⁺ bei Klemmspannung zu Beginn (Versuch 2) und am Ende der Versuche (Versuch 47)

Der hochfrequente Nulldurchgang im NYQUIST-Plot von Versuch 1 lag bei 6,63 Ohm*cm², der von Versuch 47 bei 7,31 Ohm*cm² was einer Zunahme um ca. 9% entsprach. In einer vorangegangenen Arbeit wurden ähnliche Werte für andere Zellaufbauten erzielt [150]. Diese Werte stellen einen Unterschied zu den Werten aus den Polarisationskurven dar und lassen vermuten, dass die Zunahme während der Zeit nicht durch eine Erhöhung der Übergangswiderstände der Halbzellen verursacht worden ist, da sich die OHM'schen Widerstände der Halbzellen kaum änderten (siehe Abbildung 69). Wahrscheinlicher erscheint eine Änderung der Verhältnisse zwischen Anode und Kathode, die durch die Halbzellenmessungen nicht berücksichtigt wurden. Es könnten sich die Leitfähigkeiten der Membranen oder des Elektrolyten verändert haben. Eine Besonderheit bildeten die in den Hohlraum eingebrachten Graphitfilze, die für die mechanische Stabilität der beiden Membranen sorgen sollten und die die Leitfähigkeit des Aufbaus durch die 20 mm dicke Hohlraumstruktur mit der Zeit änderten, da sie als elektrischer Leiter wirkten.

5.6 Langzeituntersuchungen an einer 51 cm² VOFC

Diese zuerst vorteilhafte Eigenschaft könnte sich negativ auf weiteres Verhalten ausgewirkt haben. Z.B. sind drei Zeitkonstanten erkennbar. Eine hochfrequente bei ca. 100 Hz, die allerdings nur bei Versuch 47 deutlicher in Erscheinung tritt und bei Versuch 2 durch die konstante Phasenveränderung wie ein Kettenleiter von porösen Elektroden aussieht [186, 187]. Weiterhin konnte eine mittelfrequente Zeitkonstante bei 2 Hz und eine tieffrequente bei 0,2 Hz beobachtet werden. Nur die tieffrequente Zeitkonstante konnte bei den Halbzellen gemessen werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass auch die Zeitkonstanten von 2 Hz und 1000 Hz lokal zwischen den beiden Elektroden zuzuordnen sind und durch poröse Elektroden, Membranen und Elektrolytleitfähigkeiten verursacht wurden [150] wodurch sich auch der Unterschied zu den höheren Messwerten der Polarisationskurven erklärt. Der Hohlraum zwischen den beiden Halbzellen sollte dazu dienen, das Redoxpotential durch z.B. Luftsauerstoff in einen leicht positiven Bereich zu bringen, um eine Wasserstoffentwicklung am ORR-Katalysator zu vermeiden. Durch den leitfähigen Graphitfilz wurde ungewollt eine weitere Elektrode eingebracht, die eine Art größeres Lokalelement zwischen positivem Redoxpotential an der kathodischen Membran und negativem Redoxpotential an der anodischen Membran bildete. An der bläulichen Färbung des aus dem Kathodenraum austretenden Elektrolyten konnte erkannt werden, dass eine Oxidation bis zu tetravalenten Vanadiumionen stattfinden konnte und somit ein Stromfluss zwischen der negativen Membran mit der Reaktion von V^{2+} zu V^{3+} und an der kathodischen Membran von VO^{2+} zu V^{3+} stattfinden konnte, dass wiederum von Sauerstoff am Katalysator oxidiert wurde. Die mittelfrequente Zeitkonstante änderte sich qualitativ nicht bei beiden Messungen, und sollte den Elektrolytleitfähigkeiten zuzuordnen sein, die sich nicht änderten.

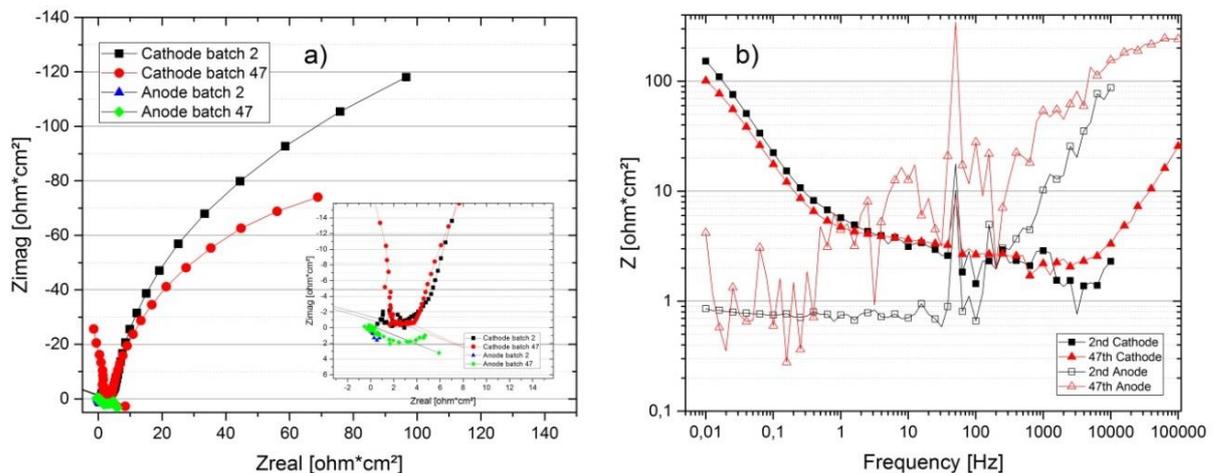


Abbildung 69: a) NYQUIST- und b) BODE-Plots der Anoden- und Kathodenimpedanzen einer 51 cm² VOFC mit 1,6 M V²⁺ bei Klemmspannung zu Beginn (Versuch 2) und am Ende der Versuche (Versuch 47)

Die bei Versuch 2 noch vorhandene hochfrequente transmission line änderte sich bei Versuch 47 etwas mehr zu einer Zeitkonstante, die entweder durch eine Änderung der Porosität [188] oder durch Überlagerungseffekte von anderen Einflüssen hervorgerufen wurde. Zusätzliche Messungen unter Stromfluss hätten hier eine Differenzierung zwischen OHM'schen Einflussfaktoren und Reaktionskinetiken

5.7 Entwicklung und Charakterisierung einer 280 cm² VOFC

schaffen können, da dieser Bereich den Zellwiderstand zusätzlich erhöhte und durch die Verhältnisse zwischen den zwei Membranen hervorgerufen wurde. Die im NYQUIST-Plot in Abbildung 69a dargestellten Halbzellenimpedanzen zeigen das erwartete Verhalten für die Halbzellreaktionen. Die Geschwindigkeit der Reaktionen der Anodenhalbzelle war so groß, dass diese als OHM'sche Widerstände erschienen und diese auch noch sehr klein waren im Vergleich zur Kathodenhalbzelle. Daneben hatten die Messungen der Impedanzen von Anode und Kathode noch starke Induktionen, die wahrscheinlich durch unvorteilhafte Kabelführung hervorgerufen worden sind. Für eine bessere Übersicht wurden die Werte der Phasen im BODE-Plot nicht dargestellt. Der OHM'sche Widerstand der Anode zeigte keine messbare Änderung zwischen den beiden Versuchen. Das Spektrum der Kathodenimpedanzen hatte einen OHM'schen Anteil, einen Ladungstransferanteil und einen induktiven Anteil. Im NYQUIST-Plot erscheint der mittelfrequente Anteil bei Versuch 2 in etwa als eine transmission line, wie es auch an der steigenden Impedanz mit Abnahme der Frequenz im BODE-Plot zu erkennen ist und was ein Effekt von porösen Elektroden ist. Dieser Bereich ist leider durch Induktion stark überlagert und lässt keine Aussagen auf eine Änderung zu. Allerdings hatte sich der Widerstand dieses Bereiches, erkennbar am gedachten Nulldurchgang des Ladungstransferteils im NYQUIST-Plot, bei Versuch 47 sogar etwas erniedrigt. Der bei Versuch 47 geringere Ladungstransferwiderstand der ORR war wie schon bei der Besprechung der Polarisationskurven wahrscheinlich auf die durchgeführte Spülung oder höheren SOC zurückzuführen. Allerdings erfolgten die Messungen nicht unter DC-offset, weshalb keine genaueren Aussagen über Reaktionsgeschwindigkeiten gemacht werden konnten.

5.7 Entwicklung und Charakterisierung einer 280 cm² VOFC

In Abbildung 70a sind LSVs und die Leistungsdichten einer 280 cm² VOFC bei unterschiedlichen Volumenströmen an Luft zwischen einer Klemmspannung von 1,30 V und 0,33 V dargestellt. Bei allen Volumenströmen erhöhte sich die Stromdichte mit niedriger werdender Spannung, außer bei Volumenströmen von 50 mL/min und 100 mL/min war bei einer Spannung von 0,82 V bzw. 0,7 V mit -18 mA/cm² und -26 mA/cm² jeweils ein Stromdichte-Peak zu erkennen, der einer deutlichen Massentransportlimitierung der ORR zugeordnet werden konnte. Bei beiden Kurven nahm die Stromdichte nach Erreichen der maximalen Stromdichte wieder ab, um dann wieder leicht zuzunehmen. Die Ursache der Zunahme der Stromdichte war wahrscheinlich Wasserstoffentwicklung bei niedrigen Potentialen. Die Messwerte von beiden Kurven ergaben neben Diffusionslimitierungen auch geringer ausgeprägte Unterschiede im Bereich hoher Stromdichten durch Massentransport. Die maximalen Leistungsdichten lagen bei beiden Volumenströmen bei 14 mW/cm² bzw. 18 mW/cm². Bei Volumenströmen von 200 mL/min und 400 mL/min waren sowohl Durchtritts- als auch Massentransportlimitierungen zu erkennen, jedoch keine Peaks in den LSVs. Ab 600 mL/min waren kaum Unterschiede zu den LSVs mit höheren Volumenströmen zu erkennen. Die Zelle hatte vorrangig nur Aktivierungs- und OHM'sche Verluste. Die maximale Leistungsdichte lag dabei mit 23 mW/cm² bei 42 mA/cm² und 0,56 V. (theor. Volumenstrom Luft bei 40 mA/cm²: 196 mL/min). Der Widerstand aus dem Bereich der OHM'schen Verluste bei

5.7 Entwicklung und Charakterisierung einer 280 cm² VOFC

maximalem Luftvolumenstrom errechnete sich zu 14 Ohm*cm², der Schnittpunkt der Tangente mit der x-Achse zu 1,14 V.

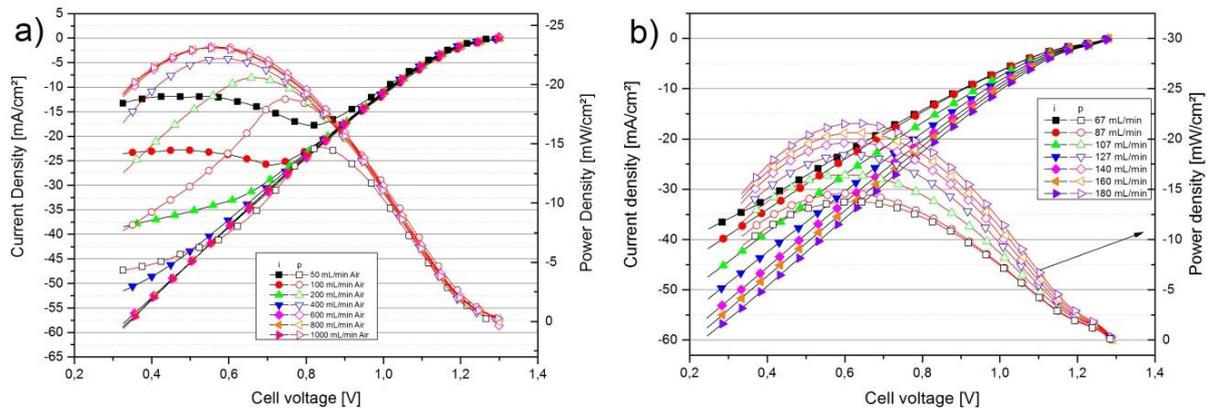


Abbildung 70: a) Strom-Spannungskurven und Leistungsdichten bei unterschiedlichen Volumenströmen von Luft (280 cm², 73 mL min⁻¹ 1.6 M V²⁺), b) Strom-Spannungskurven und Leistungsdichten bei unterschiedlichen V²⁺-Volumenströmen (280 cm², 1.6 M V²⁺, 500 mL/min Luft)

In Abbildung 70b sind die LSVs und die Leistungsdichten einer VOFC bei unterschiedlichen V²⁺-Volumenströmen dargestellt. Die Klemmspannung lag bei 1,28 V und damit lagen die Polarisationsverluste mit 30 mV etwas höher als bei der vorangegangenen Untersuchung. Die Messungen der LSVs ergaben bei allen Volumenströmen vorrangig Aktivierungs- und OHM'sche Verluste, jedoch fast keine Limitierungen durch Massentransport und damit keine limitierende Stromdichte. Die Polarisationsunterschiede durch Ladungsträgerdurchtritt waren jedoch deutlich und äußerten sich im nahezu parallelen Verlauf der Kurven und in den unterschiedlich erzielten Strom- bzw. Leistungsdichten. Bei einem V²⁺ Durchfluss von 67 mL/min erzielte die Zelle eine maximale Stromdichte von 38 mA/cm² bei 0,22 V, während bei 180 mL/min 59 mA/cm² erzielt wurden. Die maximalen Leistungsdichten lagen bei 18 mW/cm² bzw. 22 mW/cm² bei 0,55 V. Der Widerstand aus dem Bereich der OHM'schen Verluste bei maximalem Durchfluss errechnete sich zu 15,6 Ohm*cm², der Schnittpunkt der Tangente mit der x-Achse errechnete sich zu 1,15 V. Verglichen mit Werten von Menictas et al [33] ergaben sich hier ca. 33 % höhere Widerstandswerte für die OHM'schen Verluste, allerdings mit 350 mV ca. 43 % niedrigere Polarisationsverluste für die Aktivierungsenergie.

In Abbildung 71 sind die Spannungsverläufe einer 280 cm² und einer 50 cm² VOFC bei einer konstanten Entladestromdichte von 40 mA/cm² dargestellt. Der Wert wurde aus den vorangegangenen Messungen gewählt, um die Zelle möglichst bei maximaler Leistung zu betreiben. Die Massenstromverhältnisse von λ_V und λ_{Air} der 280 cm² Zelle waren 30,2 bzw. 5,4. Die 280 cm² Zelle polarisierte zu Beginn stark von 1,36 V auf 0,55 V. Im weiteren Verlauf verringerte sich die Spannung bis zu einer Entladezeit von 4h nahezu linear, um dann rasch auf die Entladeschlussspannung von 0 V durch V²⁺-Konzentrationspolarisation abzufallen. Die mittlere Zellspannung \bar{U} (Gleichung 5.26) betrug 0,49 V, die mittlere Leistungsdichte war 19,6 mW/cm².

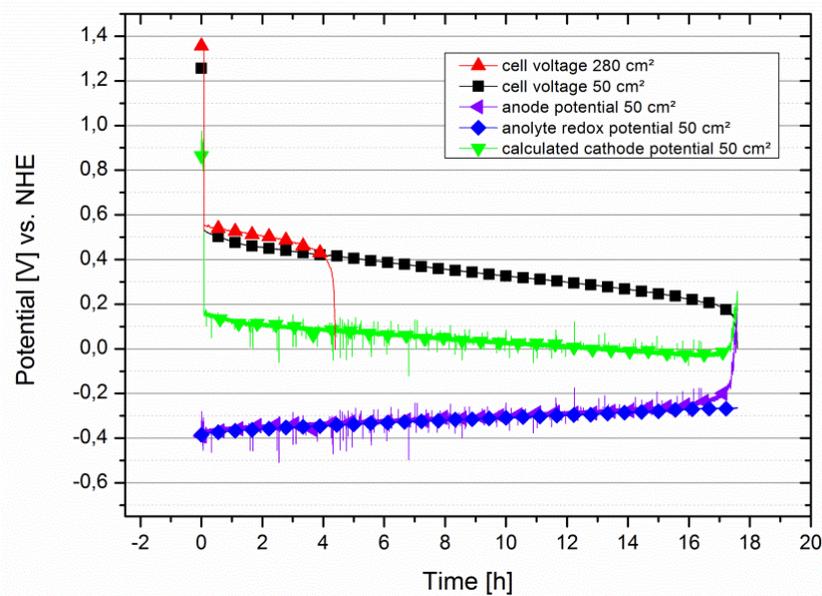


Abbildung 71: Spannungen und Potentiale einer 280 cm² VOFC (40 mA/cm², 133 mL/min 1,6 M V²⁺, 1000 mL/min Luft, 2 L 1,6 M V²⁺) und einer 50 cm² VOFC (40 mA/cm², 43 mL/min 1,6 M V²⁺, 100 mL/min Luft, 1 L 1,6 M V²⁺)

$$\bar{U} = \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_1} U dt \quad 5.26$$

Die umgesetzte Energie W (Gleichung 5.27) betrug 18,2 % (23,6 Wh) des theoretischen Wertes von 128,8 Wh, was einer Energiedichte von 11,8 Wh/L entsprach.

$$W = I \cdot \int_{t_0}^{t_1} U dt \quad 5.27$$

Die Entladekapazität betrug 49,5 Ah, was 57,7 % des theoretischen Wertes entsprach. Die 81,8 % Energieverlust entstanden einerseits durch Ladungsträgerverluste, als auch durch IR-Verluste. Der Anteil der Ladungsträgerverluste betrug mit 36,3 Ah, entsprechend 17,7 Wh (bei 0,49 V), 14 % Energieverlustanteil. Der Spannungswirkungsgrad errechnete sich aus Gleichung 5.28 und lag bei 37,8 %.

$$\eta_L = \frac{E_{(I)}}{E_0} \quad 5.28$$

Ohne Kapazitätsverluste wäre der energetische Wirkungsgrad bei 32,1 % von 41,3 Wh. Die restlichen 67,9 % Verlustanteil wurden durch Aktivierungs- und OHM'sche Verluste verursacht. Der Anteil der Aktivierungsverluste, der durch den Nulldurchgang bei 1,15 V bestimmt werden konnte war 22,8 %. Damit waren 45,1 % der Verluste OHM'scher Herkunft und bildeten den Hauptanteil der Verluste.

Die Ursache der niedrigen Entladekapazität könnte durch Nebenreaktionen wie durch nicht vollständige Elektrolyse, durch Crossover in den Zwischenraum und der Handhabung des Anolyten an Luft verursacht worden sein. Der hohe Ohmsche Widerstand wurde vermutlich vom komplexen Zellaufbau verursacht, speziell von den Übergangswiderständen zwischen den Elektrodenkomponenten und der zusätzlichen Membran. Die hohen Aktivierungsüberspannungen wurden vermutlich durch Wassertransportprobleme und einer nicht optimal ausgebildeten Dreiphasengrenzschicht verursacht. Weiterhin erfolgten die Messungen bei Raumtemperatur, mit einer niedrigen Kinetik der ORR. Mit der Flüssigkeit auf der der Kathode gegenüberliegenden Seite kann erwartet werden, dass die Katalysatorschicht eher zu feucht war und dadurch Diffusionsprobleme von Sauerstoff stattfanden.

Die 50 cm² VOFC polarisierte während der Entladung von einer Klemmspannung von 1,25 V auf 0,52 V. Die mittlere Spannung lag bei 0,45 V und damit wie die Klemmspannung mit 40 mV bzw. 110 mV Differenz geringfügig niedriger als bei der 280 cm² VOFC. Die Massenstromverhältnisse λ_V und λ_{Air} waren 53,8 bzw. 3,0. Die Entladezeit betrug 17,5 h, die mittlere Leistungsdichte 18 mW/cm², die Entladekapazität 35,0 Ah (81,0 % von $C_{theor.}$) und die umgesetzte Energiedichte 12,0 Wh/L (18,6 % von $W_{theor.}$). Außer der Entladekapazität waren diese Werte nur unwesentlich verschieden von denen der 280 cm² VOFC. Die höhere mittlere Entladespannung der 280 cm² Zelle kompensierte die Ladungsträgerverluste, so dass nahezu gleiche Werte für die Energiedichte erhalten worden sind. Die jeweiligen Werte für die Massenstromverhältnisse λ_V und λ_{Air} waren jedoch bei der 50 cm² VOFC höher bzw. niedriger. Aus den Werten der Polarisationskurven in Abbildung 70 wurde vermutet, dass die Leistungsfähigkeit der 280 cm² VOFC bei höheren λ_V auch höher sein könnte. Sollten sich beide Zellkonstruktion ähnlich verhalten haben, so sollten die Unterschiede von λ_{Air} nur geringe Leistungsunterschiede bewirkt haben, da die Polarisationskurven der 280 cm² VOFC in Abbildung 70a bei Luftvolumenströmen zwischen 600 mL/min und 1000 mL/min nahezu gleiche Werte hatten.

Der Verlauf des in Abbildung 71 dargestellten Redoxpotentials der Vanadiumlösung zeigte kaum Unterschiede zum Anodenpotential. Das Redoxpotential hatte zu Beginn der Entladung einen Wert von -0,39 V und am Ende -0,28 V. Das Anodenpotential unterschied sich nur am Ende der Entladung deutlich von dem des Redoxpotentials, wobei der Wert deutlich auf 0,1 V anstieg und eine Differenz von 0,38 V zu dem des Redoxpotentials hatte. Die Reaktionskinetik der Oxidation von divalentem zu trivalentem Vanadium war während der Entladung hoch, aber das Überpotential stieg durch zunehmenden Massentransporteinfluss am Ende der Reaktion durch Konzentrationsverarmung stark an. Der errechnete Wert des Kathodenpotentials sank zu Beginn der Entladung von 0,98 V auf einen Wert von 0,17 V mit einer Differenz von 0,81 V stark ab, um im weiteren Verlauf auf -0,25 V abzusinken und danach wieder stark auf 0,25 V anzusteigen. Das Kathodenpotential depolarisierte sehr stark vom thermodynamischen Gleichgewichtswert von +1,23 V auf 0,17 V. Dagegen depolarisierte die Anode nur um sehr geringe Werte während der gesamten Entladevorganges. Die niedrige Geschwindigkeit der Sauerstoffre-

5.7 Entwicklung und Charakterisierung einer 280 cm² VOFC

duktionsreaktion hatte somit den größten Anteil an den Spannungsverlusten und somit der Leistungsfähigkeit der Zelle. Erst durch die am Ende der Entladung geringer werdende Kinetik der Anodenreaktion, stieg das Kathodenpotential wieder an.

Für ein näheres Verständnis des Verhaltens und der Beschreibung der Einzelreaktionen wurde ein einfaches Modell mit zwei Zeitkonstanten entwickelt (Abbildung 72). Dabei war R1 der OHM'sche Widerstand der Zelle und die beiden Zeitkonstanten jeweils Anoden und Kathodenreaktionen. Durch die Verwendung eines constant-phase-shift-Elementes (CPE) wurde nichtideales kapazitives Verhalten durch z.B. Elektrodenoberflächeneffekte, insbesondere der Kathode berücksichtigt. Induktive Effekte wurden im Modell nicht berücksichtigt und entsprechend bis zu einer maximalen Frequenz von 3 kHz gefittet.

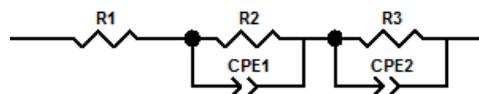


Abbildung 72: Angewandetes Ersatzschaltbild zum Modellieren der Impedanzspektren

Die Impedanzen errechneten sich nach folgender Gleichung:

$$Z(f) = R_1 + \frac{R_2}{1 + (j2\pi f)^{\alpha_1} Q_{dl1} R_2} + \frac{R_3}{1 + (j2\pi f)^{\alpha_2} Q_{dl2} R_3} \quad 5.29$$

In Abbildung 73 sind die Impedanzspektren einer geladenen (OCV = 1,252 V) und einer nahezu vollständig entladenen (OCV = 1,032 V) VOFC dargestellt, in Tabelle 2 die zugehörigen Fittingwerte.

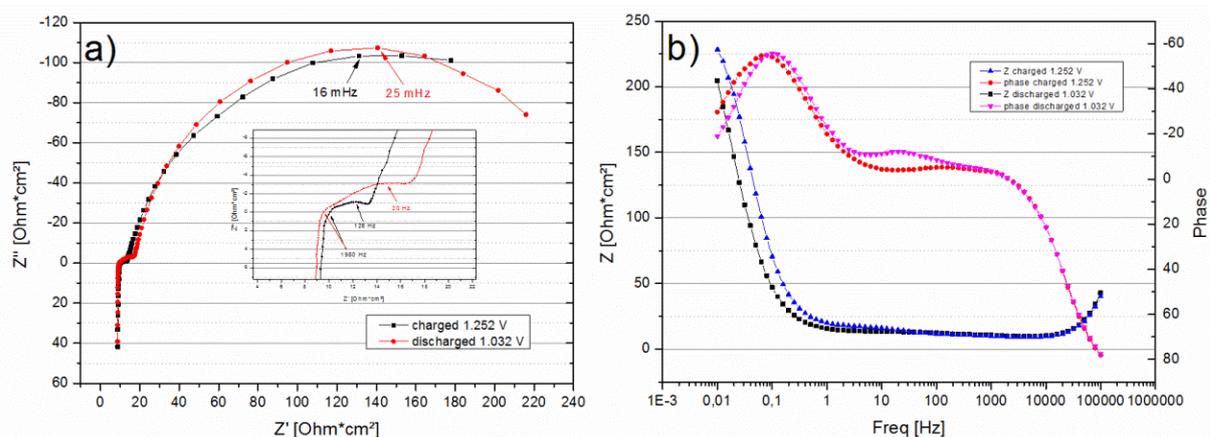


Abbildung 73: NYQUIST- und BODE-Plots einer 280 cm² VOFC im geladenen (1,25 V) und im entladenen Zustand (1,03 V)

Mit Resonanzfrequenzen von ca. 16 bzw. 25 mHz konnte eine dominierende Zeitkonstante erkannt werden, die im Modell R3/CPE2 zugeordnet wurde. Eine weitere Zeitkonstante trat bei Resonanzfrequenzen von 129 bzw. 20 Hz in Erscheinung und wurde R2/CPE1 zugeordnet. Bei Frequenzen im Bereich von 2 kHz war ein weiterer Parameter erkennbar, der sich im entladenen Zustand deutlich von

5.7 Entwicklung und Charakterisierung einer 280 cm² VOFC

der nebenliegenden Zeitkonstante unterschied und vermutlich durch die poröse Oberfläche hervorgerufen, aber im Modell nicht berücksichtigt wurde.

Tabelle 2: Normalisierte Fittingwerte einer 280 cm² VOFC im geladenen (1,25 V) und im entladenen Zustand (1,03 V)

Modellparameter	Wert Laden	Fehler [%]	Wert Entladen	Fehler [%]	Änderung [%]
R1 [Ohm*cm ²]	10,4	0,9	9,8	0,6	-5
R2 [Ohm*cm ²]	3,1	4,4	8,4	2,4	+173
Q _{d11} [mF/cm ²]	1,9	24,2	4,3	8,4	+131
α ₁	0,76	4,4	0,67	2,4	-12
R3 [Ohm*cm ²]	246,4	1,4	229,6	1,0	-7
Q _{d12} [mF/cm ²]	35,0	0,5	24,0	0,6	-32
α ₂	0,87	0,39	0,95	0,4	+9

Im geladenen wie im entladenen Zustand änderten sich die Werte für den OHM'schen Widerstand R1 von 10,4 Ohm*cm² auf 9,8 Ohm*cm² nur unwesentlich. Eine Erniedrigung von R1 könnte durch einen Übertritt von Säure durch die Membran und eine Veränderung der Dreiphasengrenzschicht verursacht worden sein. Ebenso könnten veränderte Übergangswiderstände zwischen CCM und GDL zu einer Erniedrigung von R1 geführt haben. Bei den Werten der dominierenden Zeitkonstante R3/CPE2 änderte sich nur die Doppelschichtkapazität Q_{d12} deutlich um -32 %. Bei der hochfrequenten Zeitkonstante R2/CPE1 wurden größere Änderungen beobachtet. Der Ladungstransferwiderstand R2 änderte sich um +173 % von 3,1 Ohm/cm² auf 8,4 Ohm/cm², Q_{d11} änderte sich um +131 %. Weiterhin unterschied sich das Verhältnis von Q_{d11} und Q_{d12} in den jeweiligen Ladungszuständen deutlich.

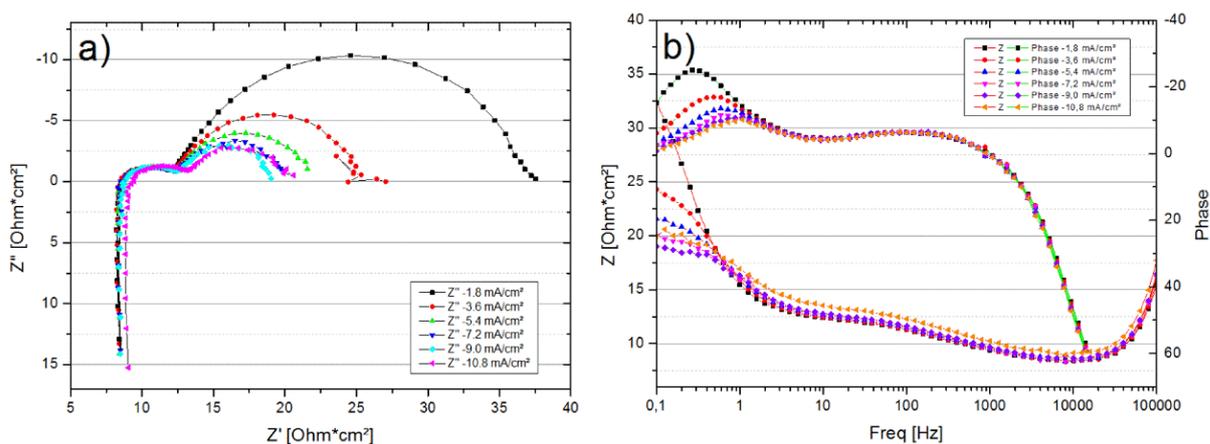


Abbildung 74: NYQUIST- (a) und BODE-Plots (b) einer 280 cm² VOFC bei unterschiedlichen Lasten

Im geladenen Zustand war das Verhältnis 1:18,4, im entladenen Zustand 1:5,6. Durch die Änderung der Konzentration der divalenten Vanadiumionen im Anolyten während des Entladens sollte sich dies durch eine Änderung in einer Zeitkonstante deutlich machen, während die Zeitkonstante der Sauerstoffreduktionsreaktion kaum beeinflusst werden sollte. Liegen die Resonanzfrequenzen ausreichend auseinander, so können diese im BODE- und NYQUIST-Plot deutlich unterschieden werden.

5.7 Entwicklung und Charakterisierung einer 280 cm² VOFC

Tabelle 3: Normierte Fitting-Werte von einer 280 cm² und einer 50 cm² VOFC bei unterschiedlichen Stromdichten

Modellparameter	- 1.8 mA cm ⁻²	- 1.8 mA cm ⁻² 50 cm ² Zelle	- 1.8 mA cm ⁻² 50 cm ² Kathode	- 3.6 mA cm ⁻²	- 5.4 mA cm ⁻²	- 7.2 mA cm ⁻²	- 9.0 mA cm ⁻²	- 10.8 mA cm ⁻²
R1 [Ohm*cm ²]	7,84	5,3	-	8,68	8,12	8,4	8,4	8,6
Fehler [%]	1,2	-	-	1,1	0,9	0,9	0,9	0,9
R2 [Ohm*cm ²]	4,76	7,2	-	3,92	4,76	3,92	4,48	4,48
Fehler [%]	3,7	4,3	-	4,5	3,2	3,9	3,4	3,8
Q _{dl1} [mF cm ⁻²]	2,9	5,4	-	1,6	2,2	1,2	1,7	1,4
Fehler [%]	15,9	8,9	-	22,7	11,8	18,9	13,0	15,5
α ₁	0,57	0,72	-	0,7	0,61	0,71	0,64	0,67
Fehler [%]	5,4	2,3	-	4,8	4,7	4,2	4,6	4,7
R3 [Ohm*cm ²]	24,9	15,8	16,9	12,9	9,5	7,6	6,4	7,0
Fehler [%]	1,0	2,6	10,5	1,5	2,3	2,8	3,0	3,0
Q _{dl2} [mF cm ⁻²]	34,0	49,5	22,3	31,4	31,8	29,3	30,0	30,4
Fehler [%]	1,4	2,3	13,4	2,3	2,7	3,7	3,9	4,0
α ₂	0,9	1,0	0,96	0,9	0,9	0,9	0,91	0,88
Fehler [%]	1,0	1,5	5,3	1,5	2,0	2,4	2,5	2,8

Wie bereits vorher durch Referenzelektrodenmessungen an VOFCs gezeigt [189], liess sich die dominante hochfrequente Zeitkonstante hauptsächlich der Anodenreaktion V^{2+}/V^{3+} , die hier durch R2/CPE1 repräsentiert wurde, und die Sauerstoffreduktionsreaktion der niederfrequenten Zeitkonstante (R3/CPE2) zuordnen. Dadurch errechneten sich für den Ladungstransferwiderstand Verhältnisse von Anodenreaktion zu Sauerstoffreduktionsreaktion von 1:79 zwischen beiden im geladenen, bzw 1:27 im entladenen Zustand. In Abbildung 74 sind die NYQUIST- und BODE-Plots einer VOFC bei unterschiedlichen Stromdichten dargestellt. In Tabelle 3 sind die nach dem Modell in Abbildung 72 errechneten Fittingwerte aufgeführt. Deutlich zu erkennen waren zwei Zeitkonstanten, welche im Bereich 1000 Hz bis 10 Hz dem Element R2/CPE1 und im Bereich von 10 Hz bis 0,1 Hz dem Element R3/CPE2 zugeordnet wurden. Wie in Abbildung 74b zu erkennen ist, lagen die Werte für die Resonanzfrequenzen von R2/CPE1 ähnlich bei ca. 120 Hz, die Fittingwerte für R2 zwischen 3,92 und 4,76 Ohm*cm² hatten keine Tendenz, Q_{dl1} wurde von 2,9 mF/cm² auf 1,4 mF/cm² tendenziell kleiner, hatte jedoch einen zweistelligen Fittingfehler und α₁ hatte mit Werten zwischen 0,57 und 0,71 wieder keine deutliche Tendenz. Die Zeitkonstante R2/CPE1 konnte als nahezu unverändert angesehen werden. Bei der hochfrequenten Zeitkonstante R3/CPE2 wurden deutliche Änderungen beobachtet. Unter Last verschoben sich die Peaks der Phasenverschiebung von 0,25 Hz zu höheren Frequenzen bis zu Werten von ca. 1 Hz, während die Werte zeitgleich abnahmen. Die Werte für R3 sanken signifikant von 24,9 Ohm*cm² bei -1,8 mA/cm² auf ca. 7 Ohm*cm² bei einer Stromdichte von -10,8 mA/cm². Q_{dl2} hatte mit Werten zwischen 34 und 30 mF/cm², ebenso wie α₂ mit Werten bei 0,9 keine eindeutigen Veränderungen, was darauf schließen ließ, dass unter diesen Bedingungen keine erkennbaren Veränderungen der kathodischen

5.7 Entwicklung und Charakterisierung einer 280 cm² VOFC

Katalysatorschicht stattfanden. Wie bei anderen PEMFC kann R3/CPE2 als Doppelschichtkapazität und Ladungstransferwiderstand der ORR betrachtet werden, wodurch die kleiner werdenden Werte für R3 auch hier bei niedrigen Überspannungen, eine Abhängigkeit vom Potential gemäß der TAFEL-Gleichung haben [190] sollten.

Der OHM'sche Widerstand R1 hatte mit Werten zwischen 5,3 – 9 Ohm*cm² mehr als eine Dekade höhere Werte als bei anderen Brennstoffzellen [191, 192, 193, 194], was vorrangig durch einen nicht optimalen Aufbau der Zelle mit vermutlich hohen Übergangswiderständen zwischen den Komponenten, sowie der Untersuchung bei Raumtemperatur verursacht wurde. Anderes als bei der Messung von ge- und entladener VOFC stieg R1 von 7,8 Ohm*cm² bei -1,8 mA/cm² auf 9 Ohm*cm² bei -10,8 mA/cm². Vermutlich führten insbesondere hohe Übergangswiderstände zwischen der nicht heiß verpressten CCM und GDL und der durch die verwendeten Filze zu geringe Gegendruck aus dem Zwischenraum zu diesen hohen Werten. Die Kontaktierung konnte sich folglich auch während der Messung verändern, weshalb leicht schwankende Werte beobachtet wurden.

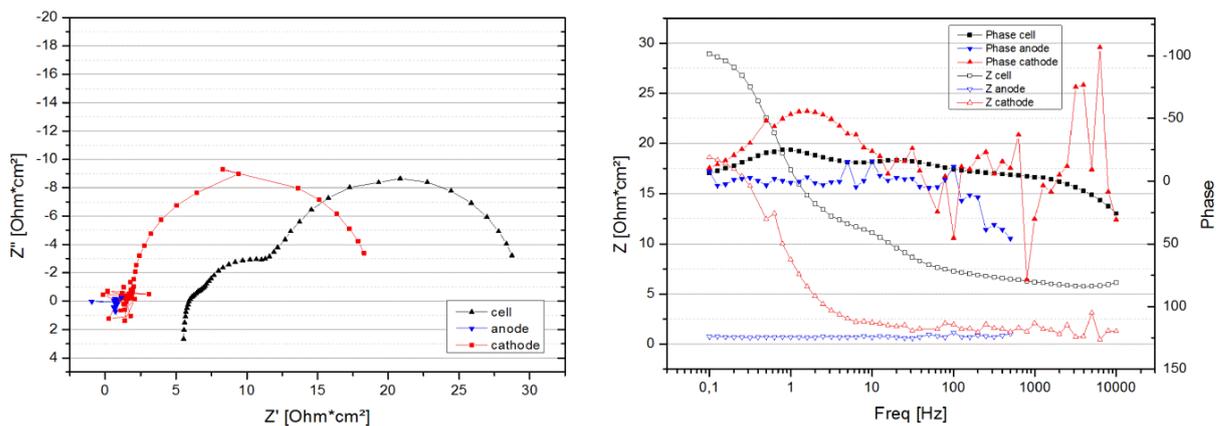


Abbildung 75: NYQUIST- und BODE-Plots der Impedanzmessungen einer 50 cm² VOFC bei einer Entladestromdichte von -1,8 mA/cm²

Der in Abbildung 75 dargestellte NYQUIST-Plot der Zellimpedanzen einer 50 cm² Zelle bei einer Stromdichte von -1.8 mA/cm² hatte einen ähnlichen Verlauf wie der einer 280 cm² Zelle. Der deutlichste Unterschied war die bei Frequenzen zwischen 2 kHz bis 200 Hz kontinuierlich abfallende Phasenwinkelverschiebung, die bei der 280 cm² Zelle nicht beobachtet wurde. Die Spektren der Anoden- und Kathodenimpedanzen hatten diesen Verlauf ebenfalls nicht, wobei die gemessenen Impedanzen und Phasenwinkel in einem weiten Bereich stark verrauscht waren. Die Messung der Halbzellenimpedanzen beinhaltet allerdings nicht den Einfluss der beiden Membranen, weshalb die Ursache auch dort gelegen haben könnte. Letzteres galt auch für die Zeitkonstante im Bereich von 6 Hz bis 100 Hz, welche bei der direkten Messung der Halbzellenimpedanzen nicht auftrat. Die in Tabelle 3 aufgeführten Fittingwerte hatten im Vergleich zu den Messwerten der 280 cm² Zelle ähnliche Werte. Der Verlauf der Anodenimpedanzen hatte dabei vorwiegend OHM'sches Verhalten, der Verlauf der Kathodenimpedanzen

zen vorwiegend Ladungstransferwiderstände. Der Wert des gemessenen Ladungstransferwiderstandes der Kathode hatte unter Berücksichtigung des Fittingfehlers mit einem Wert von $16.9 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ einen ähnlichen Wert wie der der gesamten Zelle ($15.8 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$), aber einen um 32 % niedrigeren Wert als der der 280 cm^2 Zelle. Der ohmsche Widerstand der 50 cm^2 Zelle lag mit $5.3 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ ebenfalls um 32 % niedriger als der der 280 cm^2 Zelle ($7.8 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$), was im Gesamten die etwas höhere Leistungsfähigkeit der 280 cm^2 Zelle erklärt.

5.8 Entwicklung und Untersuchungen eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs

Durch die Kombination einer kathodischen, redox-flow-basierten Durchflusshalbzelle und einer Titan/Iridium-basierten anodischen Halbzelle für die Sauerstoffentstehungsreaktion (engl.: oxygen evolution reaction – OER), konnte ein Vanadium/Wasser-Elektrolyseur (V-PEMWE) aufgebaut und untersucht werden. Für die Regenerierung des Energiespeichermediums einer VOFC ist vorrangig die Reduktion von V^{3+} zu V^{2+} wichtig, allerdings kann durch Nebenreaktionen wie chemische und elektrochemische Oxidation mit Sauerstoff, ein Anteil V(IV) enthalten sein. Aus diesem Grund und aufgrund der einfachen Verfügbarkeit von $\text{V}^{3,5+}$ -Lösungen wurden zuerst die Eigenschaften eines V-PEMWE mit einer äquivalenten Mischung aus V(III) und V(IV) untersucht. In Abbildung 76a sind die Potentiale und die Klemmspannung des Elektrolyseurs zu Beginn der Messungen mit einer $\text{V}^{3,5+}$ -Lösung dargestellt. Die Zellspannung hatte bei diesem Versuch einen Wert von ca. 1,05 V und verringerte sich während der 60 s Versuchszeit geringfügig. Das Anodenpotential hatte einen Wert von 1,45 V vs. NHE und verringerte sich ebenfalls geringfügig um 20 mV. Grundsätzlich waren die Zellspannung und die Potentiale außer dem Redoxpotential äußerst unterschiedlich während der Versuche, was vor allem an der Anode gelegen haben dürfte, da durch Diffusion von Katholytlösung leicht Mischpotentiale entstehen konnten wenn der Elektrolyseur nicht in Betrieb war und sich Anodenpotential und Zellspannung soweit erniedrigen konnten dass selbst Zellspannungswerte von wenigen Millivolt gemessen wurden. Bei diesem Versuch waren Zellspannung und Anodenpotential noch durch den vorherigen Versuch polarisiert. Anders verhielt es sich mit dem Redox- und Kathodenpotential. Beide Werte lagen bei etwa 0,4 – 0,43 V vs. NHE und damit in einem plausiblen Bereich für eine 1,6 M $\text{V}^{3,5+}$ -Lösung. In Abbildung 76b sind die Polarisationskurven des Elektrolyseurs mit dieser Lösung dargestellt. Die Zellspannung polarisierte schon bei niedrigen Stromdichten schnell auf einen Wert von 1,5 V und verlief dann in etwa geradlinig mit Erhöhung des Stromes weiter, wobei der Elektrolyseur keine Massentransportlimitierungen hatte. Die starke Polarisierung bei niedrigen Stromdichten, d.h. die notwendige Aktivierungsenergie wurde vorrangig für die kathodische Reduktionsreaktion benötigt. Dieser Umstand resultiert daraus, dass V(IV) nicht zu V(III) reagiert, sondern als Zweielektronenübergang zu V(II) und schließlich chemisch weiter zu V(III). Der Anteil an V(III) konnte aber direkt zu V(II) reagieren. Dadurch war das Reduktionspotential stark negativ im Bereich der Reduktion von V(III) zu V(II). Der gedachte Nulldurchgang des

5.8 Entwicklung und Untersuchungen eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs

geradlinigen Anteils des Kathodenpotentials war $-0,04$ V vs. NHE und damit war das Überpotential ca. 440 mV gegenüber dem Ruhepotential oder 380 mV gegenüber dem Standardpotential ($+0,34$ V).

Tabelle 4: Aus Polarisationskurven errechnete spezifische Widerstände und Überpotentiale eines V-PEMWE ($1,6$ M $V^{3,5+}$, 2 M H_2SO_4 , 40 cm^2)

	Spez. Widerstand ($\Omega \cdot cm^2$)	Nulldurchgang (V)	Überpotential (mV) vs. φ^0
Zelle	14	1,51	790
Anode	9	1,52	280
Kathode	4	-0,04	380

Für das Anodenpotential lag das Überpotential bei $1,52$ V vs. NHE nur ca. 50 mV gegenüber dem Ruhepotential oder 280 mV gegenüber dem Standardpotential. Bei allen Betrachtungen galt zu beachten, dass das berechnete Anodenpotential ebenfalls die IR-Verluste von Membran und Elektrolyt enthielt. Die Kathode benötigte damit eine etwas höhere Aktivierungsenergie als die Anode (Verhältnis ca. $1:0,7$) bezogen auf die Standardpotentiale. Anders verhielt es sich mit dem Winkel des geradlinigen Verlaufs der Polarisationskurven (Widerstandswerte).

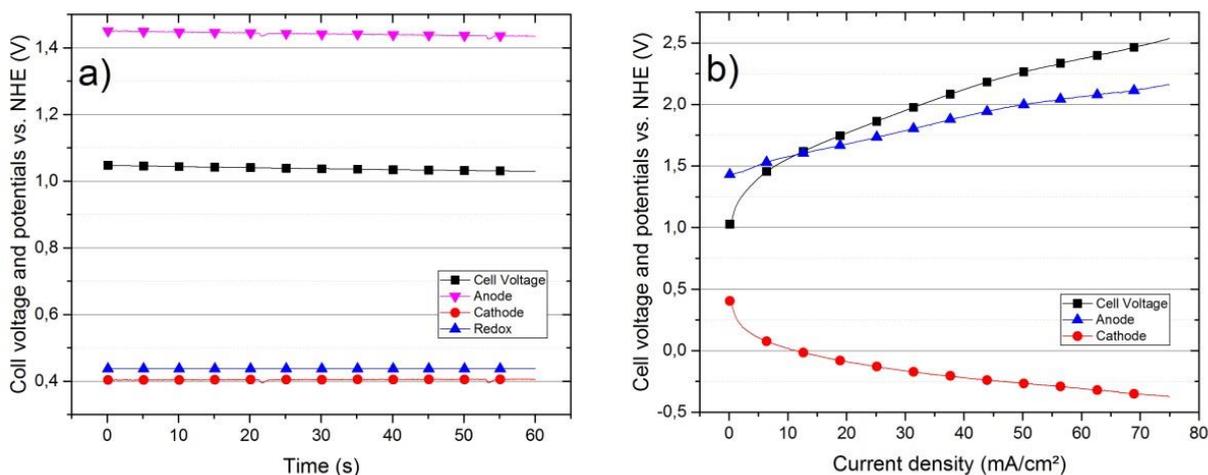


Abbildung 76: a) Klemmspannung und Potentiale und b) Strom-/Spannungskurven eines V-PEMWE (40 cm^2 , $1,6$ M $V^{3,5+}$, 2 M H_2SO_4 , Kathodenpotentiale berechnet)

Die Anode zeigte einen Widerstand von 11 $\Omega \cdot cm^2$, die Kathode 3 $\Omega \cdot cm^2$ und die Zelle 14 $\Omega \cdot cm^2$. Anhand dieser Messung ließ sich nicht differenzieren, welche der Reaktionen schneller war, da keine Aussage zu Membran und Katholyt getroffen werden konnte. Es ließ sich nur messen, dass der Widerstand von Anode + Membran + Katholyt ca. $4x$ höher war als der der Kathode. Die durchgeführte Messung ergab, dass die Leistungslimitierung aber hauptsächlich von der Geschwindigkeit der Kathodenreaktion bestimmt wurde, nicht jedoch die Effizienz. Die Anode konnte praktisch ohne Potentialgrenze polarisiert werden, wohingegen für die Kathode die Wasserstoffentwicklung die Grenze bildete und die ab ca. $-0,45$ V - $-0,50$ V vs. NHE an Kohlenstoff sichtbar einsetzte. Bei der Durchführung

5.8 Entwicklung und Untersuchungen eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs

dieser Messung wurde ein Kathodenpotential von $-0,37$ V vs. NHE erreicht und eine Extrapolation ergab, dass $-0,45$ V vs. NHE bei 90 mA/cm² erreicht worden wären.

Für weitere Aussagen bezüglich der Widerstandsverhältnisse wurden die in Abbildung 77 dargestellten Impedanzspektren von Zelle und Kathode aufgenommen. Schon bei einem rein qualitativen Vergleich der beiden Darstellungen ließ sich erkennen, dass die Kathode den größten Beitrag zu den Ladungstransferwiderständen lieferte, d.h. die niedrigere Geschwindigkeit beider Reaktionen hatte.

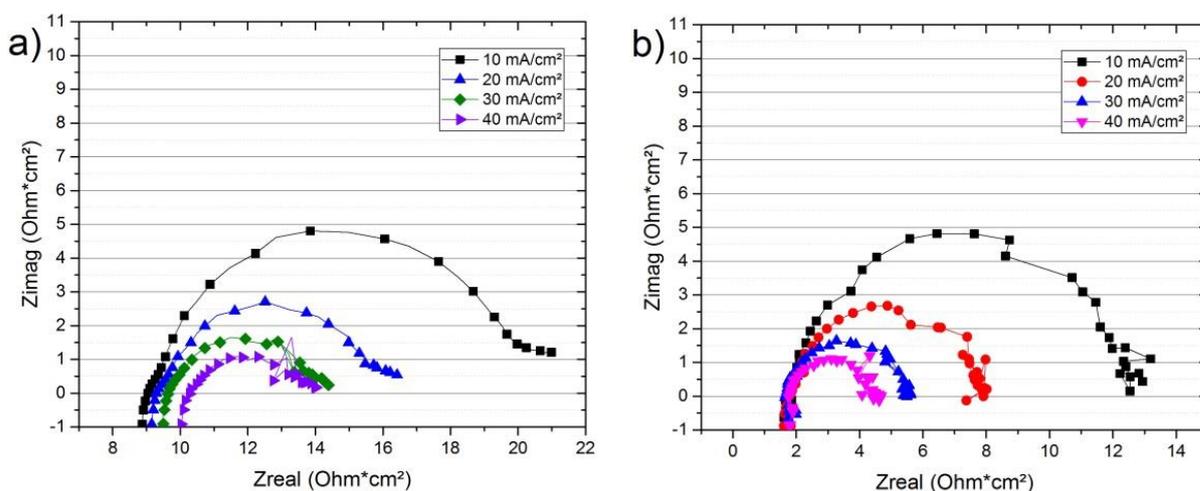


Abbildung 77: NYQUIST-Plots der a) Zellimpedanzen und b) Kathodenimpedanzen eines V-PEMWE bei verschiedenen Stromdichten (40 cm², $1,6$ M $V^{3,5+}$, 2 M H_2SO_4)

Allerdings fehlte bei den Kathodenimpedanzen der Anteil, der bei den Zellimpedanzen bei den niedrigsten Frequenzen in Erscheinung trat und bewirkte, dass der NYQUIST-Plot einen waagerechten Verlauf zeigte (siehe 10 mA/cm²).

Im Zusammenhang mit den später besprochenen Impedanzspektren von V^{3+} war zu vermuten, dass es sich um einen Anteil des anodischen Ladungstransferwiderstandes bei niedrigeren Resonanzfrequenzen handelte, der mit dem der Kathode überlagert war. In Abbildung 78 ist ein vereinfachtes Ersatzschaltbild des V-PEMWE dargestellt. Mit den Ergebnissen der Messungen konnte die erste Zeitkonstante $R1/CPE1$ der Kathodenreaktion zugeordnet werden, die zweite $R2/CPE2$ der Anodenreaktion mit einer etwas niedrigeren Resonanzfrequenz als die Kathodenreaktion. In Tabelle 5 sind die ermittelten Modellparameter aufgelistet. Bei allen Stromdichten dominierten die Durchtrittswiderstandswerte der Kathode. Aufgrund von Schwierigkeiten beim Fitting mit nur geringen Unterschieden in den Impedanzwerten, konnte der Anteil $R3/CPE3$ der Anodenimpedanzen nicht ermittelt werden, zumal das Modell für ein vollständiges Fitting durch eventuelle DE-LEVIE-Impedanzen bei höheren Frequenzen noch komplexer ist. In diesem Zusammenhang waren auch die Werte von α zu interpretieren. Da beide Zeitkonstanten ineinander übergingen, konnte der Exponent nicht wirklich einer Reaktion zugeordnet werden. Ungewöhnlich war die signifikante Erhöhung des OHM'schen Widerstandes $R1$ mit der Stromdichte. Für die Kathode konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden, weshalb Einflüsse dieses

5.8 Entwicklung und Untersuchungen eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs

Zellbestandteils ausgeschlossen werden konnten. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte eine durch Druckerhöhung bei der OER an der Anode hervorgerufene Widerstandserhöhung durch verringerte Kontaktierung der CCM an der GDL oder geringere Leitfähigkeit durch Gasblasen gewesen sein.

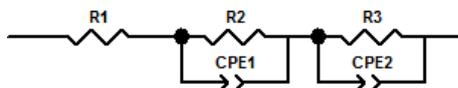


Abbildung 78: Vereinfachtes Ersatzschaltbild für einen Vanadium/Wasser-Elektrolyseur

Der OHM'sche Widerstand R1 der Zelle hatte bei 10 mA/cm² einen Wert von 9,0 Ohm*cm², der der Kathode einen Wert von 1,8 Ohm*cm². Die Differenz von beiden Werten mit 7,2 Ohm*cm² konnte der Summe der Widerstände von Anode + Membran + Katholyt zugeordnet werden. Es war anzunehmen, dass Membran und Katholyt nur einen untergeordneten Beitrag zu dem vergleichsweise hohen Wert lieferte, und der überwiegende Anteil allein der Kathode zugeordnet werden konnte. Bei Berücksichtigung des wesentlich komplexeren Aufbaus der Anode mit den möglichen Übergangswiderständen erschien dieses Verhalten plausibel. Bei Betrachtung der Widerstandswerte aus den Polarisationskurven kann erkannt werden, dass der Widerstand der Zelle bei 14 Ohm*cm² lag und der OHM'sche Widerstand bei ca. 10 Ohm*cm² (aus EIS). Bezüglich zukünftiger Effizienzsteigerungen des Elektrolyseurs sollte deshalb ein Fokus auf die Erniedrigung der Übergangswiderstände der Anode gelegt werden.

Tabelle 5: Modellparameter der Impedanzspektren von Zelle und Kathode eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs bei unterschiedlichen Stromdichten (1,6 M V^{3,5+}, 2 M H₂SO₄, 40 cm²)

Modellparameter	10 mA/cm ²		20 mA/cm ²		30 mA/cm ²		40 mA/cm ²	
	Zelle	Kathode	Zelle	Kathode	Zelle	Kathode	Zelle	Kathode
R1 [Ohm*cm ²]	9,0	1,8	9,3	1,7	9,6	1,6	10,2	1,8
R2 [Ohm*cm ²]	10,9	10,8	6,8	6,1	4,2	3,8	3,5	2,9
α ₂	0,9		0,84		0,86		0,80	

In Abbildung 79a sind die Klemmspannung und die Potentiale eines V-PEMWE mit 1,6 M V³⁺-Lösung dargestellt. Wie bei dem vorherigen Versuch sanken die Zellspannung und das Anodenpotential durch den vorhergehenden Versuch durch wahrscheinliche Diffusion von Vanadiumlösung in den Anodenraum und durch Diffusion von Sauerstoff aus dem Anodenraum. Das Kathodenpotential und das Redoxpotential hatten mit ca. -0,2 V vs. NHE plausible Werte für eine V³⁺-Lösung. In Abbildung 79b sind die Polarisationskurven des Elektrolyseurs mit einer V³⁺-Lösung dargestellt. Die Klemmspannung der Zelle lag bei etwa 0,75 V und das Kathodenpotential bei 0,59 V vs. NHE. Beide Werte waren niedriger als die Werte in Abbildung 79a und deren Ursache die hohe Zeitspanne zwischen beiden Experimenten war. Dadurch ließ sich aber das vorher beschriebene Vermutung der Diffusion von Vanadiumionen erkennen, da der Verlauf von Spannung und Anodenpotential zuerst nichtlinear war und ab Strom-

5.8 Entwicklung und Untersuchungen eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs

ichten von ca. 20 mA/cm² weiter linear verlief. Wie bei den Polarisationskurven von dem Elektrolyseur mit V^{3,5+}-Lösungen wurden Werte für Aktivierungsüberspannungen, bzw. –potentiale und Widerstände berechnet (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Aus Polarisationskurven errechnete spezifische Widerstände und Überpotentiale eines V-PEMWE (1,6 M V³⁺, 2 M H₂SO₄, 40 cm²), ¹ bezogen auf das Ruhepotential

	Spez. Widerstand (Ohm*cm ²)	Nulldurchgang (V)	Überpotential (mV) vs. ϕ^0
Zelle	14	1,68	270
Anode	11	1,48	250
Kathode	3	-0,20	20 ¹

Der Wert für das Aktivierungsüberpotential der Anode war mit 250 mV in etwa der Gleiche wie für die andere Lösung, weshalb davon ausgegangen werden konnte, dass sich die Kathode bezüglich Einflussfaktoren auf die Aktivierungsenergie kaum verändert hatte. Anders verhielt es sich mit dem Aktivierungsüberpotential der Kathode, die nur noch einen Wert von 20 mV anstatt 380 mV hatte. Wie schon vorher diskutiert, war dies durch die fehlende direkte Reduktion zu V³⁺ verursacht worden und das Überpotential damit hoch. Bei der Reduktion von V³⁺ zu V²⁺ konnte die Reduktion direkt erfolgen, wodurch das Überpotential niedriger war. Damit war auch die Aktivierungsüberspannung der Zelle insgesamt niedriger als bei der anderen Lösung.

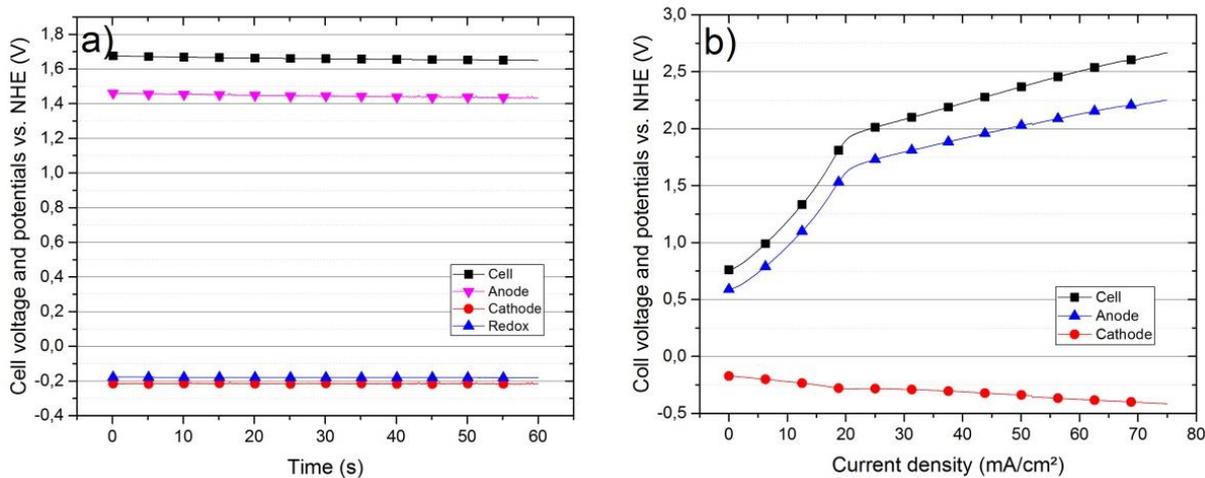


Abbildung 79: a) Klemmspannung und Potentiale und b) Strom-/Spannungskurven eines V-PEMWE (40 cm², 1,6 M V³⁺, 2 M H₂SO₄, Kathodenpotentiale berechnet)

Die Werte der spezifischen Widerstände änderten sich für Anode von 9 Ohm*cm² auf 11 Ohm*cm² und für die Kathode von 4 Ohm*cm² auf 3 Ohm*cm², wobei sich der Wert für die Zelle nicht änderte (14 Ohm*cm²). Eigentlich sollte sich der Wert der Anode nur durch Alterungsprozesse erhöhen und

5.8 Entwicklung und Untersuchungen eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs

der Wert der Anode einen anderen Wert als bei der anderen Lösung haben. Dadurch dass der Zellwiderstand unverändert geblieben war, konnten Fittingtoleranzen nicht ausgeschlossen werden oder aber es sich um wirkliche Veränderungen der Verhältnisse beider Halbzellen gehandelt haben.

In Abbildung 80 sind die Ergebnisse der EIS dargestellt. Anders als bei der Messung der Zelle mit $V^{3,5+}$ -Lösung konnte selbst bei geringeren Stromdichten kein Ladungstransferwiderstand für die Reduktion gemessen werden, sondern nur OHM'sche Anteile (siehe Abbildung 80b). Die Zellimpedanzen hatten jedoch bei allen Stromdichten Ladungstransferwiderstände, die mit einem gewissen hohen Fehler durch Fitting bestimmt werden konnten. Schon rein qualitativ ließ sich damit erschließen, dass es sich um die Ladungstransferwiderstände der Anode handeln sollte, da die Ladungstransferwiderstände der Kathode nicht messbar gering waren.

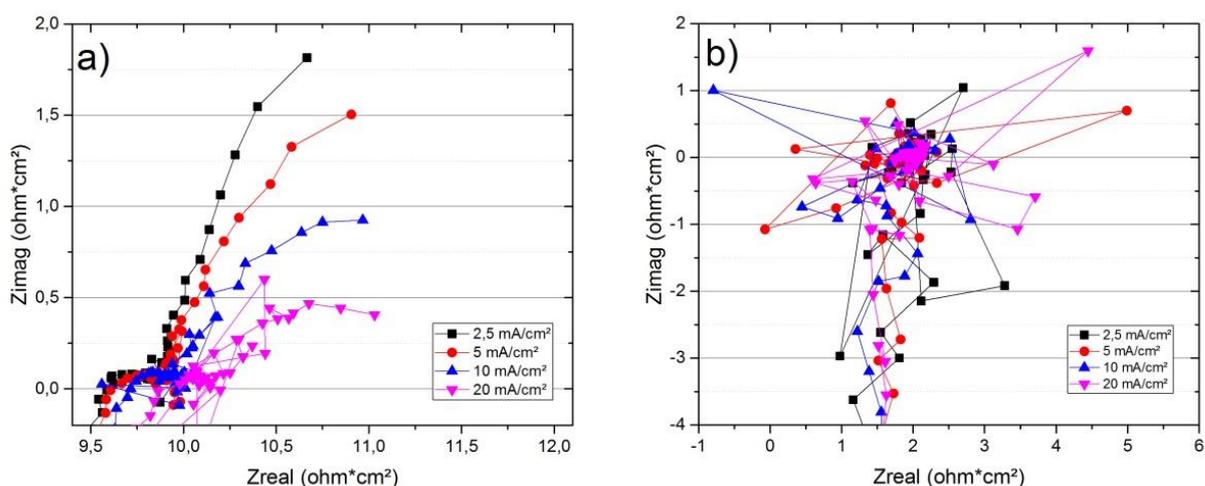


Abbildung 80: NYQUIST-Plots der a) Zellimpedanzen und b) Anodenimpedanzen eines V-PEMWE bei verschiedenen Stromdichten (40 cm², 1,6 M V³⁺, 2 M H₂SO₄)

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Fittings aufgelistet. Die OHM'schen Widerstände R1 der Zelle hatten mit $\sim 9,5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ in etwa ähnliche Werte wie bei der 1,6 M $V^{3,5+}$ -Lösung. Ebenso verhielt es sich mit den OHM'schen Widerständen ($\sim 1,8 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$) der Kathode. Wie bei der Messung mit der 1,6 M $V^{3,5+}$ -Lösung erhöhten sich die OHM'schen Widerstände der Zelle mit der Stromdichte. Die Ladungstransferwiderstände ergaben, dass bei diesem Versuch die OER wesentlich langsamer ablief als die V^{3+} -Reduktion, ein Verhältnis aber nicht bestimmt werden konnte. Die Messbarkeit der Anodenreaktion ließ jedoch einen Vergleich mit den Werten der Reduktion mit $V^{3,5+}$ zu. Bei 10 mA/cm² hatte der Ladungstransferwiderstand der Anodenreaktion einen Wert von 3,0 Ohm*cm². Bei der Reduktion von $V^{3,5+}$ hatte die Kathodenreaktionen einen Wert von 10,8 Ohm*cm². Bei der Reduktion von $V^{3,5+}$ war die OER ca. 3x schneller als die Reduktion von V(IV). Bei der Reduktion von V^{3+} war die OER schnell (1,5 Ohm*cm²) gegenüber dem OHM'schen Widerstand der Zelle, aber langsamer als die V^{3+} -Reduktion. Bei diesem Versuch zeigte sich noch deutlicher, dass die OHM'schen Widerstände der Kathode deutliche Verluste für die Effizienzen der Zelle waren, nicht jedoch für die Leistungsfähigkeit, da diese durch die Kathode bestimmt wurde.

5.8 Entwicklung und Untersuchungen eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs

Tabelle 7: Modellparameter der Impedanzspektren von Zelle und Kathode eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs bei unterschiedlichen Stromdichten (1,6 M V³⁺, 2 M H₂SO₄, 40 cm²)

Model Parameter	2,5 mA/cm ²		5 mA/cm ²		10 mA/cm ²		20 mA/cm ²	
	Zelle	Kathode	Zelle	Kathode	Zelle	Kathode	Zelle	Kathode
R1 [Ohm*cm ²]	9,4	~1,8	9,44	~1,8	9,56	~1,8	9,68	~1,8
R2 [Ohm*cm ²]	21,0	-	5,7	-	3,0	-	1,5	-
α ₂	0,8		0,83		0,76		0,71	

In Abbildung 81 sind die Potentiale, Spannung und Stromdichte eines V-PEMWE bei der Elektrolyse einer V^{3,5+}-Lösung dargestellt. Insbesondere am Redoxpotential des Katholyten erkennbar, ließ sich die gesamte Elektrolyse in drei Bereiche einteilen, wobei an der Anode immer Sauerstoff gebildet wurde:

1. 0,0 – 1,0 h V(IV) zu V(III)
2. 1,0 h – 3,6 h V(III) zu V(II)
3. >3,6 h Wasserstoffentwicklung (HER)

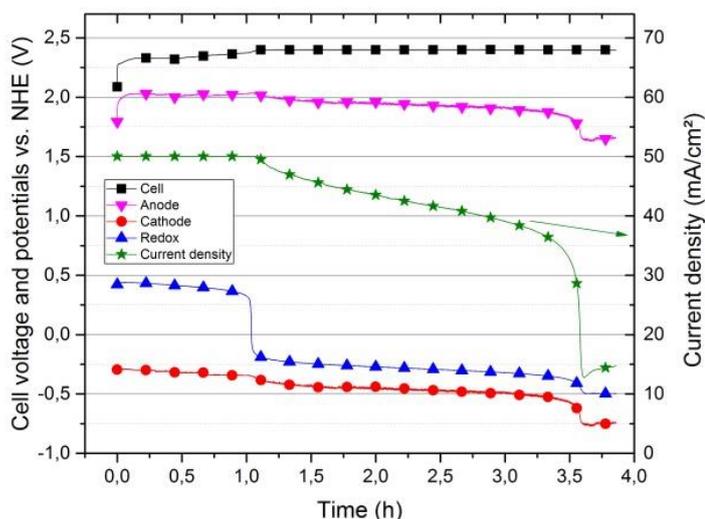


Abbildung 81: Zellspannung, Potentiale und Stromdichte eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs (1,6 M V^{3,5+}, 2 M H₂SO₄, 40 cm²)

Der erste Abschnitt der Elektrolyse erfolgte galvanostatisch mit einer Stromdichte von 50 mA/cm², wobei die Zellspannung bei ca. 2,3 V lag und sich mit der Zeit erhöhte. Das Redoxpotential sank in diesem Abschnitt erwartungsgemäß nach NERNST'schem Verhalten bis zum Umschlagspunkt nach V(III). Das Kathodenpotential polarisierte deutlich wie bei der Diskussion der Polarisationskurven bereits festgestellt auf -0,29 V vs. NHE, da die Reduktion von V(IV) direkt zu V(II) und damit mit hohem Überpotential abläuft. Das Anodenpotential polarisierte auf 2,05 V vs. NHE und blieb im ersten Abschnitt in etwa konstant. Das Überpotential der Kathode gegenüber dem Standardpotential war 820 mV, das der Kathode 690 mV. Wie in den vorangegangenen Messungen gezeigt, hatte zwar die OER einen ca. 3x so hohen Ladungstransferwiderstand wie die V(IV)-Reduktion, aber auch einen wesentlich

5.8 Entwicklung und Untersuchungen eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs

höheren OHM'schen Widerstand, wodurch die OER ein insgesamt etwas höheres Überpotential hatte als die V(IV)-Reduktion.

Im zweiten Abschnitt konnte die konstante Stromdichte nur noch für einen kurzen Zeitraum aufrechterhalten werden. Schon nach wenigen Minuten Elektrolyse der V(III)-Lösung erreichte die Zellspannung einen Wert von 2,40 V und wurde in den potentiostatischen Modus umgeschaltet. Trotzdem kann in diesem Zeitraum die drastische Veränderung der Polarisierung der Kathode erkannt werden (Abstand zwischen Redoxpotential und Kathodenpotential). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Kathode erhöhte sich deutlich um ca. das dreifache (Überpotential ~ 200 mV statt 690 mV), während die Reaktionsgeschwindigkeit der Anode erwartungsgemäß nahezu unverändert blieb. Wie bereits vorher diskutiert hatte dieser Effekt vorrangig Einfluss auf die Effizienz der Elektrolyse. Die Reduktion von V^{3+} zu V^{2+} kann effizienter erfolgen als die Reduktion von VO^{2+} zu V^{3+} , da der Reaktionsmechanismus einfacher ist. Allerdings kann auch im 1. Abschnitt bei der Reduktion von V(IV) eine etwas höhere Leistung erzielt werden, da der Abstand zur HER größer war (siehe Kathodenpotential im ersten Abschnitt). Durch das im zweiten Abschnitt gesunkene Redoxpotential war der Abstand zur HER ($\sim -0,5$ V vs. NHE) deutlich gesunken, weshalb eine Stromdichteerhöhung leicht zu einer Polarisierung bis in die HER führen konnte, obwohl die Reduktion effizienter verlief. Dies war auch der Grund weshalb die Zellspannung auf 2,4 V begrenzt wurde und warum sich die Stromdichte kontinuierlich mit der Versuchsdauer in diesem Abschnitt verringerte. Daraus ergab sich auch eine weitere Schlussfolgerung. Die leistungsfähigste Art des Betriebes eines solchen Elektrolyseurs ist die Regelung gegen das Kathodenpotential in der Art, dass es von Beginn der Elektrolyse an kurz vor der HER (ca. $-0,45$ V vs. NHE) gehalten wird und damit zu Beginn hohe Leistungsdichten erzielt werden und am Schluss eine HER verhindert wird. In diesem Versuch erreichte das Kathodenpotential am Ende deutlich Werte unterhalb von $-0,5$ V vs. NHE und Gasbläschen wurden im Vorratsgefäß des Katholyten sichtbar. Der dritte Abschnitt war gekennzeichnet von dem vollständigen Vorliegen von V^{2+} im Katholyten und einer weiteren Erniedrigung des Kathodenpotentials auf $-0,75$ V vs. NHE.

Tabelle 8: Umgesetzte Energien, Kapazitäten und Wirkungsgrade der Elektrolysen von $V^{3,5+}$ und V^{3+} ,¹ bezogen auf das Katholytenredoxpotential zu Beginn der Elektrolyse und das Standardpotential von O_2/O^{2-}

	$V^{3,5+}$ zu V^{3+}	V^{3+} zu V^{2+}
Kapazität (Ah) theor.	2,06	4,12
Energie (Wh) theor.	1,63 (790 mV) ¹	6,26 (1,52 V) ¹
Kapazität (Ah)	2,06	4,28
Energie (Wh)	4,99	10,27
Wirkungsgrad EE	32,7	61,0
Wirkungsgrad CE	100	96,3
Wirkungsgrad VE	32,7	63,3

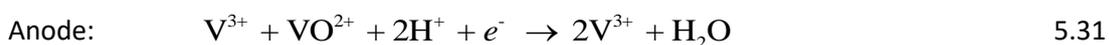
5.9 In-Line Elektrolytregeneration für Vanadium-Redox-Flow-Batterien

In diesem Bereich arbeitete der Elektrolyseur vollständig als PEMWE mit OER und HER. Während der Elektrolyse von $V^{3,5+}$ zu V^{3+} wurden 2,06 Ah (siehe

Tabelle 8) umgesetzt. Dieser Wert wurde als Bezugswert zur Ermittlung der Menge an Katholyt benutzt und der Wert mit 96 mL errechnet. Bei der Reduktion wurden 4,99 Wh an Energie umgesetzt woraus sich ein energetischer Wirkungsgrad von 32,7 % errechnete. Bei der Reduktion von V^{3+} wurden 4,28 Ah umgesetzt, woraus sich eine Ladungsträgereffizienz von 96,3 % errechnete. Der Verlust wurde der HER zugerechnet, d.h. dass während der Elektrolyse mit 0,16 Ah 7 mL H_2 entstanden waren. Die Ladungsträgereffizienz könnte erhöht werden, wenn das Potential der Kathode in einem Bereich vor der HER geregelt wird. Für den energetischen Wirkungsgrad errechnete sich ein Wert von 61,0 %. Der größte Verlust erfolgte dabei durch Polarisierungseffekte, was sich in einer Spannungseffizienz von 63,3 % äußerte.

5.9 In-Line Elektrolytregeneration für Vanadium-Redox-Flow-Batterien

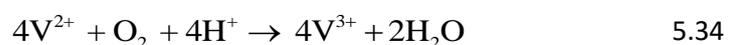
Für die Verwendung von Vanadium-Redox-Flow-Batterien kann eine Mischung aus äquimolaren Teilen von V^{3+} und VO^{2+} als Ausgangslösung eingesetzt werden. Das Gemisch der beiden Oxidationsstufen kann dabei in der Kathoden- und Anodenhalbzelle verwendet werden, um durch Elektrolyse während des ersten Ladevorganges die für den Betrieb einer VRFB notwendigen V^{3+} -Anolyt, bzw. VO^{2+} -Katholytlösungen bereitzustellen:



Anschließend kann das Laden und Entladen der Batterie erfolgen:



Bei Entladung der Batterie auf 0 V Zellspannung oder Mischen der beiden Elektrolyte bei einer beliebigen Zellspannung, entsteht wieder das ursprüngliche äquimolare Gemisch aus V^{3+} und VO^{2+} ($V^{3,5+}$). Während Transport, Lagerung oder Betrieb der Batterie, kann ein vollständiger Luftausschluss oftmals nicht gewährleistet werden, so dass sich vor allem divalente oder trivalente Vanadiumionen durch ihr gegenüber Sauerstoff stark negativen Standardelektrodenpotentials leicht durch Luftsauerstoff oxidieren lassen:



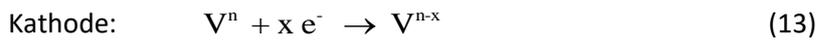
Durch diese Vorgänge ändert sich das äquimolare Verhältnis von V^{3+}/VO^{2+} bzw. V^{2+}/VO_2^+ in Richtung der positiveren Oxidationsstufen, wodurch im praktischen Betrieb ein Kapazitätsverlust in Höhe der durch Luftsauerstoff oxidierten Ionen eintritt. Daneben entsteht aber auch eine Veränderung des pH-Wertes. Das Redoxpotential der Lösung steigt dabei durch die Oxidation. Eine Oxidation von vor allem V^{2+} und V^{3+} im Anolyten einer VRFB oder VOFC durch Luftsauerstoff kann auch während des Betriebes durch z.B. Diffusion durch medienführende Leitungen oder Vorratsbehälter geschehen. Dabei verschiebt sich das Verhältnis ebenso in Richtung der positiveren Oxidationsstufen des Vanadiums und führt zu einem Kapazitätsverlust der Batterie. Derzeit wird versucht, die Oxidationsvorgänge durch Inertisierung mit z.B. Stickstoff als Inertgas zu vermeiden, was jedoch bei Handhabung des Elektrolyten durch Umpumpen an Luft oder durch Diffusion von Sauerstoff durch medienführende Leitungen nicht vollständig vermieden werden kann. Eine weitere angewendete Möglichkeit zur Vermeidung des Kontakts von Vanadiumlösung mit Luftsauerstoff ist die Verwendung von inerten organischen Flüssigkeiten (Öle) mit niedrigerer Dichte in den Vorratsbehältern, die einen Puffer zwischen Vanadiumlösung und gasförmiger Atmosphäre bilden. In Abhängigkeit vom Potential an der jeweiligen Elektrode können generell während einer Elektrolyse einer wässrigen Vanadiumlösung folgende Reaktionen ablaufen:



Wie in vorherigem Kapitel beschrieben, lassen sich die Reaktionen 5.34 und 5.35 unter Zuhilfenahme von elektrischer Energie in einer Elektrolysezelle umkehren. Durch Benutzung eines solchen V-PEMWE im Anolytenkreislauf einer VRFB könnte somit ein Ausgleich der Stoffmengen stattfinden und durch Oxidation verlorengegangene Kapazität wieder hergestellt werden. Die Elektrolyse könnte jederzeit im Betrieb der Batterie erfolgen. Weiterhin könnten oxidierte $V^{3,x}$ -Ausgangslösungen regeneriert werden.

Eine andere Alternative bietet eine Reduktion von V(V) im Kathodenkreislauf einer VRFB durch Elektrolyse der Katholytenlösung. Anders als die Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie, sollte der umgekehrte Prozess aus Effizienzgründen mit möglichst niedriger Zellspannung erfolgen. Die Standardpotentialdifferenzen für die Reduktion von V(III), V(IV) und V(V) mit Sauerstoff betragen 1,48 V, 0,89 V und 0,23 V. Mit 230 mV Zellspannung hätte ein Elektrolyseur der V(V) zu V(IV) reduziert deutlich höhere Effizienzen und Geschwindigkeiten als bei den anderen Reaktionen. Bei der Verwendung von oxidierten $V^{3,x}$ -Lösungen tritt in einer VRFB der Fall ein, dass der SOC der positiven Halbzelle höher

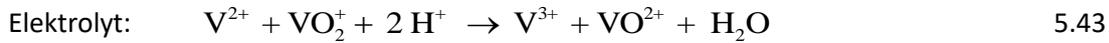
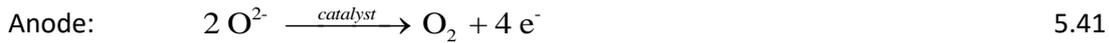
ist als der der negativen. Um diesen Unterschied wieder auszugleichen, kann der SOC durch die Reduktion von V(V) oder V(IV) im Katholyten durch Elektrolyse gesenkt werden, also im entladene oder geladene (auch teilweise geladene) Zustand der VRFB, wobei die Elektrolyse im geladene Zustand zu bevorzugen wäre. Eine Möglichkeit wäre die Verwendung eines V-PEMWE zum SOC-Ausgleich, wobei die Reduktion von V(V) beliebig bis zum V(II) erfolgen kann:



Dabei muss beachtet werden, dass eine Elektrolyse Protonen in der Lösung erzeugt und damit den pH-Wert verändert. Dieses Ungleichgewicht muss durch Diffusion durch die Membran ausgeglichen werden oder durch Mischen von Anolyt und Katholyt nach der Elektrolyse. Das Mischen von Elektrolyten ist zum Ausgleich von Elektromigrationseffekten in VRFB-Systemen normalerweise vorgesehen, so dass durch die Elektrolyse diesbezüglich keine Nachteile entstehen.

Bei der Elektrolyse von V(V)-Lösungen bieten membranlose oder mit mikroporösen Separatoren ausgestattete Zellen eine Alternative zur Verwendung eines V-PEMWE, wodurch die Zellen potentiell preiswerter und robuster zu verwirklichen sind. Eine solche Zelle kann mit der Verwendung einer Anode mit Sauerstoffentstehungskatalysator verwirklicht werden. An der Kathode wird dabei analog zu einem V-PEMWE V(V) reduziert. Ohne Membran wird nach einer gewissen Zeit der Elektrolyse entstandenes V(IV) von der Kathode an die Anode gelangen und als Konkurrenzreaktion zur OER wieder zu V(V) oxidiert werden, was letztendlich einen Effizienzverlust darstellt. Die Diffusion von V(IV) an die Anode kann wenn nötig durch die Verwendung von preiswerten mikroporösen Separatoren verringert werden. Die Anode sollte dabei ein möglichst niedriges Sauerstoffentstehungsüberpotential haben, die Kathode ein hohes Wasserstoffentstehungsüberpotential. Je nach Potentiallage der Kathode können aber auch elektrochemisch stabile Metalle eingesetzt werden, da eine Reduktion zu V(IV) ausreichend ist. Als Anode bieten sich kommerziell verfügbare dimensionsstabile Anoden (DSA) an, die aus einem Träger aus Titan bestehen und mit Iridiumoxid beschichtet sind. DSAs sind in einem breiten Spektrum an Geometrien und Größen verfügbar. Als Kathode bietet sich jedes in dem Potentialbereich stabile Elektrodenmaterial an, an dem in dem Potentialbereich kein Wasserstoff entsteht und die Reduktion von V(V) schnell verläuft. Da hohe Stromdichten aus Kostengründen wünschenswert sind und die Stromdichte der Elektrolyse vorrangig durch das Wasserstoffentstehungspotential begrenzt ist, bietet es sich an die Elektrolyse so zu regeln, dass das Potential der Kathode oberhalb des Wasserstoffentstehungspotentials gehalten wird. An Kohlenstoffkathoden ist damit eine Reduktion bis zum V(II) möglich, das schließlich chemisch unter Reduktion von (V) bis zum V(IV) reagiert:

5.9 In-Line Elektrolytregeneration für Vanadium-Redox-Flow-Batterien



Ein einfacher Aufbau einer solchen Elektrolysezelle besteht aus einem Behälter für Anode und Kathode und einer Möglichkeit für den Sauerstoffaustritt (siehe Abbildung 33). Die Zelle kann dabei kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgelegt werden. Für den Betrieb im Katholytenkreislauf einer VRFB bietet sich ein kontinuierlicher Aufbau an.

Die Elektrolyse des Katholyten sollte soweit geschehen, dass die Menge an entstandenem VO_2^+ der Menge an verbliebenem V^{3+} im Anolyten entspricht, d.h. beide SOC's gleich sind, da sonst ein Ungleichgewicht in die andere Richtung entsteht. Dadurch werden die Anteile der V-Oxidationsstufen ausgeglichen und die volle Kapazität der Batterie steht wieder zur Verfügung. Dazu ist allerdings die Erkennung der Menge an produziertem V(V) notwendig, was entweder über Redoxpotentialmessung oder zum Beispiel Spektroskopie erfolgen kann.

Eine andere Methode zur Erkennung des Endpunktes der Elektrolyse ist die Verwendung einer VRFB. Da sich die Menge an VO_2^+ während der Elektrolyse im Katholyten verringert und damit die Effizienz niedriger wird, empfiehlt es sich bei parallelem Betrieb der Elektrolyse zu einer VRFB, diese während der Elektrolyse so zu laden, dass entstandenes VO_2^+ an der Anode der VRFB zu VO_2^+ oxidiert wird und damit gleichzeitig überschüssiges V^{3+} an der Kathode der VRFB zu V^{2+} reduziert wird bis das Ungleichgewicht wieder ausgeglichen worden ist. Dies kann zum Beispiel dadurch geschehen, dass die Spannung der VRFB auf dem Klemmspannungswert der VRFB vor Beginn der Elektrolyse gehalten wird. Ohne die Elektrolyse fließt ein konstanter Diffusionsgrenzstrom der die Selbstentladung kompensiert. Mit Beginn der Elektrolyse erniedrigt sich das Katholytenpotential, wodurch sich ein höherer elektrischer Strom durch die VRFB einstellt und dann wieder asymptotisch abnimmt. Der Verlauf der Elektrolyse kann damit an einem charakteristischen Verlauf der Stromkurve der VRFB erkannt und beendet werden, bevor die Effizienz der Elektrolyse unter einen gewünschten Wert sinkt oder das Ende des Ausgleichs erreicht worden ist.

In Abbildung 82a sind die Potentiale und Zellspannungen einer solchen Elektrolysezelle mit 1,6 M V(V)-Lösung dargestellt. Anoden-, Kathoden-, und Redoxpotential hatten wie zu erwarten alle den gleichen Wert des Redoxpotentials der VO_2^+ -Lösung von 1,23 V. Die Zellspannung zeigte einen Wert von 0 V, da Anoden- und Kathodenpotential den gleichen Wert aufwiesen, d.h. kein Sauerstoff an der Anode war.

In Abbildung 82b sind die Potentiale, elektrischer Strom und die Zellspannung während der Elektrolyse einer 1,6 M VO_2^+ -Lösung in 2 M H_2SO_4 dargestellt. Das Kathodenpotential wurde auf einen Wert von -0,90 V vs. Hg/Hg₂SO₄ (-0,25 V vs. NHE) geregelt und änderte sich während der Elektrolysedauer nicht.

5.9 In-Line Elektrolytregeneration für Vanadium-Redox-Flow-Batterien

Das Kathodenpotential entsprach einem Wert von ca. 200 – 250 mV unter dem Potential einer signifikanten Wasserstoffentstehung an Kohlenstoffelektroden. Die Wahl des Potentials bildete einen Kompromiss zwischen unerwünschter Wasserstoffentstehung und Triebkraft für die Sauerstoffentstehungsreaktion. Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode stellte sich ein elektrischer Strom mit einer Stromdichte von ca. 0,25 – 0,20 A/cm² ein, der während der Reaktionszeit kontinuierlich abnahm. Mit dem Beginn der Elektrolyse zeigte sich an der Anode eine starke Gasentwicklung, die bis zum Ende des Versuches anhielt. Die umgesetzte Strommenge war das Integral der Stromdichtekurve und betrug 7,3 Ah.

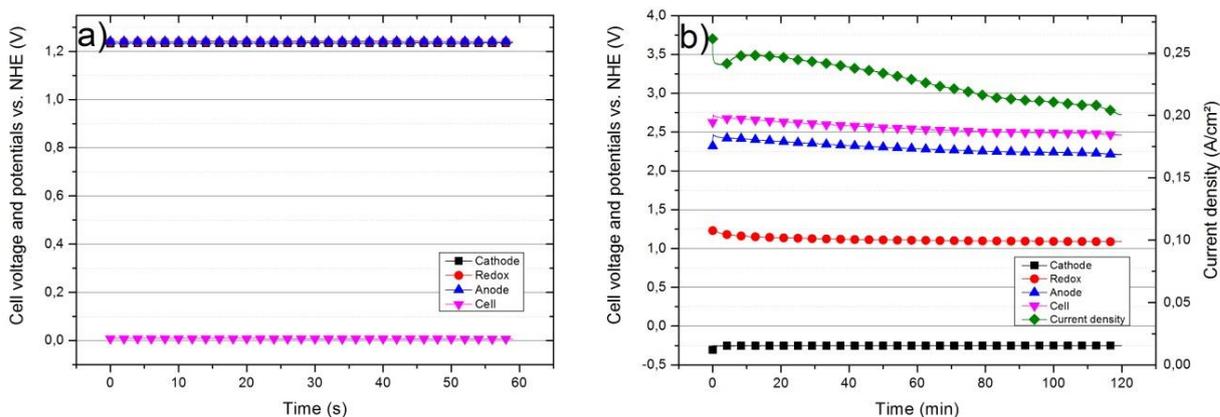


Abbildung 82: a) Potentiale und Zellspannung vor der Elektrolyse einer 1,6 M VO₂⁺ in 2 M H₂SO₄ (WE – Graphitfilz; CE – Iridiumblech, Potentiale gegen NHE) und b) Potentiale, elektrischer Strom und Zellspannung während der Elektrolyse einer 1,6 M VO₂⁺-Lösung in 2 M H₂SO₄ (WE – Graphitfilz; CE – Iridiumblech, Potentiale gegen NHE)

Das Anodenpotential erhöhte sich mit dem Beginn der Elektrolyse durch Polarisation von Redoxpotential der Lösung auf einen Wert von 2,46 V und verringerte sich kontinuierlich auf ca. 2,2 V nach 120 min Elektrolysedauer ab. Der Wert lag deutlich über dem Standardelektrodenpotential der Sauerstoffentstehungsreaktion und ermöglichte dadurch die Sauerstoffentwicklung an der Anode.

Die Differenz zwischen Anoden- und Kathodenpotential war die gemessene Zellspannung von 2,7 – 2,5 V, die während der Elektrolyse die gleiche Tendenz hatte wie das Anodenpotential, da das Kathodenpotential auf einem konstanten Potential gehalten wurde. Das Abfallen des Anodenpotentials und damit der Zellspannung wurde mit einer Zunahme an vierwertigen Vanadylkationen (VO²⁺) in der Lösung, einer Mischpotentialbildung und dadurch mit zunehmenden Nebenreaktionen an der Anode nach erklärt. Mit fortschreitender Reaktion sollte sich das Redoxpotential der Elektrolytlösung durch eine Erhöhung der Menge an VO²⁺ erniedrigen. In

Abbildung 83a ist das Redoxpotential der Elektrolytlösung und der elektrische Strom während der Elektrolyse dargestellt. Zu Beginn der Elektrolyse sollte das Redoxpotential gleich dem Wert des stromlosen Zustands entsprechen und im weiteren Verlauf abnehmen. Der Wert des Redoxpotentials war

5.10 Entwicklung und Aufbau eines Systems aus VOFC und V-PEMWE

mit einem Wert von 1,23 V tatsächlich gleich dem im stromlosen Zustand und verringerte sich im weiteren Verlauf der Messung mit einem typischen Verhalten gemäß der NERNST-Gleichung mit logarithmischem Konzentrationseinfluss.

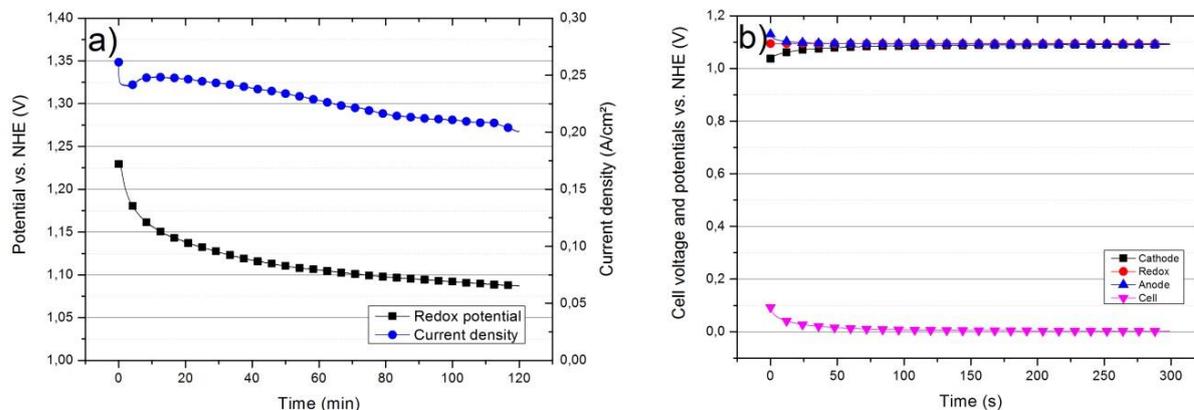


Abbildung 83: a) Redoxpotential und elektrischer Strom während der Elektrolyse einer 1,6 M VO_2^+ -Lösung in 2 M H_2SO_4 (WE – Graphitfilz; CE – Iridiumblech, Potentiale gegen NHE) und b) Potentiale und Zellspannung nach der Elektrolyse einer 1,6 M VO_2^+ in 2 M H_2SO_4 (WE – Graphitfilz; CE – Iridiumblech, Potentiale gegen NHE)

In Abbildung 83b ist der Verlauf der Potentiale und der Zellspannung nach der Elektrolyse einer 1,6 M VO_2^+ -Lösung in 2 M H_2SO_4 dargestellt. Aufgrund von Polarisierungseffekten der stromdurchflossenen Elektroden, unterschieden sich Anoden- und Kathodenpotentiale von dem des Redoxpotentials. Erst im weiteren Verlauf glichen sich die Potentiale dem des Redoxpotentials mit einem Wert von 1,09 V an. Damit war das Redoxpotential der Lösung 114 mV niedriger als vor der Elektrolyse, was auf eine Zunahme an VO^{2+} -Ionen zurückzuführen war. Während der Elektrolyse wurden 7,3 Ah an elektrischem Strom umgesetzt. Bei Betrachtung der Reduktion ohne Nebenreaktionen beträgt der theoretische Wert zur Reduktion von 400 mL 1,6 M VO_2^+ zu VO^{2+} 17,2 Ah. Ohne Nebenreaktion wären ca. 1,5 L Sauerstoff freigesetzt worden. Mittels potentiometrischer Titration wurde ein Vanadiumgehalt von 1,62 mol/L ermittelt. Der Anteil an VO^{2+} betrug nach der Elektrolyse 0,53 mol/L. Zum Erreichen dieser Konzentration wären bei einem vollständigen Umsatz 5,73 Ah erforderlich gewesen. Die Ladungsträgereffizienz der Elektrolyse lag damit bei 78,5 %.

5.10 Entwicklung und Aufbau eines Systems aus VOFC und V-PEMWE

Aus den Erfahrungen des Betriebes der unterschiedlichen Testzellen und aufgrund von theoretischen Annahmen wurde ein Demonstratorsystem aufgebaut, mit dem eine VOFC und ein V-PEMWE bis zu einer Leistung von maximal 1 kW betrieben werden konnte. Der Demonstrator wurde gleichzeitig als Teststand ausgeführt und sollte neben dem Entladevorgang auch den Ladevorgang (Elektrolyse von Vanadium/Wasser) demonstrieren und untersuchen lassen können.

5.10 Entwicklung und Aufbau eines Systems aus VOFC und V-PEMWE

Wie im Schema in Abbildung 60 dargestellt, wurde ein VOFC-System mit vier Flüssigkeitskreisläufen aufgebaut und mit einer V-PEMWE-Zelle kombiniert. Der V-PEMWE wurde parallel zur Fluidik der VOFC aufgebaut und war durch diesen durch Magnetventile abgetrennt. Für das System wurden vier Behälter mit einem Volumen von 5 L verwendet und dienten zur Bevorratung an Vanadiumlösung, Elektrolytlösung für den Zwischenkreislauf, Auffangbehälter für Kondenswasser der VOFC-Kathode und ein Behälter für Spülwasser. 5 L 1,6 M Vanadiumlösung entsprachen einem maximalen Energieinhalt von 321 Wh. Für den Zwischenraumelektrolyt wurde nur eine Menge benötigt, die ausreichte um das Totvolumen in Stack, Rohrleitungen und Sensoren zu füllen und weiterhin eine geringe Menge mehr, um im Behälter eine Begasung mit Luftsauerstoff zu ermöglichen. Die Begasung wurde in Abhängigkeit vom Redoxpotential der Zwischenraumlösung durch einen Massendurchflussregler geregelt. Dafür sollte ein Teil der Luft verwendet werden, die aus dem Stack gelangt. Der Auffangbehälter für entstehendes kathodisches Wasser wurde verwendet, da bei der Umsetzung von 5 L V^{2+} -Lösung 150 mL Wasser als Reaktionsprodukt entstehen, die mit geringen Mengen Vanadium verunreinigt wären. Weiterhin sollte das entstehende Wasser gleichzeitig als Ausgangsmaterial für die Elektrolyse dienen, um den stofflichen Kreislauf zu schließen. Der Spülbehälter sollte für die Aufnahme eines Spülmittels, wie verdünnte Schwefelsäure dienen, da vermutet wurde, dass sich durch diffundiertes Vanadium, die Poren der Katalysatorschicht zusetzen und gelegentliche Spülvorgänge, die Leistungsfähigkeit der Zelle oder des Stacks erhöhen könnten. Bei allen Behältern wurden Füllstandsensoren zugefügt, um Änderungen der Flüssigkeitsmengen durch z.B. osmotischen Druck zu untersuchen, aber auch als Sicherheitsfunktion bei Leckagen innerhalb und außerhalb der Stacks. Das System enthielt damit vier Flüssigkeitskreisläufe. Je einer für die Vanadiumlösung, Zwischenraumlösung, Wasser und Spüllösung. Alle Kreisläufe besaßen eine eigene Pumpe und eigene Vorratsbehälter. Als Pumpen wurden Membranpumpen ausgewählt, da sie Flüssigkeiten auch ansaugen können und damit der Aufbau stark vereinfacht wurde.

Zur Untersuchung des Verhaltens von VOFC-Zellen und für einen sicheren Betrieb, wurden für die verschiedenen Kreisläufe weitere unterschiedliche Sensoren integriert. Dabei waren die wichtigsten zu untersuchenden und sicherzustellenden Parameter:

- Druck und Druckverlust durch den Stack
- Temperaturen der Lösungen und deren Veränderungen durch die Reaktion bei Entladung und Ladung
- Durchflussgeschwindigkeit der Elektrolyte und Gase
- Wasserstoffentwicklung
- Redoxpotentiale

Für einen sicheren und effizienten Betrieb war der Druckverlust durch den Stack von großem Interesse. Den Druckverlust bestimmt insbesondere die Geometrie des Stacks. Da es sich bei der erforderlichen Pumpleistung um einen Energieverlust für die zu speichernde Energiemenge handelt, ist ein möglichst

5.10 Entwicklung und Aufbau eines Systems aus VOFC und V-PEMWE

geringer Druckverlust erstrebenswert. Weiterhin handelt es sich um einen sicherheitstechnischen Aspekt. Durch zu hohe Drücke können leichter Undichtigkeiten, insbesondere am und im Stack auftreten und damit zu Korrosion und Energieverlust führen.

Insbesondere für neue Elektrolyte sind die Temperatureigenschaften von besonderem Interesse. Einerseits ist es für die Prozessführung wichtig zu wissen, wie hoch die Energieabgabe als Wärmezuführung in den Elektrolyt ist, um ggf. Überhitzungen zu vermeiden, andererseits ist das Verhalten bei niedrigen Temperaturen wichtig, da die Reaktionskinetik stark mit der Temperatur abnimmt und Feststoffe aus hochkonzentrierten Elektrolytlösungen ausfallen können. Aus diesen Gründen wurden Wärmeübertrager für das System vorgesehen.

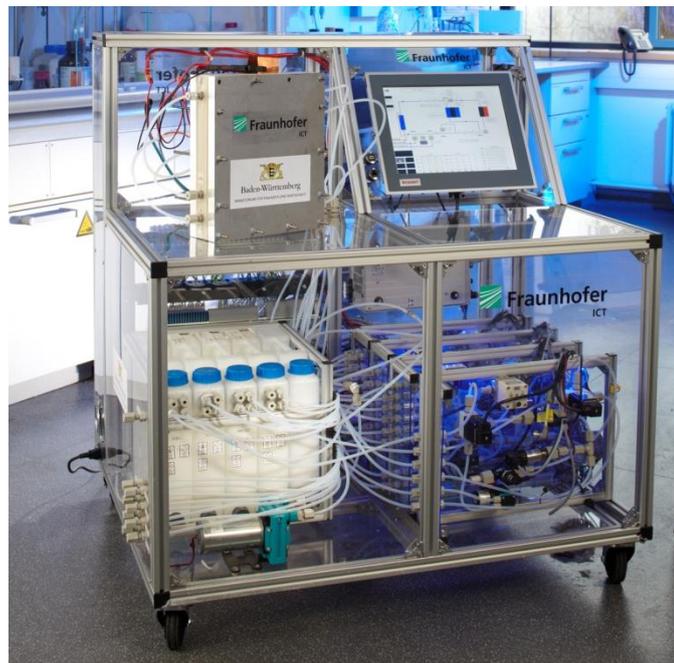


Abbildung 84: Demonstrator und Teststand für Kombinationen aus Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzelle und Vanadium/Wasser-Elektrolyseur bis 1 kW und 280 cm² VOFC Einzelzellstack.

Zur Untersuchung und Sicherstellung der optimalen Betriebsbedingung war die Kenntnis und Regelung der Durchflussgeschwindigkeiten wichtig. Die Durchflüsse der Reaktionsmedien bestimmen die mögliche Stromdichte, wobei zu niedrige Durchflüsse zu lokalen Überpotentialen führen können. Zu hohe Durchflüsse äußern sich in höheren Druck- und Energieverlusten. Für ein effizientes System sollten daher die Durchflüsse auf einem vom Ladungszustand abhängigen Wert geregelt werden.

Da sich eine VOFC und ein V-PEMWE immer an der Grenze der Wasserstoffentwicklung befinden, war Wasserstoffentstehung neben Energieverlusten und Alterungsvorgängen insbesondere ein sicherheitstechnischer Aspekt. Gerade bei großen aktiven Flächen können sich kritische Mengen an Wasserstoff/Luft-Gemischen ansammeln, die explosive Gemische bilden können. Deshalb wurden Wasserstoffsensoren an dem Überdruckventil des Anolytenkreislaufs und im Gehäuse des Demonstrators angebracht.

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

Zur Unterscheidung und Zuordnung von Einzelreaktionen war die Kenntnis der Redox- und Elektrodenpotentiale von Vorteil. Weiterhin ermöglichte dies die Messung und Regelung des Ladezustandes des Systems. Dazu wurden spezielle Durchflusszellen entwickelt, die es ermöglichten handelsübliche Referenz- und Arbeitselektroden einzusetzen, um so die Eigenschaften der Halbzellen untersuchen zu können.

Durch den Einsatz eines elektronischen Druckregelventiles sollte es möglich sein, Durchfluss und Druck an der Kathode zu verändern und zu untersuchen.

Mittels einer elektronischen Last sollten Ströme, Spannungen, und Leistungen aktiv geregelt werden können, um reproduzierbare Messungen vornehmen zu können und ggf. auch Entladeprofile zu untersuchen. Das gleiche galt für die Stromversorgung, die durch ein Netzteil gewährleistet wurde. Damit sollten Ladevorgänge und –profile simuliert und untersucht werden können.

Die Steuerung aller Komponenten erfolgte über eine industrielle speicherprogrammierbare Steuerung, wobei die Software dafür ebenfalls entwickelt wurde. Damit war der Zugriff auf alle Sensoren und Aktoren möglich, sowie deren Automatisierung um selbsttätige Abläufe durchzuführen. Die Datenaufzeichnung konnte ebenfalls von allen relevanten Daten erfolgen. Das System wurde so ausgelegt, dass zusätzliche Sensoren und Aktoren, über ein Feldbussystem (Ethercat) angeschlossen werden konnten. Dies betraf insbesondere zusätzliche Spannungsmesseingänge für Einzelzellen in Stacks und Temperatursensoren, die über das Feldbussystem nahezu beliebig als DC-Spannungsmesseingänge ergänzt werden konnten.

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

Die Kombination aus VOFC und V-PEMWE hat potenziell die gleiche Anwendung wie Redox-Flow-Batterien und ist zudem technisch ähnlich. Aus diesen Gründen wurden zuerst Kostenbetrachtungen von VRFBs und schließlich allgemeine Betrachtungen durchgeführt und diese mit den Kostenverhältnissen einer Kombination aus VOFC und V-PEMWE verglichen. Eine der größten Vorteile von RFBs ist die Möglichkeit der unabhängigen Skalierbarkeit von Energie und Leistung. Die Leistung ist proportional zur Anzahl und Größe der Zellen und die Energie skaliert mit der Menge an Energiespeichermedium und der Konzentration der aktiven Spezies. Aus diesem Grund wurde ein Modell entwickelt, dass die Kosten des Systems in leistungsbezogene und energiebezogene Kosten unterteilt.

$$\text{RFB Costs} = C_{\text{Power}} + C_{\text{Energy}} + C_{\text{Area}} + C_{\text{Facilities}} \quad 5.1$$

Die Kosten C_{Power} und C_{Energy} wurden dann schließlich weiter unterteilt in ihre wesentlichen Bestandteile und anhand von Ausgangsleistung und speicherbarer Energiemenge berechnet. Die Kosten für den Flächenbedarf (C_{Area}) und Umhüllung ($C_{\text{Facilities}}$) wurden im Weiteren nicht weiter berücksichtigt.

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

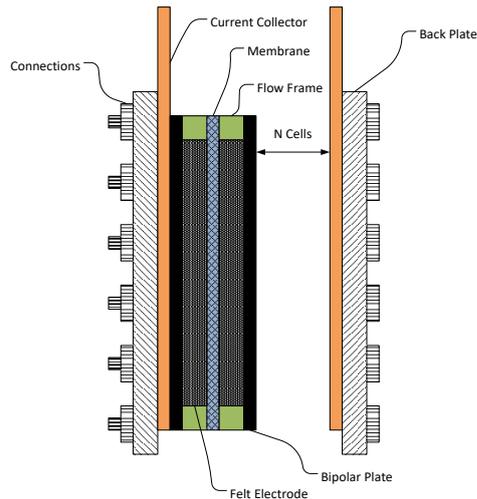
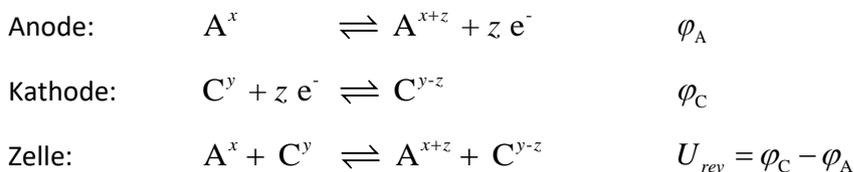


Abbildung 85: Komponenten und Aufbauschema eines Redox-Flow-Batterie-Stacks (nach [195])

5.11.1 Modellentwicklung und -beschreibung

5.11.1.1 Die Zellspannung

Ein Verständnis der Zusammenhänge zwischen den Leistungsparametern der Einzelkomponenten und der Leistungsfähigkeit des Systems war die Grundlage des Modells. Das Grundprinzip von RFBs kann als chemische Reaktion von zwei korrespondierenden Redoxpaaren durch die Kombination von zwei Halbzellen beschrieben werden:



Die Klemmspannung (U_{rev}) kann durch die NERNST-Gleichung berechnet werden und ist die Grundlage für die Berechnung der eigentlichen Betriebsspannung der Batterie, die durch die IR-Verluste des Stacks verursacht werden.

$$U_{rev} = (\varphi_C^0 - \varphi_A^0) + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_{C,ox} \cdot c_{A,red}}{c_{C,red} \cdot c_{A,ox}} \right) \quad 5.2$$

φ_C^0 und φ_A^0 sind die Standardpotentiale der jeweiligen Reaktionen an der positive bzw. negativen Elektrode, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und c_{ox} und c_{red} die molaren Konzentrationen der aktiven Spezies. Die Betriebsspannung U_{cell} einer galvanischen Zelle im Entladevorgang entsteht durch die Subtraktion verschiedener IR-Verluste, die in Abhängigkeit vom Strom als verschiedene Spannungen betrachtet werden können und durch die Verluste innerhalb der Zelle entstehen.

$$U_{cell} = U_{rev} - U_{act} - U_{con} - U_{ohm} \quad 5.3$$

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

Dabei ist U_{act} das Aktivierungsüberpotential, U_{con} das Konzentrationsüberpotential und U_{ohm} die Summe der OHM'schen Verluste. Die Berücksichtigung des nichtlinearen Verhaltens des Überpotentials U_{act} mit der Stromdichte kann mit der BUTLER-VOLMER-Gleichung erfolgen, wodurch aber Kenntnisse der materialabhängigen Austauschstromdichten i_0 und der Symmetriefaktoren α einer vollständigen Zelle oder eines Zellstaples notwendig sind [49]. Chen et al. berechnete U_{act} mit Gleichung 5.4 und Gleichung 5.5 [196] wobei berücksichtigt werden muss das der Symmetriefaktor α und die Austauschstromdichte i_0 für Lade- und Entladevorgänge nicht gleich sein muss.

$$U_{act} = \alpha \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad 5.4$$

$$U_{con} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad 5.5$$

Da α , i_0 und i_L schwer zu beschaffen waren, wurden U_{act} und U_{con} in erster Näherung als Konstanten belassen um das Modell durch Messungen später erweitern zu können. Die Überpotentiale resultieren in allen Fällen in Wärmeproduktion, die schließlich zu einem verringerten Wirkungsgrad beitragen. Die OHM'schen Verluste bestehen aus elektrischen Materialwiderständen und Kontaktwiderständen zwischen verschiedenen Zellkomponenten. Weil die Wahl der Komponenten die OHM'schen Verluste direkt beeinflusst, wurde dieser Teil detaillierter in Membran-, Filz-, Bipolarplatten-, Kontakt- und Elektrolytwiderstände unterteilt.

$$U_{ohm} = I \cdot (R_{Membrane} + 2 \cdot R_{Felt} + R_{BPP} + R_{Contact} + R_{Electrolyte}) \quad 5.6$$

$$U_{ohm} = I \cdot \left(\frac{b_{Membrane}}{A_{Active} \cdot \sigma_{Membrane}} + 2 \cdot \frac{b_{Felt}}{A_{Active} \cdot \sigma_{Felt}} + \frac{b_{BPP}}{A_{Active} \cdot \sigma_{BPP}} + R_{Contact} + R_{Electrolyte} \right) \quad 5.7$$

b - Dicke, σ - Leitfähigkeit, A_{Active} - Aktive Zellfläche, R - OHM'scher Widerstand

Da die Filzelektroden im Betrieb mit Elektrolyt getränkt sind unterscheidet sich der wirkliche Wert von dem elektrischen Widerstand im trockenen Zustand. Ähnlich verhält es sich mit der Elektrolytleitfähigkeit, die durch die Leitfähigkeit des Filzes beeinflusst wird. Die Gleichung 5.5 verbindet Materialeigenschaften von Komponenten mit den Spannungsverlusten, die wiederum von der Stromstärke abhängig sind. Kontakt- und Elektrolytwiderstände wurden als Konstanten betrachtet. Die Widerstandswerte für Membran, Filz und Bipolarplatte wurden in ihre Dicken und Leitfähigkeiten zerlegt und durch den Bezug zur aktiven Fläche skalierbar gemacht.

Die Zellspannung U_{cell} ist aber mit U_{rev} durch die NERNST-Gleichung (Gleichung 5.2) abhängig von der Konzentration der Redoxpaare und damit vom Ladezustand (engl. state of charge – SOC), weshalb der Mittelwert der Zellspannung $\overline{U_{cell}}$ des benutzten Ladezustandsbereiches benutzt wurde.

$$\overline{U}_{cell} = \frac{1}{SoC_{max} - SoC_{min}} \int_{SoC_{min}}^{SoC_{max}} U_{cell} dSoC \quad 5.8$$

Die effektive Stackspannung \overline{U}_{Stack} ergab sich weiter aus der Summe der einzelnen Zellspannungen:

$$\overline{U}_{Stack} = \sum_{n=1}^N \overline{U}_{Cell, n} \quad 5.9$$

5.11.1.2 Die energieumwandlungsbezogenen Kosten C_{Power} (Leistungskosten)

Die Kosten aller Komponenten, die nicht die Energiespeicherlösung und die Vorratsbehälter betreffen, wurden den leistungsspezifischen Kosten zugerechnet, da sie mit der Leistung skaliert werden müssen. Die Leistung einer Batterie ist die Energiemenge, die in einer Zeiteinheit bereitgestellt werden kann. Durch die mittlere Zellspannung wurde die Leistung zu einer mittleren Leistung \overline{P} und durch die Anzahl der Zellen N , der Stromdichte i und der aktiven Fläche A_{Active} berechnet:

$$\overline{P} = \overline{U}_{Cell} \cdot N \cdot i \cdot A_{Active} \quad 5.10$$

Die Anzahl der Zellen, Zellspannung, Stromdichte und aktive Fläche einer einzelnen Zelle können zur Erzielung einer bestimmten Leistung variiert werden. Ab diesem Entwicklungsschritts des Modells wurde die Stromdichte i als konstanter Wert aufgefasst. Die mittlere Zellspannung errechnete sich aus den Standardpotentialen, IR-Verlusten und Ladezustandsbereich, wodurch Zellenanzahl und aktive Fläche variabel blieben. Die Gesamtkosten der leistungsbezogenen Komponenten C_{Power} wurden als Summe folgender Teilkosten berechnet:

$$C_{Power} = C_{Stack} + C_{Power\ electronics} + C_{Control\ engineering} + C_{Fluid\ regulation} + C_{P,Assembling} \quad 5.11$$

Der Zellstack ist ein Verbund aus mehreren Zellen und der Energiewandler der Batterie. Alle anderen Komponenten werden für deren Betrieb benötigt, sie sind aber nicht in die eigentliche Energiewandlung involviert. Die Bestandteile wurden weiter in ihre Komponenten aufgeteilt:

$$C_{Fluid\ components} = C_{Pump} + C_{Piping} + C_{Valves} \quad 5.12$$

$$C_{Control\ engineering} = C_{Sensor} + C_{Actuator} + C_{Thermal\ regulation} \quad 5.13$$

Die Stackkomponenten beeinflussen durch ihre Zellkomponenten die Leistungsfähigkeit der Batterie. Die Stackkosten setzen sich aus der Summe der Kosten ihrer Bestandteile zusammen:

$$C_{Stack} = C_{BPP} + C_{Felt} + C_{Gasket} + C_{Membrane} + C_{Frame} + C_{End\ plate} + C_{Isolation\ plate} + C_{Current\ collector} + C_{Connections} + C_{S,Assembling} \quad 5.14$$

Einige der Kosten skalieren mit der Stückzahl ($C_{Connections}$), andere mit der aktiven Fläche und andere mit aktiver Fläche und Zellenzahl:

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

$$\begin{aligned}
 C_{Stack}(N, A_{Active}) = & \\
 C_{S, Assembling} + C_{Connections} + A_{Active} & \left(2 \cdot C_{End\ plate} + C_{Isolation\ plate} + 2 \cdot C_{Current\ collector} \right) \\
 + (N + 1) \cdot A_{Active} \cdot C_{BPP} + 2N \cdot A_{Active} & \left(C_{Felt} + C_{Frame} + C_{Gasket} \right) + N \cdot A_{Active} \cdot C_{Membrane}
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

Die Fertigungskosten des Systems $C_{P, Assembling}$ bzw. der Stacks $C_{S, Assembling}$ wurden mit Hilfe der nötigen Personenstunden und der Energiekosten errechnet:

$$C_{Assembling} = t_{manhours} \cdot (c_{manhour} + c_{Energy}) \tag{5.16}$$

Für die Berechnung von Batteriesystemen, wurde als erstes die Ausgangsleistung festgelegt. Die Kosten sollten mit der geforderten Ausgangsleistung skalieren, weshalb eine Gleichung entwickelt wurde, die Leistung und Kosten in einen Zusammenhang brachte. Wie bei Gleichung 5.8 erkannt werden kann, waren Zellenanzahl N und aktive Fläche A_{Active} variabel und unbekannt geblieben. Aus diesem Grund konnten zwei Wege verfolgt werden. Die Festlegung einer Zellenanzahl und Berechnung der aktiven Fläche oder die Festlegung der aktiven Fläche und die Variation der Zellenanzahl.

Berechnung der Kosten der Energiewandlung durch Festlegung der aktiven Fläche

Die erste Methode legte die aktive Zellfläche fest und berechnete die Kosten in Abhängigkeit der Ausgangsleistung. Der Vorteil dieser Methode ist, dass bei einer vorgegebenen Stromdichte der Strom berechnet werden konnte, der für die Berechnung der Zellspannung notwendig war.

$$N = \frac{\bar{P} [W]}{I \cdot \underline{U}_{cell}} \tag{5.17}$$

$$\begin{aligned}
 C_{Stack}(\bar{P} [W]) = & \\
 C_{Assembling} + C_{Connections} + A_{Active, Cell} & \cdot \left(2 \cdot C_{Endplate} + C_{Isolationplate} + 2 \cdot C_{Current\ Collector} \right) \\
 + \left(\frac{\bar{P} [W]}{I \cdot \underline{U}_{Cell}} \cdot A_{Active, Cell} + A_{Active, Cell} \right) & \cdot C_{BPP} \\
 + 2 \cdot \frac{\bar{P} [W]}{I \cdot \underline{U}_{Cell}} \cdot A_{Active, Cell} \cdot & \left(C_{Felt} + C_{Frame} + C_{Gasket} \right) \\
 + \frac{\bar{P} [W]}{I \cdot \underline{U}_{Cell}} \cdot A_{Active, Cell} \cdot C_{Membrane} &
 \end{aligned} \tag{5.18}$$

Berechnung der Kosten der Energiewandlung durch Festlegung der Stackspannung

Die Stackspannung ist die Summe der Zellspannungen, die wiederum durch den elektrischen Strom beeinflusst werden (Gleichungen 5.4, 5.5 und 5.6). Eine Berechnung der aktiven Zellfläche bedingte

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

deshalb die Vorgabe einer Stromdichte zur Berechnung der Stackspannung in Abhängigkeit von der Zellenanzahl.

$$A_{Active, Cell} = \frac{\bar{P} [W]}{U_{Stack} \cdot i} \quad 5.19$$

$$\begin{aligned} C_{Stack} (\bar{P} [W]) = & \\ & C_{Assembling} + C_{Connections} + \frac{\bar{P} [W]}{U_{Stack} \cdot i} \cdot (2 \cdot C_{Endplate} + C_{Isolationplate} + 2 \cdot C_{Current Collector}) \\ & + \left(N \cdot \frac{\bar{P} [W]}{U_{Stack} \cdot i} + \frac{\bar{P} [W]}{U_{Stack} \cdot i} \right) \cdot C_{BPP} \\ & + 2N \cdot \frac{\bar{P} [W]}{U_{Stack} \cdot i} \cdot (C_{Felt} + C_{Frame} + C_{Gasket}) + N \frac{\bar{P} [W]}{U_{Stack} \cdot i} \cdot C_{Membrane} \end{aligned} \quad 5.20$$

5.11.1.3 Kosten der Komponenten

Die Kosten der Stackkomponenten wurden schließlich weiter in spezifische Materialkosten (MC) und Herstellungskosten aufgeteilt. Die meisten Komponenten haben nicht die gleiche Fläche wie die aktive Zellfläche und Materialverschnitt sollte ebenso berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurde ein Verschnittfaktor ($X_{Component}$) eingeführt, um höhere Materialverbräuche als die der aktiven Fläche zu berücksichtigen.

$$C_{End plate} = X_{End plate} \cdot \frac{MC_{End plate}}{m^2} + n_{End plate} \cdot C_{Fabr. End plate} \quad 5.45$$

$$C_{Isolation plate} = X_{Isolation plate} \cdot \frac{MC_{Isolation plate}}{m^2} + n_{Isolation plate} \cdot C_{Fabr. Isolation plate} \quad 5.46$$

$$C_{Current collector} = X_{Current collector} \cdot \frac{MC_{Current collector}}{m^2} + n_{Current collector} \cdot C_{Fabr. Current collector} \quad 5.47$$

$$C_{Bipolar plate} = X_{Bipolar plate} \cdot \frac{MC_{Bipolar plate}}{m^2} + n_{Bipolar plate} \cdot C_{Fabr. Bipolar Plate} \quad 5.48$$

$$C_{Felt} = X_{Felt} \cdot \frac{MC_{Felt}}{m^2} + n_{Felt} \cdot C_{Fabr. Felt} \quad 5.49$$

$$C_{Frame} = \frac{MC_{Frame}}{m^2} + n_{Frame} \cdot C_{Fabr. Frame} \quad 5.50$$

$$C_{Gasket} = X_{Gasket} \cdot \frac{MC_{Gasket}}{m^2} + n_{Gasket} \cdot C_{Fabr. Gasket} \quad 5.51$$

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

$$C_{Membrane} = X_{Membrane} \frac{MC_{Membrane}}{m^2} + n_{Membrane} \cdot C_{Membrane} \quad 5.52$$

5.11.1.4 Energiespezifische Kosten

Die energiespezifischen Kosten waren die Summe der Kosten von Energiespeichermedium und Vorratsbehältern.

$$C_{Energy} = C_{Electrolyte} + C_{Tank} \quad 5.21$$

Die Kosten des Energiespeichermediums bestanden wiederum aus den Kosten der beiden aktiven Spezies, den Kosten des Lösungsmittels, Kosten für Additive und Kosten für die Herstellung.

$$C_{Electrolyte} = C_{Active\ Material\ 1} + C_{Active\ Material\ 2} + C_{Solvent} + C_{Additive\ 1} + C_{Electrolyte\ Fabrication} \quad 5.53$$

Die Kosten des Energiespeichermediums sollten mit seinem Volumen skalieren und damit von der zu liefernden Energiemenge und wurde wie folgt berechnet:

$$Volume\ V = \frac{Energy\ W\ [Wh]}{U_{cell} \cdot SoC\ range \cdot \frac{F \cdot z \cdot c}{3600}} \quad 5.22$$

SoC range - Ladezustandsbereich, *F* - Faraday-Konstante (C/mol), *z* - Anzahl der übertragenen Elektronen, *c* - Molare Konzentration (mol/L)

Der nutzbare Ladezustandsbereich (SoC) ist ein Faktor, der berücksichtigt, dass die Batterie nie vollständig geladen oder entladen wird, weshalb nicht alle potenziell verfügbaren Elektronen genutzt werden können. Das bedeutet, dass ein erheblicher Teil des Aktivmaterials nicht für die chemische Energiespeicherung genutzt werden kann. Da das berechnete Volumen entweder für die Kathode oder die Anode benötigt wird, muss dieses Volumen zur Berechnung der gesamten Elektrolytmenge mit zwei multipliziert werden. Dadurch können die gesamten Elektrolytkosten nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$C_{Electrolyte} (Energy\ W) = 2 \cdot \frac{Energy\ W\ [Wh]}{U_{Cell} \cdot SoC\ range \cdot \frac{F \cdot (z_1 \cdot c_1 + z_2 \cdot c_2)}{3600}} \cdot \left(M_{Active\ Material\ 1} \cdot c_1 \cdot C_{Active\ Material\ 1} + M_{Active\ Material\ 2} \cdot c_2 \cdot C_{Active\ Material\ 2} + \right. \\ \left. M_{Solvent} \cdot c_{Solvent} \cdot C_{Solvent} + M_{Additive\ 1} \cdot c_{Additive\ 1} \cdot C_{Additive\ 1} \right) + C_{Electrolyte\ Fabrication} [€] \quad 5.54$$

5.11.2 Beispielrechnung an einem 10 kW/ 120 kWh – Vanadium-Redox-Flow-Batteriesystem

Als Beispiel wurde ein 10 kW Vanadium-Redox-Flow-Batteriesystem (VRFB) mit einer Speicherdauer von 12 h und 10 Stacks gewählt. In Tabelle 9 sind die in das Modell eingegebenen Daten aufgelistet.

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

Alle Werte bestanden aus möglichst reellen Werten oder aus Erfahrungswerten von aufgebauten Prototypen. Dies diente dazu, um die eingegebenen und erhaltenen Daten auf Plausibilität prüfen zu können. Für die VRFB wurde eine Stromdichte von 50 mA/cm² angenommen.

Tabelle 9: Eingabewerte zur Berechnung der spezifischen Kosten und Kostenverteilungen einer 10 kW/120 kWh Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Parameter	Wert	Einheit	Parameter	Wert	Einheit
Mean Power	10.000	W	Energy Cost	0,3	€/kWh
Storage Time	12	h	Stack Assembling Energy	0,3	kWh/cell
Current Density	50	mA/cm ²			
Active Area	580	cm ²	Battery Assembling		
Reversible Cell Voltage	1,255	V	Power Cond. System Cost	500	€/kW
Activation Over Potential	0,005	V	Heat Exchanger Cost	1500 €	1/unit
Concentration Over Potential	0,02	V	Number of Heat Exchanger	2	unit
Number of Stacks	10	unit	Pump Cost	1000 €	1/unit
			Number of Pumps	2	Unit
Stack			Piping length	50	m
Membrane Conductivity	1,44	S/m	Piping Cost	20	€/m
Membrane Cost	250	€/m ²	Number of Valves	14	€/unit
Membrane Factor	1,5		Valve Cost	30	€/unit
Felt Conductivity	83,3	S/m	Number of Actuators	2	unit
Felt Cost	150	€/m ²	Actuator Cost	330	€/unit
Felt Factor	1,5		Number of Sensors	10	unit
Bipolar Plate Conductivity	5300	S/m	Sensor Cost	250	€/unit
Bipolar Plate Cost	418	€/m ²	Battery Assembling Man Hour	300	h
Bipolar Plate Factor	1,5		Battery Assembling Energy	1	kWh/h
Gasket Cost	392	€/m ²			
Gasket Fabrication Cost	5	€/unit	Energy		
Cell Frame Cost	100	€/m ²	Min theor. SOC	0,2	
Cell Frame Fabrication Cost	5	€/unit	Max theor. SOC	0,8	
Current Collector	700	€/m ²	Tank Cost	1,1	€/L
Current Collector Fabr. Cost	5	€/unit	Act. Species Cost (Vanadium)	1,5	€/mol
Isolation Plate Cost	300	€/m ²	Act. Species Conc. (Vanadium)	1,6	mol/L
Isolation Plate Fabr. Cost	20	€/unit	Solvent Cost (H ₂ SO ₄)	0,0083	€/mol
Enplate Cost	600	€/m ²	Solvent Conc. (H ₂ SO ₄)	2	mol/L
Endplate Fabrication Cost	20	€/unit	Additive 1 Cost (H ₃ PO ₄)	0,98	€/mol
Stack Connection Costs	3	€/unit	Additive 1 Conc. (H ₃ PO ₄)	0,05	mol/L
Stack Assembling Man Hour	0.3	h/cell	Electrolyte Prod. Cost	2,5	€/L
Man Hour Cost	30	€/h			

Die aktive Fläche wurde mit 580 cm² festgelegt. Als reversible Zellspannung wurde der theoretische Wert der Standardpotentialdifferenzen eingesetzt, obwohl der reelle Werte aufgrund Membranpotentialen höher sein kann [197, 198]. Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannungen wurden wie bereits oben geschrieben in erster Näherung als Konstanten angenommen. Die Materialwerte des Stacks wurden wenn möglich von Herstellern bezogen. Die Werte von Isolationsplatten-, Endplatten-, Kup-

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

ferableiter-, Dichtungs- und die Rahmenkosten waren durch eigene Produktion oder Produktionsvergabe angefallen. Die Personenstunden und die durchschnittliche Stackproduktionszeit von 0,3 h/Zelle sowie der Energieverbrauch wurden anhand von Erfahrungswerten geschätzt. Die Kosten für Steuer- und Regelungstechnik wurden in die Sensorkosten integriert. Der SOC-Bereich wurde mit 0,2 – 0,8 des theoretischen Bereiches angenommen. Die Kosten für Vanadium entsprachen einem obersten Preis für Vanadumpentoxid. Bei den errechneten spezifischen Systemkosten ist zu beachten, dass diese Werte nicht den industriell erzielbaren Werten entsprechen, sondern wahrscheinlich deutlich darüber liegen. Der Grund dafür sind die hohen Materialkosten bei sehr niedrigen Stückzahlen und eines nicht optimierten Batteriesystems.

5.11.2.1 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 86 ist die Verteilung der OHM'schen Widerstände des VRFB-Beispielsystems dargestellt. Aus den in Tabelle 10 dargestellten Ausgabewerten ergab sich der Zellwiderstand mit 3,5 mOhm ($2.03 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$) was in etwa den realen Werten von Zellen und Stacks entspricht. Deutlich fällt auf, dass die Filzelektrode mit 71 % den mit Abstand höchsten Anteil einnahm. Durch die Benetzung mit Elektrolyt sollte der Filzwiderstand in der Zelle drastisch kleiner als der theoretische Wert sein. Ebenso sollte der Elektrolytwiderstand anders sein. Für Membran, Bipolarplatte und Übergangswiderstand können Werte vorausgesetzt werden, die unabhängig von der Benetzung mit Elektrolyt sind.

Tabelle 10: Ausgabewerte der Berechnung der spezifischen Kosten und Kostenverteilungen einer 10 kW/120 kWh Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Parameter	Wert	Einheit	Parameter	Wert	Einheit
Total Cost	129.310	€	Ohmic Resistance Electrolyte	0,2	mOhm
Total Specific Cost	1.078	€/kWh	Ohmic Resistance Contact	0,2	mOhm
Power Cost	79.228	€	Bipolar Plate Cost	11.211	€
Power Specific Cost	7923	€/kW	Felt Cost	11.047	€
Energy Cost	50.083	€	Frame Cost	3.066	€
Energy Specific Cost	417	€/kWh	Membrane Cost	6.656	€
Stack Cost	52.648	€	Gasket Cost	16.974	€
Stack Specific Cost	5.265	€/kW	Assembling Cost	2.782	€
Battery Assembling Cost	9000	€	End Plate Cost	435	€
Power Electronics Cost	5000	€	Isolation Plate Cost	217	€
Fluid Components Cost	3420	€	Current Collector Cost	141	€
Control Engineering Cost	9160	€			
			Energy		
Stack			Electrolyte Cost	41.000	€
Effective Cell Voltage	1,1286	V	Amount of Electrolyte	8.257	L
Number of Cells	306		Tank Cost	9082	€
IR Drop Cell	0,1014	V	Active Material Cost	19.816	€
Ohmic Resistance Cell	3,5	mOhm	Solvent Cost	542	€
Ohmic Resistance Membrane	0,60	mOhm	Additive Cost	405	€
Ohmic Resistance BPP	0,0017	mOhm	Fabrication Cost	20641	€
Ohmic Resistance Felt	2,48	mOhm			

Allein der Kontaktwiderstand wurde freigesetzt, weshalb angenommen werden kann, dass der größte Anteil des Filzwiderstandes und des Elektrolytwiderstandes zu Gunsten des Kontaktwiderstandes verschoben ist und dieser den Hauptanteil des IR-Verlustes bestimmt.

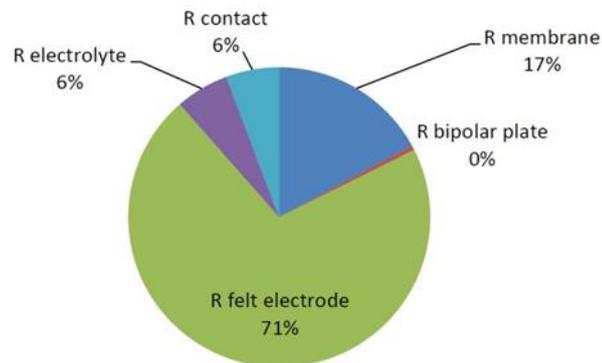


Abbildung 86: Verteilung der OHM'schen Widerstände in einem Vanadium-Redox-Flow-Batterie-Stack

Zur Verbesserung des Modells und zur Berechnung von Kontaktwiderständen sollten die wahren Elektrolyt- und Filzwiderstände bekannt sein, was sich jedoch experimentell als schwierig erweist. Vielleicht könnten Impedanzmessungen unter Berücksichtigung der DE-LEVIE-Impedanzen einen experimentellen Zugang zu beiden ermöglichen [199]. Da das Modell nur die Summe der Widerstände berücksichtigt, die den Messungen entsprachen und Änderungen der Materialeigenschaften wie Dicke und Leitfähigkeiten linear in die Widerstandssumme einfließen, konnten weitere Analysen durchgeführt werden.

Die errechneten Systemkosten lagen bei 129.310 € (C_{System}), bzw. 1.078 €/kWh (c_{System}) für 12 h Speicherzeit. Die leistungsbezogenen Kosten waren 79.228 € (C_{Power}), die energiebezogenen Kosten waren 50.083 €, bzw 417 €/kWh (c_{Energy}). 12 Stunden Speicherzeit stellen einen recht großen Wert dar, bei dem die Anwendung fraglich ist. Der generelle Zusammenhang für die spezifischen Speicherkosten ist:

$$c_{System} = \frac{C_{System}}{W} = \frac{C_{Power} + W \cdot c_{Energy}}{W} \quad 5.23$$

W – Energieinhalt

Durch diese Gleichung werden die spezifischen Speicherkosten bei niedrigen Speicherzeiten wesentlich höher. Die gleiche Batterie mit 6 Stunden Speicherzeit (60 kWh) würde 1.738 €/kWh kosten.

Bei der in Abbildung 87 dargestellten Aufteilung der Systemkosten, verursachten die Stackkosten mit 40 % den höchsten Anteil, gefolgt von den Elektrolytkosten. Insgesamt ergab sich in etwa eine Dreiteilung der Systemkosten auf Stackkosten, Energiekosten und Peripherie.

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

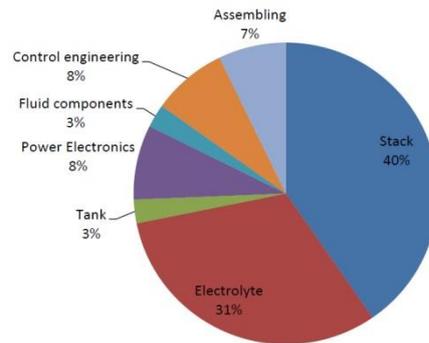


Abbildung 87: Aufteilung der Systemkosten eines 10 kW / 120 kWh Vanadium-Redox-Flow-Batteriesystems

In Abbildung 88 sind die errechneten Kostenverteilung der Stacks und der Energiekosten des Batteriesystems dargestellt. Diese Darstellungen geben einen Überblick darüber, wo entscheidende Kostensenkungen erzielt werden können und dominantes Forschungs- und Entwicklungspotential liegt.

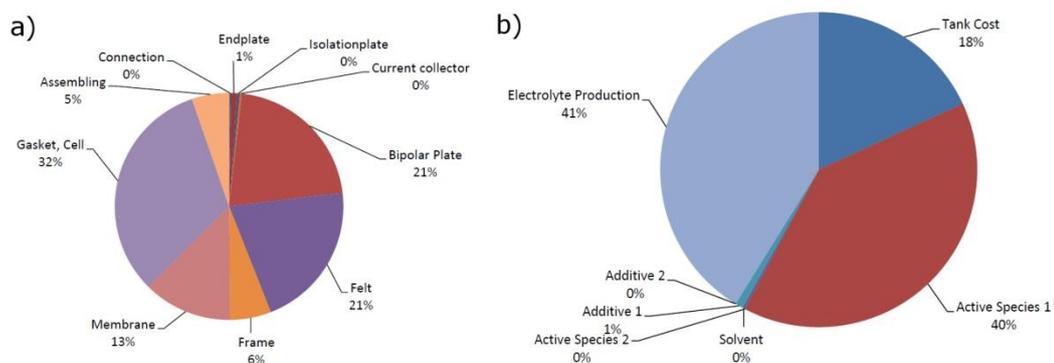


Abbildung 88: Verteilung der Stackkosten (a) und der Energiekosten (b) einer 10 kW/120 kWh VRFB

Die errechneten Stackkosten waren 52.648 € (5.265 €/kW). Mit 32 % hatten die Dichtungen den größten Anteil an den Kosten der Stacks. Dies lag an den verwendeten speziellen Fertigungsverfahren über Cured-In-Place-Dichtungen, die insbesondere hohe Materialkosten verursachten und durch andere Technologien ersetzt werden könnten um die stackspezifischen Kosten zu reduzieren. Mit jeweils 21 % Anteil folgten Bipolarplatten und Filze. Die spezifischen Kosten für Filze lagen bei 150 €/m², die der Bipolarplatten bei 418 €/m². Da für einen Stack bei gleichen Fertigungskosten pro Stück, die doppelte Menge der Zellenanzahl für Filze benötigt wird und die Anzahl der Bipolarplatten = Zellenanzahl + 1 ist, erzielten die Filzkosten gleiche Anteile wie die Bipolarplattenkosten mit ca. 1.100 €/kW. Mit über 2/3 der Stackkosten hatten damit Elektroden- und Dichtungskosten das bei weitem größte Kostenreduktionspotential. Die hier mit 250 €/m² verwendete relativ preiswerte Membran hatte einen Anteil von nur 13 %, gewinnt jedoch an Bedeutung bei Senkung von Elektroden- und Dichtungskosten. Ca. 1.000 €/kW dieser Kosten und damit 20 % der Stackkosten könnten schon allein dadurch gesenkt werden indem der Verschnitt der drei Materialien vom Faktor 1,5 auf 1,0 gesenkt wird. Die anderen Kosten konnten vorerst als untergeordnet betrachtet werden. Dies ist insbesondere für die Fertigungskosten

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

interessant, da diese mit ca. 300 €/kW eine automatisierte Fertigung erst bei sehr hohen Stückzahlen und bei Erniedrigung der anderen Kosten sinnvoll erscheinen lassen.

Die Elektrolytkosten wurden von nahezu gleichen Anteilen an Vanadiumkosten als auch der Produktion des Elektrolyten verursacht. Da die Vanadiumkosten den Kosten von Vanadiumpentoxid entsprachen, ist es schwierig darauf Einfluss zu nehmen, da der hauptsächliche Anteil in der Stahlindustrie verarbeitet wird und sich dadurch stark ändert. Es ist fraglich, ob alternative Quellen wie Rückstände von fossilen Energieträgern eine Preisreduktion bewirken könnten, da diese sofort wieder mit der Stahlindustrie konkurrieren würden.

5.11.3 Variation der Werte von Einflussfaktoren

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Faktoren, wurden die Parameter variiert und die Ergebnisse bezüglich der Systemkosten dargestellt. Dazu sollte beachtet werden, dass alle anderen Werte konsequent konstant gelassen wurden. Dies stellt keinen realen Fall dar, da die Änderung eines Parameters fast immer auch Auswirkungen auf die anderen Parameter hat, die von diesem Modell nicht abgedeckt werden konnten. Insbesondere bei Änderungen der Materialeigenschaften, ergeben sich neben Änderungen von elektrochemischen Eigenschaften durch streng vernetztes Verhalten auch solche der Stackkosten allgemein, durch andere Dichtungsmöglichkeiten, Arbeitskosten, Materialkosten usw., wodurch absolute Werte erst durch Integration möglichst realer Werte entstehen können. Trotzdem können allgemeine Tendenzen abgeleitet werden. Durch Variation von Parametern wird im folgenden versucht, Antworten auf häufig anzutreffende Fragestellungen zu geben.

5.11.3.1 Einfluss der Stromdichte und der Aktivmaterialkonzentration

In Abbildung 89 sind die Systemkosten, sowie die Aufteilung in Energie- und Stackkosten dargestellt. Die Stackkosten sollten nicht mit den leistungsbezogenen Kosten C_{Power} verwechselt werden. Die Summe aus C_{Stack} und C_{Energy} ist kleiner als C_{System} , da die peripheren Kosten wie Leistungselektronik, Sensorik, usw. fehlen, aber linear mit der Stromdichte skalieren. Mit steigender Stromdichte fielen die Systemkosten von 2.620 €/kWh bei 10 mA/cm² zunächst stark ab, um im Bereich von 100 – 150 mA/cm² mit ca. 915 €/kWh ein Minimum zu besitzen. Bei Stromdichten über 150 mA/cm² stiegen die Systemkosten wieder an. Die Stackkosten fielen mit steigender Stromstärke asymptotisch auf einen Wert von ca. 1.600 €/kW. Die Energiekosten hatten eine gegenläufige Tendenz und stiegen mit der Stromdichte von 390 €/kWh bei 10 mA/cm² bis auf 756 €/kWh bei 300 mA/cm². Das Verhalten der Energiekosten liegt in der mit zunehmender Stromdichte abfallenden Zellspannung begründet, wodurch die Menge an Elektrolyt für die geforderten 120 kWh und damit die Kosten zunehmen. Be-

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

zätzlich der Investitionskosten ergibt sich damit generell ein optimaler Bereich, in dem eine RFB betrieben werden sollte. Bei zu niedrigen Stromdichten überwiegen die Anteile des teuren Stacks. Bei hohen Stromdichten gewinnt der Einfluss an Elektrolytkosten zuzunehmen, wodurch die Systemkosten wieder steigen.

In Abbildung 89b ist der Einfluss der Vanadiumkonzentration mit der Stromdichte dargestellt. Viele Literaturstellen beschäftigten sich mit einer Erhöhung der Vanadiumkonzentration zur Verringerung der Systemkosten, vor allem durch Platzersparnis. In diesem Modell wurden Kosten für Fläche vorerst nicht berücksichtigt. Allerdings ergab sich trotzdem eine deutliche Abhängigkeit der Kosten von der Konzentration, wobei ansteigende Konzentrationen eine Verringerung der Systemkosten bewirkten.

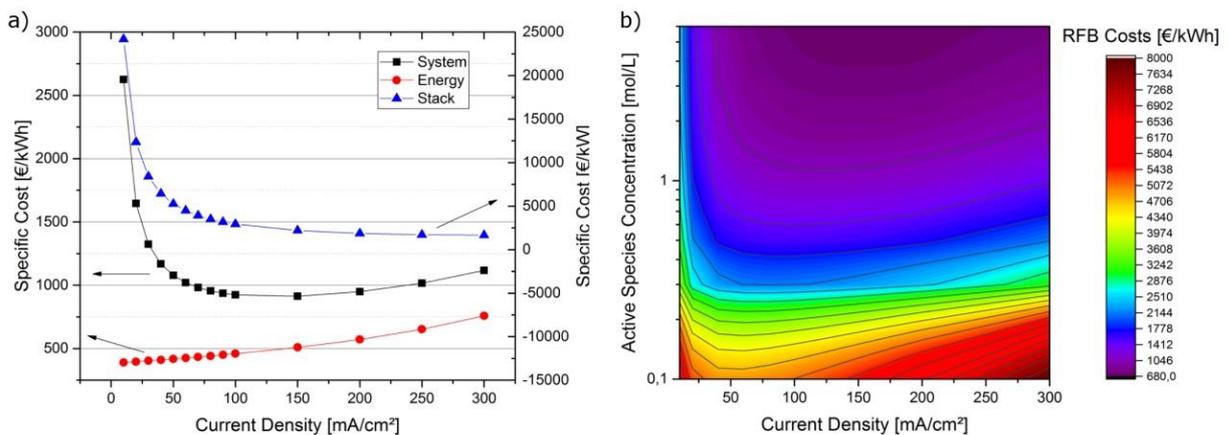


Abbildung 89: Kosten eines 10 kW / 120 kWh VRFB-Systems bei a) Variation der Stromdichte und b) Variation der Stromdichte und der Stoffmengenkonzentration an Vanadium

Konzentrationen unter 0,5 mol/L bewirkten bei allen Stromdichten Systemkosten über 1500 €/kWh. Konzentrationen über 2 mol/L ergaben vor allem Kostenreduktionspotentiale bei höheren Stromdichten. Unterhalb von 40 mA/cm² ergaben höhere Konzentrationen als 2 mol/L kaum noch Veränderungen der Systemkosten. Die Ursache für dieses Verhalten waren die bei niedrigen Stromdichten dominierenden leistungsspezifischen Kosten. Die generell niedriger werdenden Systemkosten mit Erhöhung der Konzentration an Vanadium wurden durch den Einfluss der Elektrolytherstellung verursacht, der in diesem Modell als Kosten/L Einfluss hatte. Durch steigende Vanadiumkonzentrationen bei gleich bleibenden Herstellungskosten erniedrigten sich somit die gesamten Systemkosten. Allerdings ist es fraglich, ob diese Annahme zutrifft, da durch Aufwendungen für z.B. Stoffe und elektrischen Strom, die mit der Stoffmenge an Vanadium skalieren, auch die Elektrolytherstellungskosten skalieren. Dadurch würden sich die hier dargestellten Kostendegressionseffekte mit der Erhöhung der Aktivspezieskonzentration relativieren und hauptsächlich von Platzersparnissen verursacht werden.

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

5.11.3.2 Einfluss der Bipolarplatten

Eine der Kernfragen der vorliegenden Untersuchungen waren die Einflüsse der Materialkosten bezüglich ihrer Eigenschaften auf die Systemkosten. Eines der wichtigsten Materialien ist die kohlenstoffbasierte Bipolarplatte, an der die Reaktionen nur einen untergeordneten Anteil haben, die aber wichtig für den OHM'schen Widerstand der Zellen sind. In RFBs werden polymerverfüllte Graphite oder extrinsisch leitfähige Polymere eingesetzt, die sich in ihren Leitfähigkeiten und in den mechanischen Eigenschaften drastisch unterscheiden können. Niedrig verfüllte Polymere sind z.B. schweiß- und spritzbar, wodurch sich Optimierungen des Stackaufbaus erreichen lassen aber niedriger leitfähig. Bei hochleitfähigen Graphiten verhält es sich genau anders herum, weshalb fast immer Abdichtungsprobleme entstehen. In Abbildung 90 sind die Einflüsse der Leitfähigkeit und der Kosten der Bipolarplatten auf die Systemkosten bei einer Stromdichte von 50 mA/cm^2 dargestellt. Hochleitfähige Materialien befinden sich vorrangig im oberen rechten Bereich der Grafik, preiswerte thermoplastische Materialien im unteren linken Bereich. Interessanterweise sind kommerzielle Bipolarplatten für Brennstoffzellen mit Leitfähigkeiten bis ca. 5000 S/m derart leistungsfähig, dass der durch sie verursachte IR-drop vollkommen untergeordnet ist zu den anderen Verlusten der Zellen. Erst bei einer Leitfähigkeit von 100 S/m erhöhen sich die Systemkosten merklich. Andererseits lassen sich auch deutliche Kostendegressions-effekte erzielen wenn hochverfüllte Bipolarplatten unter 150 €/m^2 und weniger verfügbar sind.

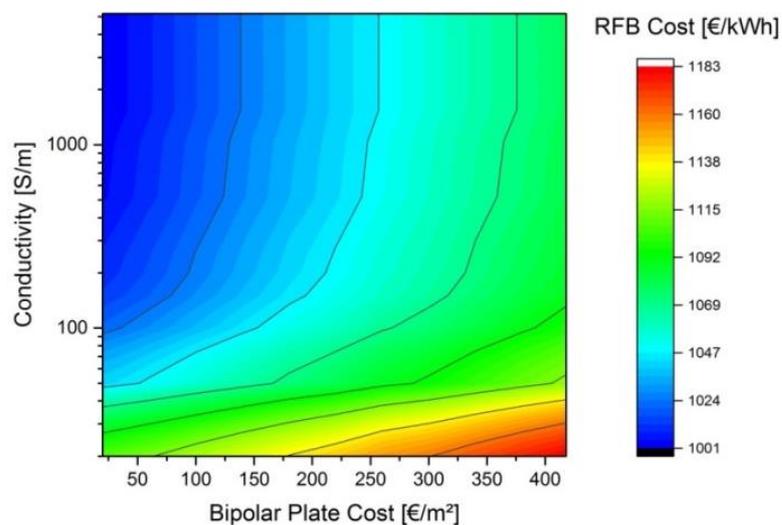


Abbildung 90: Einfluss der Leitfähigkeit und der Kosten der Bipolarplatten auf die Systemkosten eines 10 kW/ 120 kWh Vanadium-Redox-Flow-Batterie-Systems

Preiswerte thermoplastische Materialien mit Leitfähigkeiten zwischen $20 - 40 \text{ S/m}$ und Kosten von $25 - 75 \text{ €/m}^2$ verursachen die gleichen Systemkosten wie Bipolarplatten mit 5000 S/m und 400 €/m^2 . Bei hohen Leitfähigkeiten ändern sich auch die Systemkosten nur sehr geringfügig wenn die Dicke der Platten reduziert wird. In diesem Beispiel werden im Modell die niedrigeren Leitfähigkeiten durch Erhöhung der Zellenzahl kompensiert, wodurch bei 20 S/m 344 Zellen, statt 306 Zellen bei 5200 S/m nötig sind um die geforderte Leistung zu erreichen. Bei Leitfähigkeiten ab 100 S/m und Kosten niedriger als

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

50 €/m², bei gleichzeitig thermoplastischem Charakter der Bipolarplatten liegt anscheinend der interessanteste Bereich für preiswerte VRFB-Systeme.

5.11.3.3 Einfluss der Zellspannung und Aktivmaterialkosten

In Abbildung 91 sind die Einflüsse von Aktivmaterialkosten und Zellspannungen auf die Systemkosten dargestellt. Wie erwartet lässt sich sagen, dass die Systemkosten mit einer Erniedrigung der Materialkosten und einer Erhöhung der Zellspannung sinken. Beispielhaft wurden einige Beispiele für Redox-Flow-Batterien bei Klemmspannung eingezeichnet, wobei zu beachten ist, dass die realen Werte aufgrund von Konzentrationsunterschieden und Membranpotentialen abweichen können. Allerdings betrifft dies nur die horizontale Richtung. Die vertikalen Abweichungen können sich durch verändernde Materialpreise ergeben. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass wesentlich höhere Werte für die Spannung und der gleichen Batteriechemie nicht möglich sind. Im Betriebsfall werden die Zellspannungen in Abhängigkeit von Kinetik und Materialien niedriger. Bei 50 mA/cm² wird die Spannung einer V-RFB in Richtung 1.1 V tendieren.

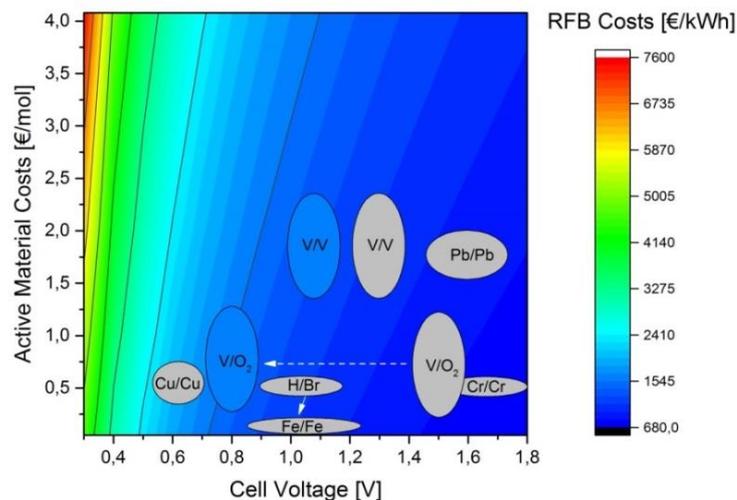


Abbildung 91: Einfluss von Aktivmaterialkosten und Zellspannung auf die Systemkosten einer VRFB bei einer Stromdichte von 50 mA/cm²

Die bei ähnlichen Materialkosten liegende Pb-RFB [200] kann also nur einen Kostenvorteil besitzen, wenn sie durch niedrigeren oder gleichen Zellwiderstand eine höhere Spannung als die V-RFB besitzt, ungeachtet der Zyklenstabilität. Eine Cu-RFB [201] besitzt zwar niedrige Materialkosten aber auch niedrige Spannungen. Diese Art von RFB kann bei gleichen Zellwiderständen wie z.B. bei der V-RFB nicht konkurrenzfähig zu dieser sein. Bei dieser Chemie müssten die Leistungsdichten drastisch höher sein um ähnliche Systemkosten zu erreichen. Vanadium/Luft-Zellen [33, 32, 150, 152] bieten durch die Einsparung an Elektrolytlösung und durch die etwas höhere Zellspannung ein äußerst großes Potential

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

für preiswerte Speichersysteme. Allerdings sind Zellwiderstände durch die vor allem langsame Sauerstoffreduktionsreaktion so groß, dass dieses Potential durch die resultierende niedrige Zellspannung derzeit nicht ausgenutzt wird.

H/Br- [202, 203, 204] und Fe-RFB [205, 206, 207] befinden sich aufgrund der ähnlichen Werte in einem ähnlichen Bereich. Bei diesen sind die Materialkosten wiederum so niedrig, dass eine weitere Reduktion der Materialkosten kaum Veränderungen in den Systemkosten verursacht. Beide Systeme können sich aber auch wieder hier drastisch durch den Zellwiderstand voneinander unterscheiden. Bei Klemmspannung liegen diese beiden Systeme durch die niedrigere Zellspannung auf einer Kostenlinie mit der V-RFB und könnten nur Vorteile erbringen wenn die Leistungsdichten größer als bei der V-RFB sind. Einer der ältesten Vertreter der RFBs, die Cr/Cr-RFB [60] ist bei gleichem Zellwiderstand preiswerter als V-RFBs, allerdings aus chemischen und toxikologischen Gründen schwer umzusetzen.

5.11.3.4 Einfluss von Stromdichte und Zellspannungen

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Abhängigkeit der Systemkosten von Stromdichte und Zellspannung (siehe Abbildung 92).

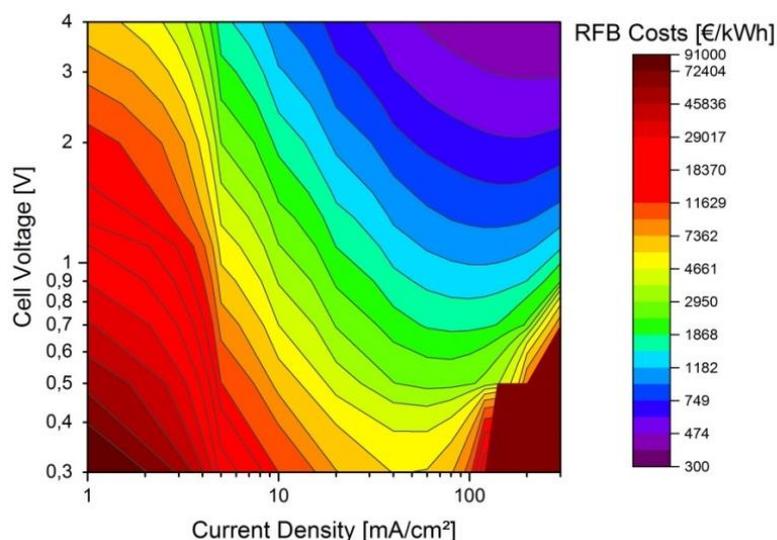


Abbildung 92: Einfluss von Zellspannung und Stromdichte auf die Systemkosten von Redox-Flow-Batterie-Systemen

Das berechnete VRFB-Beispielsystem liegt mit 1078 €/kWh gerade im hellblauen Bereich. Eine Erniedrigung von Stromdichte und Spannung bewirkt aufgrund der größer werdenden leistungsbezogenen Kosten ein exponentielles Ansteigen der Systemkosten. Wie vorher besprochen führt aber auch eine Erhöhung der Stromdichte bei gleichen Zellwiderständen zu einem Verlassen eines Minimums durch die notwendigerweise größer werdenden Energiespeichermengen. Bei niedrigen Spannungen ist es äußerst schwierig preiswerte RFB-Systeme zu verwirklichen, da leistungs- und energiespezifische Kosten gleichermaßen negativ auf die Systemkosten wirken. Systeme unter 1 V Spannung können nur

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

dann konkurrenzfähig sein, wenn sie äußerst preiswerte Energiespeichermaterialien benutzen und gleichzeitig niedrige Zellwiderstände besitzen. In dem Zusammenhang ist es auch äußerst schwierig niedrige Stromdichten mit höherer Spannung zu kompensieren. Bei 10 mA/cm^2 sind ca. 3 V an Spannung notwendig, um die Systemkosten des Beispielsystems zu erreichen. D.h. das zum Beispiel Lithium-Ionen-RFBs Entladeleistungsdichten von mindestens 30 mW/cm^2 erreichen müssen wenn die Elektrolytkosten die gleichen wie bei einer VRFB sind. Derzeitige Lithium-Ionen-RFBs liegen zum Teil Größenordnungen unter diesem Wert [208, 209, 210, 211].

Die Stromdichten von kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien liegen im Einstelligen mA-Bereich und haben nur durch den vergleichsweise extrem dünnen Aufbau große Elektrodenflächen und damit akzeptable volumetrische Leistungsdichten [212]. Aufgrund des teureren organischen Elektrolyten muss die Leistungsdichte aber noch wesentlich höher sein, was sich insbesondere aufgrund der schlecht leitfähigen Elektrolyte als ein großes Hindernis für alle auf organischen Elektrolyten oder schlecht leitfähigen Separatoren basierenden RFBs erweisen könnte.

5.11.4 Kosten eines Energiespeichersystems auf der Basis von VOFC + V-PEMWE im Vergleich mit VRFB

Ähnlich wie für das VRFB-System, wurde eine Kombination aus VOFC und V-PEMWE als Energiespeichersystem berechnet. Zuerst wurde das VOFC-System berechnet und alle für das gesamte Energiespeichersystem notwendige Fluidik und Sensorik in das VOFC-System integriert, da die Elektrolyse durch Zufügen von Elektrolysestacks in ein VOFC-System erfolgen kann. Die höheren Aufwände der Fluidik gegenüber dem VRFB-System wurden berücksichtigt und die doppelte Länge an Verrohrung und mehr Aktuatoren angenommen. In Tabelle 11 sind die Eingabewerte zur Berechnung der Kosten des VOFC-Systems aufgelistet. Anders als bei der VRFB wurde eine nur halb so große Stromdichte gewählt. Die Auswahl des Aktivierungsüberpotentials erfolgte aufgrund der Messwerte aus den vorangegangenen Kapiteln und wird später im Zusammenhang mit der Zusammensetzung der Innenwiderstände noch diskutiert werden. Vom Aufbau der Zelle unterscheidet sich eine VOFC hauptsächlich durch die verwendete MEA zur ORR. Wie bei der VRFB sollten möglichst vorhandene Werte für die Komponenten verwendet werden.

Die in dieser Arbeit eingesetzten einseitig bedruckten CCMs hatten reale Kosten von 20.000 €/m^2 für 40 cm^2 bzw. 280 cm^2 aktive Fläche. Mit diesen Werten konnten keine sinnvollen Kosten für ein möglichst kommerzielles VOFC-System ermittelt werden, da die hohen Kosten der CCMs durch die Einzelherstellung entstanden waren und dadurch die Stackkosten 98 % der Gesamtsystemkosten einnahmen. Der Anteil der CCM-Kosten war wiederum 86 % der Stackkosten. Das Gesamtsystem kostete $1.790.188 \text{ €}$, bzw. 14.918 €/kWh . Aufgrund dessen wurden Werte einer Studie über Kosten von Brennstoffzellensystemen für Transportanwendungen verwendet [213]. Dabei sollte aber beachtet werden, dass die Werte in dieser Studie für sehr hohe Stückzahlen von 500.000 Systemen pro Jahr (40 GW pro Jahr)

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

errechnet worden sind, weshalb die Kosten der MEA mit 75 €/m² sehr wahrscheinlich einen untersten Preisbereich abbildeten, der wirklich nur für eine optimierte Kommerzialisierung plausibel erscheint.

Tabelle 11: Eingabewerte zur Berechnung der spezifischen Kosten und Kostenverteilungen einer 10 kW/120 kWh Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle

Parameter	Wert	Einheit	Parameter	Wert	Einheit
Mean Power	10.000	W	Energy Cost	0,3	€/kWh
Storage Time	12	h	Stack Assembling Energy	0,3	kWh/cell
Current Density	25	mA/cm ²			
Active Area	580	cm ²	Battery Assembling		
Reversible Cell Voltage	1,490	V	Power Cond. System Cost	500	€/kW
Activation Over Potential	0,500	V	Heat Exchanger Cost	0 €	1/unit
Concentration Over Potential	0,02	V	Number of Heat Exchanger	0	unit
Number of Stacks	10	unit	Pump Cost	1000 €	1/unit
			Number of Pumps	3	Unit
Stack			Piping length	100	m
MEA Conductivity	1,44	S/m	Piping Cost	20	€/m
MEA Cost	75,33	€/m ²	Number of Valves	28	€/unit
MEA Factor	1		Valve Cost	30	€/unit
Felt Conductivity	83,3	S/m	Number of Actuators	6	unit
Felt Cost	150	€/m ²	Actuator Cost	330	€/unit
Felt Factor	1,5		Number of Sensors	15	unit
Bipolar Plate Conductivity	5300	S/m	Sensor Cost	250	€/unit
Bipolar Plate Cost	418	€/m ²	Battery Assembling Man Hour	300	h
Bipolar Plate Factor	1,5		Battery Assembling Energy	1	kWh/h
Gasket Cost	2	€/unit			
2 nd Membrane Cost	16,76	€/m ²	Energy		
Cell Frame Cost	100	€/m ²	Min theor. SOC	0	
Cell Frame Fabrication Cost	5	€/unit	Max theor. SOC	1	
Current Collector	700	€/m ²	Tank Cost	1,5	€/L
Current Collector Fabr. Cost	5	€/unit	Act. Species Cost (Vanadium)	1,5	€/mol
Isolation Plate Cost	300	€/m ²	Act. Species Conc. (Vanadium)	1,6	mol/L
Isolation Plate Fabr. Cost	20	€/unit	Solvent Cost (H ₂ SO ₄)	0,0083	€/mol
Endplate Cost	600	€/m ²	Solvent Conc. (H ₂ SO ₄)	2	mol/L
Endplate Fabrication Cost	20	€/unit	Additive 1 Cost (H ₃ PO ₄)	0,98	€/mol
Stack Connection Costs	3	€/unit	Additive 1 Conc. (H ₃ PO ₄)	0,05	mol/L
Stack Assembling Man Hour	0,3	h/cell	Electrolyte Prod. Cost	2,5	€/L
Man Hour Cost	30	€/h			

Die 40 GW Leistung pro Jahr würden 2000 stationäre Anlagen zu je 20 MW entsprechen. Dennoch wurde dieser Wert genommen, da keine Alternativen gefunden wurden, die den gesamten Herstellungsprozess der MEA abbilden konnten. Wahrscheinlicher sollte ein Wert von ca. 1000€/m² für die MEA sein, weshalb im Weiteren auch immer darauf Bezug genommen wurde. Eine weitere Besonderheit gegenüber der VRFB war die zweite Membran, die als Kostenfaktor mit den Werten der NREL-Studie hinzugefügt wurde. Dieser Wert erschien schon heute nicht unplausibel, da die zweite Memb-

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

ran in einer VOFC keine Ionenaustauschmembran sein muss, sondern preiswerte mikroporöse Separatoren verwendet werden können. Der Rest der Werte wurde vor allem dahingehend angepasst, dass nur ein Elektrolyt verwendet wird, aber durch einen Faktor von 1,5 auf die Tankkosten noch die Tanks von Zwischenkreislauf und Kondenswasserfalle berücksichtigt wurden.

Tabelle 12: Ausgabewerte einer Berechnung der spezifischen Kosten und Kostenverteilungen einer 10 kW/120 kWh Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle

Parameter	Wert	Einheit	Parameter	Wert	Einheit
Total Cost	128.094	€	Ohmic Resistance Electrolyte	0,1	mOhm
Total Specific Cost	1.068	€/kWh	Ohmic Resistance Contact	10,0	mOhm
Power Cost	105.365	€	Bipolar Plate Cost	31.733	€
Power Specific Cost	10.536	€/kW	Felt Cost	15.667	€
Energy Cost	22.730	€	Frame Cost	13.025	€
Energy Specific Cost	189	€/kWh	MEA Cost	4.512	€
Stack Cost	79.794	€	Gasket Cost	5.208	€
Stack Specific Cost	7.979	€/kW	Assembling Cost	7.890	€
Battery Assembling Cost	9000	€	End Plate Cost	435	€
Power Electronics Cost	5000	€	Isolation Plate Cost	217	€
Fluid Components Cost	5840	€	Current Collector Cost	141	€
Control Engineering Cost	5730	€			
			Energy		
Stack			Electrolyte Cost	17.457	€
Effective Cell Voltage	0,795	V	Amount of Electrolyte	3.515	L
Number of Cells	868		Tank Cost	5273	€
IR Drop Cell	0,175	V	Active Material Cost	8437	€
Ohmic Resistance Cell	12,1	mOhm	Solvent Cost	59	€
Ohmic Resistance Membrane	0,60	mOhm	Additive Cost	172	€
Ohmic Resistance BPP	0,0017	mOhm	Fabrication Cost	8788	€
Ohmic Resistance Felt	1,24	mOhm			

In Tabelle 12 sind die erhaltenen Werte aufgelistet. Die spezifischen Kosten des Systems waren 1068 €/kWh und damit fast die gleichen wie für das VRFB-System. Allerdings sollte beachtet werden, dass die Elektrolyse noch nicht mit eingerechnet war und nur der Entladevorgang betrachtet wurde. Für 1000 €/m² MEA ergaben sich spezifische Kosten von 1455 €/kWh.

In Abbildung 93a ist die Aufteilung der OHM'schen Verluste dargestellt. Für die Eingabe der Werte wurden zum Vergleich Impedanzspektren und Polarisationskurven der vorangegangenen Messungen verwendet. Aus diesem Grund konnte der Innenwiderstand (aus Polarisationskurven) und die Summe der OHM'schen Widerstände recht genau zugeordnet werden. Da die Materialwiderstände ebenfalls berechnet werden konnten und diese niedriger als die gemessene Summe des OHM'schen Widerstandes war, wurde der Differenzbetrag den Kontaktwiderständen zugeordnet, bzw. der Differenzbetrag zwischen Zellwiderstand und OHM'schen Widerstand dem Aktivierungsüberpotential so dass die erzielte Zellspannung von 0,795 V bei 25 mA/cm² den Messwerten entsprach. Anders als bei der Berechnung

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

der VRFB wo eine ähnliche Methode verwendet wurde und der OHM'sche Widerstand ca. $2 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ (VOFC $12,1 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$) war, war der Anteil der Kontaktwiderstände ($10,0 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$) sehr deutlich. Der Aktivierungsverlust hatte mit $0,5 \text{ V}$ (vorrangig durch die ORR) den höchsten Anteil an den Verlusten, aber der OHM'sche Anteil ergab mit $0,175 \text{ V}$ Verlust ebenfalls ein großes Potential für Optimierungen.

In Abbildung 93b ist die errechnete Aufteilung der Systemkosten dargestellt. Anders als bei der VRFB, bei der die Kosten in etwa gedrittelt waren aus Stack, Elektrolyt und dem Rest, dominierten bei der VOFC die Kosten des Stacks. Der Grund dafür waren die niedrige Stromdichte und die trotzdem hohen Überspannungen die dazu führten, dass bei gleicher Zellfläche 868 statt 306 Zellen errechnet wurden. Das VOFC-System hatte also nur ca. ein Drittel der Leistungsdichte des VRFB-Systems. Bei nahezu gleicher Zellenanzahl d.h. gleichem Innenwiderstand wie bei einer VRFB verringerten sich die Kosten des VOFC-Systems gegenüber der VRFB deutlich auf 606 €/kWh . Erwartungsgemäß war der Anteil der Kosten an Elektrolyt niedriger als bei der VRFB. Die Kostenreduktion war mehr als die Hälfte der Kosten der VRFB, da durch den eingeschränkten SOC-Bereich der VRFB mehr als die Hälfte an Elektrolyt eingespart werden konnte, aber zum Teil auch wieder durch höheren Zellinnenwiderstand ausgeglichen wurde.

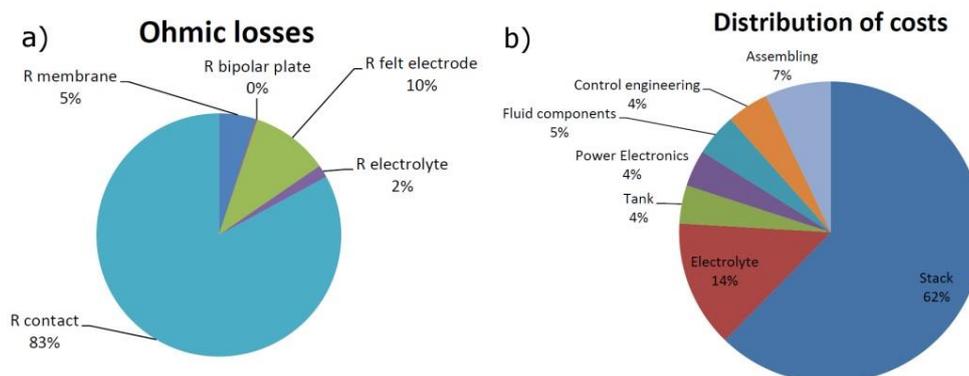


Abbildung 93: a) OHM'sche Verluste und b) Aufteilung der Systemkosten eines $10 \text{ kW} / 120 \text{ kWh}$ VOFC-Systems ohne Elektrolyseur

In Abbildung 94 ist die Verteilung der Kosten der Stacks eines VOFC-Systems dargestellt. Der VOFC-Stack hatte spezifische Kosten von 7979 €/kW gegenüber 5265 €/kW für die VRFB. Der Grund für die höheren Kosten lag vor allem an der wesentlich niedrigeren Leistungsdichte. Allerdings wurde vorher festgestellt, dass die Leistungsdichte nur ca. $1/3$ war, aber die Kosten nicht bei ca. 15 k€ lagen. Auf die aktive Fläche bezogen sanken die Kosten des Stacks von $0,29 \text{ €/cm}^2$ (VRFB) auf $0,16 \text{ €/cm}^2$ (VOFC). Für 1000 €/m^2 MEA lag der Wert trotz 4x teurer MEA ebenfalls niedriger bei $0,25 \text{ €/cm}^2$. Der Grund hierfür war vor allem die Möglichkeit des Verzichts auf die bei der VRFB verwendete Dichtungstechnik mit speziellen V(V)-beständigen Cured-In-Place-Dichtungen, die den höchsten Kostenanteil des Stacks bewirkt hatten.

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

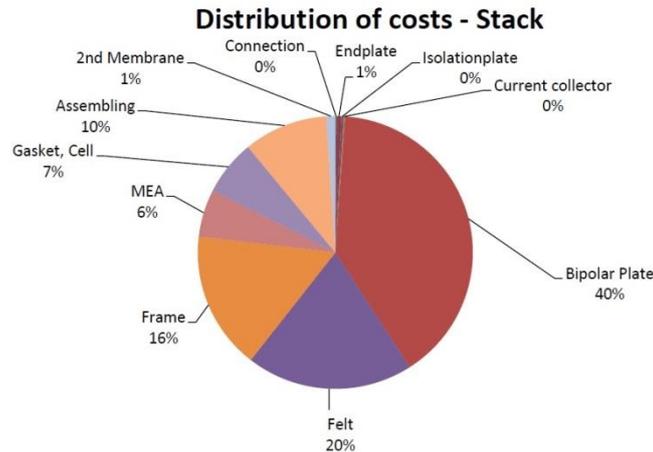


Abbildung 94: Aufteilung der Kosten eines Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzellenstacks

Für VOFCs sind äußerst preiswerte PU-basierte Foamed-In-Place-Dichtungen möglich, die Kosten von gerade 2 € oder weniger pro Dichtung verursachen. Dieser Kostenvorteil entfällt natürlich bei der Verwendung von anderen Dichtungstechnologien bei der VRFB, wodurch die spezifischen Kosten eines VOFC-Stacks aufgrund der niedrigeren Leistungsdichte und des komplexeren Aufbaus bei ähnlicher Dichtungstechnik immer teurer sein sollten, obwohl auch bei den teuren Filzen die Hälfte der Menge eingespart werden konnte.

Tabelle 13: Eingabewerte zur Berechnung der spezifischen Kosten und Kostenverteilungen eines 19 kW Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs

Parameter	Wert	Einheit	Parameter	Wert	Einheit
Mean Power	19024	W	Bipolar Plate Cost	557	€/m ²
Storage Time	0	h	Bipolar Plate Factor	1,5	
Current Density	50	mA/cm ²	Gasket Cost	2	€/unit
Active Area	580	cm ²	Cell Frame Cost	100	€/m ²
Reversible Cell Voltage	1,490	V	Cell Frame Fabrication Cost	5	€/unit
Activation Over Potential	0,500	V	Current Collector	700	€/m ²
Concentration Over Potential	0,02	V	Current Collector Fabr. Cost	5	€/unit
Number of Stacks	10	unit	Isolation Plate Cost	300	€/m ²
			Isolation Plate Fabr. Cost	20	€/unit
Stack			Endplate Cost	600	€/m ²
MEA Conductivity	1,44	S/m	Endplate Fabrication Cost	20	€/unit
MEA Cost	75,33	€/m ²	Stack Connection Costs	3	€/unit
MEA Factor	1		Stack Assembling Man Hour	0,3	h/cell
Felt Conductivity	83,3	S/m	Man Hour Cost	30	€/h
Felt Cost	150	€/m ²	Energy Cost	0,3	€/kWh
Felt Factor	1,5		Stack Assembling Energy	0,3	kWh/cell
Bipolar Plate Conductivity	5300	S/m			

Die anderen Kosten waren in etwa gleich geblieben oder waren untergeordnet. So hatte die zusätzliche Membran mit 1 % der Kosten kaum Einfluss, genauso wie der zusätzliche Rahmen der pro Zelle für den

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

Zwischenraum benötigt wurde. Mit 40 % Anteil an den Stackkosten waren die Bipolarplatten die teuerste Komponente. Bei ähnlichen Leistungsdichten sollten die Kosten der Bipolarplatten bei beiden Systemen in etwa gleich sein. Ein Unterschied dürfte dann entstehen, wenn für VOFC Bipolarplatten mit Kanalstrukturen verwendet werden und diese gegenüber planen Platten in der VRFB ggf. teurer sein würden.

Tabelle 14: Ausgabewerte der Berechnung der spezifischen Kosten und Kostenverteilungen eines 19 kW Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs

Parameter	Wert	Einheit	Parameter	Wert	Einheit
Total Cost	27628	€	Ohmic Resistance BPP	0,0017	mOhm
Total Specific Cost	-	€/kWh	Ohmic Resistance Felt	1,24	mOhm
Power Cost	27628	€	Ohmic Resistance Electrolyte	0,1	mOhm
Power Specific Cost		€/kW	Ohmic Resistance Contact	10,0	mOhm
Stack Cost	27628	€	Bipolar Plate Cost	16232	€
Stack Specific Cost		€/kW	Felt Cost	5018	€
			Frame Cost	1393	€
Stack			MEA Cost	1445	€
Effective Cell Voltage	2,360	V	Gasket Cost	556	€
Number of Cells	278		Assembling Cost	2527	€
IR Drop Cell	0,350	V	End Plate Cost	218	€
Ohmic Resistance Cell	12,1	mOhm	Isolation Plate Cost	109	€
Ohmic Resistance Membrane	0,60	mOhm	Current Collector Cost	71	€

Anders als bei reversibel arbeitenden Zellen müssen für die Kombination von VOFC und V-PEMWE weitere Stacks zur Energiespeicherung integriert werden. Die Kosten der Stacks wurden ebenfalls anhand von vorherigen Untersuchungen berechnet. In Tabelle 13 sind die Eingabewerte für die Berechnung dargestellt. Im Unterschied zu den vorherigen Rechnungen war die Leistung wesentlich höher als beim Entladen, was an der umgekehrten Polarisierung der Zellen lag.

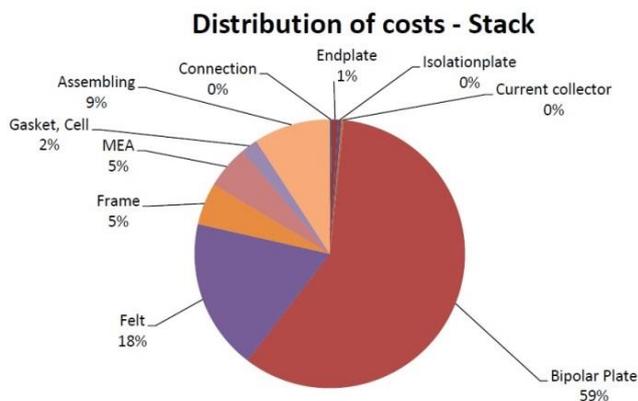


Abbildung 95: Aufteilung der Kosten eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurstacks

5.11 Technoökonomische Betrachtungen

Das Modell berücksichtigte keine unsymmetrischen Verhältnisse für Laden und Entladen und alle Rechnungen wurden auf das Entladen bezogen. Für Laden und Entladen wurden bei der VRFB gleiche Zeitdauern angenommen, d.h. gleiche elektrische Ströme und nicht gleiche Leistungen. Deshalb wurde das V-PEMWE auf den gleichen Strom wie die VOFC skaliert, wodurch im Modell durch die doppelt so hohe Stromdichte von 50 mA/cm^2 nur die Hälfte an Zellen errechnet wurden.

Der ermittelte Innenwiderstand und die Aufteilung der Innenwiderstände waren aufgrund von Messwerten ähnlich wie die der VOFC, weshalb die Werte für die IR-Verluste wie die der VOFC verwendet wurden. Wie an den errechneten Werten in Tabelle 14 erkannt werden kann, ergab sich tatsächlich mit den gleichen Werten wie für die VOFC ein ähnlicher Wert der berechneten Zellspannung (2,35 V) wie für die gemessene Zellspannung (siehe Polarisationskurve in Abbildung 79b).

Aufgrund der Polarisation der Zellen hatte die Elektrolyse eine Leistung von 19 kW. Die Kosten der Stacks waren 27.628 €. Zusammengerechnet mit den VOFC-Systemkosten ergaben sich 155.723 € für das gesamte Energiespeichersystem. Als spezifische Kosten wurden 1297 €/kWh errechnet. Die Elektrolyse verursachte einen Kostenanteil von 18 % der Gesamtkosten. Die flächenspezifischen Stackkosten lagen bei $0,09 \text{ €/cm}^2$ und damit nochmals deutlich niedriger als bei der VOFC ($0,16 \text{ €/cm}^2$). Der Grund hierfür war vorrangig die gegenüber der VOFC verdoppelte Stromdichte, wodurch bei gleichen Materialkosten eine Halbierung der flächenspezifischen Kosten erreicht werden können. Allerdings bedingt die notwendige Verwendung von Titan an der Anode für einen bipolaren Aufbau, Bipolarplatten aus Graphit und aus Titan zu verwenden, was in den deutlich höheren Kosten der Bipolarplatten mit 555 €/m^2 berücksichtigt wurde und wodurch letztlich nicht ganz die Hälfte der flächenspezifischen Kosten erzielt wurden.

Diese Notwendigkeit äußerte sich auch in der in Abbildung 95 dargestellten Aufteilung der Kosten der Stacks, wobei die Bipolarplatten mit 59 % den höchsten Anteil hatten. Die restlichen Kosten waren bis auf die Filzkosten deutlich untergeordnet.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Möglichkeit der elektrochemischen Energiespeicherung mit Hilfe der Redoxpaare V^{2+}/V^{3+} und H_2O/O_2 als getrennte Systeme von Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzelle (VOFC) und Vanadium-Protonenaustausch-Wasserelektrolyseur (V-PEMWE) untersucht. Die Verwendung einer Luftp Kathode bietet die Möglichkeiten gegenüber von Vanadium-Redox-Flow-Batterien (VRFB), die Energiedichte und Temperaturstabilität zu erhöhen. Dazu wurden als erstes theoretische Betrachtungen zur Klassifizierung von elektrochemischen Energiewandlern allgemein vorgenommen, um dieses und andere elektrochemische Systeme möglichst eindeutig in sechs Kategorien einteilen zu können. Anhand dieser auf verfahrenstechnischem Prozess und Richtung der Energiewandlung beruhenden Klassifizierung besitzen RFBs und reversible Brennstoffzellen die gleichen Eigenschaften und nehmen eine Sonderstellung ein, da sie unmittelbar jeden anderen Typ von elektrochemischem Energiewandler einnehmen können. Anhand dieser allgemeinen Definition für alle Energiewandler konnte gleichzeitig eine Definition für Redox-Flow-Batterien (RFB) gefunden werden.

Die erzielten Ergebnisse der elektrochemischen Messungen haben gezeigt, dass die Kinetik der Oxidation von V^{2+} und VO^{2+} , sowie der Reduktion von VO^{2+} und V^{3+} stark mit dem Behandlungspotential der Arbeitselektrode korrelierte und alle untersuchten Reaktionen stark sensitiv auf das Behandlungspotential reagierten. Die Ergebnisse lieferten Dekaden an Unterschieden der Reaktionsgeschwindigkeiten. Bei allen untersuchten Reaktionen erhöhte sich die Reaktionskinetik dramatisch durch die elektrochemische Behandlung bei Potentialen von bis zu 2000 mV vs. Hg/Hg_2SO_4 . Alle diese Reaktionen haben ihre höchste Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Behandlungspotential von etwa 1600 mV vs. Hg/Hg_2SO_4 , wobei die Verhältnisse bei höheren Potentialen durch Nebenreaktionen etwas unklarer wurden. Bei der Oxidation von V^{2+} und den Reduktionen von VO^{2+} und V^{3+} erfolgte immer ein Anstieg der Kinetik mit dem Behandlungspotential. Messungen mittels Konfokalmikroskopie haben gezeigt, dass eine vollständige Korrelation von Kinetik und Elektrodenoberfläche eher unwahrscheinlich ist, da die gemessene Erhöhung der Oberfläche zwar deutlich wurde, sie aber im Bereich von 500 – 1200 mV vs. Hg/Hg_2SO_4 keinen erkennbaren Einfluss hatte und insbesondere bei der Oxidation von VO^{2+} und der Reduktion von VO^{2+} erst bei deutlich höheren Behandlungspotentialen eintrat als die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Außerdem erfolgte ein deutliches Abfallen der Rauheit und der gestreckten Oberfläche mit Behandlungspotentialen von 1800 mV vs. Hg/Hg_2SO_4 , die nicht mit den Reaktionsgeschwindigkeiten der untersuchten Reaktionen korrelierte. Allerdings gilt dabei zu beachten, dass andere als die hier untersuchten Behandlungsbedingungen zu anderen geometrischen Oberflächen führen können und damit zu anderen Einflüssen, da grundsätzlich davon ausgegangen werden muss, dass eine größere Oberfläche zu Erhöhungen der Reaktionsgeschwindigkeiten führt. Die Ergebnisse der Reduktion von VO^{2+} waren im Bereich niedriger Behandlungspotentiale unerwartet ähnlicher zu den Reaktionen von V^{2+} und V^{3+} und bei höheren Behandlungspotentialen bei den beiden untersuchten Konzentrationen nicht eindeutig. Dieses Verhalten wurde durch den komplexeren ECE-Mechanismus der Reduktion erklärt, bei dem sich mit dem Behandlungspotential, im Zusammenhang mit der Geschwindigkeit der Diffusion aus dem Bulk, Verschiebungen der Geschwindigkeiten der Teilreaktionen

ergeben haben könnten. So erschien bei niedrigen Behandlungspotentialen und bei beiden untersuchten Konzentrationen vorrangig die Reduktion von V^{3+} als geschwindigkeitsbestimmender Schritt vorzuliegen.

Die Bestimmung der Reaktionsmechanismen der Oxidation von V^{3+} mittels spektro-elektrochemischer Messungen, ermöglichte Aussagen zur Verwendbarkeit von trivalentem Vanadium in elektrochemischen Energiespeichern. Durch das Standardpotential von 0,34 V ließen sich durch die Kopplung mit einer Sauerstoffreduktionsreaktion bei 1,23 V, ca. 0,9 V an elektrischer Spannung erzielen. Da die Oxidation von V^{3+} allerdings so langsam verläuft, dass der Weg schließlich über den elektrokatalytischen Weg und über die Bildung von V(V) mit einem Standardpotential von +0,999 V erfolgen muss, ist es ausgeschlossen diese Reaktion ohne eventuelle Katalyse zusätzlich zu nutzen. In einer VOFC enden daher Oxidationen von V^{2+} -Lösungen bei V^{3+} , da die Klemmspannung von 230 mV unter Berücksichtigung der geringen Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion bei weitem zu niedrig ist.

Neben Schwefelsäure wurden 10 weitere anorganische und organische Säuren auf ihre Löslichkeiten und elektrochemischen Eigenschaften an VO^{2+} untersucht, um elektrochemische Eigenschaften und Energiedichten von VOFCs zu verbessern. Die Säuren erzielten maximale Löslichkeiten von bis zu 4 mol an $VOSO_4$ in Phosphorsäure, Salpetersäure und Ameisensäure. Die Löslichkeit an $VOSO_4$ sank meist mit einer Erhöhung der Säurekonzentration. Nur Salpetersäure und Phosphorsäure lösten maximale Konzentrationen von 4 M $VOSO_4$ ohne eine erkennbare Abhängigkeit von der Säurekonzentration. Es wurde vermutet, dass sulfatfreie Vanadinverbindungen die Löslichkeit weiter erhöhen können. Bei Salpetersäure lag die Vermutung nahe, dass Nitrat-Ionen im negativen Bereich der VO^{2+} -Reduktion ebenfalls reduziert werden, was in den zyklischen Voltammogrammen auch gesehen werden konnte. Im Hinblick auf Löslichkeiten und elektrochemische Eigenschaften erschien neben Schwefelsäure insbesondere Phosphorsäure (bis 4 M $VOSO_4$) für weitere Untersuchungen zur Verwendung in VOFCs als aussichtsreich. Alle weiteren Elektrolyte erzielten entweder niedrigere Löslichkeiten und/oder ließen starke Nebenreaktionen vermuten. Mit Hilfe von festem Vanadium(II)-sulfat oder eines Vanadium-Protonenaustausch-Membran-Wasserelektrolyseurs lassen sich zukünftig V^{2+} -Lösungen in Phosphorsäure herstellen und deren chemische und elektrochemische Eigenschaften untersuchen.

Anhand eines Durchflusszellenaufbaus wurden Untersuchungen zum Verhalten von VOFCs gegenüber VRFBs durchgeführt. Die VOFCs erzielten dabei ähnliche Leistungswerte und Energiedichten, hatte aber einen höheren ohmschen Widerstand durch Übergangswiderstände an der Kathode. Zellen, die mit kommerziellen katalysatorbeschichteten Membranen (CCM) ausgestattet waren erreichten nur instabile und sich rasch verringende Leistungswerte, was auf eine störende und am kathodischen Katalysator stattfindende Nebenreaktion durch den katalytischen Zerfall von V^{2+} -Lösungen und Wasserstoffentwicklung zurückgeführt wurde. Zur Lösung dieses Problems wurde eine Zelle entwickelt, die mit Hilfe von einer weiteren Membran einen Zwischenraum zwischen anodischer und kathodischer Halbzelle bildete und in dem diffundierte V^{2+} -Ionen durch geeignete Methoden zu V^{3+} oxidiert und dadurch die Nebenreaktionen verhinderte und die Standzeit erhöhte.

Eine VOFC auf der Basis von zwei Membranen konnte über 676 h betrieben werden. Die Schwankungen der Leistungswerte der Zelle konnten auf unterschiedliche Effekte zurückgeführt werden, von denen der Einfluss von sich ändernden V^{2+} -Konzentrationen und instabilen Lösungen durch optimierte Herstellungsmethoden der Lösungen im Rahmen der Langzeituntersuchungen minimiert werden konnte. Für das Anodenverhalten konnten keine Alterungserscheinungen festgestellt werden, aber insgesamt eine Erhöhung der Performance der Anode über die Versuchszeit. Wesentlich schwieriger gestalteten sich die Verhältnisse der Kathode, deren Kinetik zum Teil deutlich schwankte, mit einer Spülung von 2 M H_2SO_4 kurzfristig erhöht werden konnte, aber über die Versuchszeit sank und mit deutlich zunehmenden Problemen behaftet war. Diese Probleme gestalteten sich als äußerst schwierig zu identifizieren, da sie anscheinend durch überlagerte Effekte mit dem Einfluss von Vanadiumionen an der Dreiphasengrenzschicht verursacht wurden und mit den durchgeführten Untersuchungsmethoden nicht aufgeklärt, aber doch näher lokalisiert werden konnten. Zusätzlich wurden zunehmende Widerstände der Bestandteile zwischen den Elektroden, also Membranen und Hohlraumbestandteile identifiziert. Die während der Versuche zugenommenen Probleme der Kathode können als Alterungserscheinungen aufgefasst werden, obwohl sie nur in einer etwas geringeren Kinetik resultierten als zu Beginn der experimentellen Untersuchungen. Der Aufbau mit zwei Membranen erzielte die mit Abstand höchste Standzeit in der Literatur. Zur Reduktion von Kosten und für weitere Effizienz- und Leistungssteigerungen können neben optimierten Zellaufbauten auch andere Elektroden- und Membranmaterialien untersucht werden. Mikroporöse Separatoren bieten die Möglichkeit die Kosten deutlich zu reduzieren. Daneben sind die Eigenschaften der Zelle bei höheren Temperaturen weitgehend unbekannt. Es wird erwartet, dass die Leistungsdichte durch die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten und insbesondere der Sauerstoffreduktionsreaktion deutlich erhöht werden können. Ähnliches gilt für eine mögliche Drucksteigerung der Luft an der Sauerstoffkathode. Hier können die optimalen Bedingungen für die Dreiphasengrenzschicht untersucht und eingestellt werden, um weitere Leistungssteigerungen zu erzielen.

Für eine industrielle Verwertbarkeit erschien es wichtig, das Laborzellenkonzept in ein stapelbares und optimiertes Zelldesign zu entwickeln. Als aktive Fläche wurde eine gut handhabbare Fläche von 280 cm^2 gewählt und die Zellen durch Verwendung von möglichst dünnen Rahmen und Bipolarfolien bezüglich der ohmschen Widerstände und Fertigung optimiert. Daneben wurde die Fluidikführung durch seitliche Ein- und Auslässe so optimiert, dass kein Elektrolyt an die Stromableiter gelangen konnte. Die Dichtung des gesamten Stapels erfolgte über industrielle robotergestützte foamed-in-place Dichtungstechnologie. Eine solche VOFC mit einer aktiven Fläche von 280 cm^2 wurde aufgebaut und mit einer 50 cm^2 Zelle verglichen. Bei der 50 cm^2 Zelle konnten zusätzlich zu der Zellspannung Anoden- und Kathodenpotentiale aufgenommen werden, um ein tiefergehendes Verständnis der Beeinflussung der Halbzellenreaktionsgeschwindigkeiten zu erhalten. Die maximale Leistungsdichte der 280 cm^2 Zelle lag bei 23 mW/cm^2 . Bei einer Entladung von 2 L 1,6 M V^{2+} Lösung mit einer Stromdichte von 40 mA/cm^2 erzielte die Zelle eine mittlere Leistungsdichte von 19,6 mW/cm^2 bzw. 18 mW/cm^2 für die 50 cm^2 Zelle.

Beide Zellen hatten ähnliche Spannungswirkungsgrade und Impedanzen, was bezogen auf die Halbzellenreaktionen auf ein gleichwertiges Upscaling der 280 cm² Zelle schließen ließ. Jedoch lagen die Ladungsträgereffizienzen der 280 cm² Zelle deutlich niedriger als die der 50 cm² Zelle, was auf Nebenreaktionen zurückgeführt wurde. Bei beiden Zellen war die Sauerstoffreduktionsreaktion deutlich langsamer als die V²⁺-Oxidation, was einerseits durch die niedrige Kinetik bei Raumtemperatur und andererseits durch nicht optimierte Kathodenhalbzellen verursacht wurde. Durch hohe Übergangswiderstände, vermutlich insbesondere denen zwischen CCM und GDL waren die OHM'schen Widerstände der beiden Zellen mehr als eine Dekade größer als bei anderen PEMFC. Durch die niedrige Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion, den großen Anteil an Nebenreaktionen und den hohen Zellwiderstand wurde mit 11,8 Wh/L eine Energiedichte von 18,2 % des theoretischen Wertes von 64,4 Wh/L erreicht.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass es möglich ist einen Vanadium-Protonenaustausch-Membran-Wasserelektrolyseur (V-PEMWE) aufzubauen und mit vergleichsweise hohen Stromdichten und Effizienzen zu betreiben. Dadurch ist es möglich mit der Kombination von VOFC und V-PEMWE einen elektrochemischen Energiespeicher zu betreiben, der die Energie in Vanadiumlösungen und Umgebungsluft speichert um Nachteile der VRFB wie Temperaturstabilität und Energiedichte zu umgehen. Daneben eignet sich ein solcher Elektrolyseur zur nebenreaktionsfreien Regeneration von durch Luftsauerstoff oxidierten Vanadiumelektrolyten von VRFBs. Aufgrund der Besonderheiten des Fehlens der direkten Reduktion von VO²⁺ zu V³⁺ erzielte die Zelle bei der Reduktion von VO²⁺ zu V³⁺ nur eine in etwa halb so große Energieeffizienz wie bei der Reduktion von V³⁺ zu V²⁺. Die Zelle hatte aufgrund des nicht optimierten Aufbaus hohe ohmsche Verluste an der Anode, die wahrscheinlich durch Übergangswiderstände hervorgerufen worden sind und durch Optimierung zu Effizienzsteigerungen führen würden. Die Kathodenreaktionen wurden durch die Nähe zur Wasserstoffentstehung limitiert und hatten bei der Reduktion von V³⁺ zu V²⁺ bereits einen geringen Aktivierungsverlust so dass die Leistungsfähigkeit der Zelle vorrangig durch Optimierung der ohmschen Widerstände der Kathode aber auch weiterer Erhöhung der V³⁺-Reduktionsgeschwindigkeit erreicht werden könnte.

Mit Hilfe eines techno-ökonomischen Modells konnten spezifische Systemkosten und deren Kostenverteilung eines beispielhaften 10 kW/120 kWh VRFB-Systems errechnet werden. Ein Ziel war die Untersuchung der Einflüsse von Materialeigenschaften auf die Systemkosten, um zielgerichtet Optimierungen vornehmen zu können. Für das beispielhafte VRFB-System hatte sich gezeigt, dass die Systemkosten deutlich von den Stackkosten dominiert wurden und diese wiederum von Dichtungskosten, Bipolarplatten und Elektrodenfilzen. Für den Einfluss der Bipolarplatten hatte sich gezeigt, dass diese einen untergeordneten Beitrag zu dem OHM'schen Verlusten der Zellen leisteten und die nachteiligen mechanischen Eigenschaften (Dichtung) hinderlich sind. Bei der Untersuchung des Einflusses der Aktivmaterialkosten und der Zellspannung auf die Systemkosten wurde festgestellt, dass es schwierig ist mit niedrigen Zellspannungen trotz niedriger Materialkosten wettbewerbsfähige Systeme zu erzielen. Die niedrigen Zellspannungen können vorrangig nur durch niedrige Zellwiderstände kompensiert werden, was schnelle Redoxreaktionen bedingt. Ein solches System ist mit der H/Br-RFB bekannt, die bei

ca. 1 V Zellspannung mit hohen Leistungsdichten arbeiten kann, allerdings wahrscheinlich andere Kostentreiber enthält. Zuletzt wurde am Einfluss von Zellspannung und Stromdichte gezeigt, dass es schwierig erscheint konkurrenzfähige organische Redox-Flow-Batterien zu entwickeln. Insbesondere Lithium-Ionen-RFBs besitzen eine hohe Klemmspannung, können diese aber nicht ausnutzen, da die Elektrolytleitfähigkeiten zu gering sind was wiederum extrem dünne Durchflussreaktoren bedingt oder Alternativen wie Perkulationsnetzwerke. Im Vergleich mit einem VOFC-System ergaben sich ähnliche Speicherkosten wie das berechnete VRFB-System und höhere Kosten bei Integration von V-PEMWE. Das VOFC-V-PEMWE-System hatte gegenüber dem VRFB-System vor allem den Nachteil eines wesentlich höheren Innenwiderstandes, weshalb mehr Elektrodenfläche und daher potentiell höhere Kosten entstanden. Diese Kosten konnten aber durch den Ersatz von für die VRFB teuren Dichtungskomponenten mit wesentlich preiswerteren foamed-in-place Dichtungen und den niedrigen Kosten von massenproduzierten CCMs ausgeglichen werden. Die Kosten für die zur Energiespeicherung notwendigen Elektrolyse erhöhten die Kosten aber schließlich um ca. 40 % gegenüber der VRFB.

Ein System von VOFC und V-PEMWE ist gegenüber anderen elektrochemischen Speichern ein relativ komplexes System. Bis heute sind nur sehr wenige Untersuchungen daran durchgeführt wurden, weshalb ein großes Potential für Weiterentwicklungen besteht. Die Vorteile des Systems sind, bezogen auf die Vanadiumlösung, eine deutlich höhere maximale volumetrische Energiedichte von bis zu 150 Wh/L und eine Halbierung des Bedarfs an Vanadium bezogen auf die Vanadium-Redox-Flow-Batterie. Bei einer deutlichen Verbesserung der Zelleistungswerte bietet sich damit die Verwendung des Systems für die Elektromobilität theoretisch an, jedoch sind die Kosten wahrscheinlich deutlich höher im Vergleich zu derzeit verwendeten Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Auch der Vorteil des Schnellladens mit Flüssigkeiten wird heute durch schnellladefähige LIB und entsprechend leistungsstarke Ladegeräte hintergründig. Neben verschiedenen anderen Nischenanwendungen erscheint deshalb vorrangig ein stationärer Einsatz als kompakter Energiespeicher für erneuerbare Energie aussichtsreich, allerdings bei einem weiteren sehr hohen F&E-Aufwand. Um sich gegenüber anderen Technologien wie LIB und VRFB durchsetzen zu können wird eine drastische Reduktion der Investitionskosten und insbesondere eine hohe Standzeit benötigt. Gerade die Standzeit ist wichtig um konkurrenzfähig gegenüber den beiden anderen Technologien zu werden und niedrige Energiespeicherkosten zu erzielen.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Versuchsaufbauten von LUIGI GALVANI 1791 []	14
Abbildung 2: Energieverlauf einer Reaktion 1. Ordnung	20
Abbildung 3: Änderung der GIBBS-Energie bei Potentialänderung ($M = (1-\alpha)nF\varphi$, $N = \alpha nF\varphi$)..	21
Abbildung 4: Beispielhafte Strom-Überpotentialkurve mit i_L – limitierende Stromdichte [].....	24
Abbildung 5: Abhängigkeiten der Stromdichte i mit dem Überpotential für a) unterschiedliche Austauschstromdichten i_0 (a – 1 mA/cm ² , b – 1 µA/cm ² , c – 1 nA/cm ²), b) unterschiedliche Symmetriefaktoren α [49].....	24
Abbildung 6: Tafel-Plots mit $n = 1$, $\alpha = 0,5$, $T = 298$ K und $i_0 = 1$ µA/cm ² [49].....	25
Abbildung 7: Potentiale und Spannungen einer VRFB beim Laden und Entladen (1,6 M V, 2 M H ₂ SO ₄ , 37,5 mA/cm ²) [Eigene Messung].....	26
Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer Anordnung für elektrochemische Halbzellenuntersuchungen	28
Abbildung 9: Ursachen der Spannungsverluste in Polarisationskurven	29
Abbildung 10: Messprinzip der elektrochemischen Impedanzspektroskopie [].....	30
Abbildung 11: NYQUIST und BODE-Plots einer Simulation für die Reihenschaltung eines Widerstandes und eines Kondensators ($R = 10$ Ohm, $C = 0,001$ F)	32
Abbildung 12: NYQUIST- und BODE-Plots einer Simulation für die Reihenschaltung eines Widerstandes und einer Spule ($R = 10$ Ohm, $L = 0,001$ H)	33
Abbildung 13: NYQUIST- und BODE-Plots einer Simulation für die Parallelschaltung eines Widerstandes und eines Kondensators ($R = 10$ Ohm, $C = 0,001$ F)	34
Abbildung 14: NYQUIST- und BODE-Plots einer Simulation für die elektrische Schaltung eines Widerstandes R1, eines RC-Gliedes und eines WARBURG-Elementes ($R1 = 10$ Ohm, $R2 = 100$ Ohm, $C1 = 10^{-5}$ F, $W-R = 1$ Ohm, $W-T = 0,1$, $W-P = 0,25$)	36
Abbildung 15: Errechnete Nyquist-Plots für unterschiedliche Porengeometrien (1-5) []	37
Abbildung 16: NYQUIST- und BODE-Plot einer Simulation für die elektrische Schaltung eines Widerstandes R1, eines R/C-Gliedes, eines Warburg-Elementes und eines weiteren R/C-Gliedes mit CPE (R2-CPE1) zur Berücksichtigung von porösen Elektroden ($R1 = 10$ Ohm, $R2 = 10$ Ohm, $CPE1-T = 0,01$ F, $CPE1-P = 0,5$, $R3 = 25$, $W-R = 1$ Ohm, $W-T = 0,1$, $W-P = 0,25$, $CPE2-T = 0,001$ F, $CPE2-P = 1$)	37
Abbildung 17: Messprinzip für elektrochemische Impedanzspektroskopie zur Messung von Zellen-, Anoden- und Kathodenimpedanzen.	38

Abbildung 18: Stellung von Redox-Flow-Batterien in Zusammenhang mit anderen elektrochemischen Energiespeichern und –wandlern [23]	40
Abbildung 19: Schema einer Redox-Flow-Batterie mit Elektrolyten als Energiespeichermedien	43
Abbildung 20: Beispielhafter Aufbau einer Redox-Flow-Batterie-Zelle a) Endplatte, b) Isolationsplatte, c) Graphitplatte, d) Kohlenstofffilz, e) Durchflussrahmen, f) Membran.....	44
Abbildung 21: Einteilung von Redox-Flow-Batterien nach Elektrolytsystem und Aggregatzustand	48
Abbildung 22: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Oxidation von VO^{2+} an phenolischen C-OH-Gruppen [78]	50
Abbildung 23: Reaktionsmechanismus für die Reduktion von V^{3+} an phenolischen C-OH-Gruppen [77]	51
Abbildung 24: Schichtenmodell für die Reduktion von VO_2^+ mit dem Einfluss eines adsorbierten Feststoffes VO_2 und postulierter Potentialverlauf durch die Schichten [123]	52
Abbildung 25: Funktionsprinzip einer Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzelle.....	58
Abbildung 26: Prinzip einer Vanadium/Wasser-Elektrolyse	60
Abbildung 27: Schema der Messanordnung für Insitu-VIS/NIR-Spektroelektrochemie.....	64
Abbildung 28: Versuchsaufbau zur Messung der elektrischen Eigenschaften einer Vanadium-Sauerstoff-Brennstoffzelle	66
Abbildung 29: a) Schematischer Zellaufbau einer 51 cm ² VOFC mit zwei Membranen (a - Elektrodenhalter, b - Endplatten, c - Isolationsplatten, d - Kohlenstoffkompositplatte, e - Durchflussrahmen, f - Graphitfilz, g - Membran, h - Zwischenraumrahmen, i - Elektrodenhalter, j - Kohlenstoffplatte mit Meanderstruktur); b) Schematischer Versuchsaufbau des Langzeittests.	68
Abbildung 30: Komponenten einer stapelbaren 280 cm ² Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzelle mit zwei Membranen (a - Endplatte, b - Isolationsplatte, c - Stromsammeler, d – anodischer Durchflussrahmen, e - Membran, f - Zwischenraumdurchflussrahmen, g – katalysatorbeschichtete Membran, h – kathodischer Durchflussrahmen)	71
Abbildung 31: Schema eines Testaufbaus zur Vermessung einer 50 cm ² VOFC.....	72
Abbildung 32: Schema des Versuchsaufbaus zur Untersuchung eines V-PEMWE	73
Abbildung 33: Schema einer Elektrolyseanordnung (A - Becherglas, B - Elektrolytlösung, C - Referenzelektrode, D - Glaskohlenstoffelektrode, E - Magnetrührer, F - Iridiumblech Gegenelektrode (CE), G - Kohlenstofffilz Arbeitselektrode (WE), φ_Z - Zellspannung, φ_C - Kathodenpotential, φ_A - Anodenpotential, φ_R - Redoxpotential).....	75
Abbildung 34: Kathodische LSVs von Glaskohlenstoff in 2 M H ₂ SO ₄ in Abhängigkeit des Elektrodenbehandlungspotentials als a) 2D-Darstellung und b) als 3D-Darstellung.....	76

Abbildung 35: Anodische LSVs von Glaskohlenstoff in 2 M H ₂ SO ₄ in Abhängigkeit des Elektrodenbehandlungspotentials als a) 2D-Darstellung und b) als 3D-Darstellung.....	78
Abbildung 36: a) Linear-sweep Voltammogramme der Oxidation von 0,1 M V ²⁺ und b) TAFEL-Plots der Oxidation und Reduktion von 0,1 M V ³⁺ an Glaskohlenstoff in 2 M H ₂ SO ₄ bei unterschiedlichen Elektrodenbehandlungspotentialen.....	79
Abbildung 37: (a) Referenzstromdichten i_{Ref} und Symmetriefaktoren α und (b) Stromdichte-Überpotentialkurven (b) für die Oxidation von 0,1 M V ²⁺ an Glaskohlenstoff in 2 M H ₂ SO ₄ bei unterschiedlichen Elektrodenbehandlungspotentialen.....	80
Abbildung 38: Referenzstromdichten i_{Ref} und Symmetriefaktoren α (a) und Stromdichte-Überpotentialkurven (b) für die Reduktion von 0,1 M V ³⁺ an Glaskohlenstoff in 2 M H ₂ SO ₄ bei unterschiedlichen Elektrodenbehandlungspotentialen.....	81
Abbildung 39: Konfokalmikroskopiebilder von a) einer polierten Elektrode und elektrochemisch behandelten Elektroden b) 1500 mV c) 1800 mV d) 1900 mV vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ , 30 s.....	82
Abbildung 40: Höhenabweichung der Oberfläche von a) einer polierten Elektrode und elektrochemisch behandelten Elektroden b) 1500 mV c) 1800 mV d) 1900 mV vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ , 30 s.....	83
Abbildung 41: Verhältnis von entwickelter Fläche zu geometrischer Fläche und mittlere arithmetrische Abweichung der Oberfläche einer Glaskohlenstoffelektrode in Abhängigkeit des Behandlungspotentials in 2 M H ₂ SO ₄	84
Abbildung 42: a) Kohlenstoffzusammensetzung und b) Anteile von Carbonyl-, Ester- und Carboxylgruppen in Abhängigkeit vom Behandlungspotential einer Glaskohlenstoffelektrode in 2 M H ₂ SO ₄ (polierte Elektrode bei 450 mV vs. Hg/Hg ₂ SO ₄).....	86
Abbildung 43: a) Linear-Sweep Voltammogramme und VIS/NIR-Spektren (1 – bei 0,06 V vs Hg/Hg ₂ SO ₄ , 2 – bei 0,2 V vs Hg/Hg ₂ SO ₄) und b) VIS/NIR-Spektren in Abhängigkeit vom Redoxpotential (B) bei der elektrochemischen Oxidation von 0,25 M VSO ₄ in 2 M H ₂ SO ₄ [].....	87
Abbildung 44: a) Strom-Spannungskurven aus zykovoltammetrischen Messungen mit 5 mV/s an voroxidierten Glaskohlenstoffelektroden (blau – 1,6 M V(IV), hellblau – 0,25 M V(IV), grün – 1,6 M V(III), hellgrün – 0,25 M V(III)) und b) Reaktionsmechanismen für die Oxidation von Vanadiumionen an Glaskohlenstoffelektroden in V(III)- und V(IV)-Lösungen [198]	89
Abbildung 45: a) Linear-sweep Voltammogramme der Oxidation von 0,1 M V ³⁺ und b) Übersicht der Linear-Sweep Voltammogramme in Abhängigkeit vom Elektrodenbehandlungspotential in 2 M H ₂ SO ₄	90
Abbildung 46: Referenzstromdichten i_{Ref} und Symmetriefaktoren α für die Oxidation von 0,1 M V ³⁺ an Glaskohlenstoff in 2 M H ₂ SO ₄ bei unterschiedlichen Elektrodenbehandlungspotentialen	91
Abbildung 47: Löslichkeiten von Vanadylsulfat in unterschiedlichen Lösungsmitteln und Konzentrationen (x – gelöst, - nicht vollständig gelöst).....	95

Abbildung 48: Zykelvoltammogramme von 0,5 M VOSO ₄ in 2 M H ₂ SO ₄ und b) in unterschiedlichen Konzentrationen an Methansulfonsäure (20 mV/s)	97
Abbildung 49: Zykelvoltammogramme von 0,5 M VOSO ₄ in unterschiedlichen Konzentrationen an a) Phosphorsäure und b) Ameisensäure (WE = GC; 20 mV/s)	98
Abbildung 50: Zykelvoltammogramme von 0,5 M VOSO ₄ in unterschiedlichen Konzentrationen an a) Salzsäure und b) Bromwasserstoffsäure (WE = GC; 20 mV/s)	99
Abbildung 51: Zykelvoltammogramme von 0,5 M VOSO ₄ in unterschiedlichen Konzentrationen an a) Essigsäure und b) Salpetersäure (WE = GC; 20 mV/s).....	100
Abbildung 52: Zykelvoltammogramme von 0,5 M VOSO ₄ in unterschiedlichen Konzentrationen an a) Perchlorsäure und b) Übersicht der untersuchten Säuren mit 2 M Konzentrationen (WE = GC; 20 mV/s)	102
Abbildung 53: Peakpotentiale der Reduktion von V ³⁺ in 0,5 M VOSO ₄ und unterschiedlichen 2 molaren Säuren (WE = GC; 20 mV/s).....	102
Abbildung 54: a) Polarisationskurve einer 40 cm ² VOFC (1,6 M V ²⁺) mit einer am ICT hergestellten CCM (NAFION® 115, 5 mg/cm ² Pt/C) und b) REM-Bild der Bruchkante der benutzten CCM	103
Abbildung 55: RANDLES-Ersatzschaltbild mit WARBURG-Diffusion	104
Abbildung 56: a) NYQUIST-Plot und b) BODE-Plot einer 40 cm ² VRFB (1,6 M V ²⁺ bzw. 1,6 M VO ₂ ⁺ , Fumsep FAP-0)	105
Abbildung 57: a) NYQUIST-Plot und b) BODE-Plot einer 40 cm ² VOFC (1,6 M V ²⁺) mit einer kommerziellen CCM (NAFION® 117, 2 mg/cm ² Pt/C), ohne DC-Offset	105
Abbildung 58: a) Polarisationskurve und b) Potentiale vs. NHE und Spannungen beim Entladen einer 40 cm ² VOFC (NAFION® 117, 2 mg/cm ² Pt/C, 200 mL 1,6 M V ²⁺ , 25 mA/cm ²)	106
Abbildung 59: Vanadium/Sauerstoff Brennstoffzelle mit zwei Membranen (A - Anodenhalbzelle, B - Membran, C - Hohlraum, D - Membranelektrodeneinheit, E - Kathodenhalbzelle, F - Zufuhr Vanadiumlösung, G - Zufuhr Säurelösung, H – Zufuhr Luft/Sauerstoff, I - Austritt Vanadiumlösung, J – Austritt Elektrolytlösung, K – Austritt Luft/Wasser/Vanadyllösung)	108
Abbildung 60: Prinzipieller Aufbau eines VOFC-Systems auf der Basis von Zellen mit zwei Membranen (L – Anolyttank, M – V ²⁺ /V ³⁺ -Sensor, N – Zwischenraumtank, O – Kondenswassertank, P1 - Anolytpumpe, P2 – Zwischenraumelektrolytpumpe, Q – Lufteinlass, R – Abluft zur Zwischenraumelektrolytoxidation, S – Abluftausgang, V – Verdichter)	111
Abbildung 61: a) Zellspannung und Redoxpotential im Zwischenraum einer VOFC unter Variation des Volumenstromes von Luft als Oxidationsmittel für Vanadiumionen im Flüssigkeitskreislauf des Zwischenraumes während einer Entladung mit 19,6 mA/cm ² , b) Zellspannung und Potentiale	

einer VOFC mit zwei Membranen und Zwischenraumredoxpotential (200 mL 1,6 M V ²⁺ , 51 cm ² , 19,6 mA/cm ² , Kathodenpotential berechnet).....	112
Abbildung 62: a) Klemmspannungen und Potentiale einer 51 cm ² VOFC und b) aus den Anodenpotentialen errechneter SOC zu Beginn der Messungen	113
Abbildung 63: Zellspannungen, Anodenpotentiale und errechnete Kathodenpotentiale von 47 Entladeversuchen einer 51 cm ² VOFC mit a) 0,1 L V ²⁺ Versuch 1 - 26; b) 1 L V ²⁺ Lösung Versuch 27 - 47.....	115
Abbildung 64: Mittlere Entladespannungen und –potentiale einer 51 cm ² VOFC bei 47 aufeinander folgenden galvanostatischen Entladeversuchen (1,6 M V ²⁺ -Lösung, 19,6 mA/cm ²)	116
Abbildung 65: Entladespannungen, Anoden- und errechnete Kathodenpotentiale einer 51 cm ² VOFC bei aufeinander folgenden galvanostatischen Entladeversuchen (1,6 M V ²⁺ -Lösung, 19,6 mA/cm ²); a) zu Beginn der Versuche (Versuch 8 - 12); b) am Ende der Versuche (Versuch 45 - 47)	117
Abbildung 66: Kapazitäten und Energieinhalte einer 51 cm ² VOFC bei 47 Entladeversuchen (Versuch 1 – 26 0,1 L 1,6 M V ²⁺ -Lösung, Versuch 27 – 47 1 L 1,6 M V ²⁺ -Lösung, 19,6 mA/cm ²) a) Absolutwerte der Energieinhalte und Entladezeiten bzw. Kapazitäten (I = 1 A); b) Verhältnisse der praktisch erzielten Kapazitäten und Energieinhalte zu den SOC-korrigierten theoretischen Werten.....	118
Abbildung 67: a) Polarisationskurven und b) Tafel-Plots der Zellspannungen, Anoden- und errechneten Kathodenpotentiale einer 51 cm ² VOFC zu Beginn (Versuch 2) und am Ende des Langzeittests (Versuch 47)	120
Abbildung 68: a) NYQUIST- und b) BODE-plots der Zellimpedanzen einer 51 cm ² VOFC mit 1,6 M V ²⁺ bei Klemmspannung zu Beginn (Versuch 2) und am Ende der Versuche (Versuch 47).....	121
Abbildung 69: a) NYQUIST- und b) BODE-Plots der Anoden- und Kathodenimpedanzen einer 51 cm ² VOFC mit 1,6 M V ²⁺ bei Klemmspannung zu Beginn (Versuch 2) und am Ende der Versuche (Versuch 47)	122
Abbildung 70: a) Strom-Spannungskurven und Leistungsdichten bei unterschiedlichen Volumenströmen von Luft (280 cm ² , 73 mL min ⁻¹ 1,6 M V ²⁺), b) Strom-Spannungskurven und Leistungsdichten bei unterschiedlichen V ²⁺ -Volumenströmen (280 cm ² , 1,6 M V ²⁺ , 500 mL/min Luft)	124
Abbildung 71: Spannungen und Potentiale einer 280 cm ² VOFC (40 mA/cm ² , 133 mL/min 1,6 M V ²⁺ , 1000 mL/min Luft, 2 L 1,6 M V ²⁺) und einer 50 cm ² VOFC (40 mA/cm ² , 43 mL/min 1,6 M V ²⁺ , 100 mL/min Luft, 1 L 1,6 M V ²⁺)	125
Abbildung 72: Angewendetes Ersatzschaltbild zum Modellieren der Impedanzspektren	127
Abbildung 73: NYQUIST- und BODE-Plots einer 280 cm ² VOFC im geladenen (1,25 V) und im entladenen Zustand (1,03 V)	127

Abbildung 74: NYQUIST- (a) und BODE-Plots (b) einer 280 cm ² VOFC bei unterschiedlichen Lasten....	128
Abbildung 75: NYQUIST- und BODE-Plots der Impedanzmessungen einer 50 cm ² VOFC bei einer Entladestromdichte von -1,8 mA/cm ²	130
Abbildung 76: a) Klemmspannung und Potentiale und b) Strom-/Spannungskurven eines V-PEMWE (40 cm ² , 1,6 M V ^{3,5+} , 2 M H ₂ SO ₄ , Kathodenpotentiale berechnet).....	132
Abbildung 77: NYQUIST-Plots der a) Zellimpedanzen und b) Kathodenimpedanzen eines V-PEMWE bei verschiedenen Stromdichten (40 cm ² , 1,6 M V ^{3,5+} , 2 M H ₂ SO ₄).....	133
Abbildung 78: Vereinfachtes Ersatzschaltbild für einen Vanadium/Wasser-Elektrolyseur.....	134
Abbildung 79: a) Klemmspannung und Potentiale und b) Strom-/Spannungskurven eines V-PEMWE (40 cm ² , 1,6 M V ³⁺ , 2 M H ₂ SO ₄ , Kathodenpotentiale berechnet).....	135
Abbildung 80: NYQUIST-Plots der a) Zellimpedanzen und b) Anodenimpedanzen eines V-PEMWE bei verschiedenen Stromdichten (40 cm ² , 1,6 M V ³⁺ , 2 M H ₂ SO ₄).....	136
Abbildung 81: Zellspannung, Potentiale und Stromdichte eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurs (1,6 M V ^{3,5+} , 2 M H ₂ SO ₄ , 40 cm ²).....	137
Abbildung 82: a) Potentiale und Zellspannung vor der Elektrolyse einer 1,6 M VO ₂ ⁺ in 2 M H ₂ SO ₄ (WE – Graphitfilz; CE – Iridiumblech, Potentiale gegen NHE) und b) Potentiale, elektrischer Strom und Zellspannung während der Elektrolyse einer 1,6 M VO ₂ ⁺ -Lösung in 2 M H ₂ SO ₄ (WE – Graphitfilz; CE – Iridiumblech, Potentiale gegen NHE).....	143
Abbildung 83: a) Redoxpotential und elektrischer Strom während der Elektrolyse einer 1,6 M VO ₂ ⁺ -Lösung in 2 M H ₂ SO ₄ (WE – Graphitfilz; CE – Iridiumblech, Potentiale gegen NHE) und b) Potentiale und Zellspannung nach der Elektrolyse einer 1,6 M VO ₂ ⁺ in 2 M H ₂ SO ₄ (WE – Graphitfilz; CE – Iridiumblech, Potentiale gegen NHE).....	144
Abbildung 84: Demonstrator und Teststand für Kombinationen aus Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzelle und Vanadium/Wasser-Elektrolyseur bis 1 kW und 280 cm ² VOFC Einzelzellstack.....	146
Abbildung 85: Komponenten und Aufbauschema eines Redox-Flow-Batterie-Stacks (nach []).....	148
Abbildung 86: Verteilung der OHM'schen Widerstände in einem Vanadium-Redox-Flow-Batterie-Stack.....	156
Abbildung 87: Aufteilung der Systemkosten eines 10 kW / 120 kWh Vanadium-Redox-Flow-Batteriesystems.....	157
Abbildung 88: Verteilung der Stackkosten (a) und der Energiekosten (b) einer 10 kW/120 kWh VRFB.....	157
Abbildung 89: Kosten eines 10 kW / 120 kWh VRFB-Systems bei a) Variation der Stromdichte und b) Variation der Stromdichte und der Stoffmengenkonzentration an Vanadium.....	159

Abbildung 90: Einfluss der Leitfähigkeit und der Kosten der Bipolarplatten auf die Systemkosten eines 10 kW/ 120 kWh Vanadium-Redox-Flow-Batterie-Systems	160
Abbildung 91: Einfluss von Aktivmaterialkosten und Zellspannung auf die Systemkosten einer VRFB bei einer Stromdichte von 50 mA/cm ²	161
Abbildung 92: Einfluss von Zellspannung und Stromdichte auf die Systemkosten von Redox-Flow-Batterie-Systemen.....	162
Abbildung 93: a) OHM'sche Verluste und b) Aufteilung der Systemkosten eines 10 kW / 120 kWh VOFC-Systems ohne Elektrolyseur	166
Abbildung 94: Aufteilung der Kosten eines Vanadium/Sauerstoff-Brennstoffzellenstacks	167
Abbildung 95: Aufteilung der Kosten eines Vanadium/Wasser-Elektrolyseurstacks	168

8 Literaturverzeichnis

- [1] C. Bussar, M. Moos, R. Alvarez, P. Wolf, T. Thien, H. Chen, Z. Cai, M. Leuthold, D.U. Sauer, A. Moser, *8th International Renewable Energy Storage Conference and Exhibition (IRES 2013)*, **2014**, 46, 40-47.
- [2] G. Pleßmann, M. Erdmann, M. Hlusiak, C. Breyer, *8th International Renewable Energy Storage Conference and Exhibition (IRES 2013)*, **2014**, 46, 22-31.
- [3] F. Cebulla, J. Haas, J. Eichman, W. Nowak, P. Mancarella, *Journal of Cleaner Production* **2018**, 181, 449-459.
- [4] F. Keck, M. Lenzen, A. Vassallo, M. Li, *Energy* **2019**, 173, 647-657.
- [5] K. Hansen, C. Breyer, H. Lund, *Energy* **2019**, 175, 471-480.
- [6] Renewable energy policy network for the 21th century (REN21), *Renewables 2015 Global Status Report, REN21*, **2016**.
- [7] J. Cunado, F. Perez de Gracia, *Energy Economics* **2014**, 42, 365-377.
- [8] IPCC, 2013/2014: Klimaänderung 2013/2014: Zusammenfassungen für politische Entscheidungsträger. Beiträge der drei Arbeitsgruppen zum Fünften Sachstandsbericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderungen (IPCC). Deutsche Übersetzungen durch Deutsche IPCC-Koordinierungsstelle, Österreichisches Umweltbundesamt, ProClim, Bonn/Wien/Bern, **2016**.
- [9] H. M. Henning, A. Palzer, 100 % Erneuerbare Energien für Strom und Wärme in Deutschland, Fraunhofer ISE, **2012**.
- [10] Agora Energiewende, *Stromspeicher in der Energiewende*, **2014**.
- [11] F. Ausfelder, C. Beilmann, M. Bertau, S. Bräuninger, A. Heinzel, R. Hoer, W. Koch, F. Mahlendorf, A. Metzeltin, M. Peuckert et al., *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, 87, 17-89.
- [12] K. Hansen, B.V. Mathiesen, I.R. Skov, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, 102, 1-13.
- [13] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science* **2011**, 334, 928-935.
- [14] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. El Rhafiki, Y. Zeraouli, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, 120, 59-80.
- [15] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, *Progress in Natural Science* **2009**, 19, 291-312.
- [16] Y. Yang, S. Bremner, C. Menictas, M. Kay, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 91, 109-125.
- [17] *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier Science, **2009**
- [18] J. Cho, S. Jeong, Y. Kim, *Progress in Energy and Combustion Science* **2015**, 48, 84-101.
- [19] X. Tan, Q. Li, H. Wang, *International Journal of Electrical Power & Energy Systems* **2013**, 44, 179-191.
- [20] B. Battke, T.S. Schmidt, D. Grosspietsch, V.H. Hoffmann, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 25, 240-250.
- [21] O. Schmidt, S. Melchior, A. Hawkes, I. Staffell, *Joule* **2019**, 3, 81-100.
- [22] A. Weber, M. Mench, J. Meyers, P. Ross, J. Gostick, Q. Liu, *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, 41, 1137-1164.
- [23] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 9776-9809.
- [24] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane, M. A. Green, *Journal of The Electrochemical Society* **1986**, 133, 1057-1058.
- [25] M. Vijayakumar, L. Li, G. Graff, J. Liu, H. Zhang, Z. Yang, J. Z. Hu, *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 3669-3672.

-
- [26] M. Vijayakumar, W. Wang, Z. Nie, V. Sprenkle, J. Hu, *Journal of Power Sources* **2013**, *241*, 173-177.
- [27] N. Kausar, A. Mousa, M. Skyllas-Kazacos, *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 276-282.
- [28] W. Wang, S. Kim, B. Chen, Z. Nie, J. Zhang, G.-G. Xia, L. Li, Z. Yang, *Energy and Environmental Science* **2011**, *4*, 4068.
- [29] M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* **2003**, *124*, 299-302.
- [30] F. Q. Xue, Y.L Wang, W.H Wang, X.D Wang, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 6636-6642.
- [31] H. Kaneko, *EP 0517217B1; DE 69217725T2* **1992**.
- [32] S. S. Hosseiny, M. Saakes, M. Wessling, *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 751-754.
- [33] C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, *41*, 1223-1232.
- [34] B. Fang, S. Iwasa, Y. Wei, T. Arai, M. Kumagai, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3971-3976.
- [35] Y. LIU, X. Xia, H. Liu, *Journal of Power Sources* **2004**, *130*, 299-305.
- [36] S. Yun, J. Parrondo, V. Ramani, *ChemPlusChem* **2014**, *80*, 412-421.
- [37] A. Galvani, *De Bononiensi Scientiarum et Artium Instituto atque Academia Commentarii* **1791**, 363-415.
- [38] Alessandro Volta, *Philosophical Transactions of The Royal Society of London* **1800**, 403-431.
- [39] J. F. Daniell, *Philosophical Transactions of The Royal Society of London* **1836**, 107-124.
- [40] A. C. William Nicholson, *Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts* **1801**, 179-187.
- [41] Luigi Vincenzo Brugnatelli, *Journal de chimie et de physique, ou recueil périodique des découvertes dans les sciences chimiques et physiques, tant en France que chez l'étranger* **1803**, *5*, 357-358.
- [42] H. Davy, *Philosophical Transactions of The Royal Society of London* **1808**, *98*, 1-44.
- [43] S. T. von Sömmering, *Denkschriften der Königlichen Akademie der Wissenschaften für die Jahre 1809 und 1810* **1811**, 401-414.
- [44] G. S. Ohm, *Journal für Chemie und Physik* **1825**, *44*, 110-118.
- [45] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1833**, *123*, 675-710.
- [46] C. F. Schönbein, *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* **1839**, *14*, 43-45.
- [47] W. R. Grove, *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* **1839**, *14*, 127-130.
- [48] W. R. Grove, *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* **1839**, *14*, 446-449.
- [49] A.J. Bard, L.R. Faulker, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 2nd Edition, **2001**
- [50] Mark E. Orazem, *Advanced Impedance Spectroscopy Course Script* **2010**, Vancouver, Kanada
- [51] H. Keiser, K. Beccu, M. Gutjahr, *Electrochimica Acta* **1976**, *21*, 539-543.
- [52] Y. Wang, D. Y. Leung, J. Xuan, H. Wang, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *65*, 961-977.
- [53] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. G. Colella, F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, USA, **2016**
- [54] L.H. Thaller, *Proc. 9th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, San Francisco, CA, 26-30 August, **1974**; NASA TM X-71540, 924
- [55] M. Skyllas-Kazacos, F. Grossmith, *Journal of The Electrochemical Society* **1987**, *134*, 2950-2953.
- [56] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, *Advanced Functional Materials* **2012**, *23*, 8, 970-986.
- [57] CENELEC Workshop Agreement, *Flow batteries – Guidance on the specification, installation and operation*, CWA 50611, **2013**
- [58] M. A. Rahman, X. Wang, C. Wen, *Journal of The Electrochemical Society* **2013**, *160*, A1759-A1771. Seite 183

-
- [59] Privatmitteilung Prof. Winkler, HAW-Hamburg, **2012**
- [60] W. Kangro, Deutsches Patent 914264, **1949**.
- [61] H. Pieper, Dissertation, Universität Braunschweig, **1958**.
- [62] W. Kangro, H. Pieper, *Electrochimica Acta* **1962**, 7, 435-448.
- [63] M. H. Chakrabarti, N. P. Brandon, S. A. Hajimolana, F. Tariq, V. Yufit, M. A. Hashim, M. A. Hussain, C. T. J. Low, P. V. Aravind, *Journal of Power Sources* **2014**, 253, 150-166.
- [64] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, I. Vankelecom, *Energy and Environmental Science* **2011**, 4, 1147-1160.
- [65] B. Schwenzer, J. Zhang, S. Kim, L. Li, J. Liu, Z. Yang, *ChemSusChem* **2011**, 4, 1388-1406.
- [66] G. Kear, A. A. Shah, F. C. Walsh, *International Journal of Energy Research* **2012**, 36, 1105-1120.
- [67] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* **2013**, 101, 27-40.
- [68] P. Leung, X. Li, C. Ponce de León, L. Berlouis, C. T. J. Low, F. C. Walsh, *RSC Advances* **2012**, 2, 10125-10156.
- [69] S.-H. Shin, S.-H. Yun, S.-H. Moon, *RSC Advances* **2013**, 3, 9095-9116.
- [70] M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, *Journal of the Electrochemical Society* **2011**, 158, R55-R79.
- [71] G. L. Soloveichik, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **2011**, 2, 503-527.
- [72] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, *Advanced Functional Materials* **2012**, 23, 970-986
- [73] International Electrotechnical Commission IEC TC 21 / TC 105 JWG 7 "Flow Batteries", **2016**
- [74] T. Reddy, *Linden's Handbook of Batteries*, 4th Edition, McGraw Hill Professional, **2010**.
- [75] M.-A. Goulet, E. Kjeang, *Journal of Power Sources* **2014**, 260, 186-196.
- [76] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* **1991**, 36, 513-517.
- [77] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* **1992**, 37, 2459-2465.
- [78] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* **1992**, 37, 1253-1260.
- [79] C. Ponce-de-León, G. W. Reade, I. Whyte, S. E. Male, F. C. Walsh, *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 5815-5823.
- [80] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, 41, 1137-1164.
- [81] Y. Shao, X. Wang, M. Engelhard, C. Wang, S. Dai, J. Liu, Z. Yang, Y. Lin, *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 4375-4379.
- [82] H. Q. Zhu, Y. M. Zhang, L. Yue, W.S. Li, G. L. Li, D. Shu, H. Y. Chen, *Journal of Power Sources* **2008**, 184, 637-640.
- [83] B. Caglar, P. Fischer, P. Kauranen, M. Karttunen, P. Elsner, *Journal of Power Sources* **2014**, 256, 88-95.
- [84] M. Park, Y.-J. Jung, J. Ryu, J. Cho, *Journal of Material Chemistry A* **2014**, 2, 15808-15815.
- [85] Q. H. Liu, G. M. Grim, A. B. Papandrew, A. Turhan, T. A. Zawodzinski, M. M. Mench, *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, 159, A1246-A1252.
- [86] Q. Xu, T.S. Zhao, P.K. Leung, *Applied Energy* **2013**, 105, 47-56.
- [87] P. K. Leung, C. Ponce-de-León, C. T. J. Low, A. A. Shah, F. C. Walsh, *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 5174-5185.
- [88] P. K. Leung, C. Ponce de León, C. T. J. Low, F.C. Walsh, *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 2145-2153.
- [89] M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* **1987**, 19, 45-54.
- [90] W. A. Braff, M. Z. Bazant, C. R. Buie, *Nature Communications* **2013**, 4.
- [91] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Energy and Environmental Science* **2013**, 6, 1552-1558.

-
- [92] R. Ferrigno, A. D. Stroock, T. D. Clark, M. Mayer, G. M. Whitesides, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12930-12931.
- [93] H. Zhang, H. Zhang, X. Li, Z. Mai, W. Wei, *Energy and Environmental Science* **2012**, *5*, 6299-6303.
- [94] T. Mohammadi, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Membrane Science* **1995**, *98*, 77-87.
- [95] B. Tian, C.W. Yan, F. H. Wang, *Journal of Membrane Science* **2004**, *234*, 51-54.
- [96] X. Teng, J. Dai, J. Su, Y. Zhu, H. Liu, Z. Song, *Journal of Power Sources* **2013**, *240*, 131-139.
- [97] W. Wei, H. Zhang, X. Li, Z. Mai, H. Zhang, *Journal of Power Sources* **2012**, *208*, 421-425.
- [98] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, I. Vankelecom, *Energy and Environmental Science* **2011**, *4*, 1147-1160.
- [99] M. Vijayakumar, M. S. Bhuvaneshwari, P. Nichimuthu, B. Schwenzer, S. Kim, Z. Yang, J. Liu, G. L. Graff, S. Thevuthasan, J. Hu, *Journal of Membrane Science* **2011**, *366*, 325-334.
- [100] S.-G. Park, N.-S. Kwak, C. W. Hwang, H.-M. Park, T. S. Hwang, *Journal of Membrane Science* **2014**, *468*, 98-106.
- [101] D. Chen, M. A. Hickner, E. Agar, C. Kumbur, *Electrochemistry Communications* **2013**, *26*, 37-40.
- [102] D. Xing, S. Zhang, C. Yin, B. Zhang, X. Jian, *Journal of Membrane Science* **2010**, *354*, 68-73.
- [103] S. Zhang, C. Yin, D. Xing, D. Yang, X. Jian, *Journal of Membrane Science* **2010**, *363*, 243-249.
- [104] B. Zhang, S. Zhang, D. Xing, R. Han, C. Yin, X. Jian, *Journal of Power Sources* **2012**, *217*, 296-302.
- [105] S. Zhang, B. Zhang, G. Zhao, X. Jian, *Journal of Material Chemistry A* **2014**, *2*, 3083-3091.
- [106] B. Zhang, S. Zhang, D. Xiang, C. Yin, R. Han, X. Jian, *Acta Chimica Sinica* **2011**, *69*, 2583-2588.
- [107] X. Teng, Y. Zhao, J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, L. Chen, *Journal of Power Sources* **2009**, *189*, 1240-1246.
- [108] J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, L. Chen, *Journal of Power Sources* **2007**, *166*, 531-536.
- [109] J. Kim, J.-D. Jeon, S.-Y. Kwak, *Electrochemistry Communications* **2014**, *38*, 68-70.
- [110] D. Chen, S. Wang, M. Xiao, D. Han, Y. Meng, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 7701-7708.
- [111] J. Pan, S. Wang, M. Xiao, M. Hickner, Y. Meng, *Journal of Membrane Science* **2013**, *443*, 19-27.
- [112] J.-G. Kim, S.-H. Lee, S.-I. Choi, C.-S. Jin, J.-C. Kim, C.-H. Ryu, G.-J. Hwang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2010**, *16*, 756-762.
- [113] Y. Lu, J. B. Goodenough, Y. Kim, *Journal of the American Chemical Society* **2011** *133*, 5756-5759.
- [114] I. M. Kolthoff, E. R. Nightingale Jr., *Analytica Chimica Acta* **1957**, *17*, 329-338.
- [115] F. C. Anson, *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 1554-1557.
- [116] D. G. Davis Jr., *Talanta* **1960**, *3*, 335-345.
- [117] F. C. Anson, D. M. King, *Analytical Chemistry* **1962**, *34*, 362-365.
- [118] E. Sum, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* **1985**, *15*, 179-190.
- [119] E. Sum, M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* **1985**, *16*, 85-95.
- [120] H. Kaneko, K. Nozaki, Y. Wada, T. Aoki, A. Negishi, M. Kamimoto, *Electrochimica Acta* **1991**, *36*, 1191-1196.
- [121] F. Mohammadi, P. Timbrell, S. Zhong, C. Padeste, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* **1994**, *52*, 61-68.
- [122] M. Gattrell, J. Park, B. MacDougall, J. Apte, S. McCarthy, C. W. Wu, *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, A123-A130.
- [123] M. Gattrell, J. Qian, C. Stewart, P. Graham, B. MacDougall, *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 395-407.
- [124] W. H. Wang, X. D. Wang, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 6755-6762.
- [125] X.-g. Li, K.-l. Huang, S.-q. Liu, L.-q. Chen, *Journal of Central South University of Technology* **2007**, *14*, 51-56.

-
- [126] H. Q. Zhu, Y. M. Zhang, L. Yue, W. S. Li, G. L. Li, D. Shu, H. Y. Chen, *Selected papers from the: International Battery Materials Association 2007 Conference. In Memoriam of Juergen Besenhard* **2008**, 184, 637-640.
- [127] L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, L. Xing, *Carbon* **2010**, 48, 3079-3090.
- [128] Z. González, A. Sánchez, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Electrochemistry Communications* **2011**, 13, 1379-1382.
- [129] K. J. Kim, Y.-J. Kim, J.-H. Kim, M.-S. Park, *Materials Chemistry and Physics* **2011**, 131, 547-553.
- [130] H. Liu, Q. Xu, C. Yan, Y. Qiao, *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 8783-8790.
- [131] W. Li, J. Liu, C. Yan, *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 5290-5294.
- [132] P. Han, H. Wang, Z. Liu, X. Chen, W. Ma, J. Yao, Y. Zhu, G. Cui, *Carbon* **2011**, 49, 693-700.
- [133] Z. González, C. Botas, P. Álvarez, S. Roldán, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, *Carbon* **2012**, 50, 828-834.
- [134] G. Wei, C. Jia, J. Liu, C. Yan, *Journal of Power Sources* **2012**, 220, 185-192.
- [135] L. Cao, M. Skyllas-Kazacos, D.-W. Wang, *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, 163, A1164-A1174.
- [136] A. Bourke, M. A. Miller, R. P. Lynch, X. Gao, J. Landon, J. S. Wainright, R. F. Savinell, D. N. Buckley, *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, 163, A5097-A5105.
- [137] S.M. Taylor, A. Pătru, D. Streich, M. El Kazzi, E. Fabbri, T.J. Schmidt, *Carbon* **2016**, 109, 472-478.
- [138] S.M. Taylor, A. Pătru, E. Fabbri, T.J. Schmidt, *Electrochemistry Communications* **2017**, 75, 13-16.
- [139] A. Fetyan, G.A. El-Nagar, I. Derr, P. Kubella, H. Dau, C. Roth, *Electrochimica Acta* **2018**, 268, 59-65.
- [140] Z. Ge, L. Wang, Z. He, Y. Li, Y. Jiang, W. Meng, L. Dai, *Applied Surface Science* **2018**, 436, 1030-1037.
- [141] M.G. Hosseini, S. Mousavihashemi, S. Murcia-López, C. Flox, T. Andreu, J.R. Morante, *Carbon* **2018**, 136, 444-453.
- [142] M. Faraji, A. Hassanzadeh, M. Mohseni, *Thin Solid Films* **2017**, 642, 188-194.
- [143] W. Lee, C. Jo, S. Youk, H.Y. Shin, J. Lee, Y. Chung, Y. Kwon, *Applied Surface Science* **2018**, 429, 187-195.
- [144] J. Han, H. Yoo, M. Kim, G. Lee, J. Choi, *Catalysis Today* **2017**, 295, 132-139.
- [145] C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Final Report, SERDF grant, New South Wales Office of Energy, Australia*, **1997**.
- [146] J. Noack, C. Cremers, K. Pinkwart, J. Tuebke, *218th The Electrochemical Society Meeting, Las Vegas*, **2010**.
- [147] D. Palminteri, Diplomarbeit, Hochschule Karlsruhe, **2011**.
- [148] J. Noack, T. Berger, J. Tübke, K. Pinkwart, WO 2013007817 A1, **2013**.
- [149] F. T. Wandschneider, M. Küttinger, J. Noack, P. Fischer, K. Pinkwart, J. Tübke, H. Nirschl, *Journal of Power Sources* **2014**, 259, 125-137.
- [150] J. Noack, C. Cremers, D. Bayer, J. Tübke, K. Pinkwart, *Journal of Power Sources* **2014**, 253, 397-403.
- [151] C. Gutsche, C. J. Moeller, M. Knipper, H. Borchert, J. Parisi, T. Plaggenborg, *Electrocatalysis* **2015**, 6, 455-464.
- [152] J. grosse Austing, C. Nunes Kirchner, E.-M. Hammer, L. Komsijska, G. Wittstock, *Journal of Power Sources* **2015**, 273, 1163-1170.
- [153] M. Risbud, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, J. Noack, *Batteries* **2019**, 5, 24
- [154] S. Litster, G. McLean, *Journal of Power Sources* **2004**, 130, 61-76.
- [155] L. Cindrella, A. M. Kannan, J. F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C. W. Lin, J. Wertz, *Journal of Power Sources* **2009**, 194, 146-160.
- [156] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Angewandte Chemie International Edition* **1983**, 22, 950-975.

-
- [157] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4901-4934.
- [158] L. Joerissen, J. Garche, C. Fabjan, G. Tomazic, *Journal of Power Sources* **2004**, *127*, 98.
- [159] V. Viswanathan, A. Crawford, D. Stephenson, S. Kim, W. Wang, B. Li, G. Coffey, E. Thomsen, G. Graff, P. Balducci et al., *Journal of Power Sources* **2014**, *247*, 1040.
- [160] Y. K. Zeng, T. S. Zhao, L. An, X. L. Zhou, L. Wei, *Journal of Power Sources* **2015**, *300*, 438.
- [161] S. Ha, K. G. Gallagher, *Journal of Power Sources* **2015**, *296*, 122.
- [162] J. Noack, L. Wietschel, N. Roznyatovskaya, K. Pinkwart, J. Tübke, *Energies* **2016**, *9*, 627.
- [163] R. Dmello, J. D. Milshtein, F. R. Brushett, K. C. Smith, *Journal of Power Sources* **2016**, *330*, 261.
- [164] C. Minke, U. Kunz, T. Turek, *Journal of Power Sources* **2017**, *361*, 105.
- [165] C. Minke, U. Kunz, T. Turek, *Journal of Power Sources* **2017**, *342*, 116.
- [166] C. Minke, T. Turek, *Journal of Power Sources* **2018**, *376*, 66.
- [167] I. Derr, D. Przyrembel, J. Schweer, A. Fetyan, J. Langner, J. Melke, M. Weinelt, C. Roth, *Electrochimica Acta* **2017**, *246*, 783-793.
- [168] G. Li, P. G. Pickup, *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 4119-4126.
- [169] Y. Yang, Z.G. Lin, *J Appl Electrochem* **1995**, *25*, 259-266.
- [170] F. Mohammadi, P. Timbrell, S. Zhong, C. Padeste, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* **1994**, *52*, 61-68.
- [171] J. Noack, N. Roznyatovskaya, J. Kunzendorf, M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, J. Tübke, *Journal of Energy Chemistry* **2018**, *27*, 1341-1352.
- [172] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* **1992**, *37*, 2459-2465.
- [173] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* **1992**, *37*, 1253-1260.
- [174] F. Mohammadi, P. Timbrell, S. Zhong, C. Padeste, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* 1994, *52*, 61-68.
- [175] I. Derr, D. Przyrembel, J. Schweer, A. Fetyan, J. Langner, J. Melke, M. Weinelt, C. Roth, *Electrochimica Acta* **2017**, *246*, 783-793.
- [176] P. Chen, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3958.
- [177] N. Roznyatovskaya, J. Noack, M. Fühl, K. Pinkwart, J. Tübke, *Electrochimica Acta* **2016**, *211*, 926-932.
- [178] J. J. Lingane, *Journal of the American Chemical Society* **1945**, *67*, 182-188.
- [179] J. J. Lingane, L. Meites, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 1021-1025.
- [180] I. Filipović, Z. Hahl, Z. Gašparac, V. Klemenčić, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 2074-2080.
- [181] M. Skyllas-Kazacos, L. Cao, M. Kazacos, N. Kausar, A. Mousa, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1521-1543.
- [182] S. Roe, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163*, A5023-A5028.
- [183] Gildemeister Energy Solution, Datenblatt Cellcube FB 30 kW/130 kWh, **2016**
- [184] I. Rubinstein, *Journal of Physical Chemistry* **1981**, *85*, 1899-1906.
- [185] N. Kausar, R. Howe, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, *31*, 1327-1332.
- [186] R. de Levie, *Electrochimica Acta* **1963**, *8*, 751-780.

-
- [187] R. de Levie, *Electrochimica Acta* **1964**, *9*, 1231-1245.
- [188] H. Keiser, K. Beccu, M. Gutjahr, *Electrochimica Acta* **1976**, *21*, 539-543.
- [189] J. Noack, J. Tübke, *3th International Flow Battery Forum* **2012**, Munich, Germany
- [190] V. A. Paganin, C. L. F. Oliveira, E. A. Ticianelli, T. E. Springer, E. R. Gonzalez, *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 3761-3766.
- [191] C. Brunetto, A. Moschetto, G. Tina, *Electric Power Systems Research* **2009**, *79*, 17-26.
- [192] S. Asghari, A. Mokmeli, M. Samavati, *The 1st Iranian Conference On Hydrogen & Fuel Cell* **2010**, *35*, 9283-9290.
- [193] C.-M. Lai, J.-C. Lin, K.-L. Hsueh, C.-P. Hwang, K.-C. Tsay, L.-D. Tsai, Y.-M. Peng, *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 4381-4388.
- [194] X. Yan, M. Hou, L. Sun, D. Liang, Q. Shen, H. Xu, P. Ming, B. Yi, *Fuel Cells* **2007**, *32*, 4358-4364.
- [195] A. A. Shah, R. Tangirala, R. Singh, R. G. A. Wills, F. C. Walsh, *Journal of the Electrochemical Society* **2011**, *158*, A671-A677.
- [196] J.-Y. Chen, C.-L. Hsieh, N.-Y. Hsu, Y.-S. Chou, Y.-S. Chen, *Energies* **2014**, *7*, 5863.
- [197] K. W. Knehr, E. C. Kumbur, *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 342-345.
- [198] N. Roznyatovskaya, J. Noack, H. Mild, M. Fühl, P. Fischer, K. Pinkwart, J. Tübke, M. Skyllas-Kazacos, *Batteries* **2019**, *5*.
- [199] I. Raistrick, *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 1579-1586.
- [200] D. Pletcher, R. Wills, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 1779.
- [201] D. Lloyd, T. Vainikka, K. Kontturi, *Electrochimica Acta* **2013**, *100*, 18-23.
- [202] V. Livshits, A. Ulus, E. Peled, *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 1358-1362.
- [203] Y. V. Tolmachev, *Russian Journal of Electrochemistry* **2014**, *50*, 301-316.
- [204] K. Saadi, P. Nanikashvili, Z. Tatus-Portnoy, S. Hardisty, V. Shokhen, M. Zysler, D. Zitoun, *Journal of Power Sources* **2019**, *422*, 84-91.
- [205] L. W. Hruska, *Journal of the Electrochemical Society* **1981**, *128*, 18.
- [206] K. L. Hawthorne, J. S. Wainright, R. F. Savinell, *Journal of Power Sources* **2014**, *269*, 216-224.
- [207] S. Selverston, E. Nagelli, J.S. Wainright, R.F. Savinell, *Journal of the Electrochemical Society* **2019**, *166*, A1725-A1731.
- [208] S.-L. Chou, Y.-X. Wang, J. Xu, J.-Z. Wang, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Electrochemistry Communications* **2013**, *31*, 35-38.
- [209] Q. Huang, H. Li, M. Gratzel, Q. Wang, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 1793-1797.
- [210] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Energy and Environmental Science* **2013**, *6*, 1552-1558.
- [211] M. Duduta, B. Ho, V. C. Wood, P. Limthongkul, V. E. Brunini, W. C. Carter, Y.-M. Chiang, *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 511-516.
- [212] M. Hagen, D. Hanselmann, K. Ahlbrecht, R. Maça, D. Gerber, J. Tübke, *Advanced Energy Materials* **2015**, *5*
- [213] Fuel Cell System Cost for Transportation – 2008 Cost Estimate, National Renewable Energy Laboratory NREL, USA, **2009**