

Wirklichkeitsnahe und beschleunigte Alterung von Membranen in Vanadium-Redox-Flow Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte
DISSERTATION

von
Elke Herrmann, M.Sc.

1. Referent:	Prof. Dr. rer. nat Helmut Ehrenberg
2. Referentin:	Prof. Dr.-Ing. Christina Roth
Tag der mündlichen Prüfung:	08.02.2022

Ich habe gelernt, dass der Weg des Fortschritts weder kurz noch unbeschwerlich ist.
*Marie Curie (*7. November 1867; †4. Juli 1934)*

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2017 bis November 2021 am Institut für Angewandte Materialien - Energiespeichersysteme der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) unter der Leitung von Prof. Dr. Helmut Ehrenberg im Rahmen des BMWi-Projekts 'DegraBat' (Förderkennzeichen: 03ET6129D) angefertigt.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie Zitate kenntlich gemacht zu haben. Die Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht.

Abstract

Commercially available anion exchange membranes were retrieved from Vanadium-redox-flow battery (VRFB) field tests and their degradation due to various operation condition is analyzed by *in-situ* and *ex-situ* measurements. Ion exchange capacity, permeability and swelling power are used as direct criteria for irreversible changes. Small-angle X-ray scattering (SAXS) and Differential scanning calorimetry (DSC) analyses are used as fingerprint methods and provide information about the morphology and change of the structural properties. A decrease in crystallinity can be detected due to membrane degradation, and in addition, an indication of reduced polymer chain length is found. While the proton diffusion either increases or declines significantly, the ion exchange capacity and swelling power both are reduced. The observed extent of changes was in good agreement with *in-situ*-measurements in a test cell, where the coulombic and voltage efficiencies are reduced compared to a pristine reference material due to the degradation process.

Next, different accelerated ageing tests for anion exchange membranes (AEMs) (membrane FAP450) and cation exchange membranes (CEMs) (FS930 and N115) were performed and compared: *in-situ* electrochemical cell tests with potentials up to 2.0 V, *ex-situ* immersion tests in V^{5+} -containing electrolyte and various chemical experiments with hydrogen peroxide. The most promising methods are the Fenton-like tests. In these tests, the conditions are adapted to the real battery system, the iron concentration and the pH value have been modified. We can conclude that the physical and structural property changes of FAP450 membranes subjected to the Fenton-like process were similar to those of real battery systems: With increasing degradation of the membrane, the crystallinity decreases, the ion exchange capacity and swelling power are reduced and the permeability either increases or declines significantly. This so-called membrane blocking behaviour can be mimicked by a Fenton-like test with air contact after insertion in water. Consequently, paying attention to these details, real membrane degradation can be mimicked by Fenton-like accelerated degradation test routines.

Comparing FAP450, FS930 and N115 membranes, all of them show significant degradation when subjected to the Fenton-like tests. The degradation mechanisms taking place are similar to real-life membrane degradation. The strategy described herein is a functional, insightful and simply applicable method for mimicking ageing processes in real battery systems and can be used for evaluation of the different membranes regarding chemical stability.

Zusammenfassung

Kommerziell erhältliche Anionentauschermembranen wurden aus Vanadium-Redox-Flow Batterie (VRFB) Feldversuchen entnommen und ihre Degradation anhand der verschiedenen Betriebsbedingungen durch *in-situ* und *ex-situ* Messungen analysiert. Ionenaustauschkapazität, Permeabilität und Quellvermögen werden als direkte Kriterien für irreversible Veränderungen verwendet. Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) werden als Fingerprint-Methoden eingesetzt und geben Aufschluss über die Morphologie und die Veränderung der strukturellen Eigenschaften. Es kann eine Abnahme der Kristallinität aufgrund der Membrandegradation festgestellt und ein Hinweis auf eine reduzierte Polymerkettenlänge gefunden werden. Während die Protonendiffusion entweder deutlich zunimmt oder abnimmt, sind sowohl die Ionenaustauschkapazität als auch das Quellvermögen reduziert. Das beobachtete Ausmaß der Veränderungen stimmt gut mit *in-situ*-Messungen in einer Testzelle überein, bei denen die Coulomb Effizienz und die Spannungseffizienz im Vergleich zu einem unbehandelten Referenzmaterial aufgrund des Degradationsprozesses reduziert wurden.

Anschließend wurden verschiedene beschleunigte Alterungstests für Anionentauschermembranen (AEMs) (FAP450) und Kationentauschermembranen (CEMs) (FS930 und N115) durchgeführt und verglichen: *in-situ* elektrochemische Zelltests mit Potenzialen bis zu 2,0 V, *ex-situ* Immersionstests in V^{5+} -haltigem Elektrolyt und verschiedene chemische Experimente mit Wasserstoffperoxid. Die vielversprechendsten Methoden sind die Fenton-ähnlichen Tests. Bei diesen Tests werden die Bedingungen an das reale Batteriesystem angepasst, die Eisenkonzentration und der pH-Wert wurden verändert. Wir können feststellen, dass die Veränderungen der physikalischen und strukturellen Eigenschaften von FAP450-Membranen, die dem Fenton-ähnlichen Prozess unterzogen wurden, denen von realen Batteriesystemen ähnlich sind: Mit zunehmender Degradation der Membran nimmt die Kristallinität ab, die Ionenaustauschkapazität und das Quellvermögen verringern sich und die Permeabilität nimmt entweder zu oder sinkt deutlich. Dieses so genannte 'membrane blocking' Verhalten kann durch einen Fenton-ähnlichen Test mit Luftkontakt nach dem Einlegen in Wasser nachgeahmt werden. Folglich kann unter Berücksichtigung dieser Details die tatsächliche Membrandegradation durch Fenton-ähnliche Testroutinen zur beschleunigten Degradation nachgeahmt werden.

Vergleicht man die Membranen FAP450, FS930 und N115, so zeigen sie alle eine signifikante Alterung, wenn sie den Fenton-ähnlichen Tests unterzogen werden. Die stattfindenden Degradationsmechanismen ähneln der Alterung von Membranen in der Praxis. Die hier beschriebene Strategie ist eine funktionelle, aufschlussreiche und einfach anzuwendende Methode zur Nachahmung von Alterungsprozessen in realen Batteriesystemen

und kann zur Bewertung der verschiedenen Membranen hinsichtlich ihrer chemischen Stabilität verwendet werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	5
2.1	Redox-Flow Batterie (RFB)	5
2.2	Membranmaterialien für die Redox-Flow Batterie	9
2.3	Degradationsphänomene und Membranalterung	17
3	Motivation und Zielsetzung	21
4	Methoden und Materialien	23
4.1	Anionen- und Kationentauschermembranen	23
4.1.1	Reales Batteriesystem/Feld-Tests	23
4.1.2	Beschleunigte Alterungstests	24
4.1.3	Referenzmembranen	26
4.2	Elektrochemische Charakterisierung	27
4.2.1	Einzelzell-Teststand	27
4.2.2	Zellmaterialien und Versuchsparameter	30
4.2.3	Galvanostatisches Zyklisieren und Berechnung von Coulomb- und Spannungswirkungsgrad	32
4.2.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie: Messung und Berechnung des Membranwiderstandes	33
4.3	Physikochemische Charakterisierung	35
4.3.1	Ionentauschkapazität (IEC):	35
4.3.2	Diffusion der Vanadium-Ionen:	35
4.3.3	Diffusion der Protonen:	42
4.3.4	Quellvermögen und Membrandicke:	44
4.4	Strukturelle Charakterisierung	45
4.4.1	DSC	45
4.4.2	SAXS	45
4.4.3	IR Spektroskopie	46
4.4.4	XPS	47
4.5	Mikroskopische Aufnahmen	48
4.5.1	Durchlichtmikroskop	48
4.5.2	3D Mikroskop	48

5	Ergebnisse und Diskussion	49
5.1	Entwicklung geeigneter Analysemethoden	49
5.1.1	Ionentauschkapazität (IEC)	49
5.1.2	Diffusionszelle	53
5.1.3	Quellvermögen	57
5.2	Charakterisierung von degradierten Anionentauscher Membranen aus realen Vanadium-Redox-Flow Batteriesystemen	59
5.3	Entwicklung von beschleunigten Alterungstests für Membranen der Vanadium-Redox-Flow Batterie	89
6	Zusammenfassung und Ausblick	116
6.1	Charakterisierung von degradierten Anionentauscher Membranen aus realen Vanadium-Redox-Flow Batteriesystemen	116
6.2	Entwicklung von beschleunigten Alterungstests für Membranen der Vanadium-Redox-Flow Batterie	118
6.3	Ausblick	119

Abbildungsverzeichnis

1.1	Jährlicher Anteil erneuerbarer Energien in Deutschland	1
1.2	Installierte Nettoleistung zur Stromerzeugung in Deutschland	2
2.1	Energieeinspeisung von erneuerbaren Energien in das deutsche Netz	6
2.2	Schematische Darstellung der Redox-Flow Batterie, Aufbau und Funktionsweise	7
2.3	Schematische Darstellung der Redox-Flow Batterie Zelle	8
2.4	Nafion-Kationenaustauschermembran: Chemische Struktur, Cluster Netzwerkmodell und schematische Darstellung paralleler zylindrischer Wasserkanäle	11
2.5	Zusammenhang zwischen Hydratisierungszahl λ und Diffusionskoeffizienten D	13
2.6	Diffusionsmechanismen: Grotthuss, Kreuzer/Vehicle und Oberflächentransport	14
2.7	Zusammenhang zwischen Hydratisierungszahl und Diffusionsmechanismus und der Beitrag des Grotthuss-Mechanismus an der Ionenleitfähigkeit	15
2.8	Zusammenhang zwischen dem Belegungsgrad von Fe^{2+} an den funktionellen SO_3^- -Gruppen und den Diffusionskoeffizienten D	16
2.9	Nafion Degradation: Überblick der Degradationsmechanismen durch Angriff des Hydroxylradikals auf die Nafion Polymerstruktur	19
2.10	Nafion Degradation: Bindung des Vanadyl-Kations an die Sulfonsäuregruppen über Wassermoleküle und direkte Metallbindung	20
3.1	Topographische Oberfläche einer gealterten Membran im Vergleich zur frischen Membran	22
4.1	Redox-Flow Batterie Teststand mit zwei Elektrolyt-Tanks, zwei Pumpen und einer Einzelzelle	28
4.2	Abmessung der Bipolarplatte für die Einzelzelle der Redox-Flow Batterie	29
4.3	Die Zellkomponenten der Einzelzelle	30
4.4	Ersatzschaltbild der Einzelzelle	33
4.5	Nyquistplot mit Widerstand R_1	34
4.6	Aufbau des Teststandes zur Bestimmung der Vanadium-Diffusion	36
4.7	ICP-OES Analyse Vanadiumkonzentration von V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} und VO_2^+	37
4.8	Kalibriergerade der UV-Vis Analyse von V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} und VO_2^+	38
4.9	Konzentration der Vanadium-Ionen auf der Mangelseite des Teststandes	39
4.10	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D	41

4.11	Aufbau des Teststandes zur Bestimmung der Protonen-Diffusion	42
4.12	pH-Wert Veränderung und Konzentrationsveränderung in Abhängigkeit der Zeit	43
4.13	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D	44
5.1	Schematische Darstellung zur Durchführung der Analyse zur Bestimmung der Ionentauschkapazität	50
5.2	Ionentauschkapazitäten im Vergleich: eine 1 M, 2 M und 3 M KCl Lösung	51
5.3	Ionentauschkapazität im Vergleich zu EDX-Analyse	52
5.4	Schematischer Aufbau des Diffusionsteststands und Fotografie	54
5.5	Temperaturabhängige Protonendiffusion: $D(H^+)$ in Abhängigkeit verschie- dener Membranen	57
5.6	Membrandicken: Trocken im Vergleich zu Quellung in Vanadiumelektro- lytlösung, 2,2 M Schwefelsäure und deion. Wasser	58
5.7	Durchlichtmikroskopie verschiedener Membranen aus realen Batteriesys- temen	60
5.8	3D Mikroskopie verschiedener Membranen aus realen Batteriesystemen .	61
5.9	Coulomb-Wirkungsgrad der Membranen aus realen Batteriesystemen . .	62
5.10	Spannungswirkungsgrad der Membranen aus realen Batteriesystemen . .	64
5.11	Zyklisierung: Vergleich von Pristine, 3y_first-cell und 3y_middle-cell . .	65
5.12	Zyklisierung: Vergleich von Pristine, Oil_first-cell und Oil_middle-cell .	66
5.13	Zyklisierung: Vergleich von Pristine, 1y_hSOC_last-cell, 1y_hSOC_middle- cell	67
5.14	Hochfrequenz-Widerstand der Membranen aus realen Batteriesystemen .	69
5.15	Quellvermögen der Membranen aus realen Batteriesystemen	70
5.16	Diffusionskoeffizient (Protonen) der Membranen aus realen Batteriesys- temen	71
5.17	Diffusionskoeffizienten (Vanadium) der Membranen aus realen Batterie- systemen	72
5.18	IEC der Membranen aus realen Batteriesystemen	73
5.19	SAXS-Analyse der Membranen aus realen Batteriesystemen	75
5.20	Experimentelle Streumuster im Vergleich zu berechneten Mustern und Streumuster der kristallinen Anteile	77
5.21	DSC-Analyse der Membranen aus realen Batteriesystemen	78
5.22	FTIR Spektroskopie der Membranen aus realen Batteriesystemen	82
5.23	C 1s XPS Spektren beispielhaft von Membran 1y_hSOC_last-cell vor und nach 420 s Abtrag	84
5.24	F 1s XPS Spektren beispielhaft von Membran 1y_hSOC_last-cell vor und nach 420 s Abtrag	85
5.25	Tiefenprofil der XPS Messung der Membranen aus realen Batteriesystemen	87
5.26	Quantitative Analyse der XPS Ergebnisse nach 800 s Abtrag aus Messun- gen der Membranen aus realen Batteriesystemen	88

5.27	Quellverhältnis und Diffusionskoeffizienten $D(H^+)$ der Membran FAP450, Alterung <i>in-situ</i> und <i>ex-situ</i>	90
5.28	Schematische Darstellung chemischer Versuche mit Wasserstoffperoxid	92
5.29	<i>Ex-situ</i> -Versuche Fe^{3+} bei $pH = 0$, IEC vs $D(H^+)$	93
5.30	<i>Ex-situ</i> -Versuche Fe^{2+} bei $pH = 0$, IEC vs $D(H^+)$	94
5.31	<i>Ex-situ</i> -Versuche Fe^{2+} bei $pH = 3$, IEC vs $D(H^+)$	95
5.32	Gegenüberstellung IEC vs. $D(H^+)$ vs. SR von <i>ex-situ</i> -Versuchen und Membranen aus realen Batteriesystemen	96
5.33	pH3-Test: Coulomb Effizienzen von AEMs (FAP450) und CEMs (FS930 und N115)	98
5.34	pH0-Test: Coulomb Effizienzen von AEMs (FAP450) und CEMs (FS930 und N115)	99
5.35	pH0_Air-Test: Coulomb Effizienzen von AEMs (FAP450) und CEMs (FS930 und N115)	100
5.36	Hochfrequenzwiderstand von AEMs (FAP450) und CEMs (FS930 und N115)	101
5.37	Quellverhältnis (SR) von AEMs (FAP450) und CEMs (FS930 und N115)	102
5.38	Ionentauschkapazität (IEC) von AEMs (FAP450) und CEMs (FS930 und N115)	103
5.39	Diffusionskoeffizienten $D(H^+)$ von AEMs (FAP450) und CEMs (FS930 und N115)	104
5.40	DSC von AEMs (FAP450)	106
5.41	DSC von CEMs (FS930)	107
5.42	DSC von CEMs (N115)	108
5.43	3D Mikroskopie von Referenzmembran und gealterten AEMs (FAP450) und CEMs (FS930 und N115)	110
5.44	FTIR Spektrum FAP450 Membranen	112
5.45	FTIR Spektrum FS930 Membranen	113
5.46	FTIR Spektrum N115 Membranen	114
5.47	Quantitative Analyse der XPS Ergebnisse nach 800 s Abtrag aus Messungen der beschleunigt gealterten Membranen FAP450, FS930 und N115	115

Tabellenverzeichnis

4.1	Membranen aus stillgelegten Zell-Stacks realer Batteriesysteme	24
4.2	Chemische <i>ex-situ</i> -Experimente	26
5.1	Kristallinitäten der Membranen aus realen Batteriesystemen	80
5.2	Vergleich der radikalisch beschleunigt gealterten Membranen und der gealterten Membranen aus realen Batteriesystemen	96

Nomenklatur

AEM	Anionentauschermembran (anion exchange membran)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflection)
CE	Coulomb Wirkungsgrad, Coulomb Effizienz (coulomb efficiency)
CEM	Kationentauschermembran (cation exchange membran)
DSC	Dynamische Differenzkalometrie (differential scanning calorimetry)
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (electrochemical impedance spectroscopy)
ER	Belegungsgrad
(FT)IR	(Fourier-Transformations-)Infrarot (infrared)
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductive coupled plasma- optical emission spectrometry)
IEC	Ionentauschkapazität (ion exchange capacity)
MIR	Mittleres-Infrarot (mid infrared)
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung (small-angle X-ray scattering)
SOC	Ladezustand (state of charge)
SR	Quellvermögen (swelling ratio)
UV-Vis	Ultraviolett-sichtbar (ultraviolet-visible)
VE	Spannungswirkungsgrad, Spannungseffizienz (voltage efficiency)
(V)RFB	(Vanadium-)Redox-Flow Batterie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)

1 Einleitung

Die Stromversorgung in Deutschland wird Jahr für Jahr „grüner“. Der Anteil der erneuerbaren Energien am Stromverbrauch wächst beständig: von rund acht Prozent im Jahr 2002 auf rund 52 Prozent im Jahr 2020[1]. (Abbildung 1.1) Damit wurde die Zielmarke von 35 Prozent für das Jahr 2020 vorzeitig deutlich übertroffen[2].

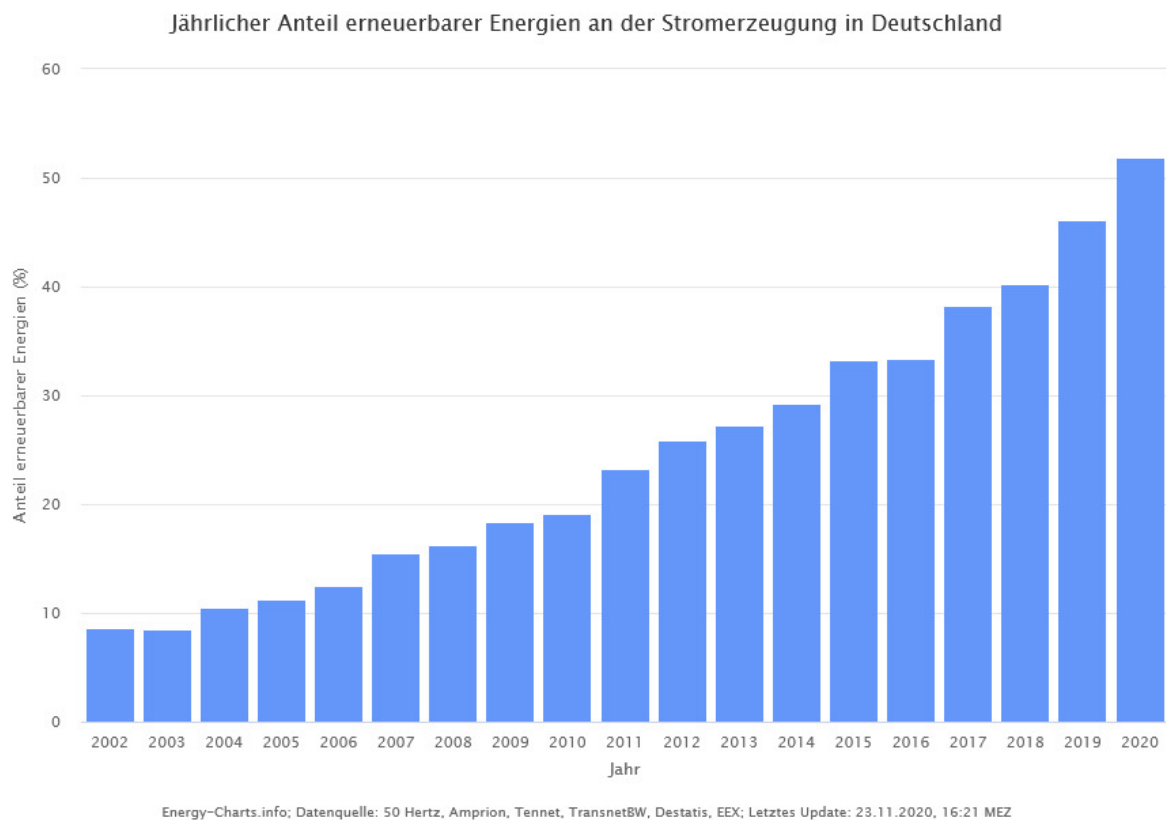


Abbildung 1.1 – Jährlicher Anteil erneuerbarer Energien an der Stromerzeugung in Deutschland[1]

1 Einleitung

Wind- und Sonnenenergie waren dabei die wichtigsten erneuerbaren Energieträger. Aber auch Biomasse und Wasserkraft leisteten einen bedeutenden Beitrag dazu (Abbildung 1.2). Im Jahr 2020 stellte Windenergie an Land mit einer installierten Leistung von über 54,4 Gigawatt dabei den größten Anteil der Stromerzeugungssysteme bei erneuerbaren Energien. Mit mehr als 1,6 Millionen Photovoltaikanlagen und rund 52,7 Gigawatt Leistung war die Sonnenenergie der zweitgrößte Stromerzeuger. Der Anteil der Windenergieanlagen am deutschen Bruttostromverbrauch lag bei 27,2 Prozent, inklusive der Windenergie auf See mit 7,7 Gigawatt Leistung. Bis zum Jahr 2030 soll nach den Plänen der Bundesregierung eine Leistung von 15 Gigawatt bei Windenergie auf See am Netz sein. Innerhalb der erneuerbaren Energien trug die Biomasse mit knapp 40,6 Prozent zur Stromerzeugung bei; Wasserkraft 4%[2].

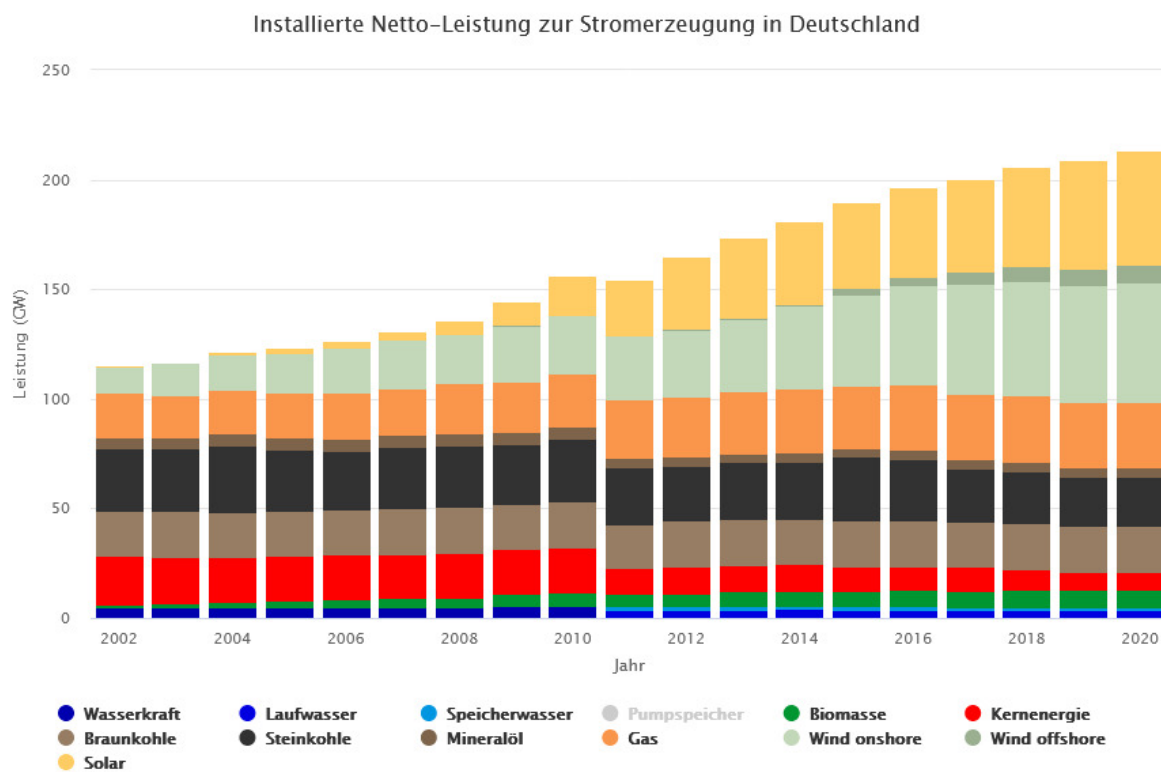


Abbildung 1.2 – Installierte Nettoleistung zur Stromerzeugung in Deutschland[1]

Aufgrund des wachsenden Anteils der erneuerbaren Energien, die einhergeht mit schwankender Netzeinspeisung, ist die Gewährleistung der System- und Versorgungssicherheit von hoher Priorität. So können Speichersysteme beispielsweise in Zeiten mit viel Wind Strom aufnehmen, den sie in Zeiten von Flaute und bedecktem Himmel in das Netz einspeisen können. Sie bieten also die Möglichkeit, Erzeugung und Verbrauch zeitlich zu entkoppeln und so für einen Ausgleich zu sorgen. Darüber hinaus können Stromspeicher auch so genannte Regelleistung erbringen und dadurch helfen, die Netzfrequenz stabil zu halten.

In Deutschland sind derzeit als Speichermedien der Pumpspeicher, der Druckluftspeicher, Power-to-Gas und Batterien vorhanden[3]:

Bei Pumpspeicherwerken wird die Energie in Form von potentieller Energie von Wasser, das in ein höher gelegenes Becken gepumpt wird, gespeichert und durch das Abfließen über eine Turbine mit angeschlossenem Generator wieder verstromt. Pumpspeicherkraftwerke sind technisch ausgereift und in Deutschland im nennenswerten Umfang in Gebrauch. Allerdings beträgt der Wirkungsgrad mit neuen Turbinen lediglich 75%[4, 5].

Beim Druckluftspeicher wird überschüssiger Strom dazu genutzt, um Luft in unterirdische Salzstöcke oder ehemalige Gaskavernen zu pressen. Bei Strombedarf fließt die Druckluft durch eine Turbine wieder ab und erzeugt dabei Strom. Zur Verbesserung des Wirkungsgrades kann die bei der Kompression entstehende Wärme genutzt werden. Allerdings sind geeignete Speicherorte vonnöten[6].

In Power-to-Gas-Anlagen wird Wasser mit Hilfe von Energie in Wasserstoff und gegebenenfalls weiter in Methan umgewandelt. Der Vorteil hierbei ist, dass Wasserstoff (in bestimmten Grenzen) und das Methan in das bereits vorhandene Erdgasnetz eingespeist und dort gespeichert werden können[7]. Die eingespeisten Gase können dann rückverstromt werden[8]. Die Technologie ist derzeit noch teuer, der Energieaufwand hoch und die Wirkungsgrade sind gering[9, 10].

Batterien sind elektrochemische Speicher, wie die aus Mobiltelefonen und Laptops bekannten Lithium-Ionen-Batterien, oder auch Vanadium-Redox-Flow Batterien. Beide sind für den großtechnischen Einsatz noch relativ teuer, aber es werden in den nächsten Jahren Kostensenkungen erwartet[3]. Vergleicht man die Lebensdauern und Energieeffizienzen der beiden Batterien miteinander, stellt sich heraus, dass zwar Lithium-Ionen-Batterien mit 95% einen um 10% höheren Wirkungsgrad als Vanadium-Redox-Flow Batterien haben, die Lebensdauer aber mit etwa 2000 Zyklen um ca. das 10-fache geringer ist[11]. Somit stellen Vanadium-Redox-Flow Batterien eine gute Perspektive für

heutige Speichersysteme dar.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Redox-Flow Batterie (RFB)

Vanadium-Redox-Flow-Batterien (VRFBs) sind eine gute Perspektive für heutige stationäre Energiespeichersysteme. Multi-MWh-VRFB-Systeme wurden zur Stabilisierung des Stromnetzes eingerichtet[12], insbesondere für eine wachsende Zahl erneuerbarer Energiesysteme wie hybride Windkraft- und Solarenergie[13]. Laut Skyllas-Kazacos *et al.* wurden eine Vielzahl der Systeme bereits in Japan, Europa und den USA implementiert [14, 15]. Aufgrund vieler Vorteile, wie hohe Speicherkapazität, kurze Reaktionszeiten und relativ lange Zyklusdauer, weisen sie ein großes Potenzial zur Verbesserung der Zuverlässigkeit und Effizienz der Stromversorgung auf. Einer vollständigen Kommerzialisierung von VRFB-Systemen stehen derzeit jedoch mehrere Hürden im Weg, wie beispielsweise relativ geringe Energiedichte, schlechte Stabilität der verwendeten Elektrolytlösungen, hohe Investitionskosten und Leistungsverlust durch Degradation von Batteriekomponenten[16–18].

Redox-Flow-Batterien sind elektrochemische Energiespeicher mit einem flüssigen Speichermedium. Aufgrund der relativ geringen Energiedichte des Speichermediums, dem Elektrolyt, werden die RFB vorrangig im stationären Gebrauch angewendet. Durch die separate Speicherung der Elektrolyte in Tanks findet im Stillstand der Anlage praktisch keine Selbstentladung statt [16]. Dies macht die Technologie für Anwendungen als unterbrechungsfreie Stromversorgung interessant. Weitere Einsatzgebiete sind die Speicherung von regenerativ erzeugtem Strom, Frequenzhaltung, Reservekapazität für Netzengpassmanagement, sowie Peak Shaving. Das sogenannte Peak Shaving bezeichnet die Reduktion von Peakspitzen in der Netzeinspeisung. In Abbildung 2.1 ist die Energieeinspeisung von erneuerbaren Energien in das deutsche Netz am Beispiel August 2020 ersichtlich. Die Schwankungen in der Stromerzeugung ist deutlich ersichtlich[1].

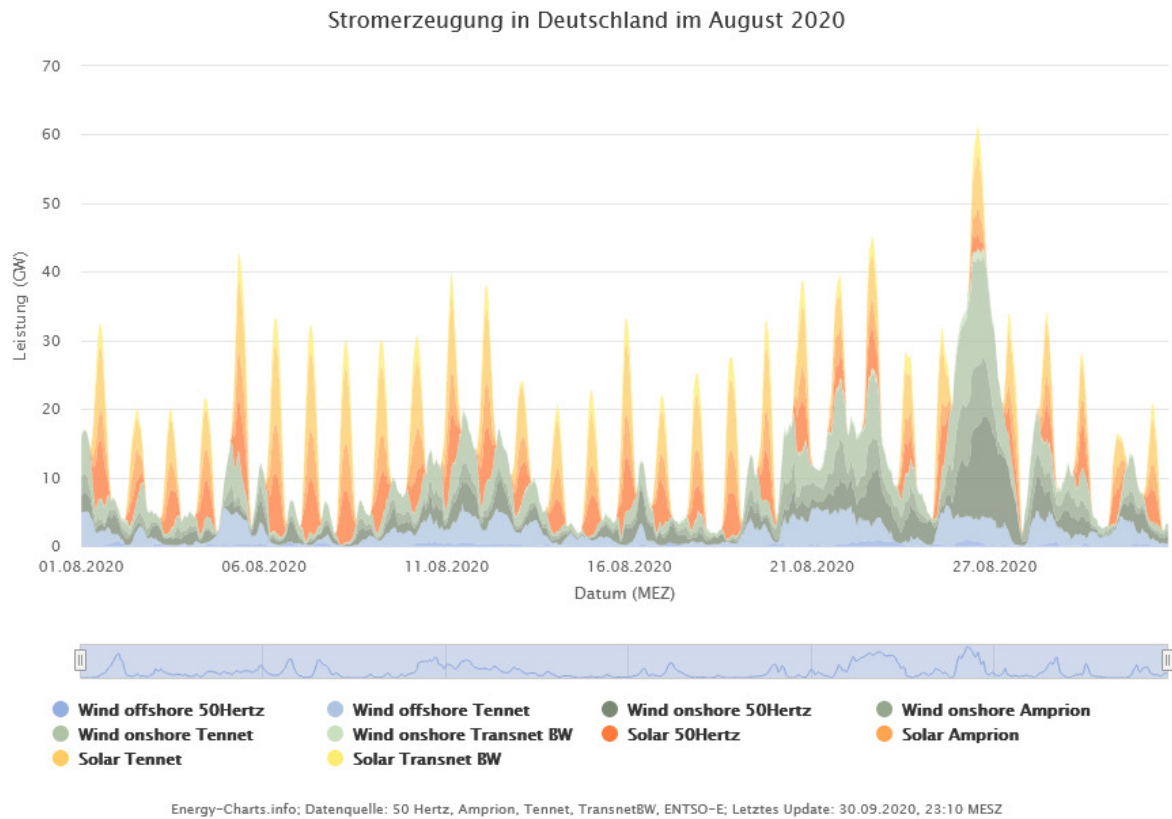


Abbildung 2.1 – Energieeinspeisung von erneuerbaren Energien in das deutsche Netz am Beispiel August 2020; fluktuierende Stromerzeugung durch erneuerbare Energien[1]

Die Energiewandlung erfolgt bei der Redox-Flow Batterie in elektrochemischen Zellen ähnlich wie Brennstoffzellen. Die meisten Redox-Flow Batterien besitzen eine vergleichbare Energiedichte wie Blei-Säure Batterien, jedoch bei einem Mehrfachen deren Lebensdauer. Da es sich bei der VRFB um eine Speichertechnologie mit externem Speicher handelt, können Leistung und Kapazität der Batterie unabhängig voneinander skaliert werden: die Elektrolytmenge bestimmt die Batteriekapazität, die Fläche und Anzahl der Stacks (einzelne Zellen in Reihe verschalten zu einem „Batteriestapel“) die Batterieleistung. Einige Herausforderungen der VRFBs sind Stabilisierung der verwendeten Elektrolytlösungen, Verringerung der Investitionskosten und Senkung der Leistungsverluste durch Degradation der Batteriekomponenten[19, 20].

In Abbildung 2.2 ist ein schematischer Aufbau der Redox-Flow Batterie gezeigt. Die Batteriezelle besteht aus zwei Halbzellen, wobei Redoxreaktionen auf kommerziellen

Kohlenstoffgeweben (Flow-by) oder Kohlenstoff-Filzelektroden (Flow-through) stattfinden. Die Redoxpaare V^{5+}/V^{4+} in der positiven und V^{3+}/V^{2+} in der negativen Halbzelle werden in wässriger Schwefelsäure gelöst. Die Ionentauschermembran trennt die positive Lösung (Katholyt) und die negative Lösung (Anolyt), um eine Selbstentladung der Batterie zu vermeiden[21, 22].

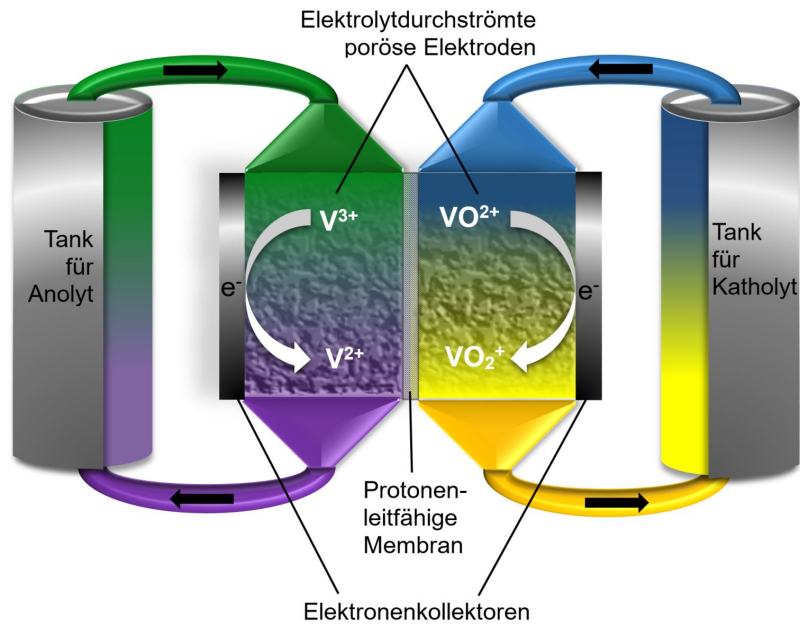
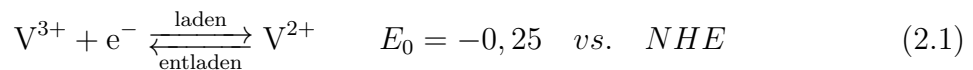


Abbildung 2.2 – Schematische Darstellung der Redox-Flow Batterie, Aufbau und Funktionsweise

Die zwei zur Speicherung elektrochemischer Energie genutzten Redoxreaktionen in einer VRFB sind wie folgt:[19]

Anode (V^{3+}/V^{2+}):



Kathode (V^{4+}/V^{5+}):



Die beiden Redoxpaare bilden eine Zellspannung von über 1 V aus. Bei einer kommerziellen Vanadium-Elektrolytlösung liegt bei einem Ladezustand (SOC, state of charge)

von 50% die Gleichgewichtsspannung bei ca. 1,4 V. In Abb. 2.3 ist ein schematischer Aufbau einer Einzelzelle in der Redox-Flow Batterie gezeigt:

- Die zwei Stromableiter/Bipolarplatten besitzen einen guten elektrischen Kontakt zur Elektrode, leiten die Elektronen mit hoher Leitfähigkeit und trennen bei einem Stack die elektrischen Serienschaltungen von den Einzelzellen[23].
- Die Elektroden bilden einen offenporigen, dreidimensionalen Raum mit möglichst großer Reaktionsoberfläche für die Redoxreaktionen. Sie sollten eine hohe Reaktionsrate für die Redoxreaktionen aufweisen, eine hohe elektrische Leitfähigkeit haben und gut benetzbar sein[19, 24].
- Die Membran trennt die beiden Fluidkreisläufe. Sie gewährleistet, dass die beiden Elektroden nicht kurzgeschlossen werden, hält die Trennung zwischen den beteiligten Redoxspezies aufrecht und ermöglicht den selektiven Transport der Ionen, die zur Aufrechterhaltung des Gesamtladungsgleichgewichts während der Lade- und Entladevorgänge erforderlich sind[25]. Sie wird im nächsten Kapitel ausführlich beschrieben.

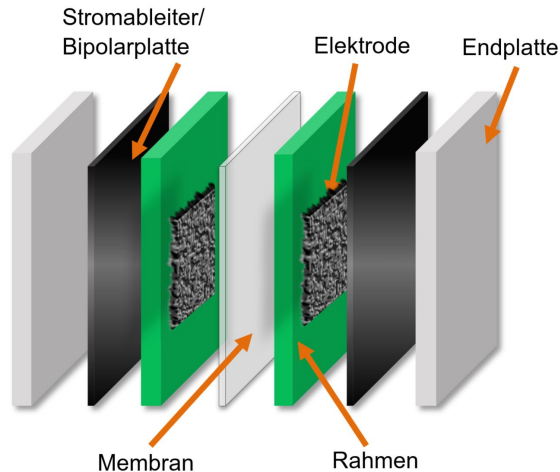


Abbildung 2.3 – Schematische Darstellung der Redox-Flow Batterie Zelle

2.2 Membranmaterialien für die Redox-Flow Batterie

Im Allgemeinen werden folgende Anforderungen an die Membran für Vanadium-Redox-Flow Batterien gestellt: Zum einen sollte sie geringe Permeabilität von Wasser und Vanadium-Ionen aufweisen, um die Selbstentladung zu hemmen. Zum anderen wird erwartet, dass die Ionenleitfähigkeit hoch ist um den Transport von Ladungsträgern zu ermöglichen. Außerdem ist es wichtig, den Flächenwiderstand so gering wie möglich zu halten, um den Leistungsabfall an der Membran – der aus der ohmschen Polarisati-on entsteht – zu minimieren. Zudem sollte die chemische Stabilität in Gegenwart der hoch-korrosiven Elektrolytlösungen hoch sein, um einen Betrieb der VRFB über mehrere Jahre zu gewährleisten. Und zuletzt sind auch noch möglichst geringe Kosten von Vorteil[16, 26].

In VRFBs können sowohl Anionentauschermembranen (AEM) als auch Kationentau-schermembranen (CEM) verwendet werden. Im Falle einer AEM fungieren SO_4^{2-} oder HSO_4^- als Ladungsträgerionen. Werden CEM verwendet, treten Protonen an deren Stelle.

Einige Beispiele für AEM nach dem Stand der Technik sind Anionentauschermem-branen auf Polysulfonbasis, die Pyridin-Ionenaustauschgruppen beinhalten (so genann-te Radel-Membranen) oder quaternäre ammoniumfunktionalisierte Poly(fluorenylether). Hwang *et al.*[27] publizierten kommerzielle Anionentauscher-Polysulfonmembranen, die durch eine Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen vernetzt wurden und dadurch die Zyklenleistung verbesserten. Miyabayashi *et al.*[28] synthetisierten Anionentauscherpo-lylsulfonmembranen, in denen Polyamin als „Vernetzer“ verwendet wurde. Durch diese Vernetzung wurde der Coulomb Wirkungsgrad (coulomb efficiency, CE) erhöht, während der Spannungswirkungsgrad (voltage efficiency, VE) bei 85% unverändert blieb. Jian *et al.*[10, 29] stellten anionentauschende Poly(phthalazinonetherketon/Sulfon)-Membranen her und untersuchten die Wirkung des Aminierungsmittels auf diese Polymere. Die Fä-higkeit der quaternären Ammoniumgruppe, die Vanadiumpermeabilität zu verringern, konnte die Ionenleitfähigkeit verbessern. Die Einführung neuer chemischer Strukturen wie Blends[30], edle AEMs[31], kammförmige Seitenketten[32] und Blockcopolymere[33, 34] sollen ebenfalls die Ionenleitfähigkeit erhöhen. Ein industriell gefertigtes Beispiel für letzteres ist FAP450. Seine Struktur wurde bislang nicht publiziert.

Die CEM als protonenleitende Membran kann in die folgenden vier Klassen unterteilt werden[25, 35]:

1. Perfluorierte Sulfonsäure-Elektrolyte (auch PFSA- oder Nafion-Typ)
2. Teilfluorierter Typ
3. Arylen-Hauptkettenmembran
4. Verbund-CEM

Von diesen vier Membranen zeigen PFSA/Nafion-Membranen die höchsten chemischen Stabilitäten in VRFB und werden daher häufig in neueren Studien angewendet. Nafion ist ein perfluoriertes Copolymer, das als ionische Gruppe eine Sulfongruppe enthält[36, 37]. Es wurde in den späten 1960er- Jahren von DuPont entwickelt und war weitgehend als Kationentauschermembran für Redox-Flow Batterien anerkannt. Trotz guter Protonenleitfähigkeit und chemischer Stabilität hat sich Nafion auf Grund seiner hohen Kosten allerdings großtechnisch nicht durchsetzen können.

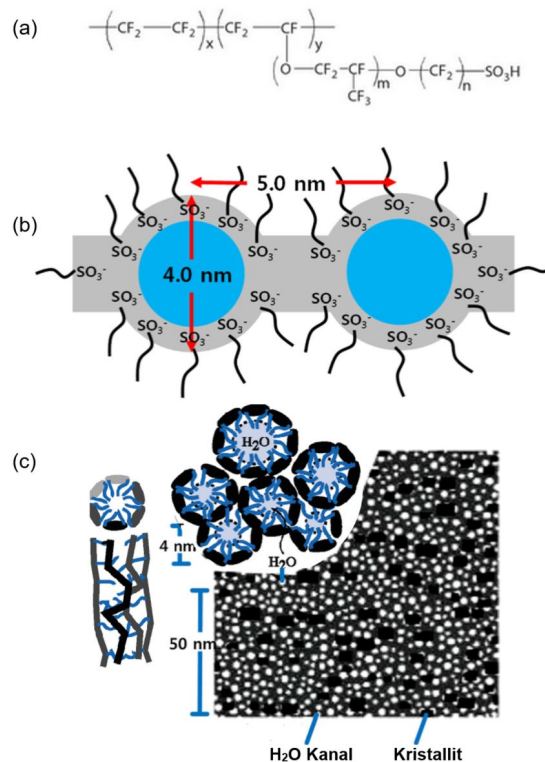


Abbildung 2.4 – (a) chemische Struktur (b) Cluster Netzwerkmodell[36] (c) schematische Darstellung paralleler zylindrischer Wasserkanäle von Nafion, blau die Ionischen Gruppen, schwarz die Wasserkanäle und weiß die Kristallite[36, 37]

Das hydrophobe Teflon-Rückgrat verleiht der Membran eine hohe mechanische und chemische Stabilität, während die hydrophile Zone, die von den zusammengesetzten sulfonierten Gruppen verursacht wird, die Ionenleitfähigkeit gewährleistet (Abb. 2.4 a)[22].

Folgende Modelle zur Interpretation der Morphologie von Nafion wurden in der Literatur vorgeschlagen: Das erste Modell ist das Cluster-Netzwerk-Modell, auch als 'invertierte Mizellen' bezeichnet[38]. Die Nafion Membran ist strukturell so aufgebaut, dass parallel zylindrische Wasserkanäle, die Mizellen, durch die Membran führen. Es besteht aus einer gleichmäßigen Verteilung sulfonierter Ionencluster mit einer Pore von 4 nm Durchmesser in einem kontinuierlichen Fluorkohlenwasserstoffgitter. Schmale Kanäle mit einem Durchmesser von etwa 1 nm verbinden die Cluster und bilden die Protonentransportkanäle. (Abb. 2.4 b)

Heutzutage ist das am häufigsten verwendete Modell das Wasserkanal- oder Schmidt-Rohr&Chen-Modell[39]. In diesem Modell wird das hydrophobe Rückgrat als Kristallite

beschrieben, was für die gute mechanische Stabilität sorgt. Gleichzeitig organisieren sich die funktionellen Sulfonsäuregruppen selbstständig zu hydrophilen Wasserkanälen mit einem Durchmesser von 2,5 nm. Kleine Ionen können leicht durch diese Kanäle transportiert werden. (Abb. 2.4 c)

Das Schmidt-Rohr-Modell, das auch Bordin *et al.* [40] verwendet, gibt eine überzeugende Erklärung für die hohe Ionentransportfähigkeit an, indem orientierte zylindrische Ionomerkanäle mit ziemlich großen Durchmessern (2–4 nm) postuliert werden, die die gesamte Membran durchdringen. Eine andere wichtige Besonderheit bei diesem Modell ist die Existenz von Polymerkristalliten in der amorphen Phase, die nicht für den Ionentransport verantwortlich sind, sondern die Membran und die Ionomerkanäle stabilisieren. Die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) ist eine geeignete Methode, um diese strukturellen Eigenschaften zu analysieren. Eine Vielzahl von Strukturmodellen zur Beschreibung der Streumuster sind literaturbekannt[41–43]. Zum einen kann die Hauptstruktur, der Ionomerpeak, durch drei Parameter (Position, Breite und Höhe) beschrieben werden. Zum anderen kann der Ursprung des Hauptpeaks unterschiedlich erklärt werden - manchmal mit einem Interaktionsphänomen (Strukturfaktor), aber auch mit Form und Kontrast in der Elektronendichte (Formfaktor)[41]. Ein Überblick der Strukturmodelle finden sich in der Arbeit von Gebel *et al.*[42] einschließlich des weit verbreiteten Gierke-Modells[43], eines der ersten Modelle, welches die Ionentransportfähigkeiten erklärt.

Da der Ionentransport in den Wasserkanälen erfolgt, hat der Wassergehalt einen starken Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit. Mit zunehmender Hydratisierungszahl nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers, als auch der Protonen zu (Abb. 2.5). Gleichung (2.3) gibt die Hydratisierungszahl an, die den Wassergehalt in der Membran widerspiegelt[44]:

$$\lambda = \frac{N(\text{H}_2\text{O}) + N(\text{H}_3\text{O}^+)}{N(\text{SO}_3^-)} \quad (2.3)$$

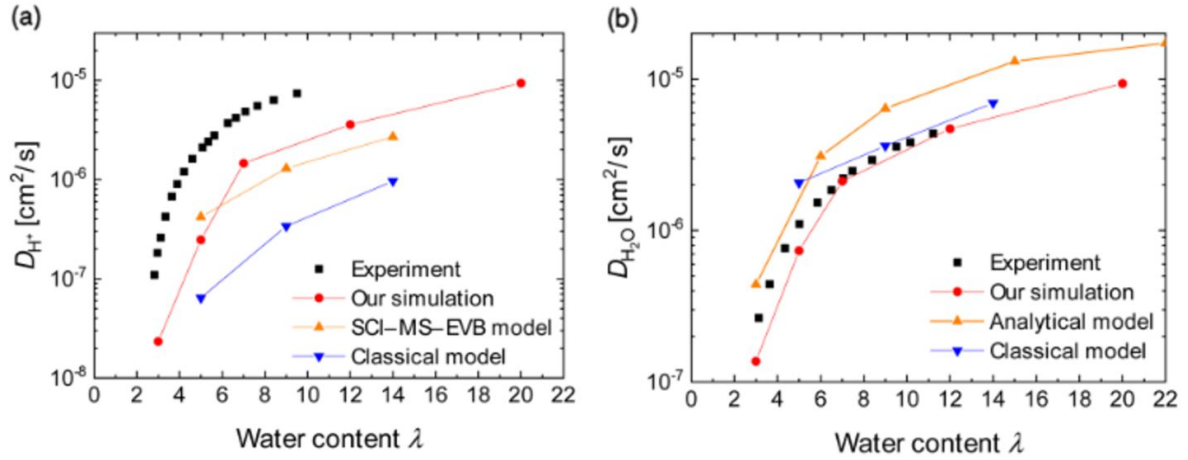


Abbildung 2.5 – Zusammenhang zwischen Hydratisierungszahl λ und Diffusionskoeffizienten D von Protonen (a) und Wassermolekülen (b)[44]

Im VRFB-System können neben Protonen auch Vanadiumionen in diese Wasserkanäle eintreten und diese durchqueren. Der Übertrag – auch Cross-over genannt – unterschiedlich geladener Vanadiumspezies zwischen der positiven und der negativen Halbzelle durch die Membran bewirkt jedoch eine Selbstentladung des VRFB[16, 22, 45]. Dieser Cross-over von Vanadium geht mit einem Wasserübertrag einher, was zu einem sogenannten Wasserungleichgewicht führt, das eine chemische Verschiebung des Elektrolyten bewirken kann. Dieser Prozess vermindert die langfristige Stabilität und Effizienz des gesamten Systems erheblich und muss online durch ausgeklügelte Strategien ausgeglichen werden[45–47]. Diese Beeinträchtigung kann möglicherweise im VRB-System mit anionenselektiven Membranen aufgrund ihrer geringeren Permeabilität für Vanadiumionen gemildert werden[25, 35]. AEMs zeigen jedoch im Allgemeinen den wesentlichen Nachteil, dass die Ionen innerhalb der AEM-Matrix eine viel geringere Mobilität aufweisen als Protonen in CEMs[18, 48, 49]. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die Ionen nach unterschiedlichen Mechanismen durch die Membran penetrieren. Generell gibt es drei verschiedene Arten von Diffusionsmechanismen (Abb. 2.6)[50]

- (A) Der Grotthuss-Mechanismus: Protonen werden entlang der Wasserstoffbrücken über das neutrale H_2O weitergeleitet. Bei dieser sehr schnellen Diffusion bilden sich hauptsächlich Zundel Ionen (H_5O_2^+) und Eigen Ionen (H_9O_4^+).

- (B) Der Kreuer- oder Vehicle-Mechanismus: Das Proton wird mit Hilfe einer Brønsted Base (beispielsweise H_3O^+ , H_5O_2^+ , oder anderen $\text{H}_{2n+1}\text{O}^{n+}$ kationischen Spezies) transportiert. Diese Brønsted Base fungiert als Trägermolekül und diffundiert mit dem Proton durch die Membran. Es benötigt negative Ionen und „ungeladene Träger“, wie zum Bsp. H_2O , die in die entgegengesetzte Richtung wandern.
- (C) Der Oberflächentransport-Mechanismus: Über die negativ geladenen funktionellen Stellen des Bulks (beispielsweise SO_3^-) wird das Proton weitergeleitet.

Eine Kombination aus den verschiedenen Mechanismen ist ebenso möglich oder gar wahrscheinlich. Betrachtet man eine Kombination aus Grotthus- und Kreuer-Mechanismus, ist der Wassergehalt ausschlaggebend, welcher Mechanismus dominiert. Bei geringem Wassergehalt (bzw. Hydratisierungszahl) ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Protonen und Wasser ähnlich und der Kreuer-Mechanismus dominiert. Bei hohem Wassergehalt ist die Protonendiffusion erhöht und der Grotthus-Mechanismus überwiegt[44].

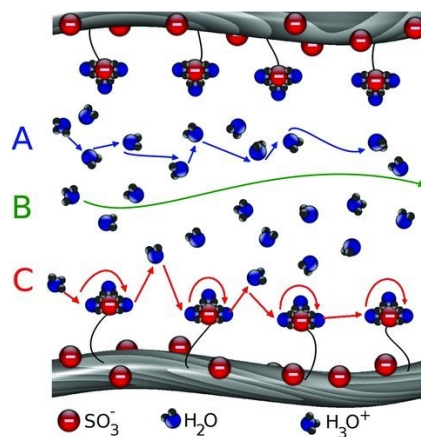


Abbildung 2.6 – Grotthus-Mechanismus (A), Kreuer- oder Vehicle-Mechanismus (B) und Oberflächentransport-Mechanismus (C)[50]

Die höhere Protonenmobilität in CEMs ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass der Protonentransport vom Grotthus-Mechanismus dominiert wird, was zu viel höheren Ionenleitfähigkeiten im Vergleich zu negativ geladenen Spezies führt[22]. Allerdings ist der Wassergehalt dafür ausschlaggebend, welcher Mechanismus dominiert. Abbildung 2.7 verdeutlicht, dass in der Nafion Membran bei geringem Wassergehalt (λ ist kleiner als 5) der Grotthus- und Kreuer-Mechanismus zu jeweils etwa 50 Prozent zur Ionenleitfähigkeit beitragen. Bei Hydratisierungszahlen größer 5 überwiegt der Grotthus-

Mechanismus[44].

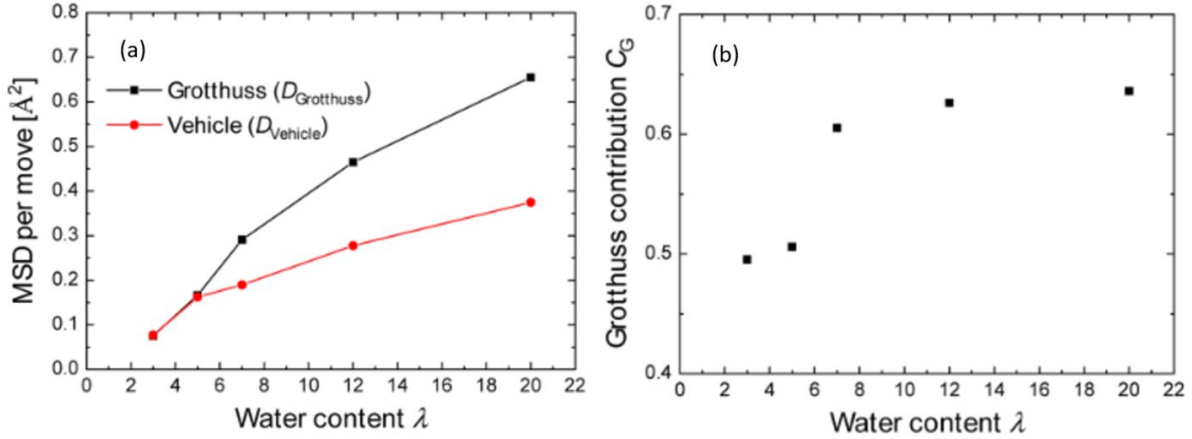


Abbildung 2.7 – Zusammenhang zwischen Hydratisierungszahl λ und dem Diffusionsmechanismus (a) und der Beitrag des Grotthuss-Mechanismus an der Ionenleitfähigkeit (b)[44]

Auch Ioneneinlagerungen können dazu beitragen, die Diffusionsgeschwindigkeit von Protonen in der Nafion-Membran zu verändern. Generell wurde beobachtet, dass eine höhere Ionentauschkapazität die Ionenleitfähigkeit erhöht[51–53], während die chemische Stabilität sinkt[54]. Ein Beispiel von Fe^{2+} -Anlagerungen an funktionelle SO_3^- -Gruppen zeigt, dass sich der Diffusionskoeffizient mit verändertem Belegungsgrad ER von Fe^{2+} an die funktionellen Stellen geringfügig ändern kann (Abb. 2.8). Allerdings hat der Wassergehalt den meisten Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten[55].

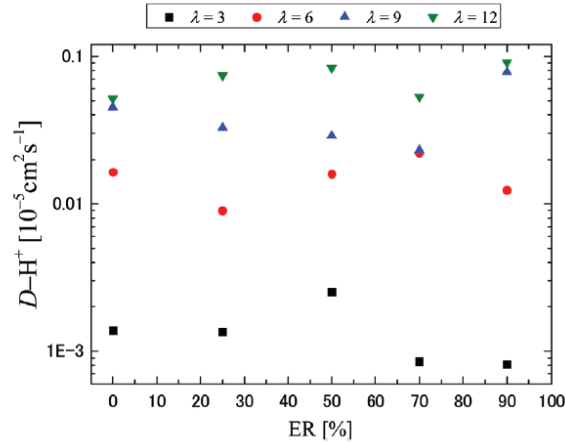


Abbildung 2.8 – Zusammenhang zwischen dem Belegungsgrad ER von Fe^{2+} an den funktionellen SO_3^- -Gruppen und den Diffusionskoeffizienten D von Protonen bei unterschiedlicher Hydratisierungszahl λ [55]

Generell lässt sich die Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Ionen durch die Membran mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten D beschreiben:

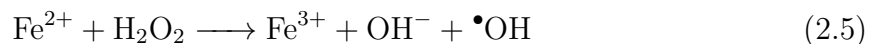
$$\frac{dn_B(t)}{dt} = D \frac{A}{L} (c_A - c_B(t)) \quad (2.4)$$

Wobei D der Diffusionskoeffizient der Ionen in $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$, A die effektive Fläche der Membran (cm^2), L die Membrandicke (cm), c_A die Ionenkonzentration im Ausgangszustand (mol L^{-1}), c_B die Ionenkonzentration nach einer bestimmten Zeit t ist. Weitere wichtige Eigenschaften von Membranen sind beispielsweise die Ionentauschkapazität (IEC), die die Zahl der austauschbaren Ionen bzw. Protonen angibt, die Tortuosität und das Quellvermögen. Die Tortuosität τ kennzeichnet den Grad der Gewundenheit der Transportwege in den Poren poröser Materialien[56]. Bei hoher Tortuosität ist der Abstand zwischen den funktionellen Gruppen (beispielsweise SO_3^-) gering, bei niedriger Tortuosität aufgrund der gegenseitigen Abstoßung hoch. Somit beeinflusst die Tortuosität wiederum die Ionentauschkapazität[57]. Das Quellvermögen einer Membran ist von der Art und Struktur des Polymers abhängig. Auch hier ist die Tortuosität von Bedeutung. Generell ist das Quellvermögen bei niedriger Tortuosität höher, als bei höherer.

2.3 Degradationsphänomene und Membranalterung

Die Langzeitstabilität der einzelnen VRFB-Komponenten ist ein unmittelbares Anliegen, insbesondere, da die Zyklenstabilität und die lange Lebensdauer die hohen Investitionskosten von VRFBs im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien amortisieren sollen. Daher sind die Identifizierung von Stressoren und ein tiefgreifendes Verständnis der Wirkung und des Ausmaßes der Membrandegradation und deren Einfluss auf die Zelleistung unerlässlich.

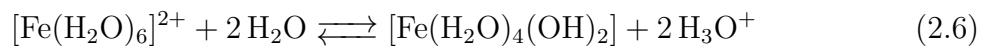
Insbesondere die Oxidationsstabilität ist ein wesentlicher limitierender Faktor bei der Vorhersage der Membranlebensdauer. Dieser relevante Parameter wird mit verschiedenen Methoden, wie beispielsweise dem Fenton-Test, bestimmt[16, 17, 58, 59]. Bei dieser Reaktion werden Peroxide - in der Regel Wasserstoffperoxid (H_2O_2) - und Eisenionen zur Erzeugung einer aktiven Sauerstoffspezies eingesetzt, die organische oder anorganische Verbindungen oxidieren. Der traditionell akzeptierte Fenton-Mechanismus wird durch Gleichung (2.5) dargestellt, die als Fenton-Reaktion bekannt ist und die Oxidation von Eisen(II)- zu Eisen(III)-Ionen impliziert, um Wasserstoffperoxid in Hydroxylradikale zu zersetzen[60, 61].



Der Fenton-Prozess kann bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck durchgeführt werden und ist stark abhängig vom pH-Wert der Lösung, hauptsächlich aufgrund des Gehalts reaktiver Eisen- und Hydrogenperoxid-Spezies. Der optimale pH-Wert für die Fenton-Reaktion wurde bei etwa 3 gefunden[62–64]. Die Aktivität des Fenton-Reagenzes ist bei höherem pH-Wert aufgrund der Anwesenheit von relativ inaktivem $\text{FeO}(\text{OH})$ und der Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Ausscheidungen reduziert[60]. In dieser Situation werden aufgrund der Anwesenheit von weniger freien Eisenionen weniger Hydroxylradikale gebildet, so dass das Oxidationspotential der Hydroxylradikale mit steigendem pH-Wert abnimmt. Bei einem pH-Wert unter 3 wurde ebenfalls eine Abnahme der Reaktivität beobachtet[65]. Bei sehr niedrigen pH-Werten liegt eine Eisenkomplexspezies $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vor, die langsamer mit Wasserstoffperoxid reagiert als andere Spezies[66]. Dieses Phänomen wurde auch von der Konzentration des vorhandenen Eisen-Ions beeinflusst. Darüber hinaus wird das Peroxid in Gegenwart einer hohen Konzentration von H_+ -Ionen solvatisiert und bildet das stabile Oxonium-Ion $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$. Oxonium-Ionen machen das

Wasserstoffperoxid stabiler und reduzieren seine Reaktionsfähigkeit mit Eisen-Ionen[65, 67].

Durch lösen des Eisenkomplexspezies $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in Wasser wird die Lösung angesäuert. Die polaren Wassermoleküle bilden einen Hydratationskomplex um das Metall und die Moleküle in diesem Hydratationskomplex können Protonen an die umgebende Lösung abgeben, wie in Gleichung (2.6) gezeigt. In Gegenwart von Wasserstoffperoxid oder Luft kann der Komplex zu einem stabilen Eisen(III)-Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ oxidiert werden[68].



Der Einfluss der Fenton-Reaktion auf PFSA-Membranen wie Nafion ist vollständig beschrieben. Es sind drei Hauptmechanismen des Angriffs von Hydroxylradikalen auf die Polymerstruktur veröffentlicht[69]. Der erste, allgemein als 'unzipping reaction' beschrieben, ist eine radikalische Reaktion, die an schwachen terminalen -COOH-Gruppen der Polymerhauptkette angreift. Solche endständige Carbonsäuregruppen können auch durch Umwandlung von nicht-perfluorierten Gruppen durch Hydroxylradikalangriff erzeugt werden[70]. Endständige Carbonsäuregruppen reagieren mit Hydroxylradikalen unter Bildung von CO_2 und HF unter Neubildung einer endständigen -COOH-Gruppe[71]. Mehrere Propagationsschritte dieser Reaktion bewirken die Zersetzung der Fluorkohlenstoff-Hauptkette durch kontinuierlichen Verlust von CF_2 -Einheiten[72].

Ein zweiter möglicher Mechanismus der Membrandegradation ist der Angriff durch freie Radikale auf C-S-Bindungen. Der Radikalangriff beginnt am Ende der Seitenkette an der C-S-Bindung. Nach diesem Schritt schreitet die Zersetzung des Polymers mit fortschreitender Verkürzung der Seitenkette und HF-Emission voran[73]. Der dritte Mechanismus beschreibt den Angriff des Hydroxylradikals an der O-C-Bindung[74, 75]. Alle Mechanismen sind in Abbildung 2.9 dargestellt[69].

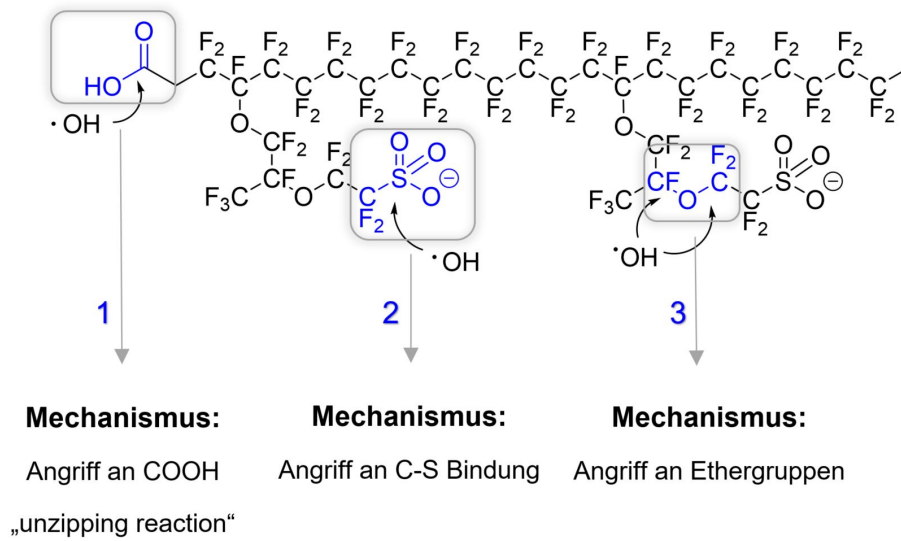


Abbildung 2.9 – Überblick der Degradationsmechanismen durch Angriff des Hydroxylradikals auf die Nafion Polymerstruktur

Neben dem Fenton-Test, der unter willkürlichen Bedingungen (3 Gew.-% H_2O_2 + 2 ppm FeSO_4 bei 80°C) durchgeführt wurde [16, 17, 58, 59], sind umfangreiche Zyklisierungen (schnell und bis zu hohen Potentialen) und *ex-situ*-Quellversuche in V^{5+} -haltigem Elektrolyt üblich [22]. Die stark oxidativen V^{5+} -Spezies im geladenen positiven Elektrolyten werden als hauptverantwortlich für den sogenannten Membranfouling-Prozess angesehen. Zum Fouling-Mechanismus der Nafion-Membran während des Betriebs der VRFBs werden von Vijayakumar *et al.* [76] zwei Bindungsmechanismen von Vanadyl-Kationen mit Sulfonsäuregruppen der Nafion-Membran veröffentlicht. Abbildung 2.10 zeigt diese beiden Bindungsmechanismen von Vanadylkationen, wobei der erste von Mauritz *et al.* [77] erstmals vorgeschlagen wurde. In diesem sogenannten Vier-Stationen-Modell kann die Wechselwirkung des Kations mit den Sulfonsäuregruppen in der Nafion-Membran erklärt werden. Nach diesem Modell erfolgt die Wechselwirkung zwischen Sulfonsäuregruppen und Kationen über Protonen in Wassermolekülen, die mit den Vanadyl-Kationen koordiniert sind. In Abwesenheit von Wassermolekülen innerhalb der Pore binden die Vanadylkationen jedoch direkt an die Sauerstoffatome der Sulfonsäuregruppe und bilden Kontaktionenpaare.

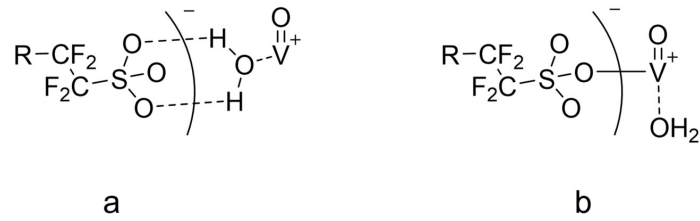


Abbildung 2.10 – Bindung des Vanadyl-Kations an die Sulfonsäuregruppen über (a) Wassermoleküle und (b) direkte Metallbindung (d.h. Kontakt-Ionenpaar)[76]

3 Motivation und Zielsetzung

Die langfristige Stabilität der einzelnen VRFB-Komponenten ist ein unmittelbares Anliegen. Insbesondere, da die Zyklusstabilität und die lange Lebensdauer die Vorteile sind, die die hohen Investitionskosten von VRFBs im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien amortisieren sollen. Daher sind die Identifizierung von Stressoren und ein tiefgreifendes Verständnis der Wirkung und des Ausmaßes der Membrandegradation und ihres Einflusses auf die Zelleistung von wesentlicher Bedeutung.

Die Oxidationsstabilität ist dabei ein wesentlicher Faktor bei der Vorhersage der Membranlebensdauer. Dieser relevante Parameter wird durch verschiedene Methoden bestimmt, wie den Fenton-Test[60, 61], umfangreiches Zyklieren (schnell und bis zu hohen Potentialen) und *ex-situ*-Quellversuche in V^{5+} -haltigen Elektrolyten[22]. Die stark oxidative V^{5+} -Spezies im geladenen positiven Elektrolyten wird als hauptverantwortlich für den Membrandegradations-Prozess angesehen. Allerdings stellen beschleunigte Degradationstests (ohne angelegtes Potential) möglicherweise nicht die exakten Betriebsbedingungen der Zelle dar, so dass die in der Zelle auftretenden Degradationsmechanismen nicht genau erfasst werden. Darüber hinaus ist bereits aus anderen verwandten Bereichen bekannt, beispielsweise beschleunigte Elektrodentests in VRFB[78–84], dass die chemische und elektrochemische Degradation erheblich voneinander abweichen und auch in sehr unterschiedlichen Zeiträumen auftreten können.

Bislang war nur wenig über Membrandegradation während des Betriebs bekannt, ebenso wenig, wie systematische Analysen von Degradationsphänomenen in AEM aus Batterie-Feldversuchen. Aus diesem Grund wurden AEMs (FAP450) aus stillgelegten Stacks realer Batteriesysteme entnommen, um die realen Degradationsphänomene von Membranen zu untersuchen. In vorliegender Arbeit wurden die Coulomb- und Spannungseffizienzen in *in-situ*-Zelltests untersucht, damit der Degradationszustand identifiziert werden konnte, während SAXS- und DSC-Analysen Informationen über die Änderung der Struktureigenschaften lieferten. Die Ionentauschkapazität, Permeabilität und das Quellvermögen der Membranen wurden im Detail untersucht und die Proben mitein-

ander verglichen, die während ihrer „Batterielebensdauer“ sehr unterschiedlichen Bedingungen ausgesetzt waren. Eine Methode zur Veranschaulichung der Membranalterung liefert die 3D Mikroskopie (siehe Abbildung 3.1).

Die Veränderungen der Membraneigenschaften sollten dann mit beschleunigt gealterten Membranen verglichen und gegenübergestellt werden. Dabei wurden folgende Anforderungen an eine realistische beschleunigte Alterung gestellt:

- Der Temperaturbereich ist der gleiche wie die Temperatur im Betrieb ($T = RT$). Somit ist das vorgeschlagene Verfahren für alle Membranen, die in der VRFB eingesetzt werden, durchführbar.
- Der pH-Wert der Flüssigkeit, die im Alterungsprozess verwendet wird, sollte 0 betragen und ist somit an das Batteriesystem angepasst.
- Alle Verbindungen, die verwendet werden, sollten im realen Batteriesystem vorhanden oder potentiell vorhanden sein.

Mit diesen Informationen wurden verschiedene beschleunigte Alterungstests durchgeführt: *in-situ* elektrochemische Zelltests mit Potentialen bis zu 2,0 V, *ex-situ*-Immersionstests in V^{5+} -haltigem Elektrolyt und verschiedene chemische Experimente mit Wasserstoffperoxid.

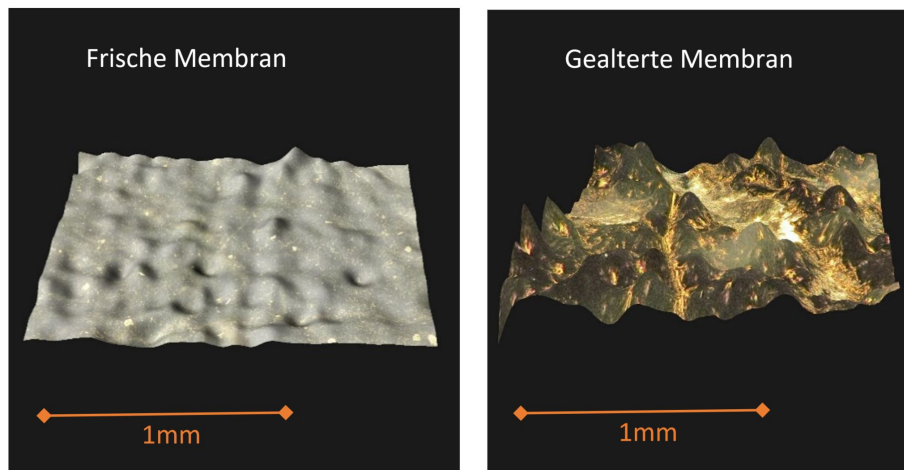


Abbildung 3.1 – Topographische Oberfläche einer gealterten Membran (rechts) im Vergleich zur frischen, ungealterten Membran (links), aufgenommen mit einem 3D Mikroskop

4 Methoden und Materialien

4.1 Anionen- und Kationentauschermembranen

4.1.1 Reales Batteriesystem/Feld-Tests

Um authentische Membrandegradation zu untersuchen, wurden FAP450 Anionentauschermembranen aus stillgelegten Stacks realer Batteriesysteme (Schmid, Freudenstadt, D) entnommen. Es wurden sechs verschiedene Membranblätter aus drei Stacks erhalten, die zwischen einem und drei Jahren in Betrieb waren. Der erste Stack wurde nach einem dreijährigen Feldtest, der unter konservativen Betriebsbedingungen durchgeführt wurde, außer Betrieb genommen. Anschließend wurden die Membranen der ersten und der mittleren Zelle analysiert. Im zweiten Batteriesystem erforderte eine Ölkontamination des Elektrolyten eine vorzeitige Abschaltung. Die Membranen wurden aus der ersten und der mittleren Zelle entnommen. Der dritte Stack wurde nach einem einjährigen Feldtest unter hohen Ladebedingungen (SOC) außer Betrieb genommen. Die Membranen wurden aus der letzten und der mittleren Zelle entnommen. Die Auswahl der Membranen liegt in der Verantwortung von Schmid, Freudenstadt und wird in Tabelle 4.1 gezeigt.

Als Referenzmembran (Pristine Membran) diente eine frische FAP450 Anionentauschermembran (Fumatech, Bietigheim-Bissingen, D). Die Ergebnisse der untersuchten Referenzmembranen sind Werte mit Standardabweichung. Die Membranen stammen aus zwei Chargen.

Alle oben angegebenen Membranen wurden als Konditionierungsvorbehandlung mindestens einen Tag in 2,2 M Schwefelsäure eingelegt.

Tabelle 4.1 – FAP450-Membranen, erhalten aus stillgelegten Zell-Stacks realer Batteriesysteme

Stack(-bedingungen)	Membran	Beschriftung
3 Jahre	1	3y_first-cell
	20	3y_middle-cell
Ölverunreinigung	1	Oil_first-cell
	20	Oil_middle-cell
1 Jahr, hoher SOC	40	1y_hSOC_last-cell
	20	1y_hSOC_middle-cell
-	Referenz	Pristine

4.1.2 Beschleunigte Alterungstests

Die Anionentauschermembran FAP450 (Fumatech, Bietigheim-Bissingen, D), die Kationentauschermembran FS930 (Fumatech, Bietigheim-Bissingen, D) und die Kationentauschermembran Nafion N115 (Ion Power, München, D) werden für die beschleunigten Alterungsbehandlungen verwendet. Folgende Degradationstests werden durchgeführt:

1. *In-situ*: Elektrochemische Alterung:

Es wurde eine weiterentwickelte Version der „Micro Flow Cell“ von Electrocell (DK) verwendet mit einer aktiven Fläche von 10 cm^2 . Die Zelle war mit Kohlefilz-Elektroden GFD 4.6 (SGL Carbon, Meitingen, D) und einer Anionentauschermembran FAP450 (Fumatech, Bietigheim-Bissingen, D) ausgestattet. Als Bipolarplatte wurden flexible TF6 Graphitkompositplatten (SGL) verwendet. Als Elektrolyt wurden 70 mL einer kommerziellen 1,6 M Vanadiumlösung in 2,2 M H_2SO_4 / 0,05 M H_3PO_4 (GfE Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH, Nürnberg, D) pro Tank verwendet (siehe Abschnitt 4.2.2).

Für den elektrochemischen Alterungsprozess wurde die Zelle einen Monat lang bei RT bis zu 2,0 V überladen.

2. ***Ex-situ***: Chemische Alterung in V^{5+} -haltigem Elektrolyt:

70 mL einer handelsüblichen 1,6 M Vanadiumlösung in 2,2 M H_2SO_4 / 0,05 M H_3PO_4 (GfE Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH, Nürnberg, D) wurden in eine weiterentwickelte Version der „Micro Flow Cell“ von Electrocell (DK) mit einer aktiven Fläche von 10 cm^2 geladen. Die Zelle war mit Kohlefilz-Elektroden GFD 4.6 (SGL Carbon, Meitingen, D) und einer Anionentauschermembran FAP450 (Fumatech, Bietigheim-Bissingen, D) ausgestattet. Als Bipolarplatte wurden flexible TF6 Graphitkompositplatten (SGL) verwendet (siehe Abschnitt 4.2.2). Die Zelle wurde bis zu 2,0 V überladen und der V^{5+} -haltige überladene rote Elektrolyt wurde aus der positiven Halbzelle entfernt.

Für die chemische Alterung wurde ein 40 cm^2 großes Stück der Anionentauschermembran FAP450 (Fumatech, Bietigheim-Bissingen, D) für einen Monat bei RT in diesen V^{5+} -haltigen überladenen roten Elektrolyten gelegt, der aus der positiven Halbzelle entnommen wurde.

3. ***Ex-situ***: Verschiedene chemische Versuche mit H_2O_2 :

Für die chemische Alterung bei pH0 wurde ein 40 cm^2 großes Membranstück einen Tag lang bei RT in 90 mL der folgenden Lösung getaucht: Eine Mischung aus Wasserstoffperoxid (30%) (Merck KgaA, Darmstadt, D) und konzentrierter Schwefelsäure (Merck KgaA, Darmstadt, D) (10:1, v/v) mit verschiedenen Mengen (zwischen 100 ppm und 2000 ppm) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (VWR International GmbH, Darmstadt, D) oder $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ (VWR International GmbH, Darmstadt, D). Die Membran wurde dann entnommen und einen Tag lang in deionisiertem Wasser ausgelagert. Anschließend wurde die Membran entweder in deionisiertem Wasser/ 2,2 M Schwefelsäure nass gehalten oder einen Tag in einem belüfteten Exsikkator getrocknet, bevor sie erneut in deionisiertes Wasser getaucht wurde.

Für die chemische Alterung bei pH3 wurde ein 40 cm^2 großes Membranstück für einen Tag bei RT in 90 mL Wasserstoffperoxid (30%) (Merck KgaA, Darmstadt, D) unter Zugabe von 50 ppm oder 100 ppm $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (VWR International GmbH, Darmstadt, D) getaucht. Die Membran wurde entnommen und einen Tag lang in 2,2 M Schwefelsäure getaucht, bevor sie einen Tag lang in deionisiertem Wasser ausgelagert wurde.

Tabelle 4.2 – Beschriftung von Membranen in chemischen *ex-situ*-Experimenten

Nr.	Chemische Behandlung/ Experiment	Beschriftung
1	$pH= 0$: $H_2O_2(30\%):H_2SO_4(konz.) = 10:1$ (vol.-Verhältnis) (+ $Fe^{2+/3+}$) + Luft Exposition	pH0_Air
2	$pH= 0$: $H_2O_2(30\%):H_2SO_4(konz.) = 10:1$ (vol.-Verhältnis) (+ $Fe^{2+/3+}$)	pH0
2	$pH= 3$: $H_2O_2(30\%) (+ Fe^{2+}) + H_2SO_4(20\%)$	pH3

4.1.3 Referenzmembranen

Als Referenzmembranen (Pristine Membranen) dienten jeweils frische FAP450 (Fumatech, Bietigheim-Bissingen, D), FS930 (Fumatech, Bietigheim-Bissingen, D) und Nafion N115 (Ion Power, München, D) Membranen. Diese wurden zur konditionierenden Vorbehandlung mindestens einen Tag in 2,2 M Schwefelsäure eingelegt.

4.2 Elektrochemische Charakterisierung

4.2.1 Einzelzell-Teststand

Um die elektrochemischen Eigenschaften der Membranen zu charakterisieren, wurden *in-situ*-Zelltests an einem in dieser Arbeit weiterentwickelten Teststand „857 Redox Flow Cell Test System“ der Firma Scribner (USA) durchgeführt. (Abb. 4.1) Dieser besteht aus einem integrierten Potentiostaten (± 7 A, ± 5 V), einer externen Impedanz-Einheit (10 μ Hz – 1 MHz) von Gamry (Reference 600TM, Gamry Instruments) und zwei Schlauchpumpen (*MasterflexTM S/LTM EasyloadTM*). Die zwei bestehenden fest integrierten Kunststoff-Tanks von Scribner wurden mit kommerziellen 100 mL Laborglasflaschen (Borsilikat) ersetzt. Diese wurden bestückt mit einem SafetyCap Entnahmesystem (S.C.A.T Europe). Somit kann der Tank ausgetauscht, komplett entleert und gereinigt werden. Sämtliche Schläuche (PFA, Tygon®) und Verbindungsstücke (PVC, PP, Tygon®) sind aus säurebeständigen Materialien gefertigt. Die Tanks lassen sich mit Argon spülen, das über eine Waschflasche (100 mL) Laborglasflaschen aus Borsilikat, bestückt mit einem SafetyCap Entnahmesystem von S.C.A.T Europe mit 2.2 M Schwefelsäure geleitet wird. Ein Elektrolytaustrag wird durch diese Befeuchtungsmethode des Gasstroms verhindert. Es werden Magnetrührer mit Heizplatte (RCT basic IKAMAG® safety control mit Schutzabdeckung und ETS-D5 Kontaktthermometer) eingesetzt, auf denen Glasschalen für ein Wasserbad zur exakten Temperaturregulierung gesetzt sind. In den Tanks befinden sich Rührfische, um eine gute Durchmischung des Elektrolyten zu gewährleisten.

Der Teststand wurde mit der Systemsoftware „FlowCellTM“ von Scribner betrieben. Die Datenauswertung für das Zyklisieren wurde mit dem dazugehörigen „FCView“ und Origin2020 durchgeführt, sowie RelaxIS (rhd instruments) für die Impedanzmessung.

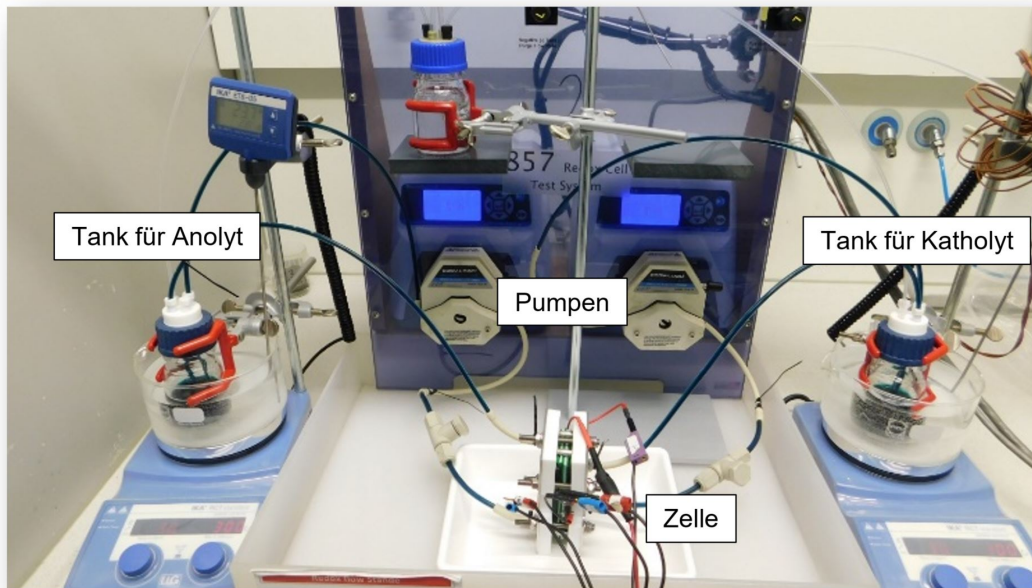


Abbildung 4.1 – Redox-Flow Batterie Teststand mit zwei Elektrolyt-Tanks, zwei Pumpen und einer Einzelzelle

Die verwendete Zelle war eine weiterentwickelte Version der „Micro Flow Cell“ von Electrocell (DK). Die aktive Fläche der Zelle betrug $3 \text{ cm} \times 3,33 \text{ cm}$, d.h. nahezu 10 cm^2 . Von dieser Zelle wurden die Stromableiterplatten (Bipolarplatten) und teilweise das Dichtungsmaterial durch geeignetere Materialien ersetzt. Als Dichtungsmaterial wurde Ethylen-Propylen-Dien-(Monomer)-Kautschuk (EPDM) verwendet. Als Bipolarplatte wurden flexible TF6 Graphitkompositplatten (SGL) verwendet. Diese saugen sich nicht - wie die originalen Graphitplatten - innerhalb von wenigen Stunden mit Elektrolyt voll, was zu einer stetigen Verkürzung der Zyklendauer führte. Durch die TF6 Platten wurden konstante, reproduzierbare und wiederholbare Zyklendauern generiert. Auch lassen diese sich einfach zuschneiden und ausstanzen, so dass bei Bedarf jederzeit die Bipolarplatte neu angefertigt und ausgetauscht werden kann. Die Kabelschuhe wurden parallel (anstatt wie ursprünglich in Serie) an die Bipolarplatte angeschraubt, um den Widerstand zu verringern. Abbildung 4.2 zeigt die Bemaßungen der entwickelten Bipolarplatte.

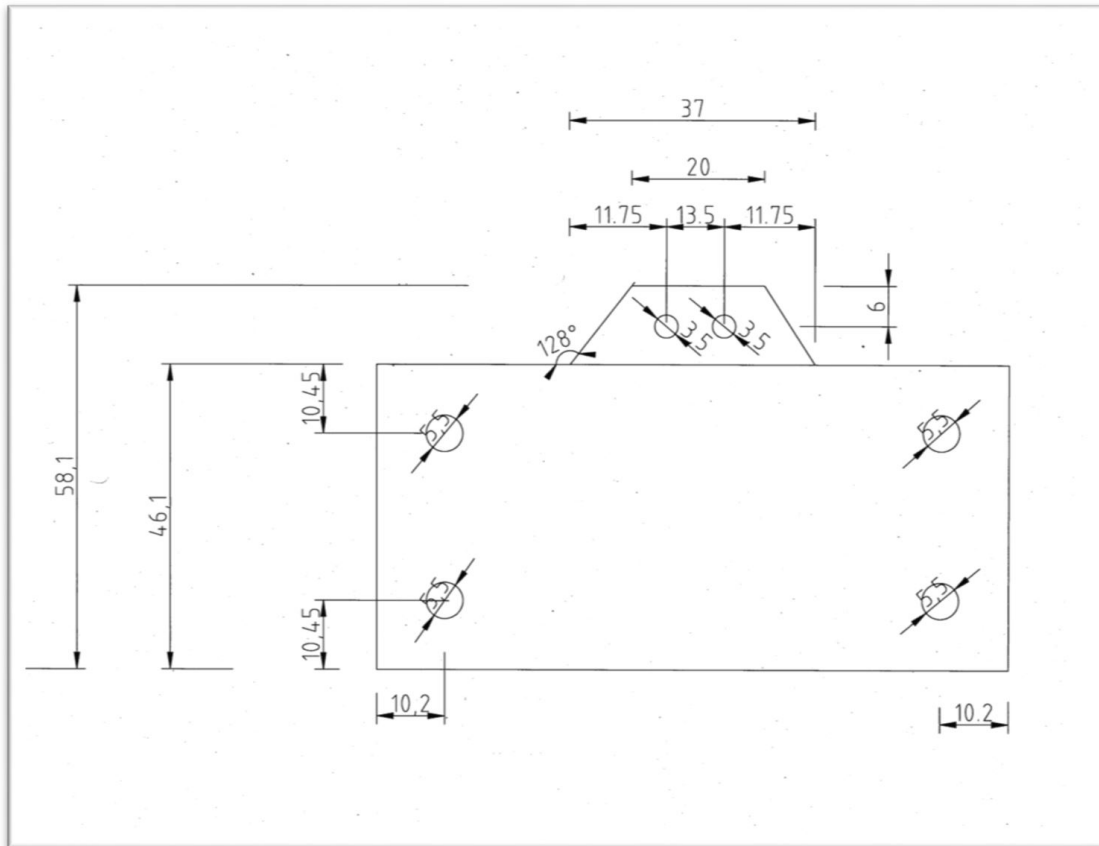


Abbildung 4.2 – Abmessung der verwendeten Bipolarplatte für die Einzelzelle der Redox-Flow Batterie, Angaben in mm

Die Zelle wurde in vertikaler Position betrieben. Der Einlass des Elektrolyten war für beide Halbzellen an der unteren, der Auslass an der oberen Seite. So konnten Gasblasen, die in die Zelle eingetragen wurden oder durch Wasserstoffentwicklung bzw. Kohlenstoffkorrosion in ihr entstanden, mit dem Elektrolytstrom wieder aus der Zelle ausgetragen werden. Eine dauerhafte Verringerung der Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode bzw. Membran durch Gasblasen wurde somit ermöglicht. Abbildung 4.3 zeigt die Komponenten der verwendeten Zelle. Die Membran wurde zwischen zwei Dichtungen gelegt und die Elektrodenfilze in den Rahmen gesetzt und anschließend zwischen Bipolarplatte und Membran positioniert. Über zwei Endplatten und sechs Schrauben, die mit 3 N m angezogen wurden, wurden die Zellkomponenten fixiert. Die Kompression betrug dabei 20%, damit ein optimales Verhältnis zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Elektrolytstrom durch die Elektroden gewährleistet ist.[85]

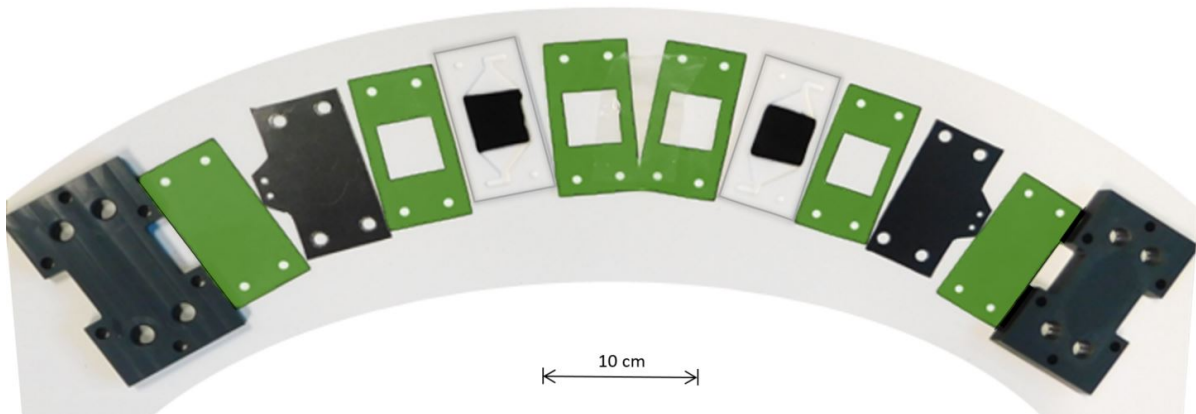


Abbildung 4.3 – Die Zellkomponenten der Einzelzelle: von links bis Mitte: Endplatte, Dichtung, Bipolarplatte, Dichtung, Rahmen mit Elektrode, Dichtung und Membran; Mitte bis rechts: umgekehrte Reihenfolge

4.2.2 Zellmaterialien und Versuchsparameter

Die *in-situ*-Zelltests gliedern sich in zwei Teilversuche. Der erste Teilversuch dient zur Bestimmung der Coulomb Effizienz (CE) und der Spannungseffizienz (VE). Im zweiten Teilversuch soll der Zellwiderstand anhand von elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht werden. Für beide Teilversuche wurden folgende Materialien verwendet sowie Zell- und Versuchsparameter eingehalten:

Materialien:

- 10 cm Micro Flow Cell (Electrocell A/S, Tarm, DK)
- Elektroden: GFD 4,6 (SGL Carbon, Meitingen, D)
- Graphitkompositplatte: TF6 (SGL Carbon, Meitingen, D)
- Membrane: Anionentauschermembran FAP450 (Fumatech, Bietigheim-Bissingen, D), Kationentauschermembran FS930 (Fumatech, Bietigheim-Bissingen, D) und Kationentauschermembran N115 (Ion Power, München, D)
- Elektrolyt: Vanadiumelektrolyt 1,6 M; 2,2 M H_2SO_4 ; 0,05 M H_3PO_4 (GfE Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH, Nürnberg, D)

Zell und Versuchsparameter:

- Temperatur: Raumtemperatur $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$
- Durchgängige Spülung von Anolyt und Katholyt mit Argon
- Kompression des Graphitfilzes um 20% seiner Dicke
- Durchfluss: 25 mL min^{-1}

Das Elektrolytvolumen berechnet sich aus dem Verhältnis des Nennstroms i_N [A] zur theoretischen Kapazität [Ah] der Zelle, die abhängig von deren aktiver Fläche ist. Als Nennstromdichte werden 60 mA cm^{-2} angesetzt. Das Elektrolytvolumen in Litern berechnet sich nach:

$$V_{El} = \frac{\frac{j_N \cdot A_{aktiv}}{\text{Verhältnis}_{i_N/Q}} \cdot 3600\text{ s h}^{-1}}{z \cdot F \cdot c} \quad (4.1)$$

- V_{El} - Elektrolytvolumen [l]
- j_N - Nennstromdichte [A cm^{-2}]
- A_{aktiv} - Aktive Fläche [cm^2]
- $\text{Verhältnis}_{i_N/Q}$ - Verhältnis des Nennstroms zur theoretischen Kapazität in Ah [h^{-1}]

$$\text{Verhältnis}_{i_N/Q} = 0,2\text{ h}^{-1}$$

- z - Anzahl der Elektronen der Redoxreaktion [-]
- F - Faradaykonstante $96485,33289\text{ [A s mol}^{-1}\text{]}$
- c - Stoffmengenkonzentration [mol L^{-1}]

Bei einer Nennstromdichte von 60 mA cm^{-2} , einer aktiven Fläche von 10 cm^2 ergibt sich für $z = 1$ und $c = 1,6\text{ mol L}^{-1}$ ein Elektrolytvolumen von 70 mL .

4.2.3 Galvanostatisches Zyklisieren und Berechnung von Coulomb- und Spannungswirkungsgrad

Zyklisierungsversuche werden in der Regel verwendet, um die Effizienz bzw. den Wirkungsgrad von VRFB zu untersuchen [25, 86, 87]. Dabei können drei Arten der Zyklisierung verwendet werden: konstanter Strom, konstante Spannung und konstante Leistung [86]. Da bei den meisten Veröffentlichungen die Zyklisierung mit konstantem Strom (galvanostatisches Zyklisieren) durchgeführt wird [22, 30, 35, 87–95], beschränkt sich diese Arbeit ebenso auf diese Betriebsart. Dabei wird die Batterie bei definierten Stromdichten und steigender (Laden) bzw. sinkender (Entladen) Spannung und Leistung geladen bzw. entladen. Die Versuchsparameter sind:

- Stromdichten: 25 mA cm⁻¹, 50 mA cm⁻¹, dann in 12,5 mA cm⁻¹ Schritten bis 100 mA cm⁻¹
- Spannungsgrenzen: 0,8 V to 1,65 V
- Pause zwischen Laden und Entladen: 10 min (OCV-Messung)
- Zyklenanzahl: 5 Zyklen pro Stromdichte

Die Leistung der VRFB wird typischerweise durch ihren Wirkungsgrad bestimmt, der hauptsächlich den Coulomb-Wirkungsgrad (CE), den Spannungswirkungsgrad (VE) und die Energieeffizienz (EE) umfasst. CE ist das Verhältnis der Entladekapazität (Q_{dis}) einer Zelle dividiert durch ihre Ladekapazität (Q_{ch}). Dies ist in Gleichung (4.2) beschrieben.[86, 91]

$$CE(\%) = \frac{Q_{dis}}{Q_{ch}} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

Der Spannungswirkungsgrad wird über die folgende Gleichung berechnet:[86]

$$VE(\%) = \frac{V_{dis}}{V_{ch}} \cdot 100\% \quad (4.3)$$

wobei VE der Spannungswirkungsgrad (%) ist, V_{dis} = Entladespannung und V_{ch} = Ladespannung.

4.2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie: Messung und Berechnung des Membranwiderstandes

Durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist es möglich, die unterschiedlichen Beiträge der Zellmaterialien und der Messanordnung zum Gesamtwiderstand zu ermitteln[96]. Dazu wird ein dem Messaufbau äquivalentes Ersatzschaltbild verwendet, dessen Bestandteile das Verhalten der Zelle beschreiben (siehe Abb. 4.4).

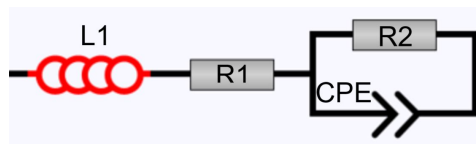


Abbildung 4.4 – Ersatzschaltbild der verwendeten Einzelzelle

- Der ohmsche Widerstand R1 simuliert den durch Festkörper verursachten Widerstand.
- CPE (constant phase element) gibt die Kapazität der Doppelschicht an der Phasengrenze zwischen Membran und Messelektrode wieder.
- R2 beschreibt den Durchtrittswiderstand der Ladungsträger.
- L1 beschreibt die induktiven Beiträge der elektrischen Leiter und des Gerätes.

Der ohmsche Widerstandanteil der Zelle R1 wurde ermittelt, indem die Zelle mit Elektrolyt durchspült und eine EIS-Messung bei einem SOC von -0,5 ($V^{3,5+}$ Elektrolyt, nicht konditioniert, nicht geladen) und SOC +0,5 (halb geladen) durchgeführt wurde. Folgende Versuchsparameter wurden dabei verwendet:

- Anregung: Potentiostatisch 10 mV (RMS) ohne Offset
- Frequenzbereich: 100 kHz - 100 mHz, 1 Periode/Frequenz und mindestens 10 Frequenzen pro Dekade

Durch das Auswerteprogramm werden die einzelnen Elemente berechnet, indem ausgehend von Startwerten über eine iterative Anpassung die einzelnen Werte solange variiert werden, bis eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Impedanzspektrum erreicht wird. Der Widerstand R1 wird visuell dargestellt durch den Nulldurchtritt der Messkurve im Nyquist Plot. [96]

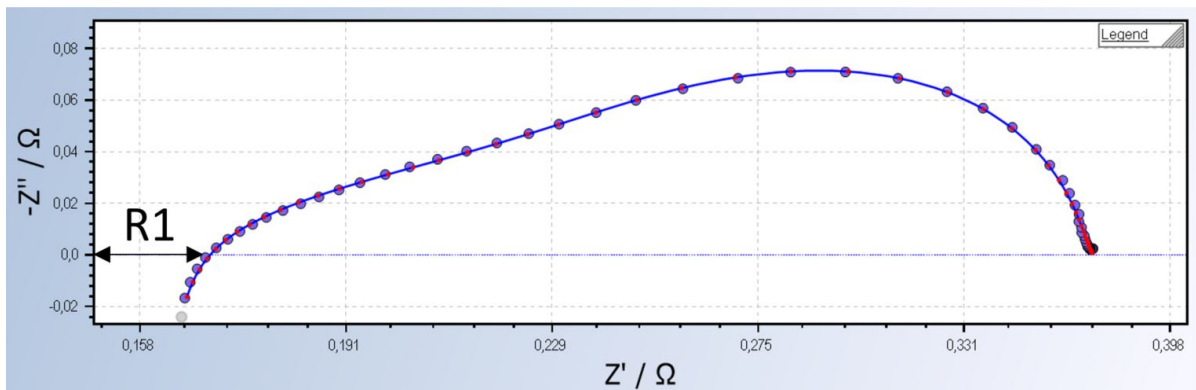


Abbildung 4.5 – Nyquistplot mit Widerstand R_1 (Nulldurchtritt der Messkurve)

Die Differenz zwischen dem Hochfrequenz-Widerstand (HFR) der Zelle und dem Widerstandswert der Zelle ohne Membran wurde als Membranwiderstand interpretiert.

$$HFR_{Membran} = R1_{Zelle} - R1_{Zelle-Membran} \quad (4.4)$$

wobei $HFR_{Membran}$ der Membranwiderstand ist, $R1_{Zelle}$ ist der ermittelte Widerstand R_1 der Zelle und $R1_{Zelle-Membran}$ ist der ermittelte Widerstand R_1 der Zelle ohne Membran.

4.3 Physikochemische Charakterisierung

4.3.1 Ionentauschkapazität (IEC):

Die IEC hängt mit der Menge der funktionellen Gruppen zusammen, die verschiedene Ionen binden können. Sie zeigt die spezifischen Wechselwirkungen zwischen einwertigen sauren und basischen Ionen an. Zur experimentellen Bestimmung der IEC wird ein Stück Membran mit einem Stanzeisen mit 9 mm Durchmesser ausgestanzt und mindestens einen Tag in 2,2 M Schwefelsäure konditioniert. Die Probe wird gespült und einen Tag in 5,0 mL 1,0 M Kaliumchloridlösung gegeben. Die Protonenkonzentration der Kaliumchloridlösung wurde mit einem pH-Meter (Mettler Toledo SevenGo SG2; Sensor: Mettler Toledo InLab® 413SG IP67) bei Raumtemperatur gemessen.

Die IEC wird anschließend folgendermaßen berechnet:

$$IEC = \frac{(10^{-pH_{Probelösung}} - 10^{-pH_{KCl-Lösung}}) \cdot V_{KCl-Lösung}}{m_{Membran,trocken}} \quad (4.5)$$

wobei $pH_{Probelösung}$ der pH-Wert der Kaliumchloridlösung einschließlich der austauschbaren Protonenäquivalente der Membran ist, $pH_{KCl-Lösung}$ entspricht dem pH-Wert der frischen Kaliumchloridlösung, $V_{KCl-Lösung}$ ist das Volumen der frischen Kaliumchloridlösung und $m_{Membran,trocken}$ ist das Gewicht der ausgestanzten Membran in trockenem Zustand vor Konditionierung mit Schwefelsäure.

4.3.2 Diffusion der Vanadium-Ionen:

Neben HSO_4^- und SO_4^{2-} Ionen können auch positive Ionen wie Vanadium-Ionen durch die Membran diffundieren. Die Diffusion wird durch den spezifischen Diffusionskoeffizienten oder eine Diffusionskonstante D gekennzeichnet. Um die Konstante D von Vanadiumionen zu bestimmen, die durch die Membran diffundieren, wurde ein selbstgebauter Diffusionsteststand in den Experimenten eingesetzt (siehe Abschnitt 5.1 Entwicklung geeigneter Analysemethoden). Zwei 100 mL Tanks werden durch eine Membran getrennt, deren effektive Fläche $4,5 \text{ cm}^2$ betrug. Die Lösungen auf der Vanadium-angereicherten Tankseite enthalten 120 mL Vanadiumlösung, mit Vanadium in den Oxidationsstufen 2+, 3+, 4+ oder 5+. Auf der Vanadium-Mangelseite 120 mL 2,2 M Schwefelsäure mit

1,6 M MgSO_4 (angepasste Prozedur zu [97, 98]). Der Aufbau wird am Beispiel einer V^{3+} Elektrolytlösung in Abbildung 4.6 gezeigt. Die Abnahme der Vanadiumkonzentration auf der Anreicherungsseite kann vernachlässigt werden. Die Vanadiumkonzentration auf der Mangelseite wird mit einem UV-Vis Spektrometer bestimmt (1.3 HITACHI U-3010 Spectrophotometer). Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

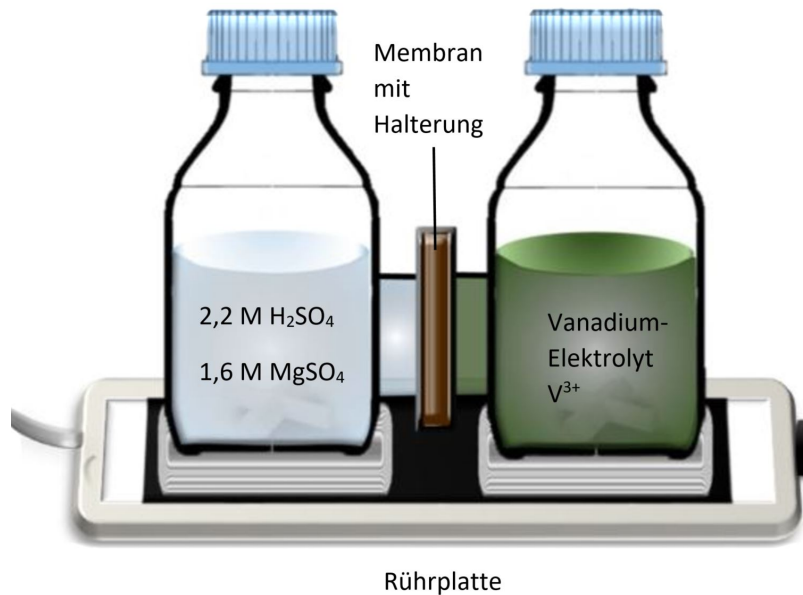


Abbildung 4.6 – Aufbau des Teststandes zur Bestimmung der Vanadium-Diffusion am Beispiel einer V^{3+} Elektrolytlösung

Zur Bestimmung der Vanadiumkonzentration in der Vanadium-Mangelseite der Zelle wurde zunächst das UV-Vis Spektrometer mit Hilfe von ICP-OES Analysen kalibriert. (Abb. 4.7). Dazu wurde die Pristine Membran in den Diffusionsteststand eingebaut und der Diffusionstest für Vanadium 2+, 3+, 4+ und 5+ durchgeführt. Währenddessen wurden in regelmäßigen Abständen (nach 1, 2, 3, 4 und 7 Tagen) Proben mit einem Volumen von 1,0 mL von der Vanadium-Mangelseite des Teststandes entnommen. Die Vanadiumkonzentration in mol L^{-1} dieser Proben wurde mit ICP-OES ermittelt. (Abb. 4.7)

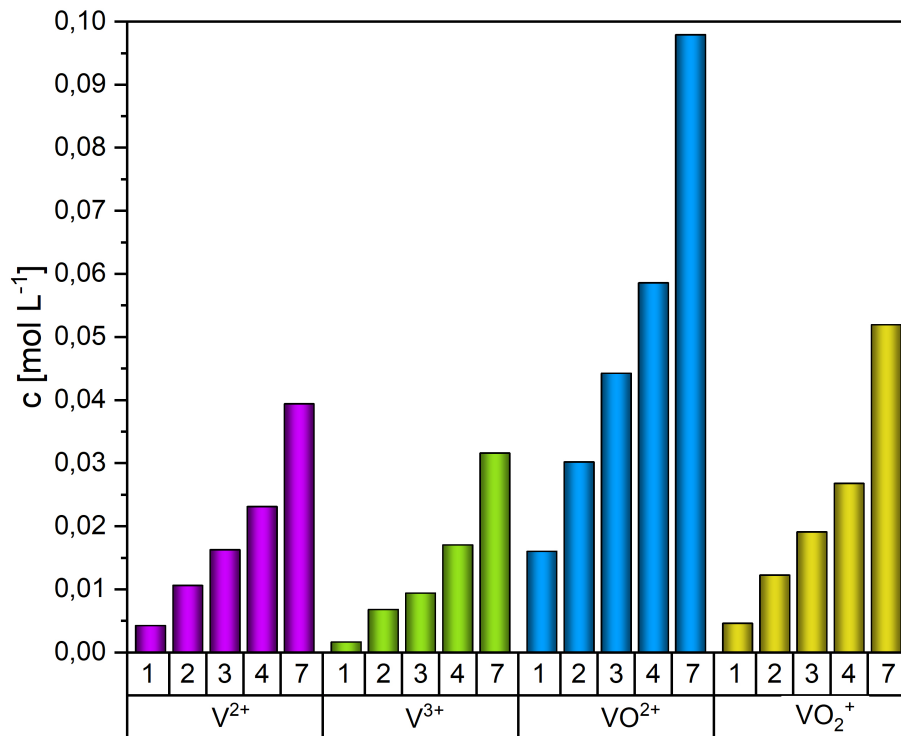


Abbildung 4.7 – ICP-OES Analyse: Vanadiumkonzentration von V²⁺ (lila), V³⁺ (grün), VO²⁺ (blau) und VO₂⁺ (gelb) nach 1,2,3,4 und 7 Tagen Diffusion

Von denselben Proben wurde zuvor die Absorption mittels UV-Vis Spektrometer ermittelt, für V²⁺ und V³⁺ bei 610 nm, für VO²⁺ bei 760 nm und für VO₂⁺ bei 400 nm und nun gegen die Vanadiumkonzentration aus den ICP-OES Analysen aufgetragen (Abb. 4.8).

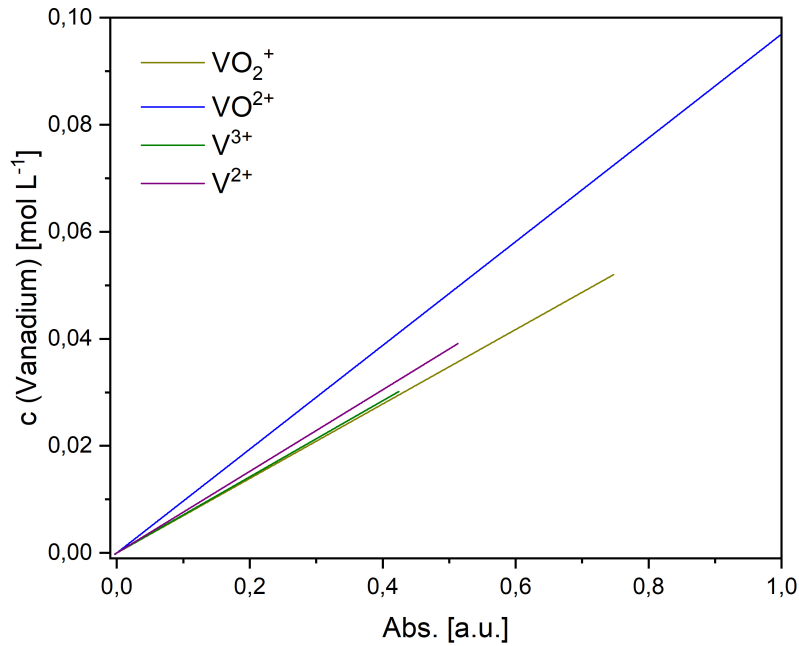


Abbildung 4.8 – Kalibriergeraden der UV-Vis Analyse von V^{2+} (lila), V^{3+} (grün), VO^{2+} (blau) und VO_2^+ (gelb)

Von der erhaltenen Kalibriergeraden wird die Steigung m berechnet. Anhand dieses Faktors kann nun bei jedem beliebigen Diffusionstest die entsprechende Vanadiumkonzentration der ermittelten Absorption anhand folgender Geradengleichung zugeordnet werden:

$$c_B = m \cdot Abs \quad (4.6)$$

wobei c_B die Konzentration der Vanadium-Ionen auf der Mangelseite (mol L⁻¹) ist, m die Steigung der Kalibriergeraden und Abs ist die Absorption [a.u.], die mit dem UV-Vis Spektrometer ermittelt wurde - auch hier: für V^{2+} und V^{3+} bei 610 nm, für VO^{2+} bei 760 nm und für VO_2^+ bei 400 nm.

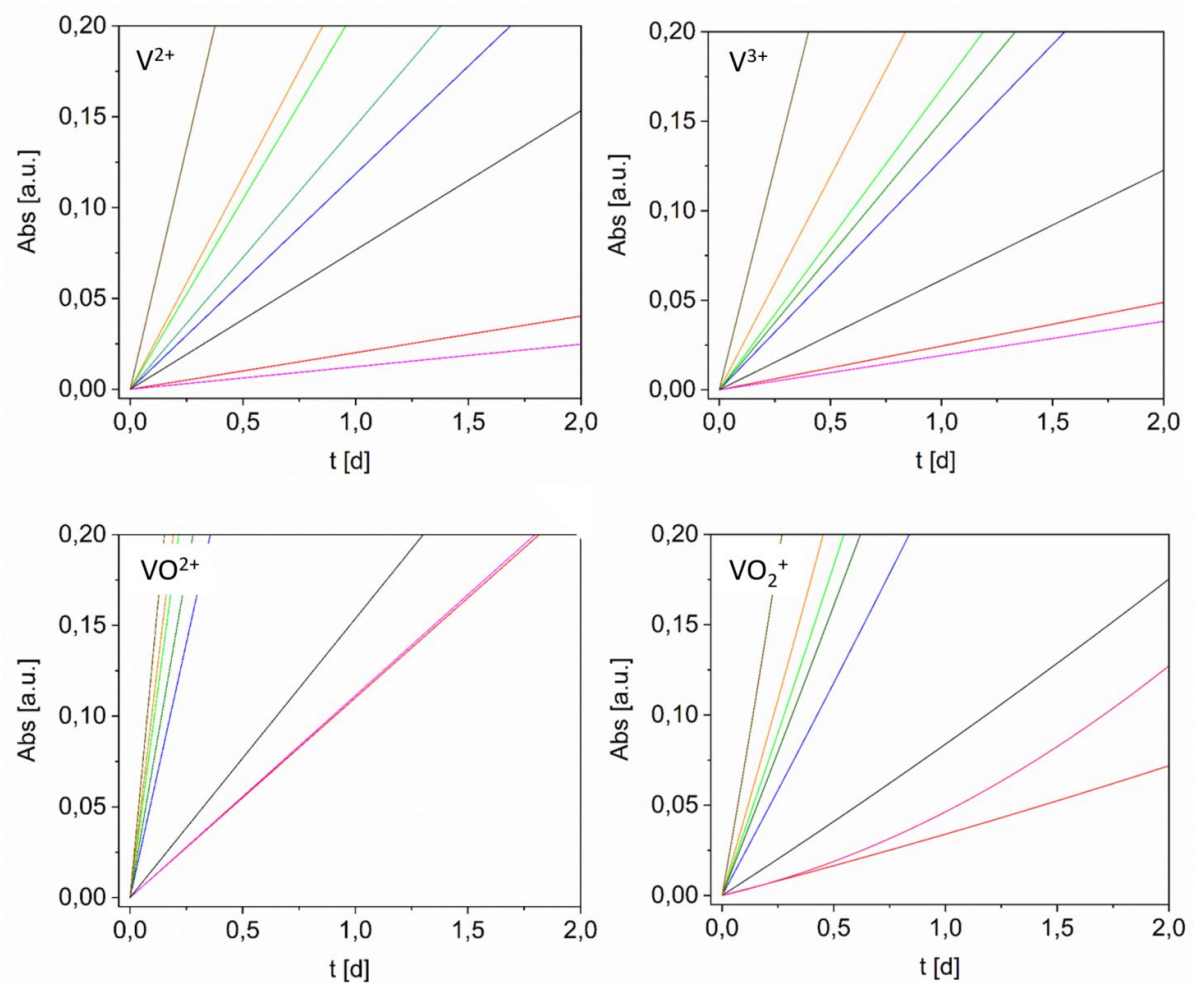


Abbildung 4.9 – Bestimmung c_B , der Konzentration der Vanadium-Ionen auf der analysierten Mangelseite des Teststandes durch die Multiplikation der Steigung und der Absorption; verschiedene Membranen

Die Diffusionskoeffizienten von Vanadium-Ionen durch die Membran wurden anhand folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = D \frac{A}{L} (c_A - c_B(t)) \quad (4.7)$$

Wobei D der Diffusionskoeffizient der Vanadium-Ionen in $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ist; A ist die effektive Fläche der Membran (cm^2), L die Membrandicke (cm), c_A die Konzentration der Vanadium-Ionen auf der angereicherten Tankseite (mol L^{-1}), c_B die Konzentration der Vanadium-Ionen auf der Mangelseite (mol L^{-1}) und t die Testzeit (min).

Das Volumen der Mangelseite (V_B) wird als konstant angenommen, ebenso wie der

Wert von c_A bei Verwendung eines großen Lösungsvolumens (120 mL), so dass sich die Gleichung umwandeln lässt zu:

$$\begin{aligned}V_B \frac{dc_B(t)}{dt} &= D \frac{A}{L} (c_A - c_B(t)) \\ \frac{dc_B(t)}{c_A - c_B(t)} &= \frac{DA}{V_B L} dt \\ - \int_0^{c_B} \frac{d(c_A - c_B(t))}{c_A - c_B(t)} &= \frac{DA}{V_B L} \int_0^t dt \\ \ln \left(\frac{c_A}{c_A - c_B} \right) &= \frac{DA}{V_B L} t\end{aligned}$$

Beim Auftragen von $\ln(c_A/(c_A - c_B))$ gegen t kann die Steigung erhalten werden, die dem Wert von $(DA/V_B L)$ entspricht. Folglich kann der Diffusionskoeffizient D aus der Steigung berechnet werden. (Abb. 4.10)

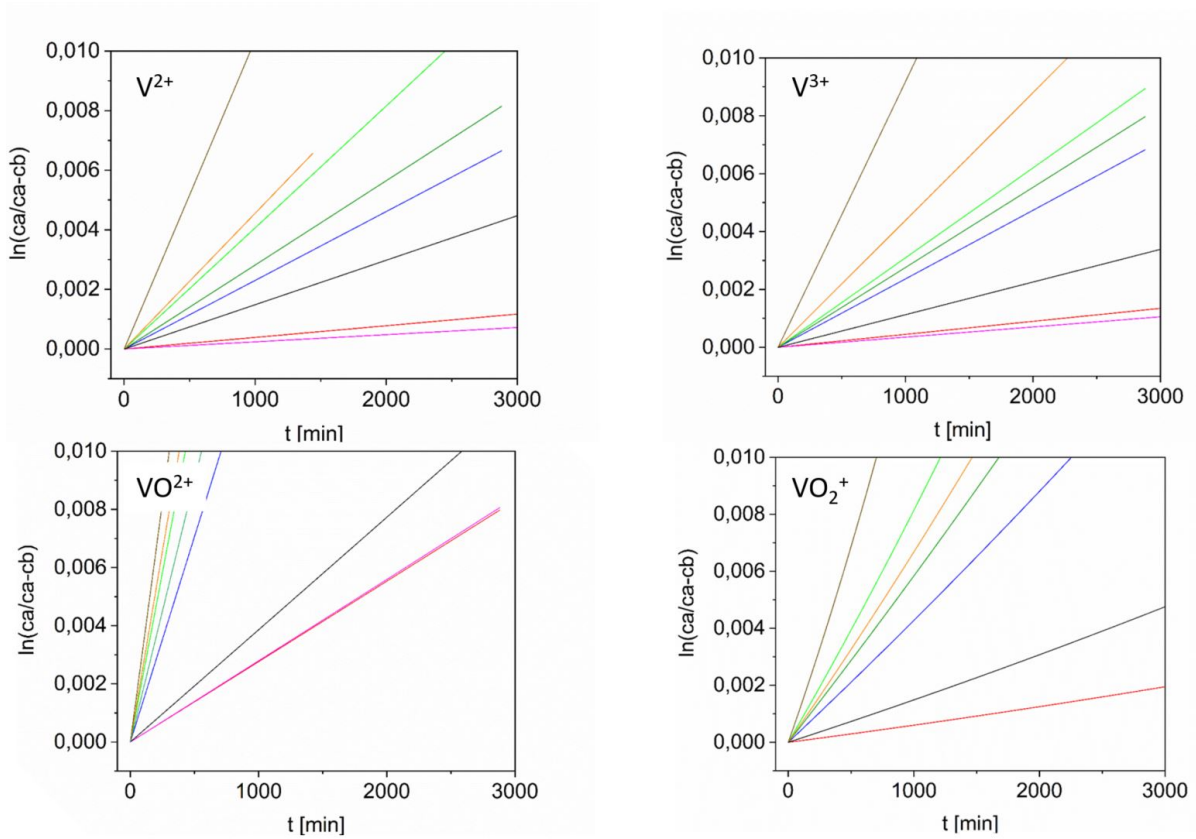


Abbildung 4.10 – Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D aus der Steigung $(DA/V_B L)$; verschiedene Membranen

4.3.3 Diffusion der Protonen:

Auch die Protonendiffusion durch die Membran ist durch den spezifischen Diffusionskoeffizienten oder eine Diffusionskonstante D gekennzeichnet. Um die Konstante D von Protonen zu bestimmen, die durch die Membran diffundieren, wurde auch hier der selbstgebaute Diffusionsteststand in den Experimenten eingesetzt (siehe Abschnitt 5.1 Entwicklung geeigneter Analysemethoden). Zwei 100 mL Tanks werden durch eine Membran getrennt, deren effektive Fläche $4,5 \text{ cm}^2$ betrug. Die Lösungen auf der Protonen angereicherten Seite enthalten 100 mL 0,1 M Salzsäurelösung, auf der Protonen-Mangelseite 100 mL 0,1 M Kaliumchloridlösung. Der Aufbau wird in Abbildung 4.11 gezeigt. Die Abnahme der Protonenkonzentration auf der angereicherten Seite kann vernachlässigt werden.

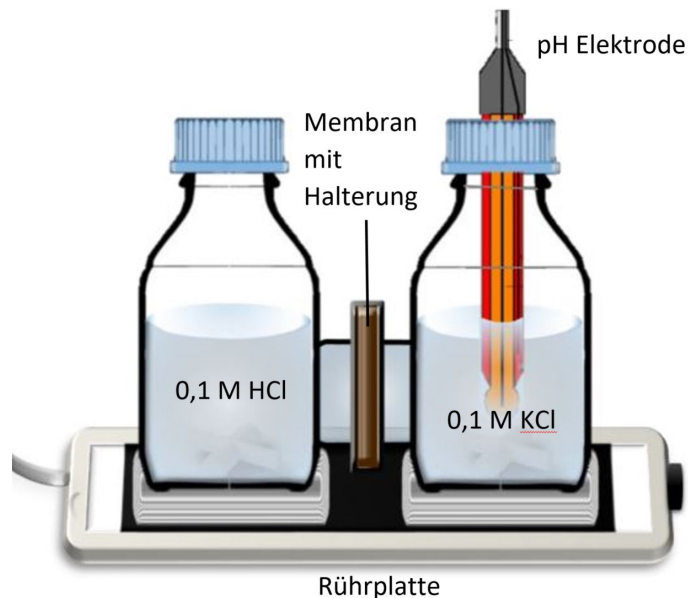


Abbildung 4.11 – Aufbau des Teststandes zur Bestimmung der Protonen-Diffusion

Die Protonenkonzentration auf der Mangelseite wird mit einem pH-Meter (Mettler Toledo sevenGo SG2; Sensor: Mettler Toledo InLab® 413SG IP67) minütlich während 30 Minuten gemessen. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Abbildung 4.12 zeigt die Bestimmung des pH-Wertes anhand des Beispiels der Pristine Membran FAP450 und die daraus berechnete Protonenkonzentration anhand der Gleichung:

$$pH = -\log H^+$$

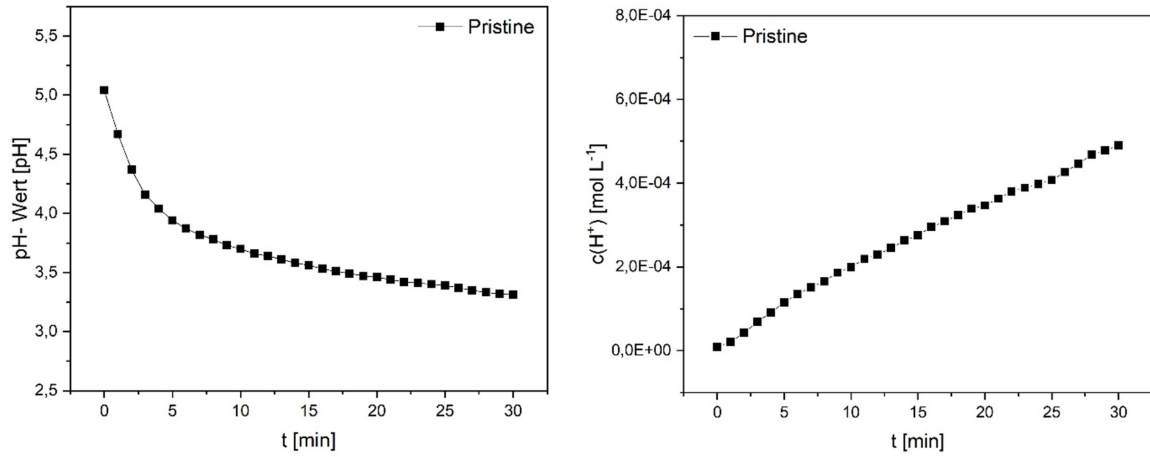


Abbildung 4.12 – pH-Wert Veränderung in Abhängigkeit der Zeit (links) und die daraus resultierenden Konzentrationsveränderungen in Abhängigkeit der Zeit (rechts) auf der Mangelseite des Teststandes; am Beispiel der ungealterten Referenzmembran (Pristine)

Die Diffusionskoeffizienten von Protonen durch die Membran wurden anhand folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = D \frac{A}{L} (c_A - c_B(t)) \quad (4.8)$$

Wobei D der Diffusionskoeffizient der Protonen in $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ist; A ist die effektive Fläche der Membran (cm^2), L die Membrandicke (cm), c_A die Konzentration der Protonen auf der angereicherten Tankseite (mol L^{-1}), c_B die Protonenkonzentration auf der Mangelseite (mol L^{-1}) und t die Testzeit (min). Auch hier kann das Volumen der Mangelseite (V_B) als konstant angenommen werden, ebenso wie der Wert von c_A bei Verwendung eines großen Lösungsvolumens (100 mL), so dass sich die Gleichung umwandeln lässt zu:

$$\begin{aligned} V_B \frac{dc_B(t)}{dt} &= D \frac{A}{L} (c_A - c_B(t)) \\ \frac{dc_B(t)}{c_A - c_B(t)} &= \frac{DA}{V_B L} dt \\ - \int_0^{c_B} \frac{d(c_A - c_B(t))}{c_A - c_B(t)} &= \frac{DA}{V_B L} \int_0^t dt \\ \ln \left(\frac{c_A}{c_A - c_B} \right) &= \frac{DA}{V_B L} t \end{aligned}$$

Beim Auftragen von $\ln(c_A/(c_A - c_B))$ (Abb. 4.13) gegen t kann die Steigung erhalten werden, die dem Wert von $(DA/V_B L)$ entspricht. Folglich kann der Diffusionskoeffizient D aus der Steigung berechnet werden.

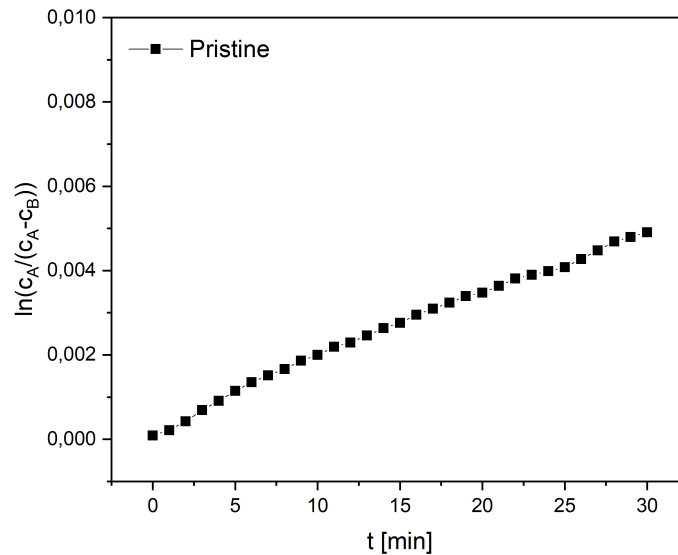


Abbildung 4.13 – Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D aus der Steigung $(DA/V_B L)$; am Beispiel der ungealterten Referenzmembran (Pristine Membran)

4.3.4 Quellvermögen und Membrandicke:

Das Quellvermögen (SR) wird durch Gleichung (4.9) berechnet[99, 100], wobei die Dicke der trockenen und feuchten (einen Tag in Wasser eingelegten) Membran mit einer Mikrometerschraube (Mitutoyo, 0 mm to 25 mm, 0,001 mm) gemessen wird.

$$SR(\%) = \frac{Dicke_{trocken} - Dicke_{feucht}}{Dicke_{feucht}} \cdot 100\% \quad (4.9)$$

4.4 Strukturelle Charakterisierung

4.4.1 DSC

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) ermöglicht Messungen des Schmelz- und Kristallisationspunktes sowie der Glasübergangstemperaturen T_g der Membranen.

Die thermische Analyse wurde mit einem Netzsch DSC 204 (DSC 204 t-Sensor E, Tiegel: DSC-TG-Tiegel mit Aluminium-Deckel) bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Proben wurden von -15 °C auf 300 °C erhitzt. Die Enthalpien ΔH werden durch Peak-Integration beginnend am Onset der Peaks berechnet. Dadurch erhält man Informationen über die Änderungen des kristallinen Anteils. Die Änderung des Kristallinitätsgrades des Materials ΔX_c kann als das Verhältnis zwischen ΔH_c und ΔH_0 berechnet werden, wobei ΔH_c die Kristallisationsenthalpie des untersuchten Materials und ΔH_0 die Kristallisationsenthalpie des Pristine Materials ist ($\Delta H_0 = 1267,5 \text{ J g}^{-1}$)

4.4.2 SAXS

Mit Kleinwinkel-Röntgenstreuung (small-angle X-ray scattering, SAXS) konnten Veränderungen in der Morphologie beobachtet werden. Hauptelemente des Streuverhaltens im beobachteten Winkelbereich sind die Anzahl und Größe der Kristallite, die die Matrix stabilisieren, und die Größe der Transportkanäle, die aus der Selbstorganisation der Sulfonsäure-Funktionsgruppen resultieren.

Alle Proben wurden in zwei verschiedenen SAXS-Geräten gemessen, die beide eine Punktkollimation verwenden: Ein Hecus S3-Micro kombiniert mit einem Photonic Science CCD-Detektor, was zu einem Streuvektorbereich ($|\vec{q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$; 2θ ist der Streuwinkel) von $0,08 \text{ nm}^{-1}$ bis 3 nm^{-1} führt, und ein XEUSS 2.0 von Xenocs, ausgestattet mit einer Mikrofokusquelle und einem hybriden Photonenzähl-detektor (Pilatus 300K-S, Dectris) und einem flexiblen Detektorabstand von 30 cm bis 2 m. Für die aktuellen Messungen wurde ein Detektorabstand von 80 cm verwendet, was zu einem q -Bereich von $0,08 \text{ nm}^{-1}$ bis 4 nm^{-1} führt. Beide Systeme zeigen eine ausgezeichnete Konsistenz in den Ergebnissen, aber aufgrund des geringeren Rauschens des Pilatus-Detektors konnten die im Xeuss-System gemessenen Streukurven bis zu höheren q -Werten vom Hintergrund unterschieden werden, so dass wir die zweite Messreihe für unsere Auswertung verwenden

werden.

Die Proben wurden durch Ausstanzen mit einem 4 mm Stanzeisen vorbereitet. Um mehr Streuintensität zu erhalten, wurden 3-4 Folien zusammen verwendet und die Foliendicke mit einer Mikrometerschraube gemessen. Die Folienstücke wurden in einem Probenhalter aus Metall gestapelt und mit selbstklebenden Kaptonfolien verschlossen.

Die erhaltenen Daten aus den SAXS-Analysen wurden folgendermaßen verarbeitet: Daten und Hintergrund wurden auf die entsprechende, während der Messung simultan gemessene, Primärstrahlintensität normiert. Im nächsten Schritt wurden die Daten für die Hintergrundstreuung, danach für die Probendicke und schließlich für den High-Q-Untergrund, der aus den lokalen Dichtefluktuationen auf der nm-Skala der amorphen Polymerphase resultiert, korrigiert.

Als nächstes wurde das Streumuster modelliert: Das Streumuster der Kristallite wird mit Hilfe von globalen Streufunktionen[101], auch Beaucage-Modell genannt[102], berechnet. Es kombiniert eine Guinier-Region und eine Region mit einem Porod-Grad in der Streuintensität, die eine Steigung von q^{-4} für harte Partikel oder kleinere Steigungen im Fall von fraktalen Dimensionen aufweist.

$$I(q) = G + B(q^*)^{-P}; q^* = \frac{q}{\left[erf\left(\frac{qR_G}{\sqrt{6}}\right)\right]^3} \quad (4.10)$$

Diese ursprünglich für Nanopartikel und deren Aggregate entwickelte Beschreibung wird am besten für Partikelstrukturen mit einem homogenen Streukontrast und einer hohen Standardabweichung in der Strukturgröße verwendet, eine Annahme, die für Kristallite in einer amorphen Polymermatrix gilt.

4.4.3 IR Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) kann zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen genutzt werden.

Ein Bruker Tensor 27 System wird als FTIR-Spektrometer genutzt. Es ist mit einem Raumtemperatur-DTGS-Detektor, einer MIR-Quelle (4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}) und einem KBr-Beamsplitter ausgestattet. Die maximale Auflösung beträgt 1 cm^{-1} . Die Standard-Probenzelle im FTIR ist eine ATR Zelle (attenuated total reflectance), die mit einem Diamantkristall ausgestattet ist. Es werden Transmissionsspektren aufgenommen

(jeweils 16 Scans) mit atmosphärischer Kompensation und Background-Subtraktion.

Zur Datenverarbeitung und -Auswertung wird Bruker OPUS (Datenerfassung und Analyse FTIR Software Programm) verwendet.

4.4.4 XPS

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ist eine etablierte Methode um die chemische Zusammensetzung vor allem von Festkörpern bzw. deren Oberfläche zerstörungsfrei zu bestimmen. Man erhält dabei eine qualitative Elementanalyse mit Informationen über die chemischen Bindungsverhältnissen in der Probe.

Die XPS Messungen wurden mit einem K-Alpha+ XPS-Spektrometer (ThermoFisher Scientific, East Grinstead, UK) durchgeführt. Für die Datenerfassung und -verarbeitung wurde die Thermo Advantage Software verwendet. Alle Proben wurden mit einer mikrofokussierten, monochromatischen Al $K\alpha$ -Röntgenquelle (400 μm Spotgröße) analysiert. Während der Analyse wurde das K-Alpha+ Ladungskompensationssystem eingesetzt, das Elektronen mit einer Energie von 8 eV und niedrig energetische Argon-Ionen verwendet, um eine lokale Ladungsanreicherung zu verhindern. Die Spektren wurden mit einem oder mehreren Voigt-Profilen (BE-Unsicherheit: $\pm 0,2$ eV) gefittet und Scofield-Empfindlichkeitsfaktoren zur Quantifizierung angewendet[103]. Alle Spektren wurden auf den C 1s-Peak (C-C, C-H) bei 285,0 eV Bindungsenergie bezogen, der anhand der bekannten Photoelektronenpeaks von metallischem Cu, Ag bzw. Au kontrolliert wurde.

Um Information über die Zusammensetzung der Membranen unterhalb der 10 ersten nm der Oberfläche zu erhalten, wurde die Cluster Sputter Quelle MAGCIS (Monoatomic and Gas Cluster Ion Source) von Thermoscientific benutzt. Materialabtrag und XPS Messung werden alternierend durchgeführt. Cluster von 300 und 75 Atomen mit einer kinetischen Energie von 8000 eV wurden zu diesem Zweck benutzt. Dies entspricht einer Energie von 27 eV beziehungsweise 107 eV pro Atom. Diese niedrigen Energien ermöglichen einen sanften Abtrag ohne Veränderung des Oxidationszustandes wie ein 'monoatomic Sputtern' es in den meisten Fällen hervorruft[104].

4.5 Mikroskopische Aufnahmen

4.5.1 Durchlichtmikroskop

Zur Abbildung der Membranen wurde zum einen ein Durchlichtmikroskop/optisches Mikroskop (Leica MDG33, Kamera: Leica DFC295) verwendet.

4.5.2 3D Mikroskop

Ebenso wurde ein 3D Mikroskop (Keyence Digital-Mikroskop VHX-500FD) zur Abbildung der Membranen verwendet. Das Objektiv (Telezoom-Objektiv VH-Z20R, Vergrößerung 20 bis 200x; Telezentrische Optik, 20x Tiefenschärfe) wurde auf eine Vergrößerung von 200x eingestellt, so dass ein Membranausschnitt von $1,5 \text{ mm}^2$ abgebildet wurde. Die aufgenommenen Bereiche wurden anhand verschiedener Faktoren, wie angemessene Belichtung, Schärfe und Spiegelung ausgewählt, was durch Wellen und Material beeinflusst wird. Es wurden mehrere Bilder aufgenommen und dasjenige ausgewählt, das subjektiv am repräsentativsten für die gesamte Membran war.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Entwicklung geeigneter Analysemethoden

5.1.1 Ionentauschkapazität (IEC)

Die IEC hängt mit der Menge der funktionellen Gruppen zusammen, die verschiedene Ionen binden können. Sie zeigt die spezifischen Wechselwirkungen zwischen einwertigen sauren und basischen Ionen an und wird als Massenkapazität in Form der Probenmenge der austauschbaren Ionenäquivalente pro Masse getrockneter Austauschermembran angegeben.

Üblicherweise wird die Austauschmasse in eine Chromatographiesäule gegeben und mit Natriumchloridlösung vorbehandelt. Anschließend regeneriert man die Austauschmasse mit Salzsäure und wäscht überschüssige Säure mit Wasser heraus. Der entnommene Ionentauscher wird in Natronlauge extrahiert und mit Salzsäure rücktitriert. Die IEC lässt sich dann anhand des Verbrauchs an Salzsäure bestimmen[105, 106].

Um diese Routine gerätetechnisch zu vereinfachen, wird statt Verwendung einer Chromatographiesäule die Austauschermembran in eine verhältnismäßig große Menge Säure eingelegt. Anstelle von der Konzentrationsbestimmung mit Hilfe von Titration wird der pH-Wert ermittelt.

Folglich wird zur experimentellen Bestimmung der IEC ein Stück Membran mit einem Stanzeisen mit 9 mm Durchmesser ausgestanzt und mindestens einen Tag in etwa 10 mL 2,2 M Schwefelsäure konditioniert. Die Säurekonzentration entspricht somit der des kommerziellen Vanadiumelektrolyten. Anschließend wurde die Probe gespült und einen Tag in 5,0 mL Kaliumchloridlösung unterschiedlicher Konzentrationen im Bereich zwischen 1,0 M und 3,0 M gegeben.

Das verwendete Volumen wurde anwendungsfreundlich festgelegt und fließt in die Berechnung des IEC mit ein, so dass eine Variation von mehreren Millilitern möglich ist. Der Konzentrationsbereich der Kaliumchloridlösung wurde so gewählt, dass deren Proto-

nenkonzentration im Regelfall mind. Faktor 100 kleiner ist als die Protonenkonzentration einschließlich der austauschbaren Protonenäquivalente der Membran. Die Konzentration sollte aber trotzdem möglichst hoch sein, um sicherzustellen, dass alle austauschbaren Ionen in Lösung gehen.

Die Protonenkonzentration der Kaliumchloridlösung wurde mit einem pH-Meter bei Raumtemperatur bestimmt. (Abb. 5.1)

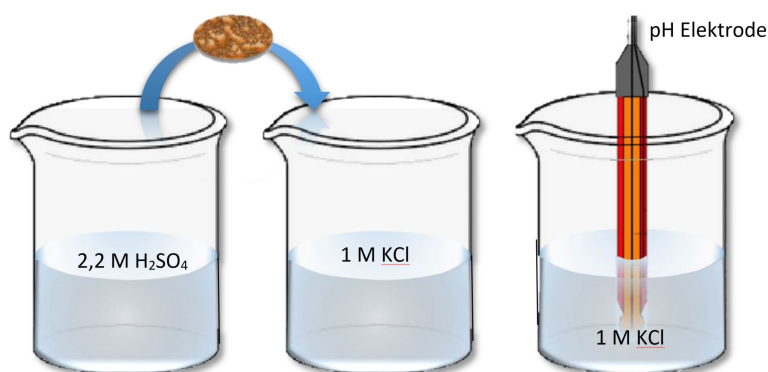


Abbildung 5.1 – Schematische Darstellung zur Durchführung der Analyse zur Bestimmung der Ionentauschkapazität am Beispiel einer 1,0 M KCl Lösung

Die IEC wird anschließend folgendermaßen berechnet:

$$IEC = \frac{(10^{-pH_{Probelösung}} - 10^{-pH_{KCl-Lösung}}) \cdot V_{KCl-Lösung}}{m_{Membran,trocken}} \quad (5.1)$$

wobei $pH_{Probelösung}$ der pH-Wert der Kaliumchloridlösung einschließlich der austauschbaren Protonenäquivalente der Membran ist, $pH_{KCl-Lösung}$ entspricht dem pH-Wert der frischen Kaliumchloridlösung, $V_{KCl-Lösung}$ ist das Volumen der frischen Kaliumchloridlösung und $m_{Membran,trocken}$ ist das Gewicht der ausgestanzten Membran in trockenem Zustand vor Konditionierung mit Schwefelsäure.

Dieser Versuch wurde mit unterschiedlich gealterten FAP450 Anionentauschermembranen durchgeführt und die Werte der IEC bei Verwendung von 1,0 M, 2,0 M und 3,0 M Kaliumchloridlösung miteinander verglichen (Abb. 5.2). Es lässt sich erkennen, dass im Rahmen der Messgenauigkeit die Molarität der Kaliumchloridlösung wenig Einfluss auf die IEC der Membran hat. Unterschiede in der IEC können auch durch die Probenin-

homogenität bzw. durch die Probennahme verursacht werden, da für jede Messung eine weitere Membranprobe ausgestanzt wurde. Infolgedessen wurden künftig zur Bestimmung der Ionentauschkapazitäten die Analysen mit einer 1,0 M Kaliumchloridlösung durchgeführt.

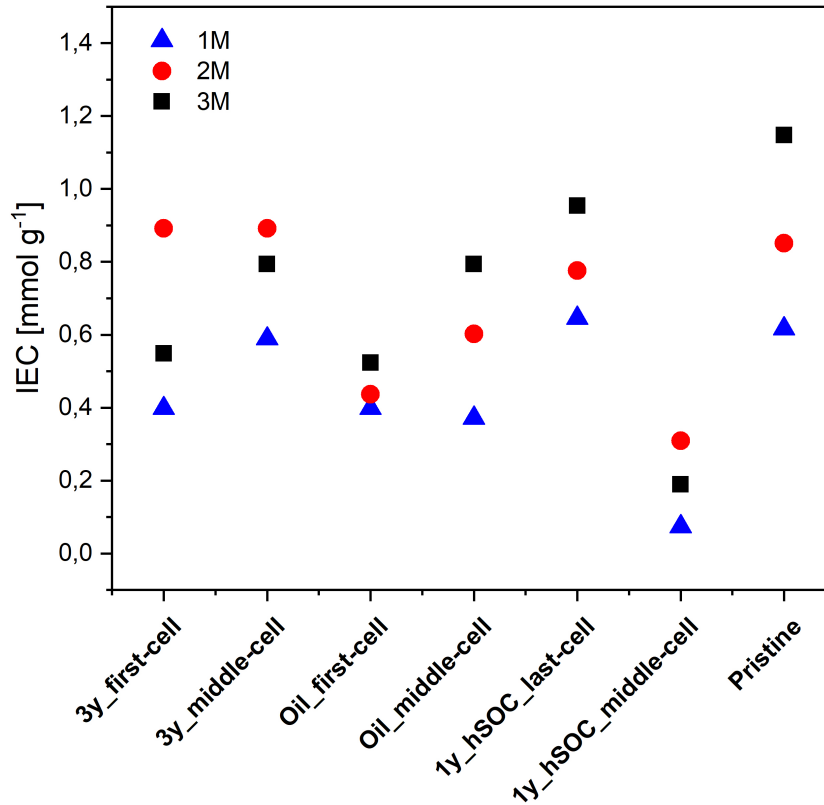


Abbildung 5.2 – Ionentauschkapazitäten (IEC): Vergleich von 1 M, 2 M und 3 M KCl Lösung mit den Membranen aus real gealterten Batteriesystemen

Zur Verifizierung dieser Methode wurde ein weiteres Stück einer jeden FAP450 Membran ausgestanzt (9 mm Durchmesser) und die Analyse identisch durchgeführt. Anschließend wurde die Membran entnommen und deren Oberfläche mit deionisiertem Wasser gewaschen. Nach einwöchigem Trocknen an der Luft wurde eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) an den Membranen durchgeführt. Der Chloridanteil in der jeweiligen Membran gibt Auskunft über deren Anionen-Tauschkapazität. Da es sich bei den analysierten Membranen um Anionentauschermembranen handelt, ist selbstverständlich davon auszugehen, dass der austauschbare Protonenanteil erheblich geringer ist, als der Sulfat- bzw. Hydrogensulfat-Anteil, der gegen Chloridionen ersetzt werden kann. Mit der Gegenüberstellung der beiden Methoden soll untersucht werden, ob die

Anionen-Tauschkapazität der jeweiligen Membran sich verhältnismäßig zur Kationen-Tauschkapazität verändert, so dass eine Änderung der IEC der Protonen eine Abweichung der IEC der Anionen impliziert.

Abbildung 5.3 zeigt den Vergleich der oben genannten IEC- und EDX-Analyse. Aus dieser Grafik ist ersichtlich, dass sich im Rahmen der Messgenauigkeit die Anionen- und Kationen-Tauschkapazität sich verhältnismäßig gleichermaßen verändern, und somit diese Methode zur Analyse der IEC Anwendung finden kann.

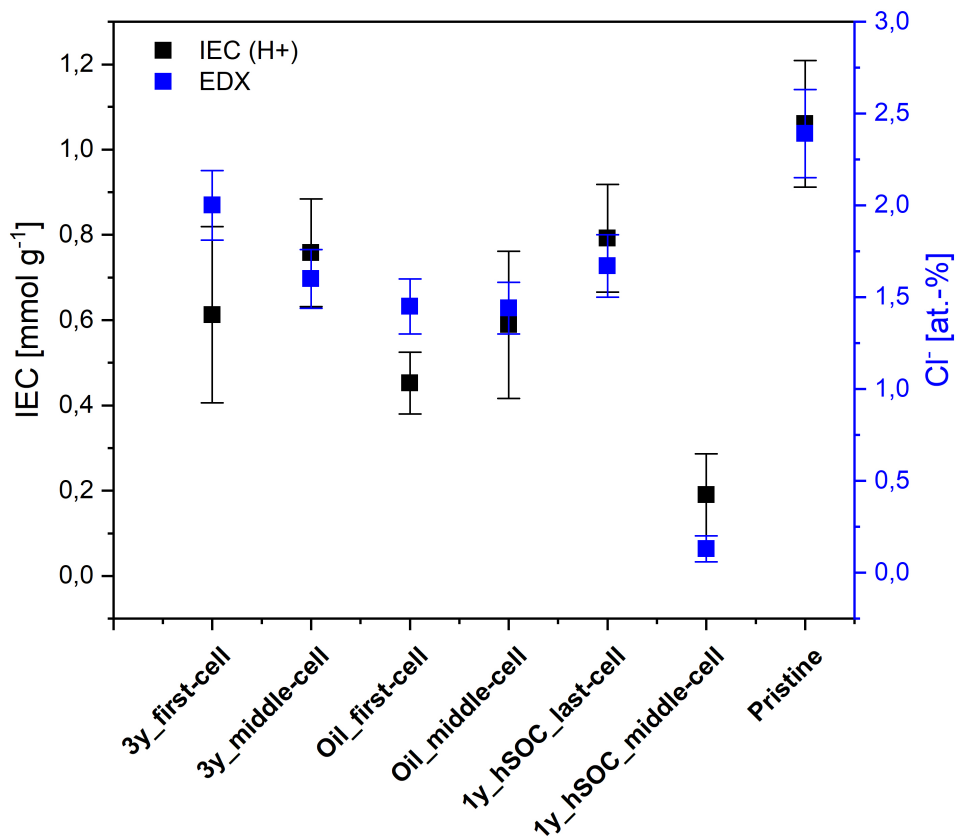


Abbildung 5.3 – Werte der Ionentauschkapazität (IEC) im Vergleich zum Cloridanteil [at.-%] der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse); Membrane aus realen Batteriesystemen

5.1.2 Diffusionszelle

Für die Diffusionsversuche wurden Diffusionszellen hergestellt, wie in Abbildung 5.4 gezeigt. Dazu wurden zwei kommerzielle 100 mL Laborglasflaschen aus Borsilikat verwendet und KF 25 Glasflansche etwa 1,5 cm (Unterkante) oberhalb des Glasbodens angeschmolzen und anschließend bei 600 °C über Nacht getempert. Der Flanshdurchmesser des DN 25 ISO-KF beträgt 26 mm. Zur Inbetriebnahme der Zelle wurde eine Membran mit einem Außenzentrier-Dichtungsring aus PVC mit einem Innendurchmesser von 24 mm an die zwei Flansche mit Hilfe einer Dreipunktklemme aus Pertinax gepresst und somit abgedichtet. Der Vorteil dieser Dreipunktklemme ist neben der Säurebeständigkeit die erleichterte Handhabung durch die Möglichkeit des gleichmäßigen Festziehens der Schrauben.

Für die homogene Durchmischung der Lösungen in den beiden Tanks sorgen Kreuz-Magnet-Rührstäbchen.

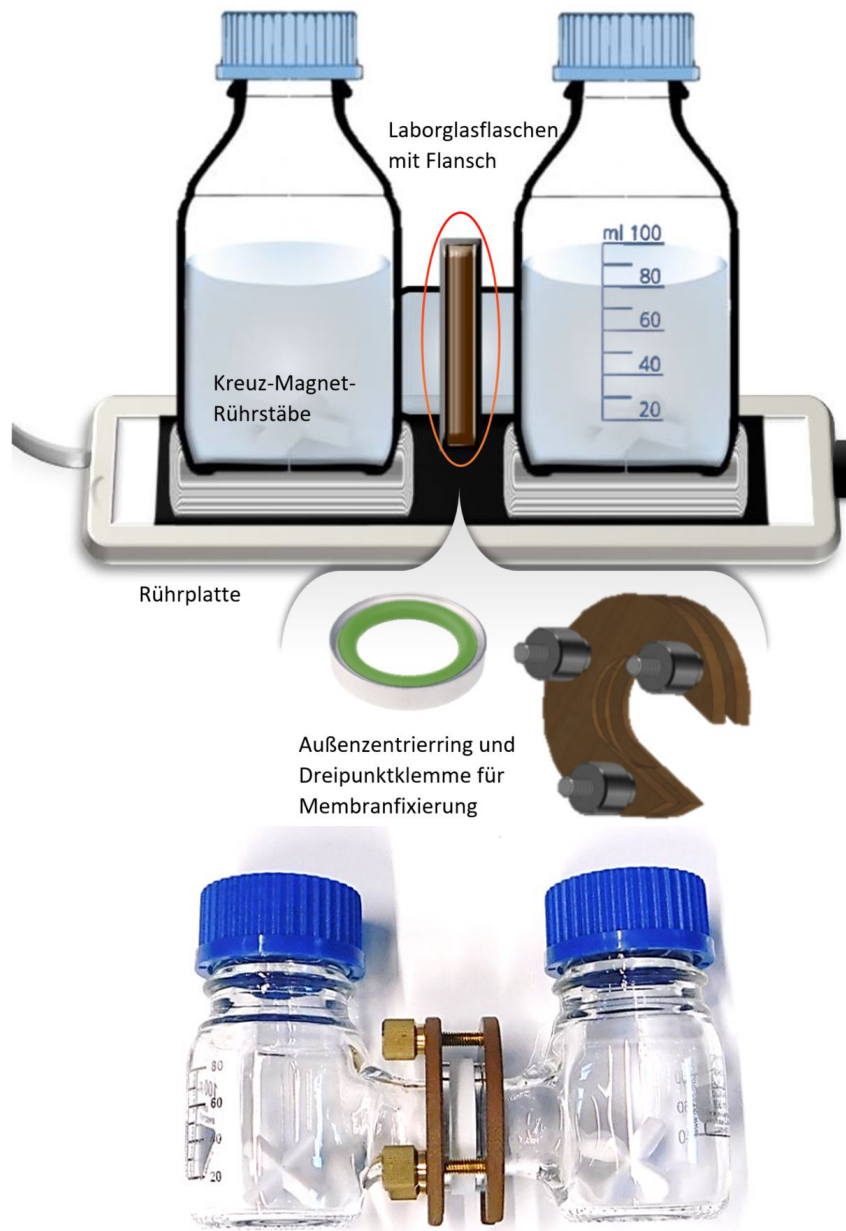


Abbildung 5.4 – Schematischer Aufbau des Diffusionsteststands (oben) und Fotografie (unten)

Es soll zunächst die Protonendiffusion durch die FAP450 Anionentauschermembran untersucht werden. Diese ist durch den spezifischen Diffusionskoeffizienten oder eine Diffusionskonstante D gekennzeichnet. Um die Konstante D von Protonen zu bestimmen, die durch die Membran diffundieren, müssen zunächst einmal Überlegungen angestellt werden, mit welchen Lösungen die zwei 100 mL Tanks befüllt werden. Am nahelegendsten war zunächst, möglichst realitätsnahe Diffusion zu untersuchen - das heißt Lösungen zu verwenden, die in der Konzentration ähnlich der Elektrolytlösung sind. So wurde in die Protonen-Mangelseite 100 mL 2 M Magnesiumsulfatlösung und auf der Protonen angereicherten Tankseite 100 mL 2 M Schwefelsäure gefüllt. Die Protonenkonzentration auf der Mangelseite wird mit einem pH-Meter minütlich bei Raumtemperatur gemessen. Allerdings war nach wenigen Minuten bereits ein Diffusionsgleichgewicht erreicht, so dass eine Auswertung nicht möglich war. Die Konzentration der Lösungen musste also beträchtlich verringert werden. Ebenso wurde statt der genannten zweiprotonigen Säure auf der Protonen angereicherten Seite Salzsäure verwendet. In den Tank der Protonen-Mangelseite wurde daher konsequenterweise Kaliumchloridlösung gefüllt. Bei einer Konzentration von 0,1 M auf beiden Tankseiten war festzustellen, dass innerhalb einer halben Stunde Diffusionszeit die Konzentrationsänderung im linearen Bereich liegt und der intrinsische Fehler des pH-Meters (also die Messgenauigkeit) kleiner ist als die pH-Änderung der Lösung. Bei einer minütlichen Messung ergibt das 30 Messwerte, so dass Ungenauigkeiten des pH-Meters ausgemittelt werden können.

Somit wurde für die folgenden Versuche auf der Protonen angereicherten Seite eine 100 mL 0,1 M Salzsäurelösung und auf der Protonen-Mangelseite eine 100 mL 0,1 M Kaliumchloridlösung verwendet.

Als nächstes wird der Temperatureinfluss auf die Protonendiffusion untersucht. Dazu wird bei Temperaturen von 10 °C, 20 °C und 40 °C die Diffusionskoeffizienten ermittelt. Die Versuche bei 10 °C und 40 °C wurden in einer Klimakammer durchgeführt. Die Durchführung des Versuchs erfolgte wie oben genannt. Anhand der ermittelten pH-Werte lässt sich die Protonenkonzentration mit folgender Gleichung berechnen: $pH = -\log H^+$.

Die Diffusionskoeffizienten von Protonen durch die Membran wurden anschließend anhand folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = D \frac{A}{L} (c_A - c_B(t)) \quad (5.2)$$

wobei D der Diffusionskoeffizient der Protonen in $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ist; A ist die effektive Fläche der Membran (cm^2), L die Membrandicke (cm), c_A die Konzentration der Protonen auf der angereicherten Tankseite (mol L^{-1}), c_B die Protonenkonzentration auf der Mangelseite (mol L^{-1}) und t die Testzeit (min).

Das Volumen der Mangelseite (V_B) kann dabei als konstant angenommen werden, ebenso wie der Wert von c_A bei Verwendung eines großen Lösungsvolumens (100 mL), so dass sich die Gleichung umwandeln lässt zu:

$$\begin{aligned}
 V_B \frac{dc_B(t)}{dt} &= D \frac{A}{L} (c_A - c_B(t)) \\
 \frac{dc_B(t)}{c_A - c_B(t)} &= \frac{DA}{V_B L} dt \\
 - \int_0^{c_B} \frac{d(c_A - c_B(t))}{c_A - c_B(t)} &= \frac{DA}{V_B L} \int_0^t dt \\
 \ln \left(\frac{c_A}{c_A - c_B} \right) &= \frac{DA}{V_B L} t
 \end{aligned}$$

Beim Auftragen von $\ln(c_A/(c_A - c_B))$ gegen t kann die Steigung erhalten werden, die dem Wert von $(DA/V_B L)$ entspricht. Folglich kann der Diffusionskoeffizient D aus der Steigung berechnet werden. Abbildung 5.5 zeigt Diffusionskoeffizienten unterschiedlich gealterter FAP450 Membranen bei den Temperaturen 10°C , 20°C und 40°C . Da die Werte der Diffusionskoeffizienten für die jeweiligen Temperaturen im Rahmen der Messgenauigkeit identisch sind, gibt es keine Temperaturabhängigkeit bei der Protonendiffusion. Somit wurden die Analysen zukünftig bei Raumtemperatur durchgeführt.

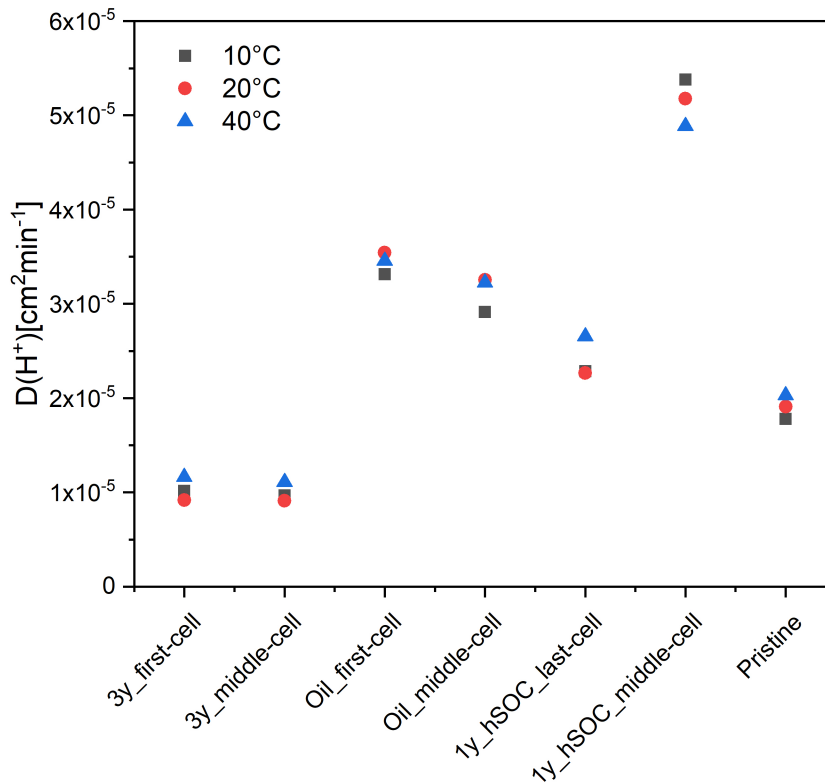


Abbildung 5.5 – Temperaturabhängige Protonendiffusion: $D(H^+)$ in Abhängigkeit der Temperatur bei der ungealterten Referenzmembran (Pristine) und Membranen aus realen Batteriesystemen

5.1.3 Quellvermögen

Neben Ionenaustauschkapazität (IEC) und Diffusion ist das Quellvermögen (SR) eine weitere wichtige Eigenschaft der Membran. Es ist von der Art und Struktur des Polymers, und somit auch von der IEC abhängig. Um eine geeignete Methode zur Bestimmung des Quellvermögens von Membranen zu entwickeln, wurden versuchsweise verschieden gealterte FAP450 Membranen in unterschiedlichen Medien eingelegt. Auch hier orientierte man sich an den realen Batteriebedingungen: Vanadiumelektrolytlösung (SOC von $-0,5 / V^{3.5+}$ Elektrolyt, nicht konditioniert, nicht geladen), 2,2 M Schwefelsäure und deion. Wasser wurde bei der Versuchsdurchführung verwendet. Die Membranen wurden einen Tag in der jeweiligen Lösung eingelegt und anschließend mit einer Mikrometerschraube gemessen. In Abbildung 5.6 ist ersichtlich, dass bei den zu untersuchenden

Membranen die Dickendifferenz der trockenen und der in deion. Wasser eingelegten Membran im Vergleich zu den anderen Medien am größten ist, somit die Werte am aussagekräftigsten, da die Standardabweichungen bei dieser Analysemethode relativ groß sind. Der Einfluss von Vanadiumelektrolytlösung und 2,2 M Schwefelsäure auf das Quellvermögen scheint vergleichsweise gering.

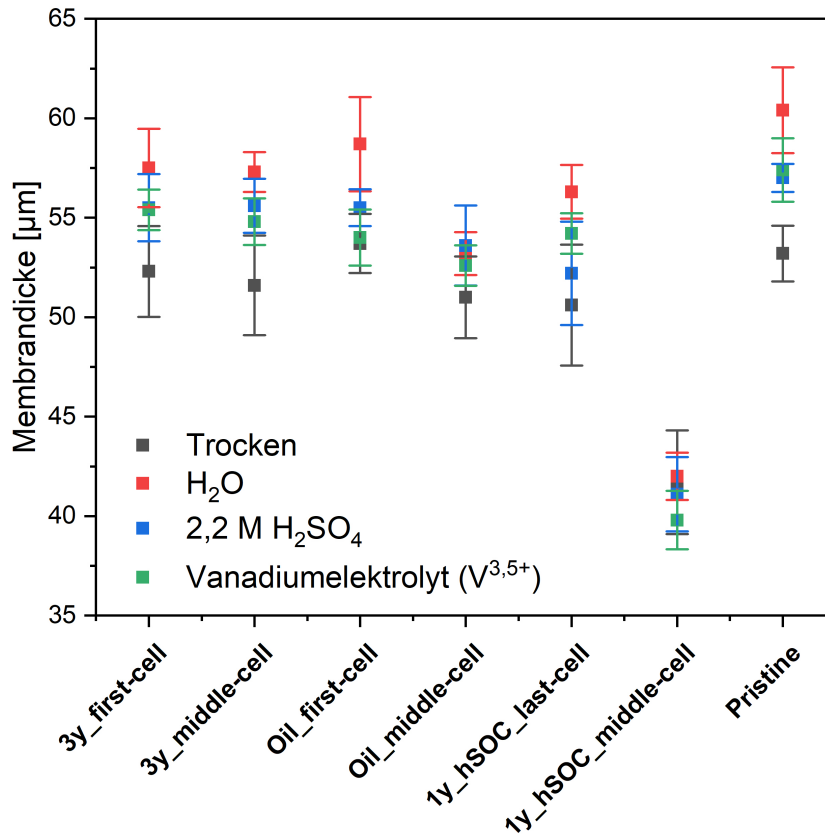


Abbildung 5.6 – Membrandicken im trockenen Zustand im Vergleich zu Quellung in Vanadiumelektrolytlösung (SOC von $-0,5 / V^{3,5+}$ Elektrolyt, nicht konditioniert, nicht geladen), 2,2 M Schwefelsäure und deion. Wasser

5.2 Charakterisierung von degradierten Anionentauscher Membranen aus realen Vanadium-Redox-Flow Batteriesystemen

FAP450 Anionentauscher-Membranen, die aus realen Batteriesystemen erhalten wurden, wurden für verschiedene Analysen in die erforderliche Anzahl kleiner Stücke geschnitten. Da die einzelnen Teile jedoch von unterschiedlichen Positionen innerhalb der einzelnen Zelle stammen (Einlass oder Auslass, Rand oder Mitte), kann die Position die Alterung der Membran beeinflussen, so dass die Ergebnisse der bestimmten Analysen nicht direkt verglichen werden und geringfügig variieren können. Um diese Inhomogenität zu berücksichtigen, wurden mehrere Analysen durchgeführt und die Ergebnisse als Trends und nicht als quantitative Deskriptoren diskutiert.

Zunächst wurden die Membranen mikroskopiert. Abbildung 5.7 zeigt Aufnahmen der Membranen mit einem Durchlichtmikroskop, Abbildung 5.8 mit einem 3D Mikroskop. Die Membran, die drei Jahre in der ersten Zelle (3y_first-cell) gealtert wurde, ebenso wie diejenigen, die ein Jahr lang bei einem hohen SOC in der Mitte und Ende des Stacks (1y_hSOC_last-cell und 1y_hSOC_middle-cell) gealtert wurden, zeigen im Durchlichtmikroskop länglich-formlose, lichtdurchlässige Inhomogenität, was an der Farbänderung ersichtlich ist. Die ungealterte Referenzmembran weist diese ebenso wenig auf, wie die ölverunreinigten Membranen Oil_first-cell und Oil_middle-cell (mit einem Anteil von maximal 5 at.-% Silikonen auf der Oberfläche nach der Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Analyse, XPS) und 3y_middle-cell, die drei Jahre in der mittleren Zelle gealtert wurde.

Im 3D Mikroskop fällt vor allem die Membran 1y_hSOC_middle-cell auf, die im Gegensatz zu den restlichen Membranen kleine kegelförmige Ausbeulungen ($\leq 100 \mu\text{m}$) nach oben aufweist. Somit scheint diese Membran die größten mechanischen Verformungen erlitten zu haben.

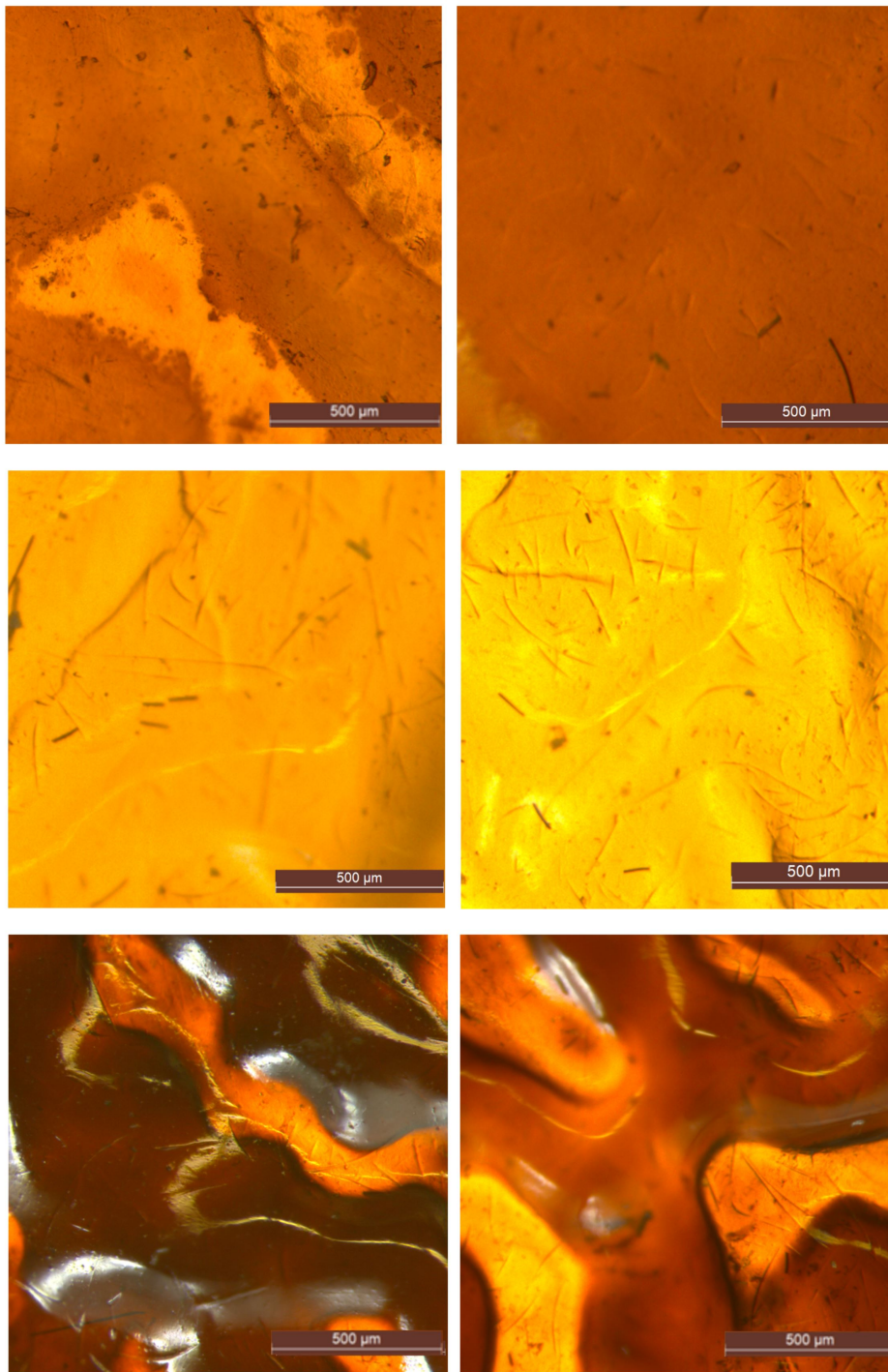


Abbildung 5.7 – Durchlichtmikroskopie; oben links: 3y_first-cell; oben rechts: 3y_middle-cell; mitte links: Oil_first-cell; mitte rechts: Oil_middle-cell; unten links: 1y_hSOC_last-cell; unten rechts: 1y_hSOC_middle-cell

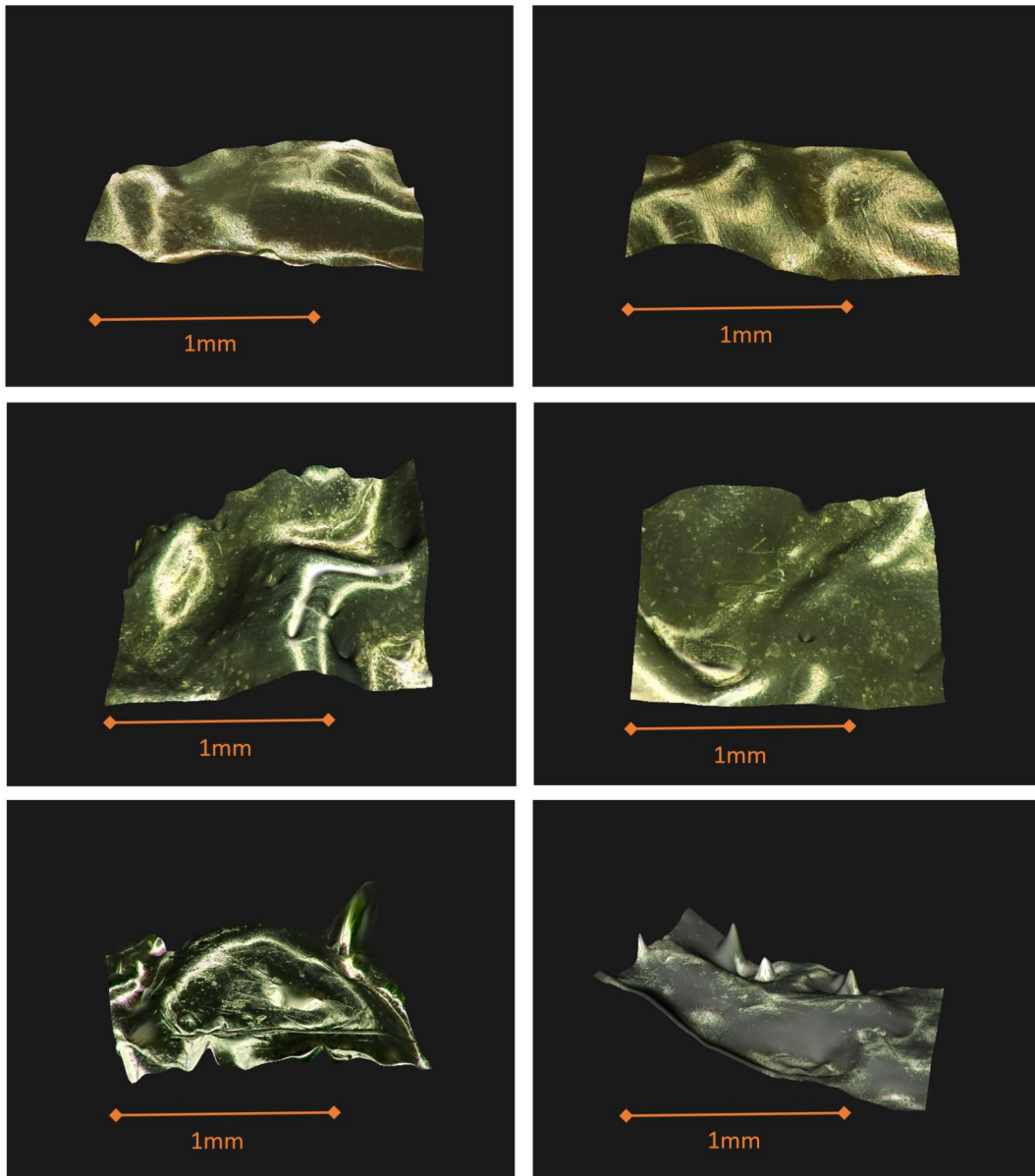


Abbildung 5.8 – 3D Mikroskopie; oben links: 3y_first-cell; oben rechts: 3y_middle-cell; mitte links: Oil_first-cell; mitte rechts: Oil_middle-cell; unten links: 1y_hSOC_last-cell; unten rechts: 1y_hSOC_middle-cell

Als Nächstes wurde der Degradationszustand der aus realen Batteriesystemen entnommenen Anionentauschermembranen bestimmt. Dazu wurde die elektrochemische Performance durch Einzelzellmessungen getestet. Stromdichten von 25 mA cm^{-2} , 50 mA cm^{-2} , $62,5 \text{ mA cm}^{-2}$, 75 mA cm^{-2} , $87,5 \text{ mA cm}^{-2}$ und 100 mA cm^{-2} pro aktive Fläche und Spannungsgrenzen von $0,8 \text{ V}$ bis $1,65 \text{ V}$ wurden dafür verwendet.

Abbildung 5.9 zeigt den resultierenden Coulomb-Wirkungsgrad (Coulomb Effizienz, CE) gegenüber der Stromdichte. Für jedes Experiment wurden 5 Zyklen pro spezifischer Stromdichte durchgeführt. Die graue Zone in der Grafik zeigt die ungefähre Toleranzschwelle, die sich aus den wiederholbaren Ergebnissen für die ungealterte Referenzmembran - aus zwei Chargen stammend - ergibt.

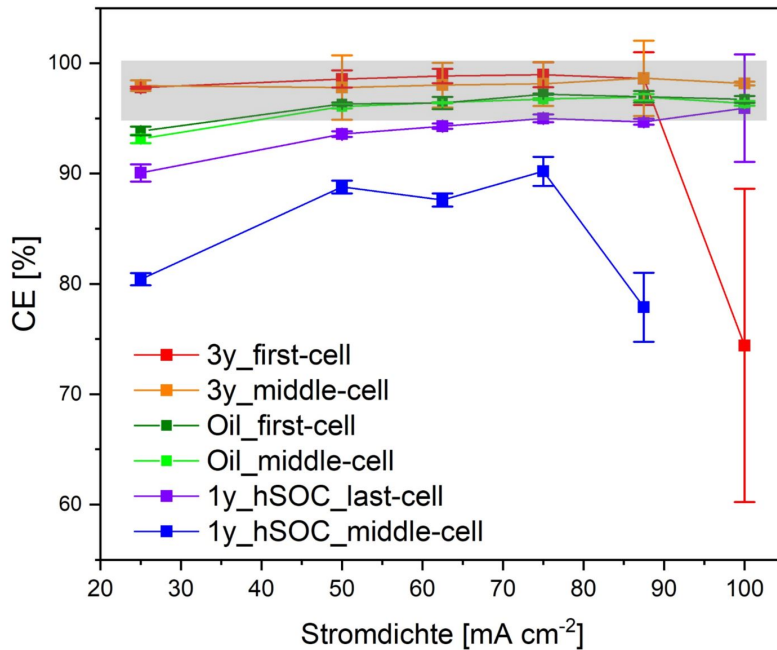


Abbildung 5.9 – Coulomb-Wirkungsgrad (CE) der Membranen aus realen Batteriesystemen, graue Zone = ungealterte Referenzmembran, Standardabweichung aus fünf Zyklen

Im Allgemeinen scheint die CE mit einer Erhöhung der Stromdichte geringfügig zu steigen. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass der Lade- und Entladevorgang bei höheren Stromdichten zu einer kürzeren Zykluszeit führt. Somit steht für den Übergang von Vanadium-Spezies weniger Zeit zur Verfügung und Ladungsträgerverluste werden reduziert. Folglich steigen die CEs bei erhöhter Stromdichte leicht an.

Die Membran, die ein Jahr lang bei einem hohen SOC in der Mitte des Zellstapels (1y_hSOC_middle-cell) gealtert wurde, scheint die niedrigsten CE-Werte aller erhaltenen Membranen zu haben. Diese befinden sich durchgängig unterhalb 90% Effizienz. Stromdichten von 100 mA cm⁻² sind in diesem Fall nicht erreichbar. Ebenso zeigt die für drei Jahre in der ersten Zelle (3y_first-cell) gealterte Membran eine signifikante Verringerung der Zyklusleistung bei hohen Stromdichten, was zu einer großen Standard-

abweichung der CE-Werte führt. Insbesondere kann in jedem Entladezyklus ein auffälliger Leistungsabfall (ein sogenannter Power-drop Effekt) beobachtet werden, der höchstwahrscheinlich durch die verringerte Leitfähigkeit aufgrund der Blockierung der Membrankanäle verursacht wird. Abbildung 5.11 zeigt den Unterschied im Lade- und Entladeverhalten zur ungealterten Referenzmembran und den Power-drop Effekt während des Zyklisierens für Membran 3y_first-cell aufgrund von Blockierungsprozessen[107]. Die Membran 3y_middle-cell zeigt nur in den ersten Zyklen den gleichen Effekt. Es kann entweder davon ausgegangen werden, dass die Blockierung während eines längeren Zyklus aufgehoben wird, oder der Effekt könnte durch die Intensität des Stroms verursacht werden. Es ist vorstellbar, dass hohe Stromdichten die Membranblockierung auflösen können. Ebenso ist eine Verkürzung der Zyklendauer ersichtlich. In Abbildung 5.13 wird das Lade- und Entladeverhalten der Membran 1y_hSOC_middle-cell gezeigt, welche eine erhebliche Reduktion der Zyklisierungszeit um mehr als die Hälfte aufweist, was sich ebenfalls in der Herabsetzung der Coulomb-Effizienzen widerspiegelt hat.

Im Gegensatz zu 1y_hSOC_middle-cell weist die Membran 1y_hSOC_last-cell, die aus der letzten Zelle des identischen Stacks gewonnen wurde, ein CE auf, das nur geringfügig unter dem Standard liegt. Im Endeffekt stammen beide Membranen vom gleichen Stack, zeigen aber signifikante Unterschiede in der Schädigung. Die Membran am Ende des Stapels war bedeutend weniger gealtert als die in der Mitte des Stapels. Dies ist aus Sicht der Literatur[108] etwas unerwartet und kann durch unsere Messungen nicht erklärt werden.

Die ölverunreinigten Membranen Oil_first-cell und Oil_middle-cell (mit einem Anteil von maximal 5 at.-% Silikonen auf der Oberfläche laut Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Analyse, XPS) unterscheiden sich kaum von der Referenzmembran. Folglich wird die größte Abweichung von der frischen Membran durch 1y_hSOC_middle-cell und 3y_first-cell gezeigt, die im Fokus unserer weiteren Untersuchungen stehen werden.

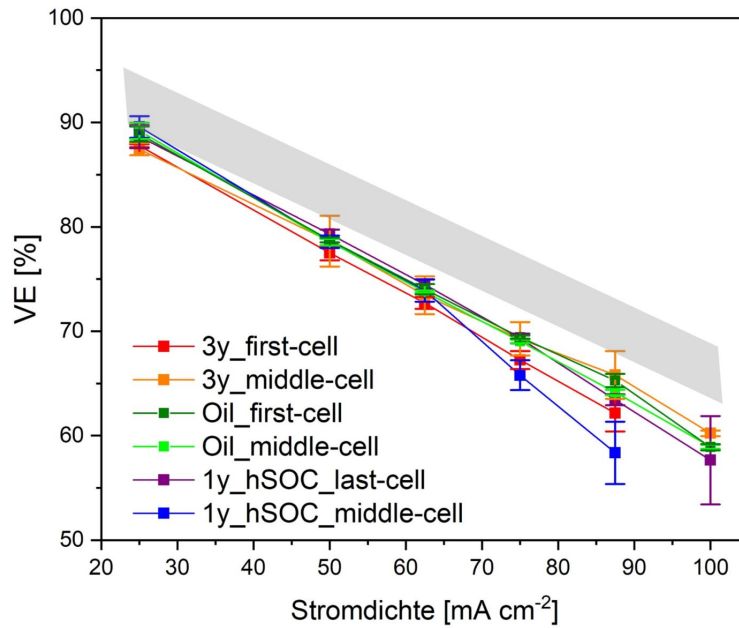


Abbildung 5.10 – Spannungswirkungsgrad (VE) der Membranen aus realen Batteriesystemen, graue Zone = ungealterte Referenzmembran, Standardabweichung aus fünf Zyklen

Abbildung 5.10 zeigt den resultierenden Spannungswirkungsgrad (VE) gegenüber der Stromdichte. Für jedes Experiment wurden 5 Zyklen pro spezifischer Stromdichte durchgeführt. Die graue Zone in der Grafik zeigt die ungefähre Toleranzschwelle, die sich aus den wiederholbaren Ergebnissen für die ungealterte Referenzmembran ergibt. Alle VEs des Testsystems nehmen mit zunehmendem Ladestrom aufgrund der erhöhten ohmschen Verluste ab und liegen unterhalb der grauen Zone, die die Messergebnisse für das Referenz-Membranmaterial darstellt[109]. Jede aus den Batterie-Feldtests entnommene Membran zeigt eine niedrigere VE als die Pristine Membran. Insbesondere der Spannungswirkungsgrad von 1y_hSOC_middle-cell nimmt mit zunehmender Stromdichte ab. Ein möglicher Grund für diese Beobachtung kann die Erhöhung des Membranwiderstandes durch den Verlust der Ionenaustauschkapazität sein.

5 Ergebnisse und Diskussion

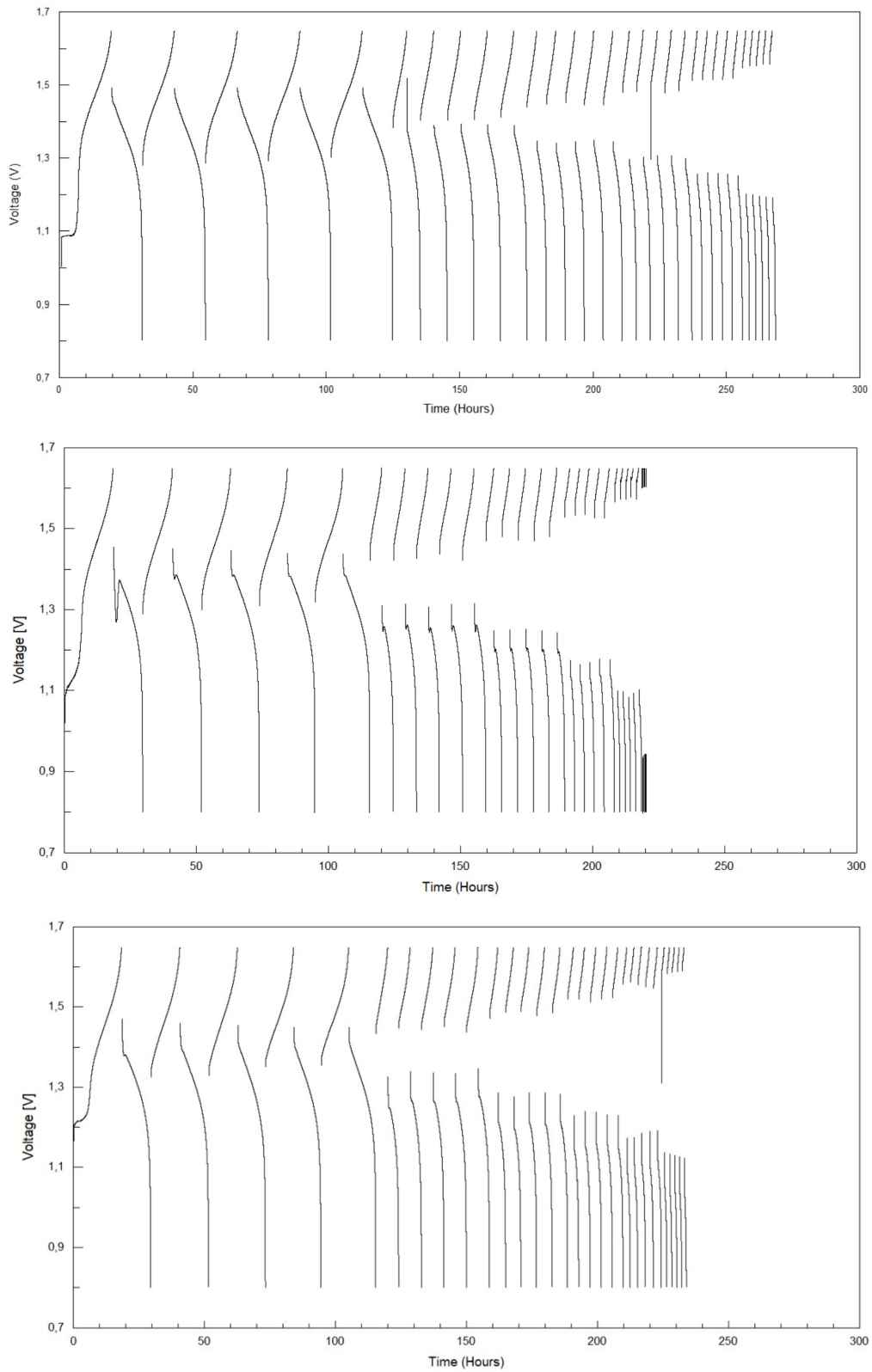


Abbildung 5.11 – Zyklierung: von oben nach unten: ungealterte Referenzmembran, 3y_first-cell und 3y_middle-cell

5 Ergebnisse und Diskussion

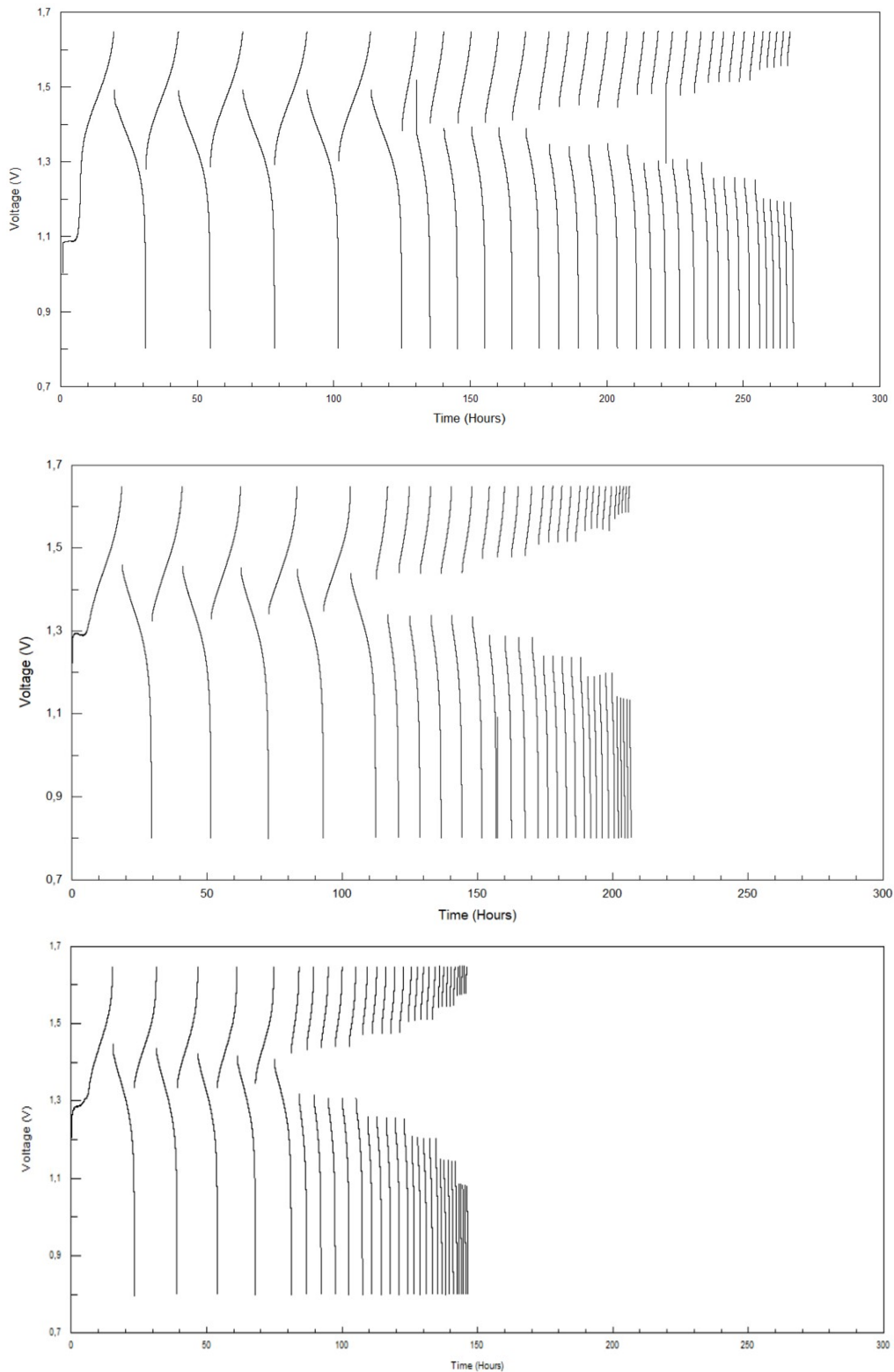


Abbildung 5.12 – Zyklisierung: von oben nach unten: ungealterte Referenzmembran, Oil_first-cell und Oil_middle-cell

5 Ergebnisse und Diskussion

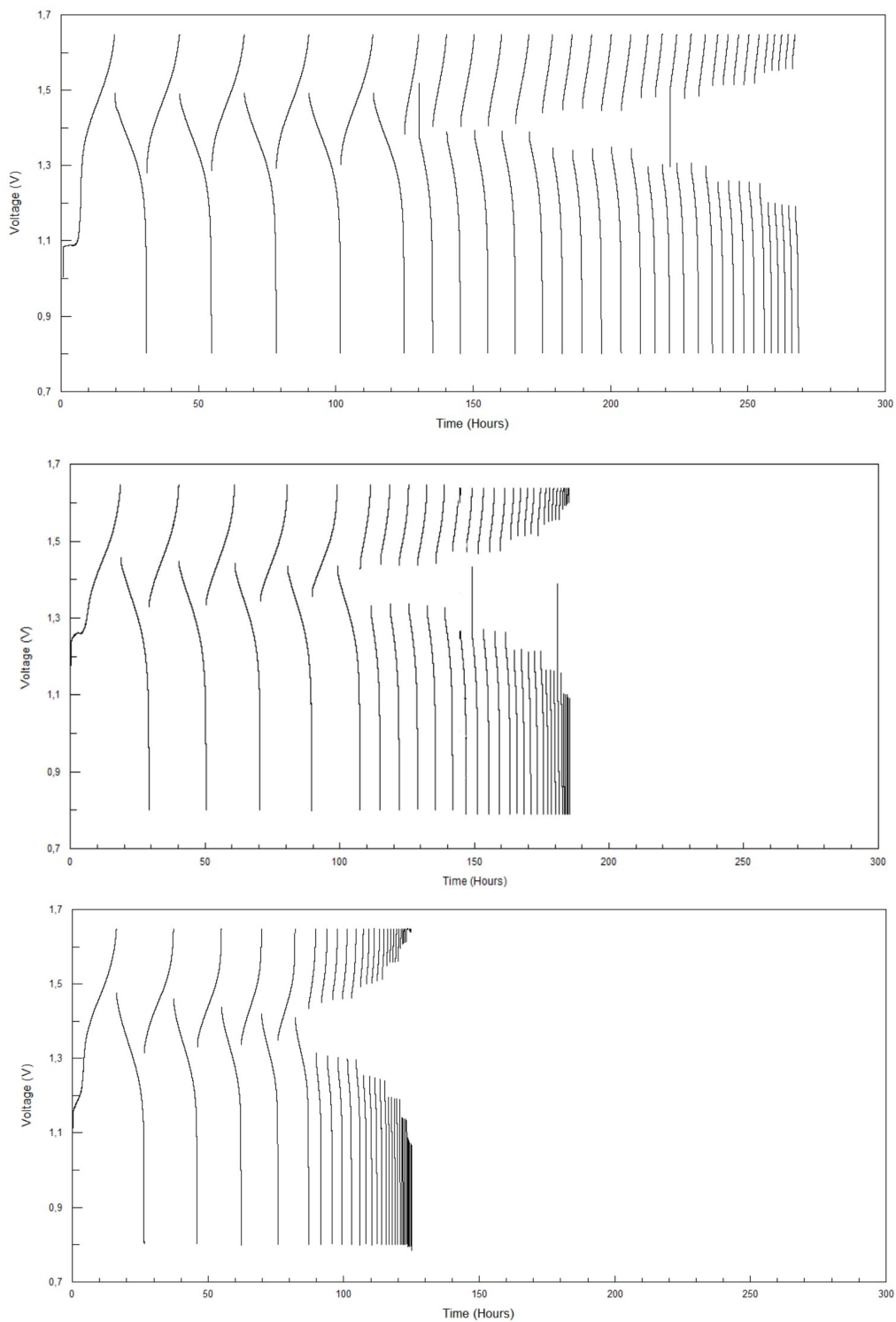


Abbildung 5.13 – Zyklisierung: von oben nach unten: ungealterte Referenzmembran, 1y_hSOC_last-cell und 1y_hSOC_middle-cell

Die Differenz zwischen dem Hochfrequenz-Widerstand (HFR) der Einzelzelle und dem Widerstandswert der Zelle ohne Membran wurde als Membranwiderstand interpretiert: Es wurden Impedanzmessungen von der Zelle (mit und ohne Membran) durchgeführt und der ohmsche Widerstand R_1 (Widerstand am Nulldurchtritt im Nyquistplot) ermittelt. Der Zellwiderstand ohne Membran betrug $0,28\ \Omega$ und ist somit verhältnismäßig gering. In Abbildung 5.14 sind die resultierenden Membranwiderstände aufgetragen. Für die EIS-Messung wurde die Zelle mit Elektrolyt durchspült und eine EIS-Messung bei einem SOC von $-0,5$ ($V_{3,5+}$ Elektrolyt, nicht konditioniert, nicht geladen) und SOC $+0,5$ (halb geladen) durchgeführt. Die verschiedenen Membranwiderstände weisen kaum eine Abhängigkeit vom Ladezustand auf.

Der Membranwiderstand von `1y_hSOC_middle-cell` hat sich bezüglich der ungealterte Referenzmembran (Pristine) versiebenfacht auf etwa $0,7\ \Omega$. Eine drei- bis vierfache Abweichung zeigt auch der Membranwiderstand von `3y_first-cell` und `3y_middle-cell`. Diese Membranen zeigten auch während des galvanostatischen Zyklisierens mit erniedrigtem CE respektive VE ihre Schwächen. Somit steigt der Membranwiderstand mit zunehmender Degradation.

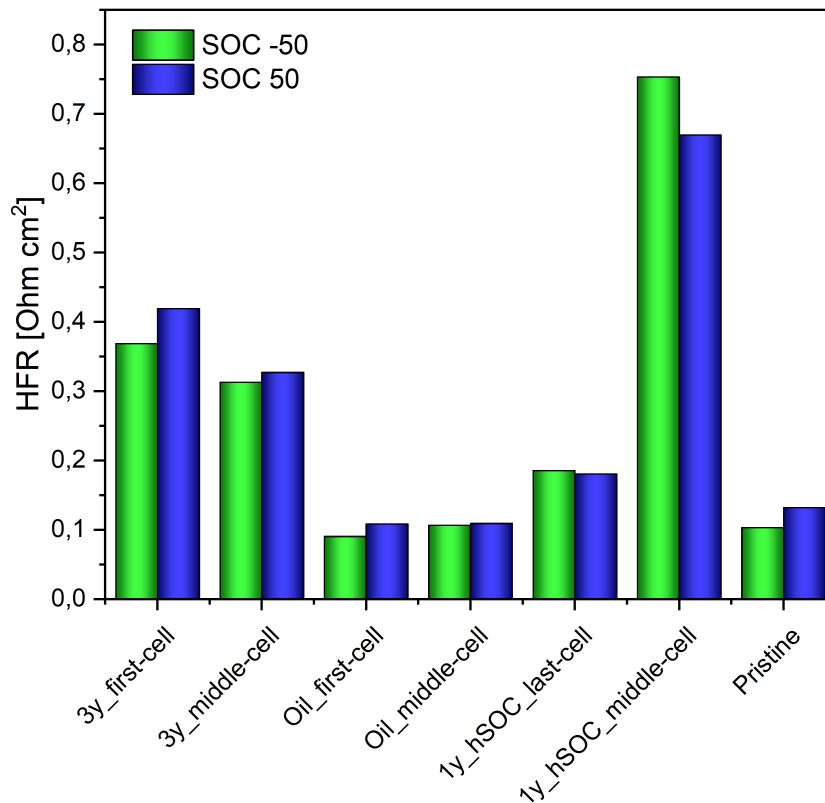


Abbildung 5.14 – Resultierender Hochfrequenz-Widerstand (HFR) der Membranen aus realen Batteriesystemen, sowie ungealterte Referenzmembran (Pristine); EIS-Messungen

Um diese elektrochemischen Beobachtungen einzelnen Prozessen zuzuordnen, wurden das Quellverhalten und die Ionenauschkapazität analysiert, um die Abnahme von CE zu untersuchen, die von Veränderungen der Permeabilität und somit der Vanadium- und Protonendiffusion herrühren kann.

Zur Analyse des Quellverhaltens wurde die Messung der Membrandicke an verschiedenen Stellen für jede Membran 10-mal durchgeführt. Die resultierenden Quellvermögen sind in Abbildung 5.15 dargestellt, wo der Wert einschließlich der Standardabweichung der Referenzmembran grau markiert ist. Die signifikanteste Veränderung der Quelleistung wird für die Membran 1y_hSOC_middle-cell beobachtet, bei der der Messwert nahezu bei 0% liegt.

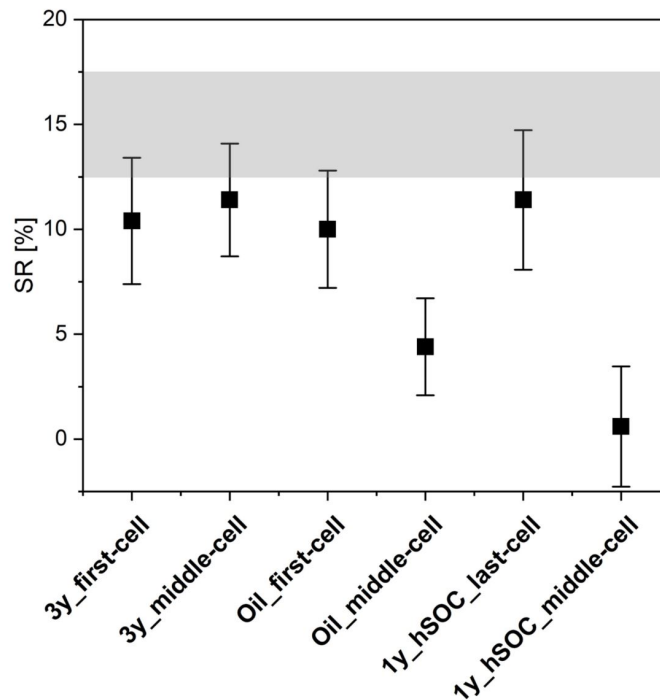


Abbildung 5.15 – Quellvermögen (SR) der Membranen aus realen Batteriesystemen; grauer Balken = ungealterte Referenzmembran; Standardabweichung aus 10 Messungen

Die HSO_4^- oder SO_4^{2-} Ionendiffusion durch die Membran geht mit Osmose und der Permeabilität des Gegenions H^+ einher. Letzteres kann anhand seiner Diffusionskoeffizienten $D(\text{H}^+)$ gemessen und visualisiert werden. Die Diffusionsmessung wurde dreimal für jede Membran durchgeführt. Die mittleren Diffusionskoeffizienten und ihre Abweichung vom ursprünglichen Material sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Werte der AEM aus Feldtests weichen von der ungealterte Referenzmembran (grauer Balken) entweder zu niedrigeren oder zu höheren Werten ab. Für Membran 1y_hSOC_middle-cell wurden extrem hohe Werte und für 3y_first-cell und 3y_middle-cell extrem niedrige Werte beobachtet. Dieses Experiment stützt die Theorie der Blockierung von Membranporen, die allgemein eine Abnahme der Permeabilität kennzeichnet.

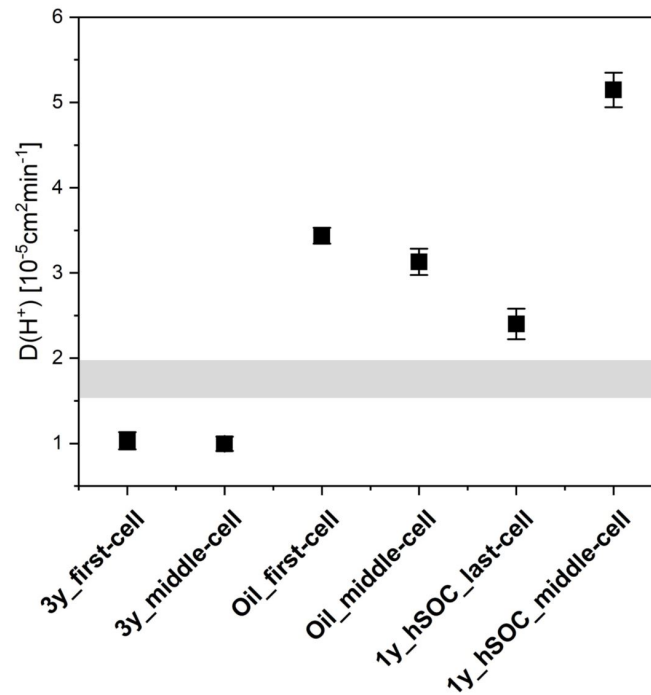


Abbildung 5.16 – Diffusionskoeffizient (Protonen) der Membranen aus realen Batteriesystemen; grauer Balken = ungealterte Referenzmembran; Standardabweichung aus zwei bis drei Messungen

Da festgestellt wurde, dass Protonen durch eine AEM diffundieren können, wurde ebenso getestet, ob dies auch mit Vanadiumionen möglich ist. Abbildung 5.17 zeigt die Diffusionskoeffizienten D der verschiedenen analysierten Vanadium Spezies (V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} und VO_2^+). Es wird deutlich, dass analog zur Protonendiffusion der Transport der Vanadiumionen durch Osmose gegeben ist. Besonders die VO^{2+} Spezies besitzt einen verhältnismäßig hohen Diffusionskoeffizient. Vergleicht man die analysierten AEM aus Feldtests untereinander, fällt auf, dass diese von der Pristine Membran entweder zu niedrigeren oder zu höheren Werten abweichen. Für Membran 1y_hSOC_middle-cell wurden extrem hohe Werte und für 3y_first-cell extrem niedrige Werte beobachtet, analog der Protonendiffusion. Für 3y_middle-cell konnte für die VO_2^+ Spezies kein Wert angegeben werden, da die Diffusion sich im Laufe des Versuchs erhöht hat. Dies ist auch ein Zeichen dafür, dass sich die Verblockungen von Membranporen in diesem Fall auflösen. Da die Messung der Protonendiffusion weniger Zeit beansprucht, wurde zukünftig auf diese Weise gemessen und im folgenden Kapitel Abschnitt 5.3 ausschließlich dargestellt.

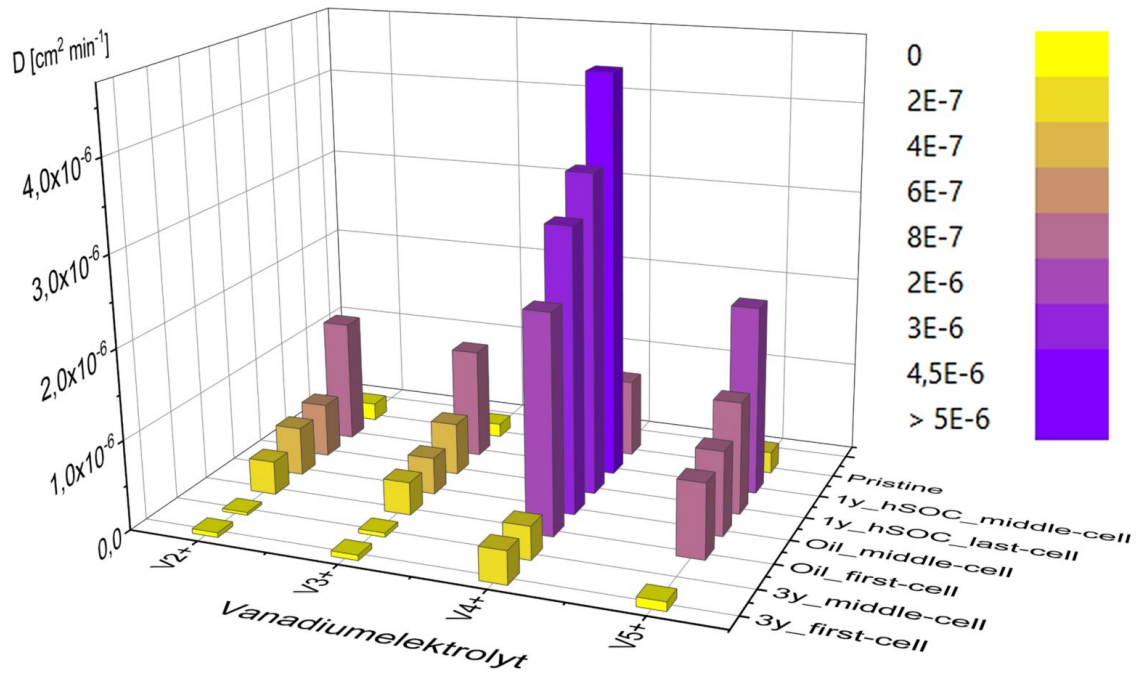


Abbildung 5.17 – Diffusionskoeffizient (Vanadium) der Membranen aus realen Batteriesystemen

Ein geeignetes Maß für die Ionentauschkapazität (IEC) ist die Chlormenge in der Membran nach dem Einlegen in Kaliumchloridlösung. Zu diesem Zweck wurde die Membran mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert. Das Chlorverhältnis der Membran ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Für die gealterte Membran 1y_hSOC_middle-cell ist ein Abfall auf fast 0% zu erkennen.

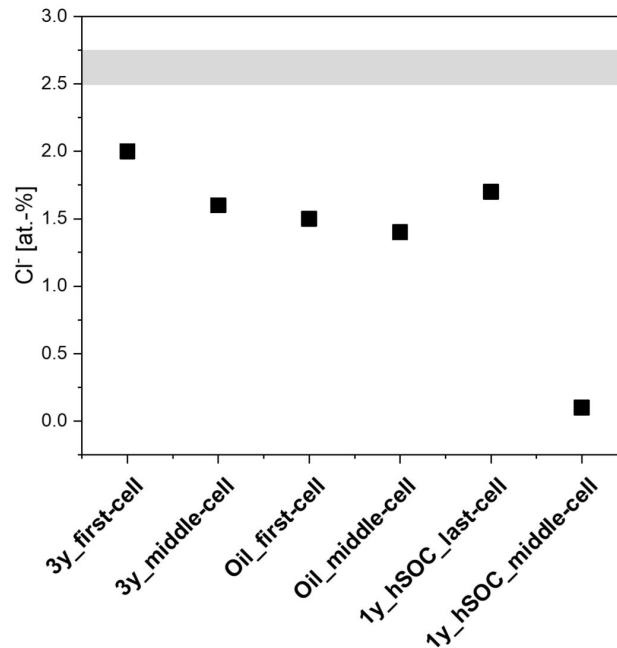


Abbildung 5.18 – Ionenaustschkapazitäten (IEC) der Membranen aus realen Batteriesystemen, Chloridanteil [at.-%] aus EDX-Analysen; grauer Balken = ungealterte Referenzmembran

Zusammengefasst zeigt die Membran 1y_hSOC_middle-cell die signifikanteste Abweichung von den charakteristischen Werten der Pristine Membran. Sie zeigt niedrige CE-Werte, die 90% nicht überschreiten, fast kein Quellverhalten, niedrige IEC und hohe Permeabilität. Die Membran 3y_first-cell, die nicht auf hohe Stromdichten getestet werden kann, zeigt einen extrem niedrigen Diffusionswert.

Kleinwinkel-Röntgenstreuung (small-angle X-ray scattering, SAXS) wurde eingesetzt, um die erhaltenen Materialparameter mit strukturellen Veränderungen in der Membran aufgrund von Degradationserscheinungen zu korrelieren. Nach Bordin *et al.*[40], die das Schmidt-Rohr-Modell beschreiben, sind die Kristallite für den Hauptteil der 'Low-q'-Streuung, oft auch Matrixknie genannt, verantwortlich. Sie schätzten, dass etwa 3/4 der Intensität von den Kristallen herrühren. Damit wird der 'Low-q'-Anteil genauer beschrieben als mit Modellen, die auf lamellaren Strukturen basieren.

Das experimentelle Streumuster in dieser Arbeit, das in Abbildung 5.19 dargestellt ist, kann keines der in der Literatur[42] angegebenen Modelle genau beschreiben, da wir nur im trockenen Zustand gemessen und verschiedene unbekannte Degradationszustände verglichen haben. Die Streumuster zeigen nur marginale Veränderungen im Ionomer-Peak-Bereich, aber deutliche Veränderungen im 'Low-q'-Bereich. Daher wird die Analyse auf das Modell von Schmidt-Rohr und Chen[39] gestützt, aber keine vollständige Analyse eines zweidimensionalen Strukturmodells mit anschließender 2D-Fouriertransformation durchgeführt. Es wird lediglich der experimentell ermittelte Ionomerstreuanteil konstant gehalten und die Änderungen im Streumuster durch eine Änderung der Anzahl und der durchschnittlichen Größe der in der Polymermatrix eingebetteten Kristallite interpretiert. Diese Analyse kann die erhaltenen Daten perfekt beschreiben und steht in hervorragender Übereinstimmung mit den Ergebnissen der weiter unten diskutierten DSC-Messungen.

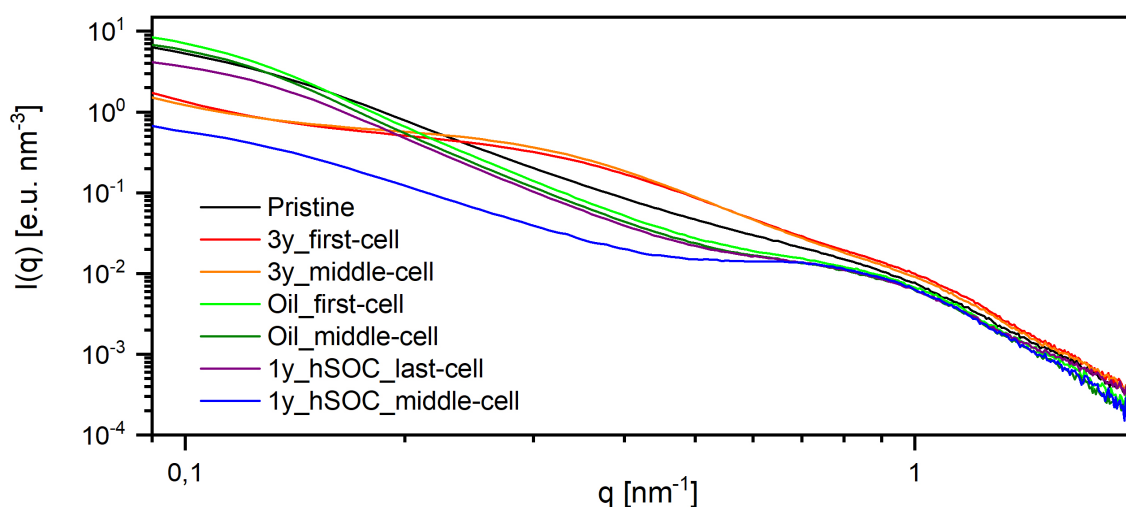


Abbildung 5.19 – Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS-Analyse): Streudaten der Membranen aus realen Batteriesystemen und Referenzmembran (Pristine); die Daten sind auf die Primärstrahlintensität und die Probendicke normiert und um die Hintergrundstreuung korrigiert.

In Abbildung 5.19 sind die Streudaten der aus Feldversuchen gewonnenen Membranen dargestellt. Der Ionomer-Peak wird für alle Membranen knapp unterhalb von $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ detektiert. Dieses Maximum ist niedriger als dasjenige, das in den Systemen von Bordin *et al.*[40] und Schmidt-Rohr und Chen[39] beschrieben wird. Der durch einen Fit mit einem zweidimensionalen Beaucage-Modell ermittelte Radius der Wasserkanäle (Radius von Gyration von 1,9 nm entspricht einem Durchmesser von 5 nm) ist daher sogar höher als der von Schmidt-Rohr und Chen gefundene Bereich von 2 nm bis 4 nm[39].

Der niedrige q -Bereich bzw. das Matrixknie unterscheidet sich stark zwischen den analysierten Membranen. Verschiedene Membran-Typen bezüglich ihres Streuverhaltens können unterschieden werden: Typ 1 ist die ursprüngliche Referenzmembran (Pristine), die einen fast kontinuierlichen Grad an Streuintensität zeigt, Typ 2 (Oil_first-cell, Oil_middle-cell, 1y_hSOC_last-cell) zeigt einen steileren Grad und einen etwas ausgeprägteren Ionomer-Peak, Typ 3 (3y_first-cell, 3y_middle-cell) zeigt ein zusätzliches Seitenmaximum bei etwa $q = 0,3 \text{ nm}^{-1}$, und Typ 4 (1y_hSOC_middle-cell) hat die mit Abstand geringste 'Low- q '-Streuung und den am besten ausgeprägten Ionomer-Peak. Diese vier verschiedenen Typen von Streumustern werden in der folgenden Abbildung 5.20 analysiert.

Wie bereits besprochen, wird die SAXS Analyse hauptsächlich auf die Veränderung der Kristallite bezogen. Es kann dabei nicht unterschieden werden, ob sich die Einzelkristallite wirklich verändern oder ob wir Aggregate kleinerer Kristalle haben, die sich in der Anzahl der aggregierten Kristalle verändern. Typ 4 (1y_hSOC_middle-cell) hat (fast) keine Kristallite und daher die geringste 'Low-q'-Streuung. Für diese Streukurve konnte nur die Größe, nicht die genaue Anzahl der Kristallite analysiert werden, was zu recht großen Kristallitstrukturen mit einem Radius von 20 nm führt. Für die übrigen drei Typen konnte das zusätzliche kristalline Streumuster analysiert werden, um den Unterschied im experimentellen Streumuster zu erklären: Typ 2 hat eine ähnliche Kristallgröße im Vergleich zu Typ 4, aber einen viel höheren Anteil an Streuung durch Kristallstrukturen: Bei niedrigem q stammen 86% der Streuung von Kristallen. Typ 1, die Pristine Membran, zeigt einen ähnlichen Anteil (79%), aber eine breitere Verteilung in der Kristallgröße, die zusätzlich kleinere Kristalle erfordert. Typ 3 zeigt einen extremen Abfall in der Größe der kristallinen Strukturen (nur 6 nm Größe und 50% Anteil). Am besten lässt sich dieses Verhalten durch eine ursprüngliche Größe der Einzelkristallite von 6 nm (vergleichbar mit den Annahmen von Schmidt-Rohr und Chen) mit unterschiedlichem Aggregationsgrad in Typ 1 und Typ 3 erklären, wobei die Aggregation zu größeren Strukturen die Streuintensität erhöht, ohne die Gesamtkristallinität des Polymers zu verändern. Der Anteil der Streuung, der von den Kristallen zum Ionomeranteil stammt, ist vergleichbar mit der Literatur (75% in [39]).

Generell ist eine strukturelle Umlagerung der Membran 3y_first-cell, 3y_middle-cell und 1y_hSOC_middle-cell zu erkennen. Die Muster für 3y_first-cell und 3y_middle-cell zeigen eine Abnahme der Clustergröße und die Daten für 1y_hSOC_middle-cell deuten auf eine Abnahme der Anzahl der Aggregate hin.

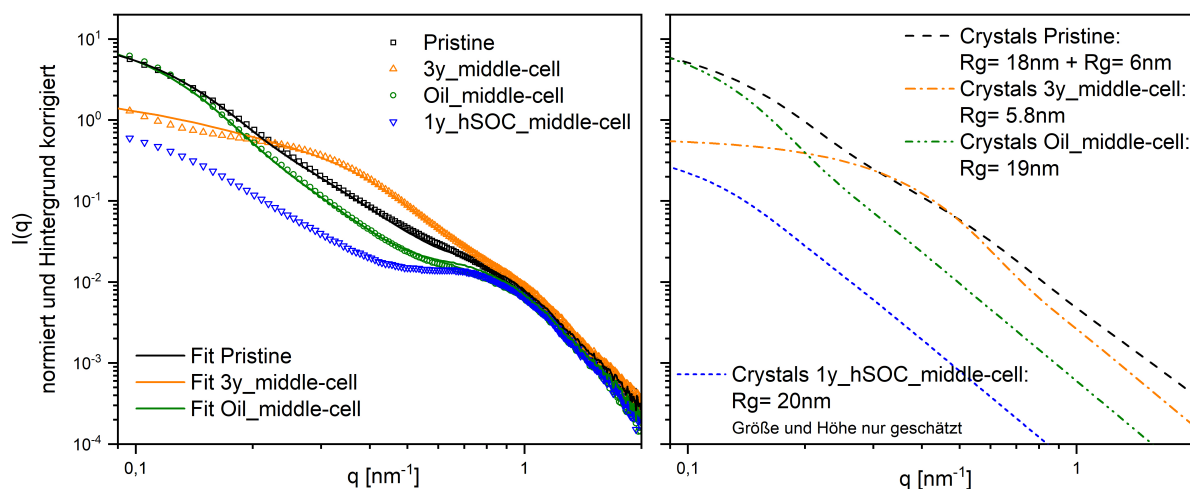


Abbildung 5.20 – Ausgewählte Streukurven der Membranen aus realen Batteriesystemen: (links) experimentelle Streumuster (Punkte) im Vergleich zu berechneten Mustern (durchgezogene Linien) unter der Annahme eines konstanten Ionomer-Streuanteils und eines sich ändernden kristallinen Anteils, (rechts) Streumuster der kristallinen Anteile, die erforderlich sind, um die (links) gezeigten Unterschiede in der Gesamtstreu­kurve zu erklären. Für 1y_hSOC_middle-cell ist nur bekannt, dass die Menge der Kristallite gering ist (aus DSC), die durchschnittliche Größe konnte bestimmt werden. Für alle ausgewählten Kurven konnten Größe und Menge der Kristallite, einschließlich Kristallite von 1y_hSOC_middle-cell, analysiert werden.

Eine weitere Identifikationsmethode für strukturelle Veränderungen ist die DSC-Analyse (Dynamische Differenzkalorimetrie), die im weiteren Verlauf mit der SAXS-Analyse verglichen wird. Abbildung 5.21 zeigt endotherme und exothermische Prozesse während des Schmelzens und der Kristallisation des Membranmaterials in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Aufheizsequenz der ungealterten Referenzmembran (Pristine) zeigt einen breiten Peak mit einem Maximum bei einem Schmelzpunkt (T_{melt}) von ca. 100 °C.

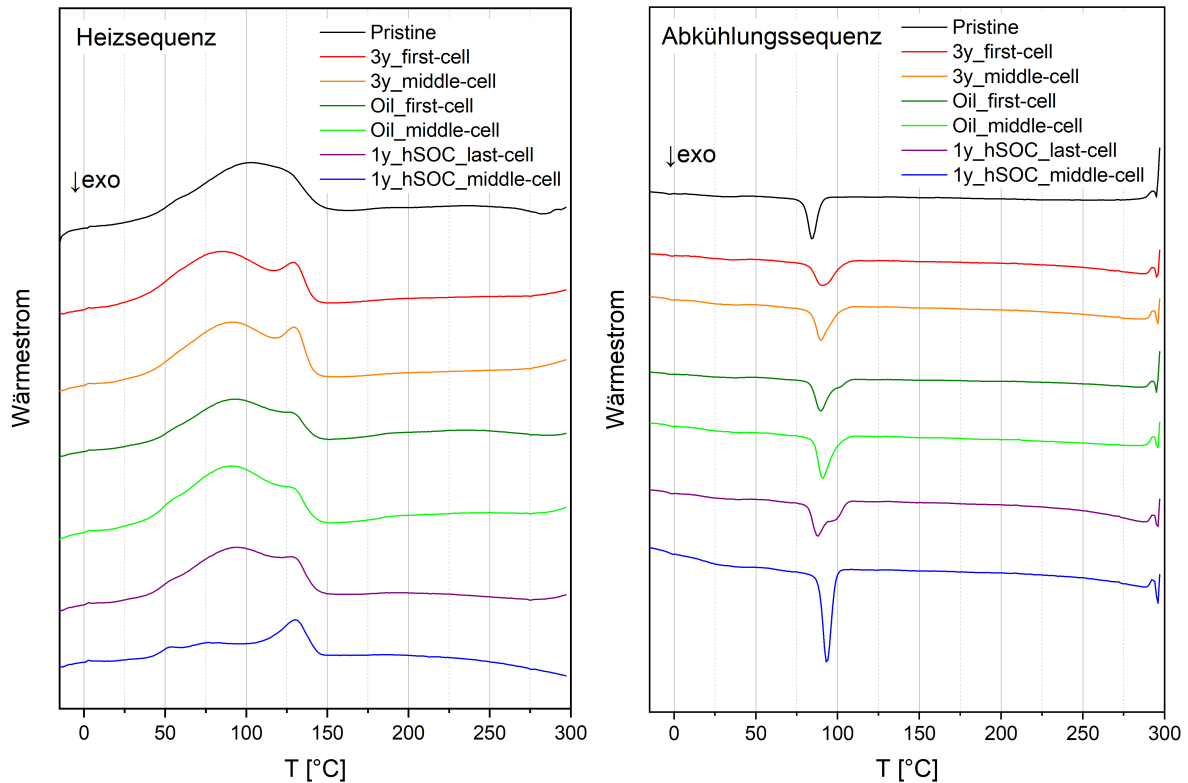


Abbildung 5.21 – Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC-Analyse) der Membranen aus realen Batteriesystemen und Referenzmembran (Pristine); links: erster Zyklus der Aufheizsequenz, rechts: erster Zyklus der Abkühlsequenz

Für die Membranen 3y_first-cell und 3y_middle-cell ist zu erkennen, dass sich dieser breite Peak in zwei einzelne Peaks aufteilt. Der erste Peak hat ein Maximum bei 80 °C bis 90 °C, der zweite ein Maximum bei ca. 130 °C. Diese Auftrennung des Peaks ist in Oil_first-cell, Oil_middle-cell und 1y_hSOC_last-cell weniger stark ausgeprägt, während in 1y_hSOC_middle-cell der erste Peak kaum vorhanden ist. Die Trennung der Peaks kann durch eine Veränderung der Größe der kristallinen Cluster verursacht werden. Je kleiner die Cluster sind, desto größer ist die Oberfläche und desto niedriger ist die Schmelztemperatur des Kristallagglomerats. Dieses Verhalten wird für die Membranen 3y_first-cell und 3y_middle-cell beobachtet, bei denen der erste Peak 10 °C bis 20 °C unter dem Meridian T_{melt} der Pristine Membran liegt. Die Membran 1y_hSOC_middle-cell zeigt nur einen ausgeprägten Peak bei $T_{melt} = 130$ °C. Die deutlich kleinere Fläche des Schmelzpeaks (proportional zur Schmelzenthalpie ΔH_c) zeigt eine Abnahme der Kristallinität des Polymers. Die Änderung des Kristallinitätsgrades des Materials

ΔX_c wird als das Verhältnis zwischen ΔH_c und ΔH_0 bestimmt, wobei ΔH_c die Kristallisationsenthalpie des untersuchten Materials und ΔH_0 die Kristallisationsenthalpie des Pristine Materials ist ($\Delta H_0 = 1267,5 \text{ J g}^{-1}$). ΔX_c für 3y_first-cell und 3y_middle-cell ist 1,1 und damit ähnlich wie bei der unberührten Membran. Für die Membran 1y_hSOC_middle-cell liegt der Wert für ΔX_c bei 0,5, d.h. die Kristallinität hat sich durch den Alterungsprozess halbiert.

Vergleicht man den Rekristallisationspeak in der Abkühlsequenz (T_{cryst} , im Temperaturbereich von 85°C bis 95°C), so zeigt sich, dass der Kristallinitätsgrad bei allen Proben ähnlich ist, auch bei der Membran 1y_hSOC_middle-cell, die vor der thermischen Behandlung in der DSC eine deutlich reduzierte Kristallinität gezeigt hat. ΔX_c , das Verhältnis zwischen ΔH_c und ΔH_0 , zeigt einen Wert von etwa 0,1, während ΔH_0 die Kristallisationsenthalpie des Pristine Materials in der Schmelzsequenz ist ($\Delta H_0 = 1267,5 \text{ J g}^{-1}$). Dies zeigt, dass zu den Degradationserscheinungen auch eine Verringerung der Kristallgröße und -häufigkeit gehört, die jedoch teilweise (mindestens 10%) durch Schmelzen und Rekristallisation geheilt werden kann.

Es ist auch zu beobachten, dass alle verwendeten Membranen früher rekristallisieren als die unbehandelte Membran; dieser Effekt ist bei der Membran 1y_hSOC_middle-cell besonders ausgeprägt. Außerdem führt die Rekristallisation bei dieser Membran zur höchsten Kristallinität (höchste Peakfläche mit ΔX_c von 0,2) aller Membranen, obwohl sie nach Gebrauch den geringsten Kristallisationsgrad aufwies. Ein früheres Einsetzen der Kristallisation im DSC-Experiment zeigt einen geringeren Bedarf an Unterkühlung vor dem Einsetzen der Kristallisation, was auf einen schnelleren Kristallisationsprozess hindeutet. Dies könnte sich durch eine höhere Mobilität im System äußern, eine mögliche Erklärung ist daher die Degradation der Membranen auch in der Länge der Polymerketten. Kleinere Ketten weisen eine höhere Mobilität auf und können daher schneller kristallisieren. Eine andere Erklärung könnte durch zusätzliche Kristallisationskeime aufgrund des Abbauprozesses gegeben sein.

Zusammenfassend lässt sich die Degradation bei DSC-Messungen leicht an der im ersten Heizdurchgang festgestellten Restkristallinität und Kristallgrößenverteilung erkennen, aber auch am Rekristallisationsprozess.

Tabelle 5.1 – FAP450 Membranen aus realen Batteriesystemen und deren Kristallinitäten

Membran	ΔX_c Kristallisation	ΔX_c Rekristallisation
3y_first-cell	1,1	0,11
3y_middle-cell	1,1	0,11
Oil_first-cell	0,8	0,11
Oil_middle-cell	1,1	0,13
1y_hSOC_last-cell	1,0	0,14
1y_hSOC_middle-cell	0,5	0,19
Pristine	1,0	0,09

Vergleicht man die Auswertung des SAXS-Musters mit der DSC-Analyse, so lässt sich bei beiden Methoden eine strukturelle Umordnung der Membranen 3y_first-cell, 3y_middle-cell und 1y_hSOC_middle-cell erkennen. Außerdem zeigen beide Methoden eine Abnahme der Kristallitclustergröße für 3y_first-cell und 3y_middle-cell und eine Abnahme der Kristallitanzahl in der Membran 1y_hSOC_middle-cell, was eine Abnahme der Kristallinität bedeutet.

Eine weitere strukturelle Aufklärungsmethode ist die IR-Spektroskopie. Aufgrund von Geheimhaltungsvereinbarungen sollen hier lediglich die Unterschiede der Schwingungs- und Vibrationsbanden zur ungealterten Referenzmembran dargestellt werden. In Abbildung 5.22 sind IR Spektren der Membranen aus realen Batteriesystemen gezeigt, welche beispielhaft für eine beliebige Punktmessung auf der jeweiligen Membran stehen. Aufgrund der Inhomogenitäten innerhalb der Membran kann man anhand dieser Messung keinen Alterungsgrad benennen. Es sind die Bereiche im Spektrum gezeigt, die Veränderungen der Schwingungs- und Vibrationsbanden aufweisen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass im Bereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} sich eine Bande anhand der Alterung ausbildet, deren Zuordnung nicht weiter bestimmt ist. Die existierenden Banden zwischen 1500 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} aus der Referenzmembran (Pristine) scheinen zum Teil an Intensität zu verlieren, oder sich teilweise zu verschieben. Die Valenzschwingung des gesättigten C-H, die zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} liegt, verändert sich lediglich in ihrer Intensität.

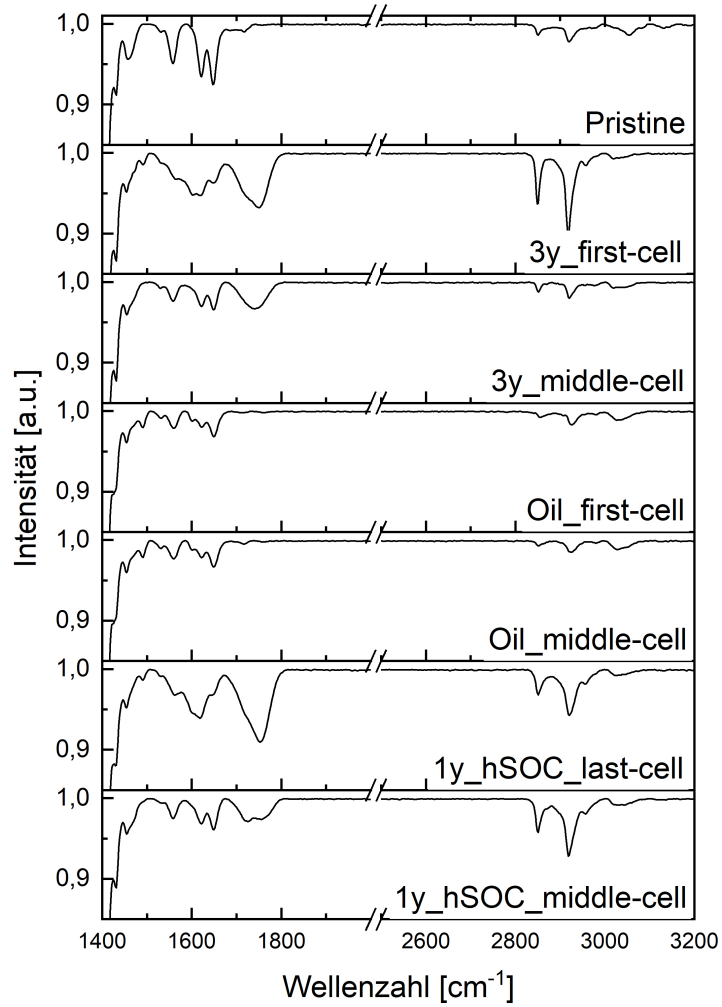


Abbildung 5.22 – FTIR Spektrum im Bereich von 1400 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} bzw. 2500 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} der Membranen aus realen Batteriesystemen und der ungealterten Referenzmembran (Pristine)

Des Weiteren können XPS-Analysen zur Strukturaufklärung beitragen. Auch hier unterliegt die Darstellung der Geheimhaltungsvereinbarung, so dass lediglich beispielhaft einige Bestandteile gezeigt werden können.

Die XPS Messungen auf der Oberfläche der Membran haben starke Standardabweichungen ergeben, großteils waren C-C und C-H ersichtlich. Deshalb wurde in Betracht gezogen, dass aufgrund der Probennahme bzw. -vorbereitung oder Lagerung eine Kontamination möglich wäre. Aus dem Grund wurde die oberste Schicht schrittweise abgetragen und nach jeder Abtragung (Sputtern) ein Spektrum aufgenommen. Materialabtrag und XPS Messung wurden alternierend durchgeführt. Cluster von 300 und 75 Argon Atomen (jeweils 400 s) mit einer kinetischen Energie von 8000 eV wurden zu diesem Zweck benutzt. Der Kontaminationsabtrag konnte mit dem ersten Cluster erzielt werden, da die Energie pro Teilchen ca. 27 eV beträgt. Die kleineren Cluster mit einer Energie von ca. 107 eV pro Argon Atom ermöglichen einen sanften Abtrag der Membran selbst, um sie auf ihre Homogenität in den ersten 10 nm bis 20 nm zu überprüfen (Tiefenabtrag geschätzt). Ein genauer Tiefenvorschub kann aber nicht angegeben werden, da der weiche Charakter der Membranen keine Nachmessung mit Hilfe eines Profilometers zulässt. Abbildung 5.23 und Abbildung 5.24 zeigen beispielhaft für sämtliche XPS Messungen an der Membran 1y_hSOC_last-cell die XPS C 1s und F 1s Spektren vor dem Abtrag (unten) und nach 420 s Abtrag (oben). Die gemessenen Spektren (blaue Kreise) konnten dann mit verschiedenen Komponenten gefittet werden, die unterschiedlichen chemischen Umgebungen zugeordnet werden können. Die Verschiebung der Bindungsenergie je nach Oxidationszustand stellt die Spezifität dieser spektroskopischen oberflächenanalytischen Methode dar und führt zu einer möglichen Differenzierung zwischen Atomen in verschiedenen chemischen Umgebungen – auch Speziation genannt. Nach Kontaminationsabtrag ist im F 1s Spektrum eine Hauptkomponente bei 688,0 eV klar zu erkennen (dunkel-lila), die dem kovalent gebundenen Fluor zugeordnet werden kann[110], begleitet von einem sehr wenig intensiven weiteren Peak bei 685,2 eV (F^-). Im C 1s Spektrum konnten sechs unterschiedliche Peaks herausdifferenziert werden: bei 285,0 eV, 286,3 eV, 287,9 eV, 288,9 eV, 290,9 eV und 293,2 eV. Die erste Komponente ist C-C/C-H (schwarz) zuzuordnen, der Kontaminationsschicht auf der Membranoberfläche. Aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluors erscheinen zum Fluor gebundene Kohlenstoffe bei hohen Bindungsenergien, wie $-CF_3$ (pink) bei 293,2 eV und $-CF_2-$ (violett) bei 290,9 eV. Zur Vereinfachung werden hier CH_2-CF_2 und C-O (blau) dem Peak bei 286,3 eV zusammen zugeordnet. O-C=O (grün) und C=O (orange) können den

beiden restlichen Komponenten zugeordnet werden.

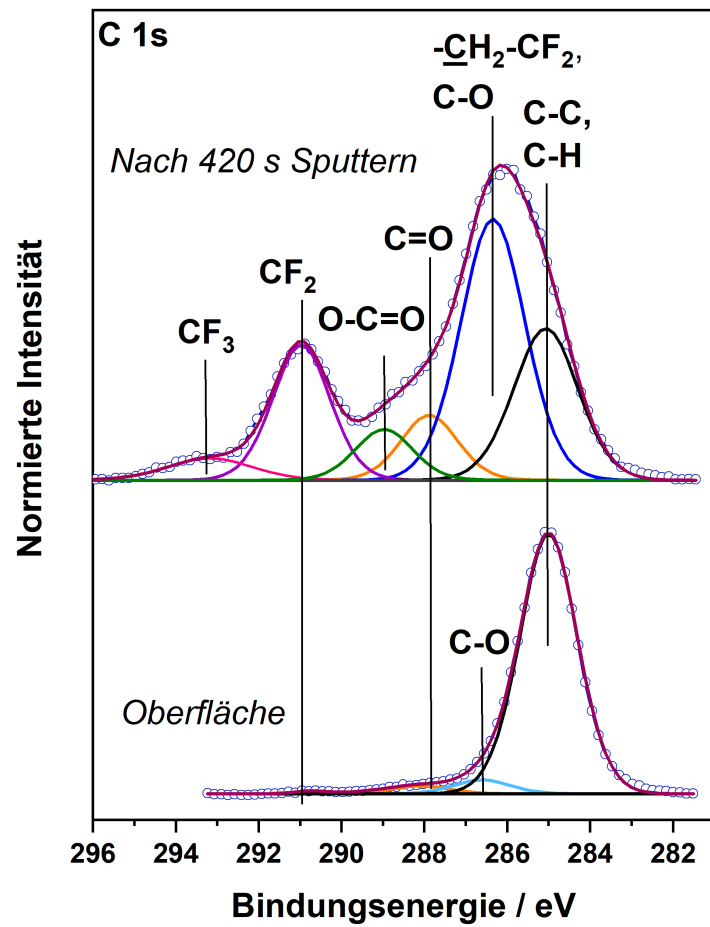


Abbildung 5.23 – C 1s XPS Spektren beispielhaft von Membran 1y_hSOC_last-cell vor dem Abtrag (unten) und nach 420 s Abtrag (oben); gemessene Spektren = blaue Kreise

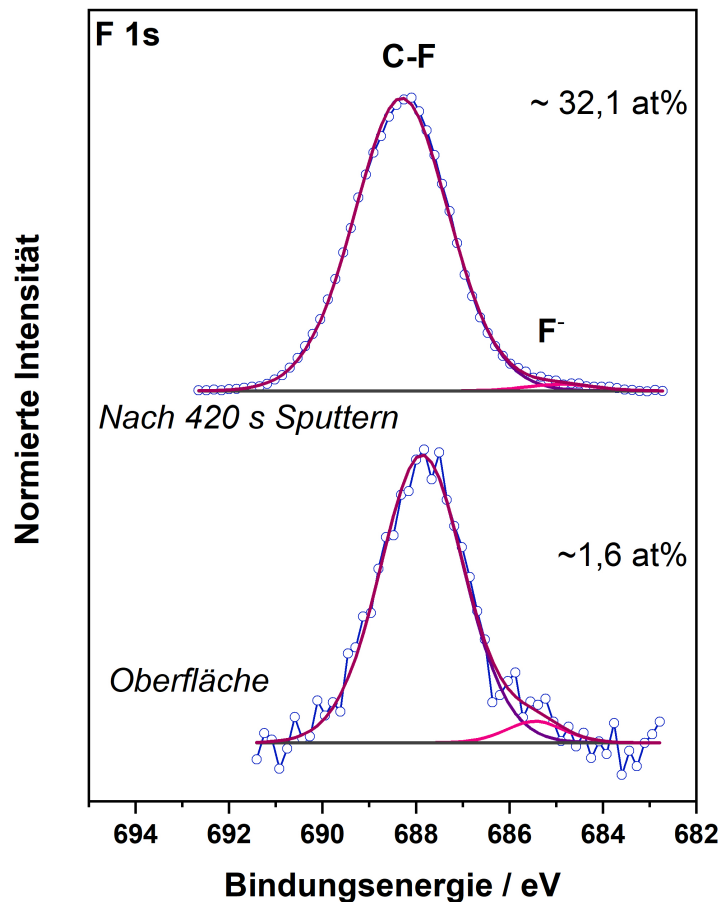


Abbildung 5.24 – F 1s XPS Spektren beispielhaft von Membran 1y_hSOC_last-cell vor dem Abtrag (unten) und nach 420 s Abtrag (oben); gemessene Spektren = blaue Kreise

Abbildung 5.25 zeigt beispielhaft den Atom Prozentanteil von C-C/C-H, $\text{CH}_2\text{-CF}_2/\text{C-O}$ (aus C 1s) und F-C (aus F 1s) in den Membranproben aus den realen Batteriesystemen (bei Membran Oil_middle-cell und 1y_hSOC_last-cell an drei verschiedenen Messpunkten), aufgetragen gegen die Sputterzeit (s). Die Sputtertiefe ist, wie bereits erwähnt, abhängig vom Material und kann daher nicht angegeben werden.

Über die Sputterzeit ändert sich durchwegs die Zusammensetzung der Membran, da kontinuierlich die Kontaminationsschicht bzw. Ablagerung abgetragen wurde und nähert sich nach etwa 400 s bis 600 s asymptotisch einer bestimmten Zusammensetzung an. An der Membranoberfläche zeigen die Analysen somit starke Inhomogenitäten, wobei davon ausgegangen werden kann, dass diese nicht auf Zersetzungsprozesse aufgrund des Sputterns zurückzuführen sind, da Cluster von 300 Atomen eingesetzt worden sind.

Durch Entfernen der oberen Schicht wurde die fluorhaltige Membran detektiert, die etwa 25-35 at.-% kovalentes Fluor besitzt.

Innerhalb der Membran 1y_hSOC_last-cell zeigt sich an verschiedenen Messpunkten eine relativ große Standardabweichung von bis zu 10%, so dass das Membraninnere ebenso inhomogen scheint.

Membran 3y_middle-cell zeigt einen Sprung bei etwa 450s. Aufgrund von starken Aufladungsprozessen können hier die Werte abweichen, so dass diese Messung eine große Ungenauigkeit aufweist.

Um die Tendenzen der Veränderungen in den Membranbestandteilen besser zu visualisieren, wurden in Abbildung 5.26 die Werte nach 800s Sputtern dargestellt und miteinander verglichen. Es lassen sich leichte Tendenzen erkennen, die darauf hinweisen, dass der Anteil an C-H mit zunehmender Degradation leicht sinkt, während der Anteil an F-C sich tendenziell erhöht.

Dabei ist anzumerken, dass die Membranalterung ebenso oder möglicherweise besonders die Membranoberfläche betrifft. Allerdings lassen die Analyseergebnisse aufgrund der starken Inhomogenitäten keine Interpretationen zu.

5 Ergebnisse und Diskussion

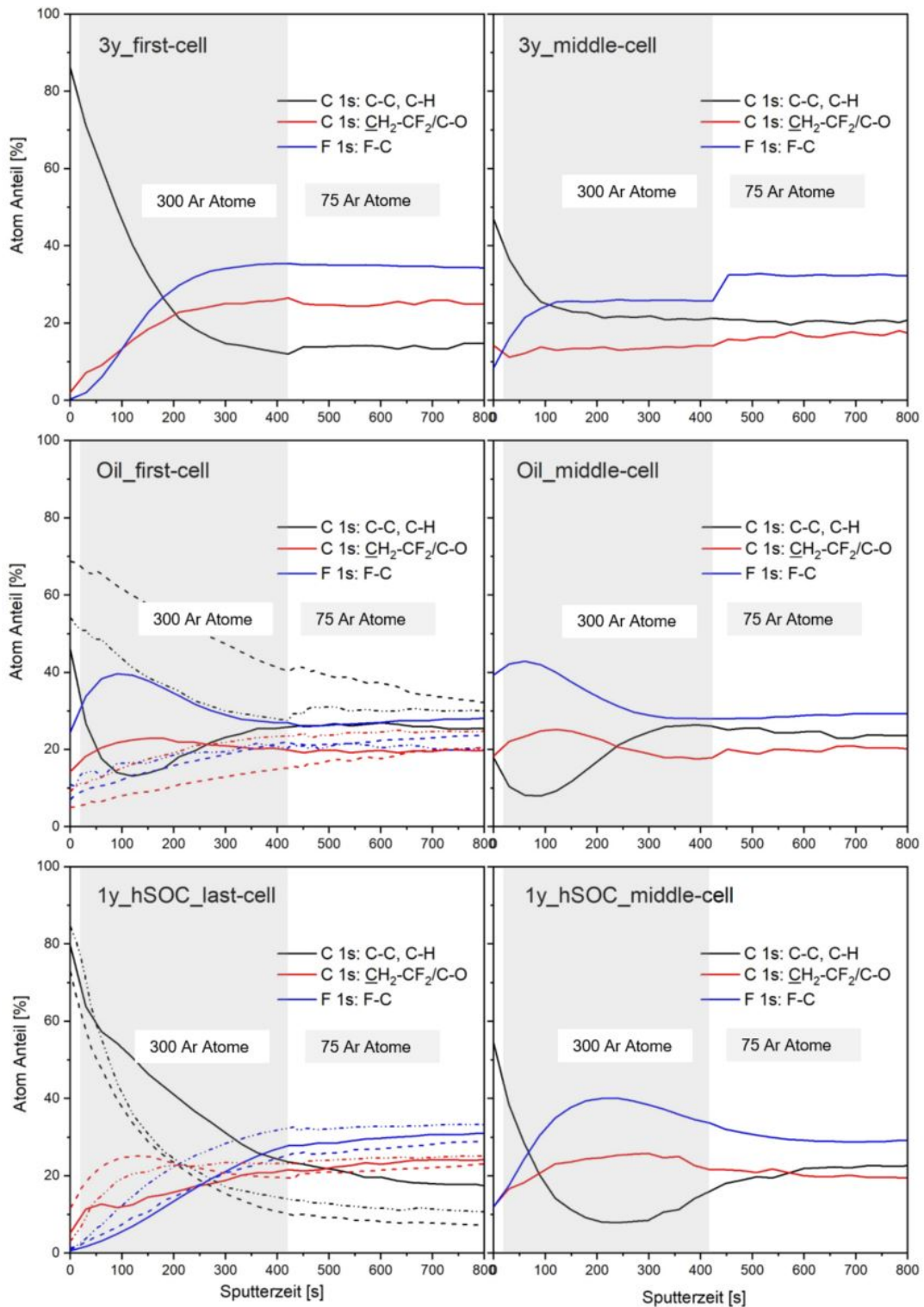


Abbildung 5.25 – Mit Argon Clustern erzielte XPS Tiefenprofile von realen Batteriesystemen; Linien: 1. Messung, gestrichelt und gepunktet: 2. und 3. Wiederholungsmessung (bei Membran Oil_first-cell und 1y_hSOC_last-cell); schwarz: Werte (at.-%) für C-C/C-H, rot: Werte (at.-%) für CH₂-CF₂/C-O, blau: Werte (at.-%) für F-C

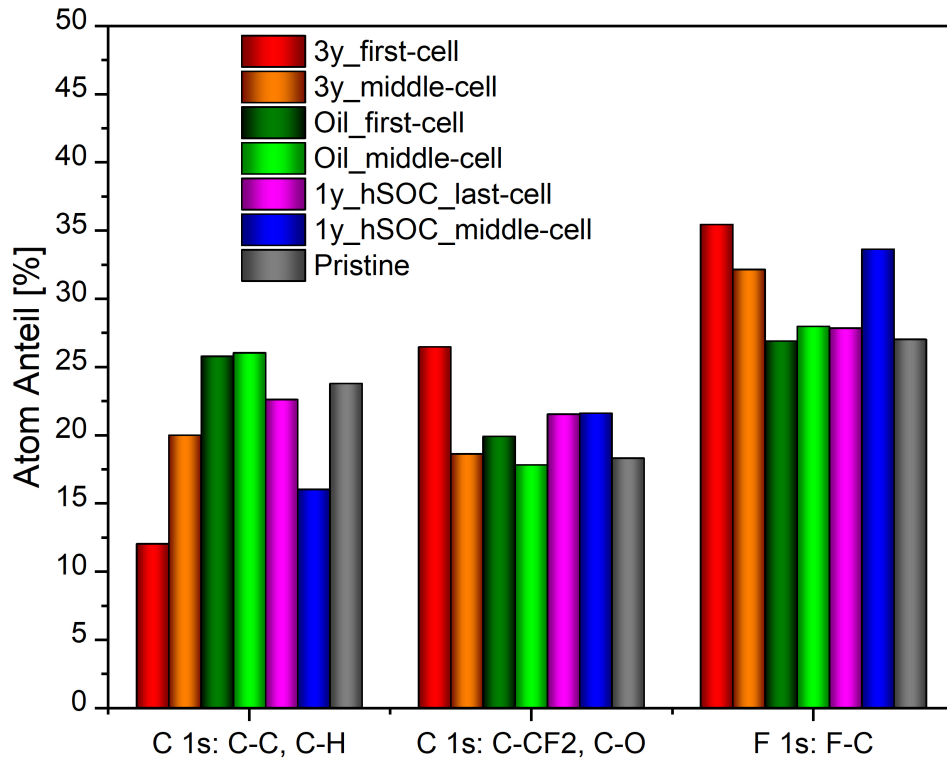


Abbildung 5.26 – Quantitative Analyse der XPS Ergebnisse nach 800 s Abtrag aus Messungen der Membranen aus realen Batteriesystemen

5.3 Entwicklung von beschleunigten Alterungstests für Membranen der Vanadium-Redox-Flow Batterie

Es wurden verschiedene beschleunigte Alterungstests durchgeführt: *in-situ* elektrochemische Zelltests mit Potentialen bis zu 2,0 V, *ex-situ* Immersionstests in V^{5+} -haltigem Elektrolyt und verschiedene chemische Experimente mit Wasserstoffperoxid.

Zunächst werden die Ergebnisse von FAP450 Anionentauschermembranen (AEMs), die dem *in-situ* elektrochemischen Degradationsprozess und den *ex-situ* Immersionstests in V^{5+} -haltigem Elektrolyt ausgesetzt waren, mit FAP450 verglichen, die aus stillgelegten Stacks realer Batteriesysteme gewonnen wurden: Die Membran 3y_first-cell wurde aus einem Stack entnommen, der nach einem dreijährigen Feldtest (betrieben unter konservativen Betriebsbedingungen) außer Betrieb genommen wurde. Die Membran wurde aus der 1. Zelle entfernt. Die Membran 1y_hSOC_middle-cell wurde aus einem Stack entnommen, der nach einem einjährigen Feldtest unter hohen Ladebedingungen (SOC) außer Betrieb genommen wurde. Die Membranen wurden aus Zelle 20 gewonnen.

Die Analyse des Quellverhaltens und der Permeabilität ist in Abbildung 5.27 dargestellt, wobei die Protonendiffusion durch die Membran anhand von Diffusionskoeffizienten $D(H^+)$ visualisiert wurde. Der graue Bereich zeigt die Ergebnisse der ungealterten Referenzmembran, der blaue Bereich den Wert inklusive Standardabweichung von 3y_first-cell und der grüne Bereich den Wert inklusive Standardabweichung von 1y_hSOC_middle-cell. Das Quellverhältnis (SR) der gealterten Membranen 3y_first-cell und 1y_hSOC_middle-cell ist im Vergleich zur Referenz reduziert und die Permeabilität, $D(H^+)$, ist bei der Membran 1y_hSOC_middle-cell erhöht bzw. bei Membran 3y_first-cell gesunken.

Die Membranen, die einer elektrochemischen Alterung (*in-situ*) unterzogen wurden, zeigen in ihrem Quell- und Diffusionsverhalten ähnliche Eigenschaften wie die unbehandelte Membran. CE- und VE-Messungen zeigen hierbei kaum eine Abweichung von der Referenz. Die mit dem *ex-situ* Immersionstest behandelte Membran (*ex-situ* (V^{5+})) zeigt eine Zunahme des Quellungsverhältnisses anstelle einer Abnahme, wie z.B. bei 3y_first-cell und 1y_hSOC_middle-cell. Daher scheint diese Behandlung den Alterungsprozess der untersuchten FAP450 ex stillgelegten Stapel realer Batteriesysteme nicht nachzuahmen.

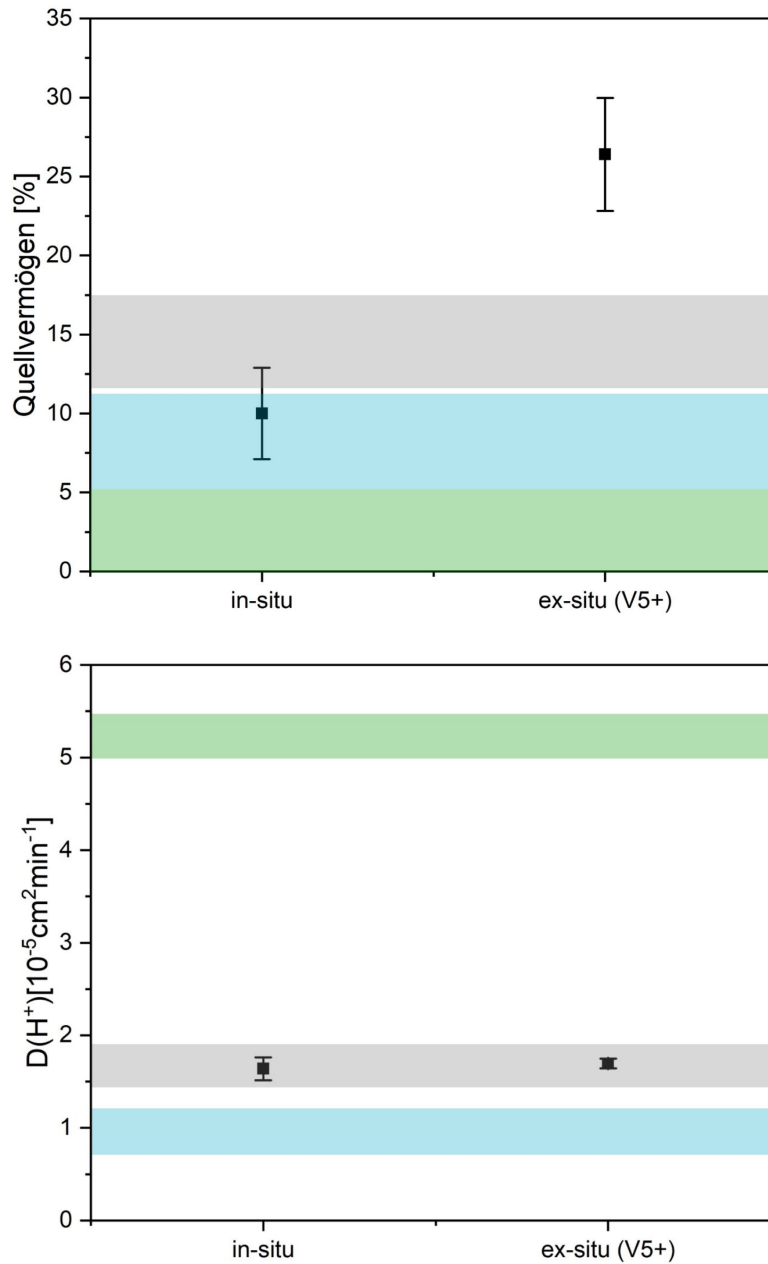


Abbildung 5.27 – Quellverhältnis (SR) und Diffusionskoeffizienten $D(H^+)$ der Membran FAP450; grauer Bereich = Werte inkl. Standardabweichung (SD) von der ungealterten Referenzmembran, blauer Bereich = Werte inkl. SD von 3y_first-cell (Feldtest), grüner Bereich = Werte inkl. SD von 1y_hSOC_middle-cell (Feldtest); *in-situ* = elektrochemische Alterung mit Potentialen bis 2,0 V; *ex-situ* = Immersionstest in V^{5+} -haltigem Elektrolyt

Anschließend wurden verschiedene chemische Experimente mit Wasserstoffperoxid und unterschiedlichen Mengen an Fe^{2+} oder Fe^{3+} durchgeführt. Fe^{2+} in Kombination mit Wasserstoffperoxid reagiert in einem sogenannten Fenton-Mechanismus zu einem Radikal. Wasserstoffperoxid allein ist ein oxidatives Medium. Fe^{3+} in Kombination mit Wasserstoffperoxid könnte auch zu einem Radikal reagieren, jedoch ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion so gering, dass das Gemisch als oxidatives Medium angesehen werden kann. Der pH-Wert ist an das Batteriesystem angepasst, so dass der Alterungsprozess bei $\text{pH} = 0$ durchgeführt wird. Das Verfahren wird bei Raumtemperatur durchgeführt, ähnlich der Temperatur im Betrieb. Abbildung 5.28 zeigt eine schematische Darstellung der drei verschiedenen Alterungstests. Der erste (pH0_Air) und zweite (pH0) zeigen eine oxidative oder radikalische Alterung bei pH0 mit einer Eisenkonzentration im Bereich von 100 ppm und 2000 ppm. Wir wählten den Konzentrationsbereich auf der Grundlage der vorhandenen Eisenmenge in kommerziellen Vanadium-Elektrolyten bis zu einem 20-fachen Überschuss. Bei diesen niedrigen pH-Werten existieren Eisenkomplexspezies $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, die langsamer mit Wasserstoffperoxid reagieren als Fe^{2+} . Die Membranen wurden dann in deionisiertem Wasser eingelegt und entweder in deionisiertem Wasser oder 2,2 M Schwefelsäure feucht gehalten oder getrocknet, bevor sie erneut in deionisiertem Wasser getränkt wurden. Eine $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Spezies kann durch Deprotonierung gebildet werden, wenn Wasser zum Eisenkomplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ zugeführt wird. Übergangsmetallionen besitzen eine hohe Ladung und ziehen Elektronen aus der O-H-Bindung der Wasserliganden an, wodurch die O-H-Bindung geschwächt und ein Proton freigesetzt wird. An der Luft kann der Fe^{2+} -Komplex dann zu einer $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ -Spezies oxidieren. Das dritte Experiment ist ein Fenton-Test, der bei einem pH-Wert von 3, dem optimalen pH-Wert für die Fenton-Reaktion, durchgeführt wurde. Anschließend wurden die Membranen in 2,2 M Schwefelsäure getaucht, um den gewünschten Zustand bei $\text{pH} = 0$ zu erreichen und danach in deionisiertem Wasser eingelegt.

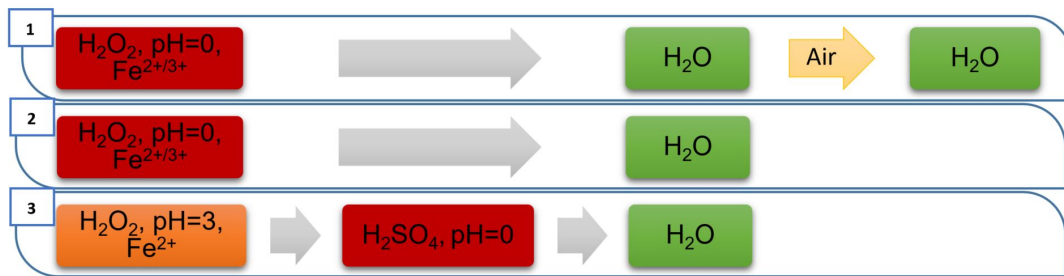


Abbildung 5.28 – Schematische Darstellung chemischer Versuche mit Wasserstoffperoxid; pH0_Air; pH0; pH3

Das Quellverhalten, die Permeabilität und die Ionenauschkapazität (IEC) von FAP450 wurden analysiert. Die Protonendiffusion durch die Membran wird durch die Diffusionskoeffizienten $D(\text{H}^+)$ dargestellt. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden mit den AEMs (FAP450) verglichen, die aus stillgelegten Stacks von realen Batterieanlagen gewonnen wurden. In Abbildung 5.29, Abbildung 5.30 und Abbildung 5.31 sind die IECs gegen $D(\text{H}^+)$ aufgetragen (jeweils für die Werte im oxidativen Medium bei $\text{pH} = 0$ und die Fenton Reaktionen bei $\text{pH} = 0$ und $\text{pH} = 3$), einschließlich der Werte der Pristine Membran, der Feldtests und der Ergebnisse der *ex-situ* chemischen Experimente mit H_2O_2 . Die Ergebnisse der oxidativen Reaktionen überschneiden sich kaum mit denen der Feldtests und bilden somit den Alterungsprozess kaum ab. Dagegen scheinen sich die Werte der Fenton-Tests, insbesondere bei $\text{pH} = 0$ und der Oxidation an der Luft, recht gut mit 3y_first-cell und 3y_middle-cell zu überschneiden und die Membranen der Fenton-Tests bei $\text{pH} = 0$ verhalten sich wie Oil_first-cell und Oil_middle-cell. Nur 1y_hSOC_middle-cell scheint mehr gealtert zu sein als die Vergleichswerte aus den *ex-situ*-Versuchen. Dennoch können die Werte eines der Fenton-Tests bei $\text{pH} = 3$ auch diesen annähernd reproduzieren. Somit scheinen die Fenton-Tests die Membranalterung zu imitieren. Auch die CE- und VE-Messungen zeigen kaum eine Abweichung von der Referenz, vergleichbar etwa mit Oil_first-cell und Oil_middle-cell.

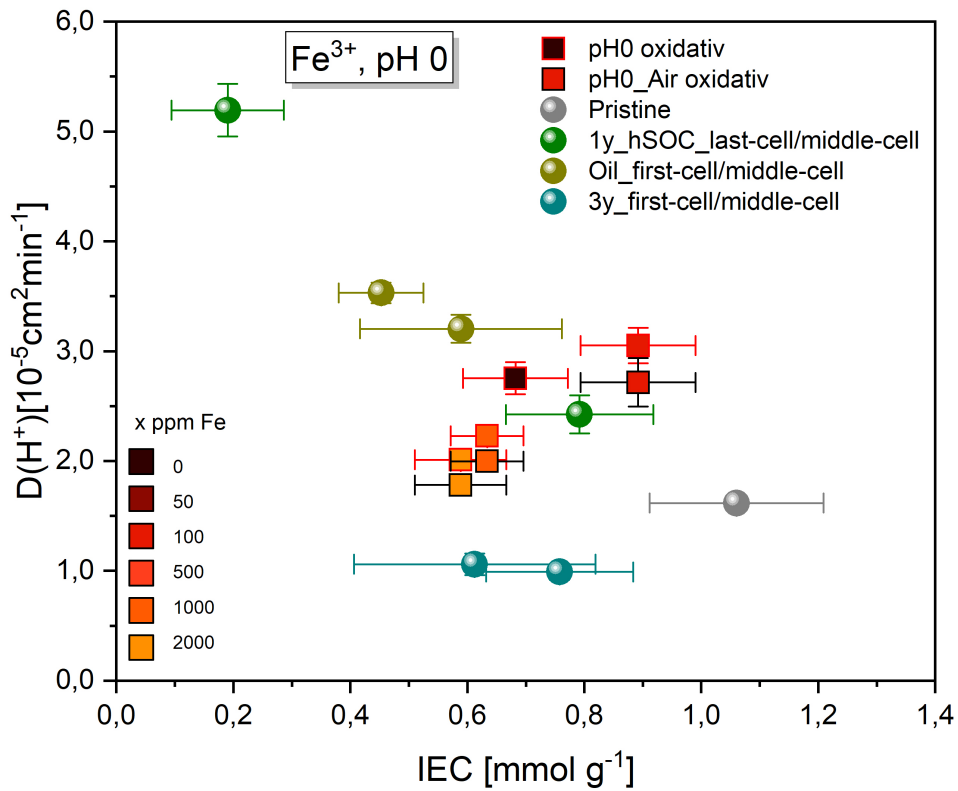


Abbildung 5.29 – *Ex-situ*-Versuche Fe³⁺, pH0: IEC vs D(H⁺); Membranen aus Feldtests = Blasen, beschleunigt gealterte Werte = Quadrate; Standardabweichung beinhaltet min. 2 Werte

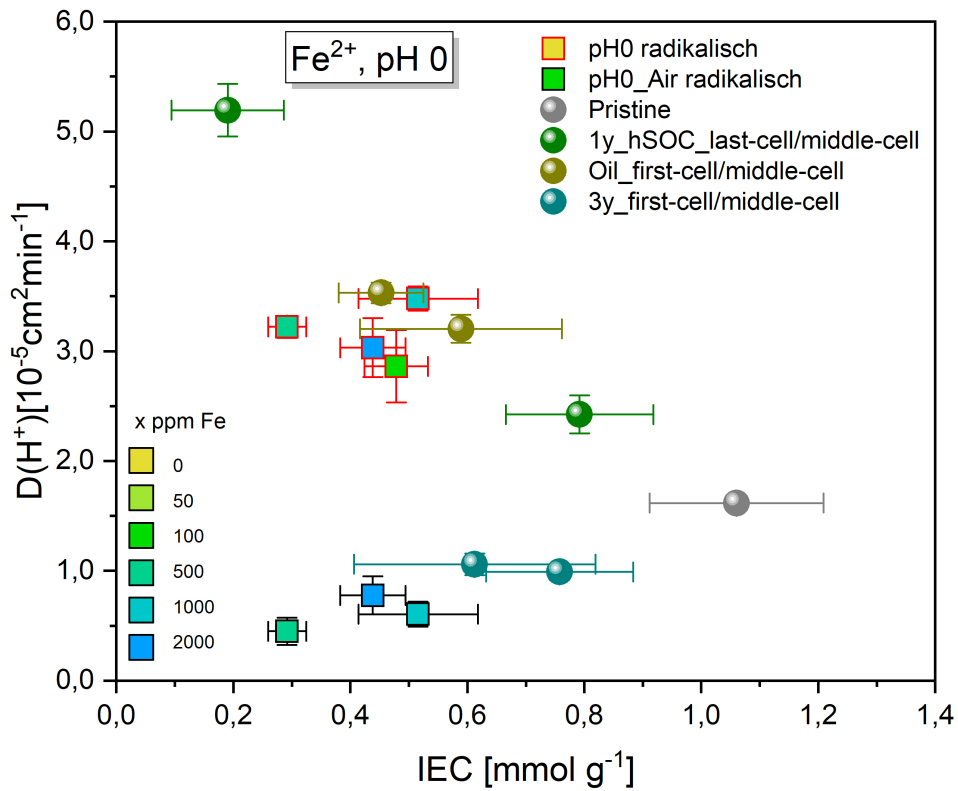


Abbildung 5.30 – *Ex-situ*-Versuche Fe²⁺, pH0: IEC vs D(H⁺); Membranen aus Feldtests = Blasen, beschleunigt gealterte Werte = Quadrate; Standardabweichung beinhaltet min. 2 Werte

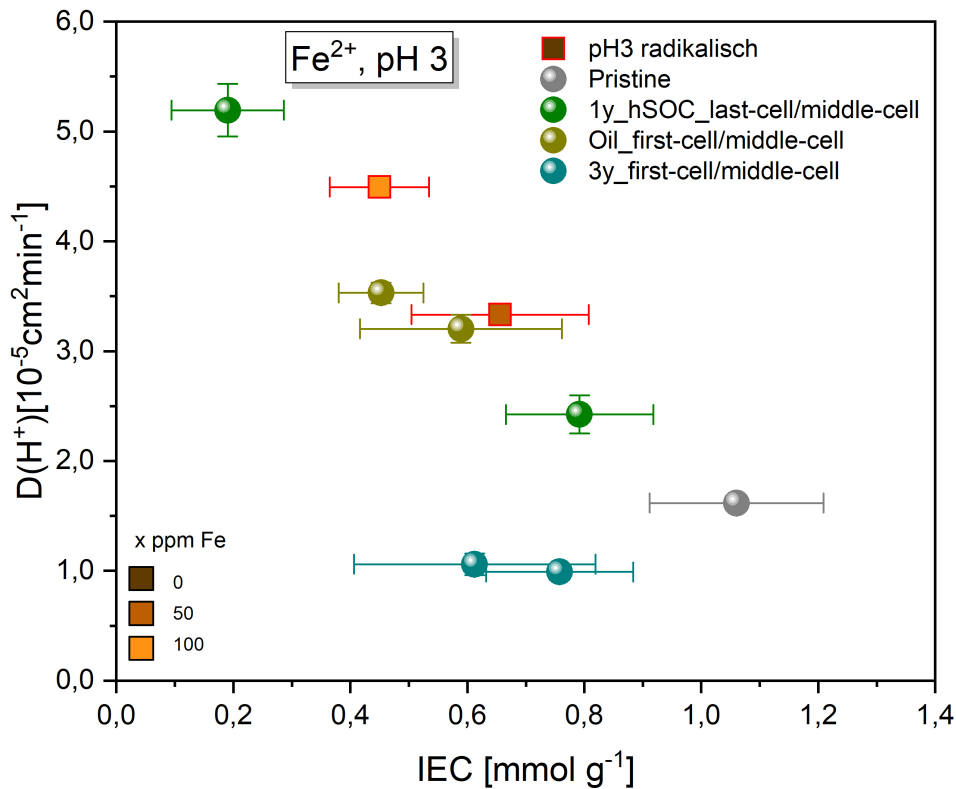


Abbildung 5.31 – *Ex-situ*-Versuche Fe²⁺, pH3: IEC vs D(H⁺); Membranen aus Feldtests = Blasen, beschleunigt gealterte Werte = Quadrate; Standardabweichung beinhaltet min. 2 Werte

Vergleicht man die Werte für das Quellvermögen (SR), die Ionentauschkapazität (IEC) und die Diffusion (Diffusionskoeffizient D) der radikalisch beschleunigt gealterten Membranen und der gealterten Membranen aus realen Batteriesystemen, so lassen sich folgende Trends erkennen:

- Im Rahmen der Messgenauigkeit liegen die Werte der Membranen pH0_Air und die drei Jahre in Betrieb gealterten Membranen auf einer Linie.
- Die Werte der Membranen, die pH0- und pH3-Test unterlaufen haben befinden sich etwa auf einer Linie mit den ölkontaminierten Membranen und denjenigen, die ein Jahr in Betrieb unter hohen SOC betrieben wurden.

Dieses Verhalten wird in Tabelle 5.2 beschrieben in Abbildung 5.32 veranschaulicht, wobei die blau gepunktete Linien dem jeweiligen Trend entsprechen. Jede Messung (und Trend) wurde auf die jeweiligen Achsen (Quellvermögen, Ionentauschkapazität und Diffusionskoeffizient) abgebildet, um eine getrennte Betrachtung zu ermöglichen.

Tabelle 5.2 – Vergleich von Quellvermögen (SR), die Ionentauschkapazität (IEC) und Diffusionskoeffizient (D) der radikalisch beschleunigt gealterten Membranen und der gealterten Membranen aus realen Batteriesystemen

Radikalisch beschleunigt gealterte Membran	SR	IEC	D	Verhält sich wie Membran aus realem Batteriesystem
pH0_Air	↘	↘	↘	3y_first-cell/middle-cell
pH0	↘	↘	↗	Oil_first-cell/middle-cell, 1y_hSOC_middle-cell
pH3	↓	↓	↑	1y_hSOC_last-cell

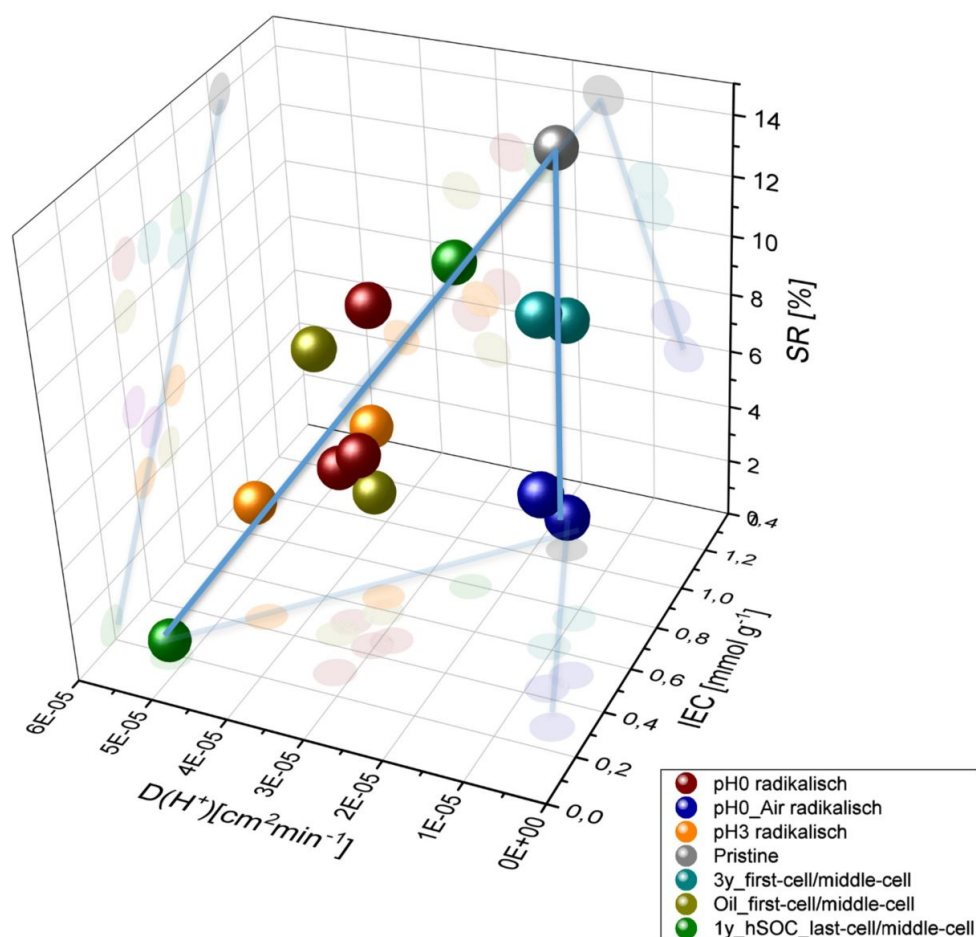


Abbildung 5.32 – Gegenüberstellung von Ionentauschkapazität (IEC) vs. Diffusionskoeffizient $D(H^+)$ vs. Quellvermögen (SR) von *ex-situ*-Versuchen und Membranen aus realen Batteriesystemen

Schließlich wurden die Membrantypen FAP450, FS930 und N115 durch 'Fenton-ähnliche' Radikaltests gealtert, die die vorherigen Versuche widerspiegeln: Die ersten beiden Tests (pH0_Air und pH0) zeigen eine Radikalalterung bei pH0 mit einer Eisenkonzentration von 1000 ppm. Die Membranen wurden dann in deionisiertem Wasser eingelegt und entweder in deionisiertem Wasser oder 2,2 M Schwefelsäure feucht gehalten oder getrocknet, bevor sie wieder in deionisiertem Wasser eingeweicht wurden. Der dritte Versuch war ein Fenton-Test, der bei einem pH-Wert von 3 (100 ppm Fe^{2+}), dem optimalen pH-Wert für die Fenton-Reaktion, durchgeführt wurde. Anschließend wurden die Membranen in 2,2 M Schwefelsäure getaucht, um den erforderlichen Zustand von pH = 0 zu erreichen, und in deionisiertem Wasser eingelegt. Diese Bedingungen schienen die vielversprechendsten Alterungstests im vorherigen Abschnitt zu sein. Die degradierten Membranen werden dann mit der ungealterten Referenzmembran (Pristine) und untereinander verglichen.

Der Degradationszustand wurde durch ihre elektrochemische Performance durch Einzelzellmessungen bestimmt. Stromdichten von 25 mA cm^{-2} , 50 mA cm^{-2} , $62,5 \text{ mA cm}^{-2}$, 75 mA cm^{-2} , $87,5 \text{ mA cm}^{-2}$ und 100 mA cm^{-2} pro aktive Fläche und Spannungsgrenzen von 0,8 V bis 1,65 V wurden angelegt. Abbildung 5.33 zeigt die resultierenden Coulomb Effizienzen (CE) in Abhängigkeit von der Stromdichte des pH3-Tests. Die graue Zone in den Diagrammen veranschaulicht die Wiederholungsergebnisse der Referenzmembran (Pristine). Die CE der *in-situ*-Tests zeigen bei allen Membranen einen Abfall. Abbildung 5.34 und Abbildung 5.35 zeigen die resultierenden Coulomb Effizienzen (CE) in Abhängigkeit von der Stromdichte des pH0- und pH0_Air-Tests. Alle Membranen weisen einen CE-Wert auf, der dem der ungealterten Referenzmembran ähnelt, was durch den grauen Bereich dargestellt ist. Dieser stellt die Standardabweichungen der Testergebnisse für das ungealterte Membranmaterial dar.

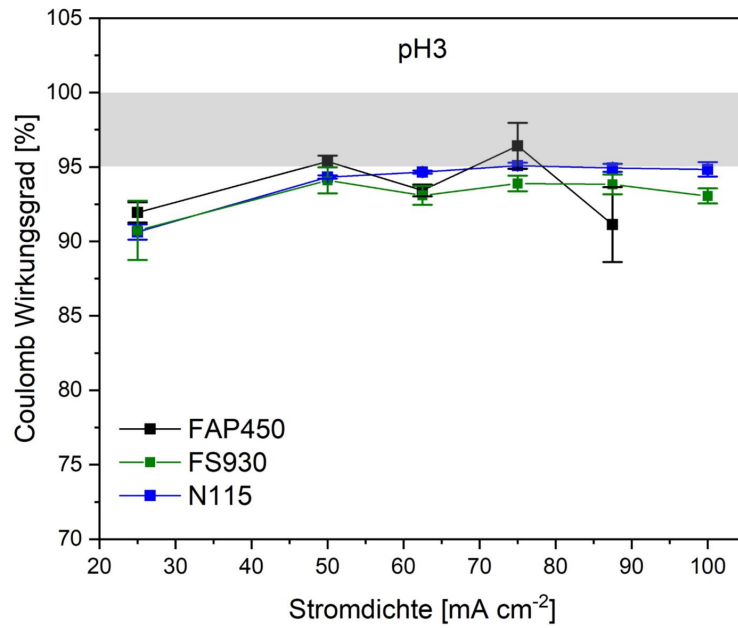


Abbildung 5.33 – pH3-Test: Coulomb Effizienzen von FAP450 (schwarz, Anionentauschermembran), FS930 (grün, Kationentauschermembran) und N115 (blau, Kationentauschermembran) bei pH = 3, Standardabweichung (SD) aus fünf Zyklen; grauer Balken = ungealterte Referenzmembran, SD umfasst 15 Werte (fünf Zyklen je Membrantyp; Werte überlappend)

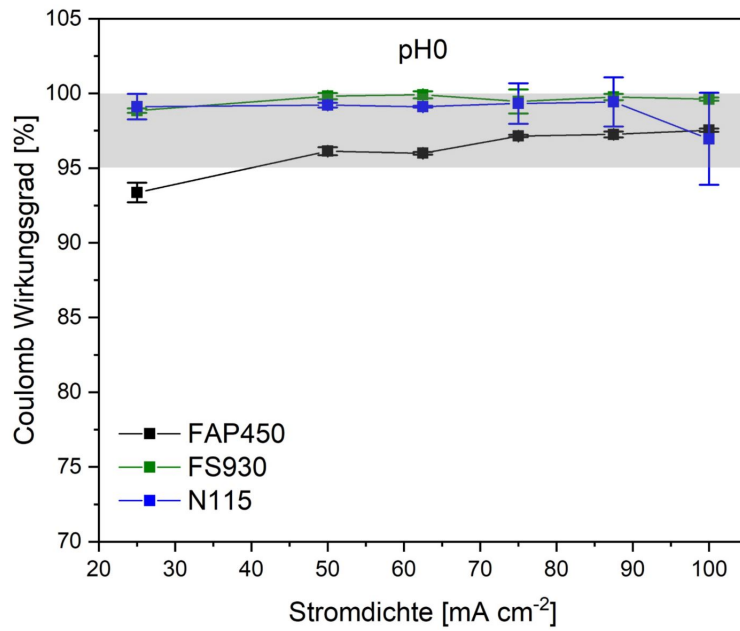


Abbildung 5.34 – pH0-Test: Coulomb Effizienzen von FAP450 (schwarz, Anionentauschermembran), FS930 (grün, Kationentauschermembran) und N115 (blau, Kationentauschermembran) bei pH = 0, Standardabweichung (SD) aus fünf Zyklen; grauer Balken = ungealterte Referenzmembran, SD umfasst 15 Werte (fünf Zyklen je Membrantyp; Werte überlappend)

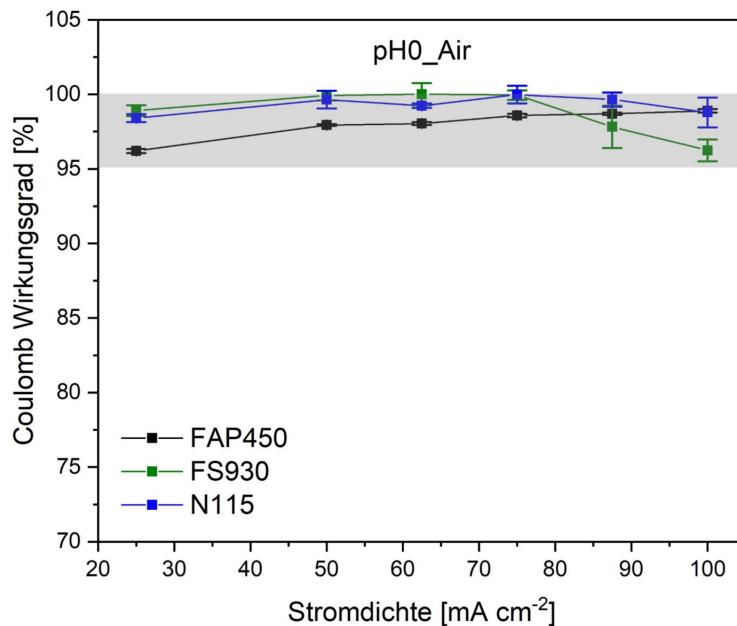


Abbildung 5.35 – pH0_Air-Test: Coulomb Effizienzen von FAP450 (schwarz, Anionenaustauschermembran), FS930 (grün, Kationenaustauschermembran) und N115 (blau, Kationenaustauschermembran) bei pH = 0, Standardabweichung (SD) aus fünf Zyklen; grauer Balken = ungealterte Referenzmembran, SD umfasst 15 Werte (fünf Zyklen je Membrantyp; Werte überlappend)

Um den Hochfrequenz-Widerstand (HFR) der Membran zu ermitteln, wurde die Differenz zwischen der Einzelzelle und dem Widerstandswert der Zelle ohne Membran berechnet. Es wurden Impedanzmessungen (EIS) von der Zelle (mit und ohne Membran) durchgeführt und der ohmsche Widerstand R1 (Widerstand am Nulldurchtritt im Nyquistplot) ermittelt. Der Zellwiderstand ohne Membran betrug $0,28\ \Omega$ und ist somit verhältnismäßig gering. In Abbildung 5.36 sind die resultierenden Membranwiderstände aufgetragen. Für die EIS-Messung wurde die Zelle mit Elektrolyt durchspült und eine EIS-Messung bei einem SOC von $-0,5$ ($V^{3.5+}$ Elektrolyt, nicht konditioniert, nicht geladen) und teilweise auch bei SOC $+0,5$ (halb geladen) durchgeführt. Die verschiedenen Membranwiderstände weisen wenig Abhängigkeit vom Ladezustand auf, ähnlich der Membranen aus den Feldtests.

Im Gegensatz zum Widerstand der Membran 1y_hSOC_middle-cell aus dem Feldtest mit etwa $0,7\ \Omega$, zeigen sich die Widerstandsveränderungen der beschleunigt gealterten Membranen relativ gering. Allerdings sind auch hier kleine Veränderungen sichtbar. Der Widerstandswert FAP450, gealtert mit pH3-Test zeigt eine Verdopplung bezüglich der

Referenz (Pristine) auf. Eine geringe Erhöhung des Widerstandes ist auch durch die Verblockung der Membrankanäle bei Test pH0_Air ersichtlich. Auffallend ist ebenso eine beträchtliche Erhöhung der HFR-Werte besonders auch bei den Membranen N115 der Versuche pH0 und pH0_Air, wohingegen die Werte der Membranen FS930 kaum Veränderungen aufweisen.

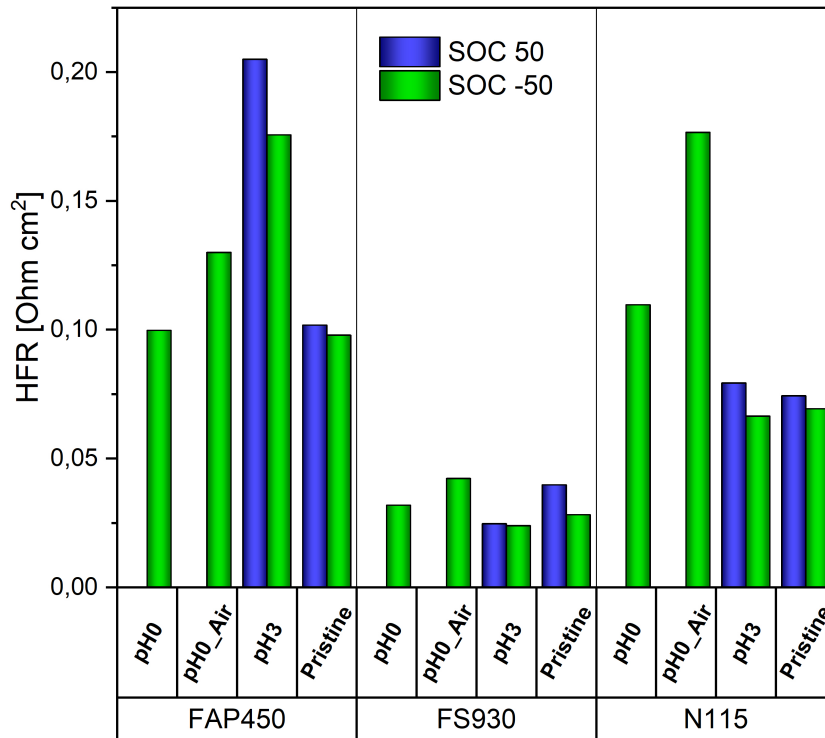


Abbildung 5.36 – Gegenüberstellung der Hochfrequenzwiderstände = Membranwiderstände (HFR) von FAP450 (Anionentauschermembran), FS930 (Kationentauschermembran) und N115 (Kationentauschermembran) der Tests pH0, pH0_Air und pH3; bei einem Ladezustand (SOC) von 0,5 (halb geladen) und -0,5 (nicht konditionierter Elektrolyt $V^{3.5+}$)

Anschließend wurden das Quellverhalten, die Permeabilität und die IEC analysiert und in Abbildung 5.37 bis Abbildung 5.39 dargestellt. Die Protonendiffusion durch die Membranen wird durch ihre Diffusionskoeffizienten $D(\text{H}^+)$ visualisiert.

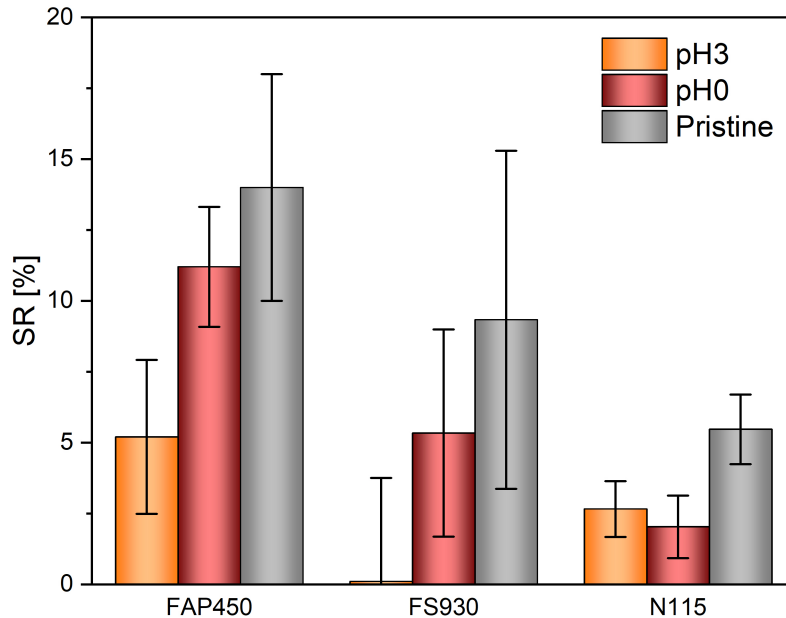


Abbildung 5.37 – Quellverhältnis (SR) von FAP450 (Anionentauschermembran), FS930 (Kationentauschermembran) und N115 (Kationentauschermembran), jeweils von der ungealterten Referenzmembran (Pristine) und Tests pH0 und pH3; Standardabweichung (SD) des Quellverhältnisses umfasst 10 Werte

Generell zeigen FAP450-, FS930- und N115-Membranen, die durch die beschriebenen Fenton-Tests abgebaut wurden, alle - in größerem oder geringerem Ausmaß - eine Abnahme des Quellverhaltens (Abb. 5.37). Am stärksten scheint die Abnahme bei FS930 zu sein, was aber aufgrund der hohen Standardabweichung eine unzutreffende Schlussfolgerung sein könnte. Für FAP450- und FS930-Membranen scheint die SR bei pH3-Tests kleiner zu sein als bei pH0. Für N115 scheint die SR für beide Tests ähnlich zu sein.

Im Vergleich zu den stillgelegten FAP450-Membranen realer Batteriesysteme, bei denen die signifikanteste Änderung des Quellverhaltens für die Membran 1y_hSOC_middle-cell zu beobachten ist (der gemessene Wert näherte sich fast 0%), erwecken die SR-Werte für FAP450-Membranen, die durch Fenton-Tests gealtert wurden, den Eindruck, diese zu überschreiten. Allerdings könnte auch in diesem Fall die hohe Standardabweichung einen falschen Eindruck erwecken.

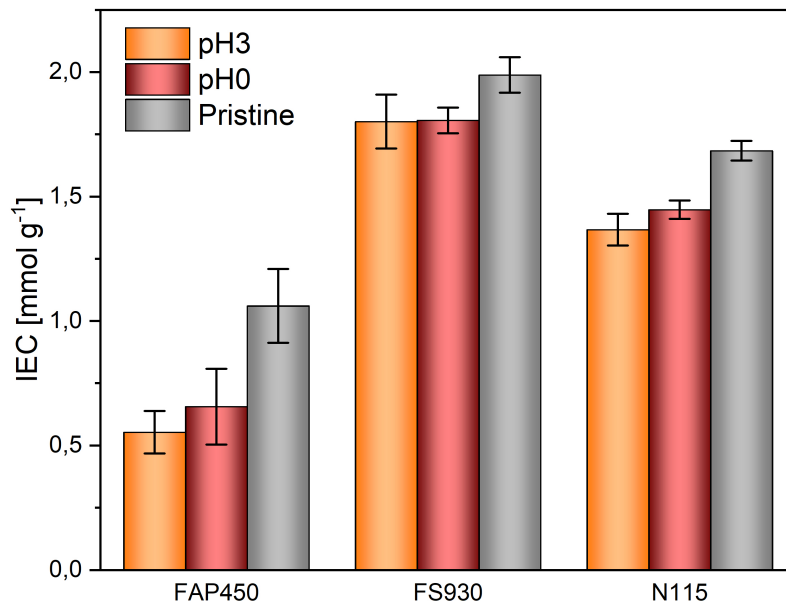


Abbildung 5.38 – Ionenaustauschkapazität (IEC) von FAP450 (Anionenaustauschermembran), FS930 (Kationenaustauschermembran) und N115 (Kationenaustauschermembran) jeweils von der ungealterten Referenzmembran (Pristine) und Tests pH0 und pH3; Standardabweichung (SD) von IEC umfasst min. 3 Werte

In Abbildung 5.38 ist eine Abnahme der IEC für alle degradierten Membranen (FAP450, FS930 und N115) sichtbar. Die höchste Stabilität zeigt FS930, wo die IEC am wenigsten reduziert ist. Für die Membranen FAP450 und N115 führt die Anwendung von pH3-Tests tendenziell zu einer stärkeren Abnahme der IEC als pH0-Tests. In Übereinstimmung mit stillgelegten FAP450 AEM von realen Batteriesystemen nehmen die IEC-Werte durch die Membranalterung ab.

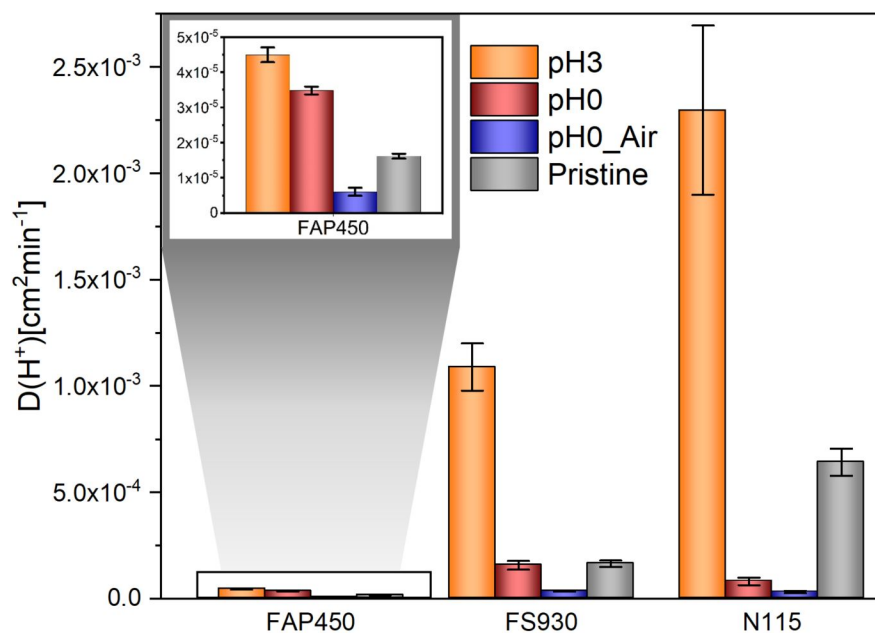


Abbildung 5.39 – Diffusionskoeffizienten $D(H^+)$ von FAP450 (Anionentauschermembran), FS930 (Kationentauschermembran) und N115 (Kationentauschermembran) jeweils von der ungealterten Referenzmembran (Pristine) und Tests pH0, pH0_Air und pH3; Standardabweichung (SD) von D beinhaltet min. 2 Werte

Die $D(H^+)$ -Werte der AEM aus den Feldtests weichen entweder zu niedrigeren oder zu höheren Werten vom Ausgangszustand ab. Extrem hohe Werte wurden für die Membran 1y_hSOC_middle-cell und extrem niedrige für 3y_first-cell und 3y_middle-cell beobachtet. In Abbildung 5.39 sind die Werte von $D(H^+)$ für die Membranen FAP450, FS930 und N115 dargestellt, gealtert durch pH3- und die zwei verschiedenen pH0-Tests. Durch den Alterungsprozess steigen die Diffusionskoeffizienten für die FAP450-Membran gealtert durch pH3- und pH0-Test an. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit der Membran 1y_hSOC_middle-cell. Bei den FAP450-Membranen, die dem pH0_Air-Test ausgesetzt sind, sinken die Diffusionskoeffizienten, was mit den Membranen 3y_first-cell und 3y_middle-cell vergleichbar ist. Die Exposition an Luft führte zu einer Verblockung der Membranen. Bei den Membranen FS930 steigt die Diffusion durch den pH3-Test an, während der pH0-Test keinen Einfluss auf die Diffusionskoeffizienten hat. Der pH0_Air-Test induziert die Verblockung ähnlich wie bei FAP450. Und schließlich bei Membranen N115 erhöhte sich die Diffusion durch den pH3-Test, während sowohl der pH0- als auch

der pH0_Air-Test eine Membranverblockung induzieren. Letztere beiden Membranen weisen einen erheblich erhöhten Membranwiderstand auf, was die Annahme der Blockierung der Membrankanäle untermauert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle untersuchten Membranen FAP450, FS930 und N115 eine Degradation gegenüber den Tests pH0_Air, pH0 und pH3 aufweisen. Die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der beschleunigt gealterten Membranen FAP450 sind vergleichbar mit denen realer Batteriesysteme. Generell gilt, dass mit zunehmender Degradation der Membran die Permeabilität entweder zunimmt oder deutlich abnimmt, die Ionentauschkapazität und das Quellvermögen werden wieder reduziert. Die Verblockung der Membran wurde durch die Lufteinwirkung induziert. Der größte Anstieg der Diffusionskoeffizienten wird durch den pH3-Test erreicht.

Neben den physikalischen Eigenschaftsänderungen sollten auch die strukturellen Eigenschaftsänderungen mittels DSC-Analyse (Dynamische Differenzkalorimetrie) geprüft werden. Abbildung 5.40, Abbildung 5.41 und Abbildung 5.42, zeigen die endothermen Prozesse in Abhängigkeit von der Temperatur während des Schmelzens der Membranmaterialien FAP450, FS930 bzw. N115.

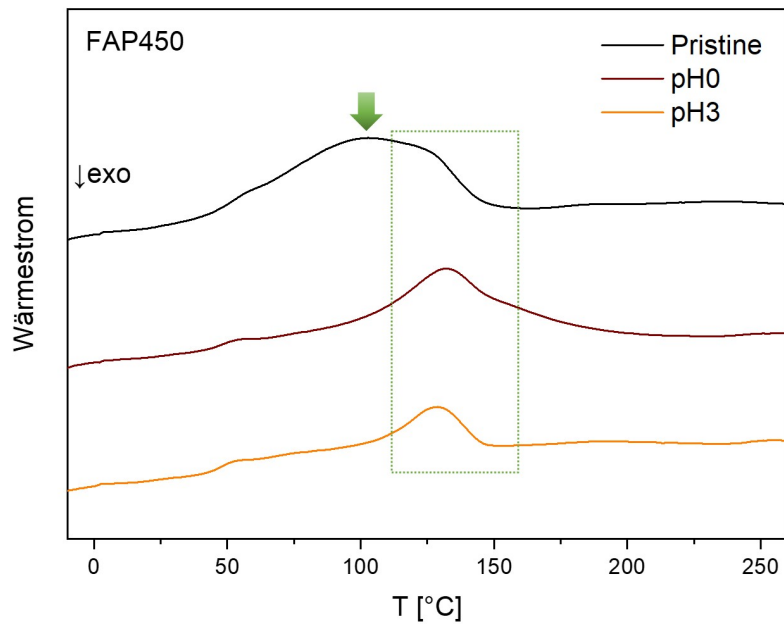


Abbildung 5.40 – Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) von FAP450 (Anionentauschermembran) jeweils von der ungealterten Referenzmembran (Pristine) und Tests pH0 und pH3

Die Aufheizsequenz der FAP450 Referenzmembran (Pristine) zeigt einen breiten Peak mit einem Maximum bei einem Schmelzpunkt (T_{melt}) von ca. 100°C. Die Membranen von pH0 und pH3 zeigen nur einen ausgeprägten Peak bei $T_{melt} = 130^{\circ}\text{C}$, was auf eine Abnahme der Kristallinität des Polymers hinweist. Dieser Effekt ist vergleichbar mit der Membran 1y_hSOC_middle-cell, der am stärksten degradierten Membran des Feldtests.

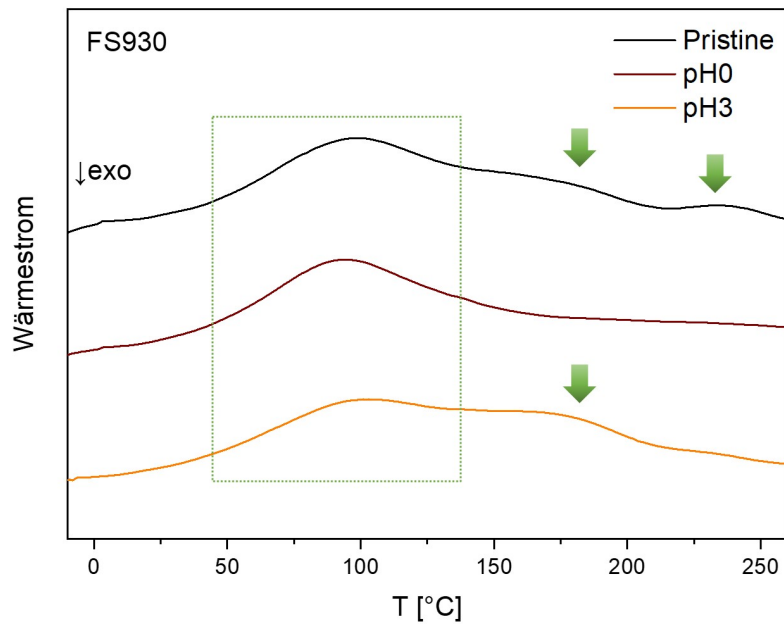


Abbildung 5.41 – Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) von FS930 (Kationentauschermembran) jeweils von der ungealterten Referenzmembran (Pristine) und Tests pH0 und pH3

Die Erwärmungssequenz der FS930 Referenzmembran zeigt einen Peak mit zwei Schultern bei Schmelzpunkten (T_{melt}) von ca. 100°C, 180°C und 235°C. Die Membranen von pH0 und pH3 zeigen nur einen ausgeprägten Peak bei $T_{melt} = 100^\circ\text{C}$, was ebenso auf eine Abnahme der Kristallinität des Polymers hinweist. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Aufheizsequenz der Membran N115. Die Referenz (Pristine) zeigt zwei Peaks bei T_{melt} von ca. 140°C und 230°C, während die Membranen von pH0 und pH3 nur einen ausgeprägten Peak bei $T_{melt} = 140^\circ\text{C}$ zeigen. Der Zweite bei 230°C scheint sich zu verringern.

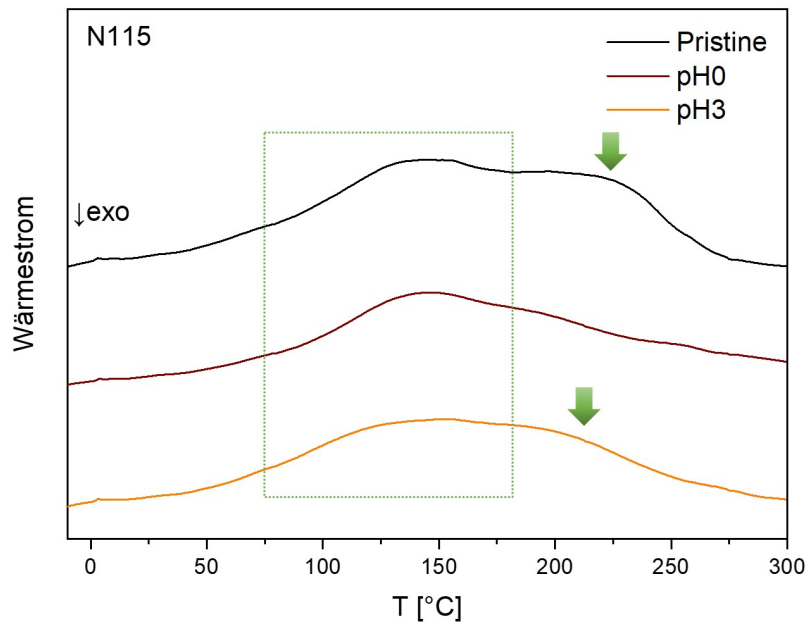


Abbildung 5.42 – Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) von N115 (Kationentauschermembran) jeweils von der ungealterten Referenzmembran (Pristine) und Tests pH0 und pH3

Daraus schließen wir, dass die Membranen, die den Fenton-ähnlichen Prozessen bei pH0, pH0_Air und pH3 unterzogen wurden, ähnliche Eigenschaften aufweisen wie die, die in realen Batteriesystemen getestet wurden. Dies bringt uns zu der Frage, welcher Tests der geeignetste mit den am besten reproduzierbaren Ergebnissen ist. Deshalb wurden die Membranen mit einem 3D-Mikroskop abgebildet (Abb. 5.43). Die erste Spalte zeigt 1,5 mm² große Segmente der Pristine Membran der jeweiligen Membrantypen FAP450, FS930 und N115. Die zweite Reihe zeigt Abschnitte der Membran selbiger Größe, die einem pH0-Test unterzogen wurden und die letzte Reihe zeigt Abschnitte, die dem pH3-Test unterzogen wurden. Es ist zu erkennen, dass die jeweiligen Referenzmembranen ein relativ homogenes Erscheinungsbild aufweisen. Im Gegensatz dazu erscheinen die Membranen, die einem pH0-Test unterzogen wurden, relativ ungleichmäßig mit zahlreichen Vertiefungen und Erhöhungen. Bei FAP450 und FS930 ist dieses aufgeraute Erscheinungsbild bei einem pH3-Test noch stärker ausgeprägt. Bei N115 hingegen sind flache, formlose, inhomogene Vertiefungen zu sehen, die bei keiner der unter realistischen Bedingungen gealterten Membranen auftreten. Wir vermuten, dass diese

Phänomene auch für die stark erhöhte Permeabilität mit enormen Standardabweichungen verantwortlich sind, die sich bei N115 im pH3-Test zeigt - offensichtlich unterscheiden sich die Permeabilitätswerte stark in Abhängigkeit von der Position der Membran während der Diffusionsanalyse. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass FS930 pH3 vergleichbare inhomogene Stellen in der Membran aufweist, da die Membran ähnliche Diffusionseigenschaften wie N115 pH3 besitzt. Wie oben erwähnt, sind in den realistisch gealterten Membranen von FAP450 keine Stellen mit vergleichbarem Aussehen und aufgerauter Struktur sichtbar. Die gewählten beschleunigten Testbedingungen könnten zu drastisch sein, so dass es fraglich wird, ob der pH3-Test die richtige Analyseverfahren ist. Aus diesem Grund ziehen wir die Prüfroutine bei pH0 vor.

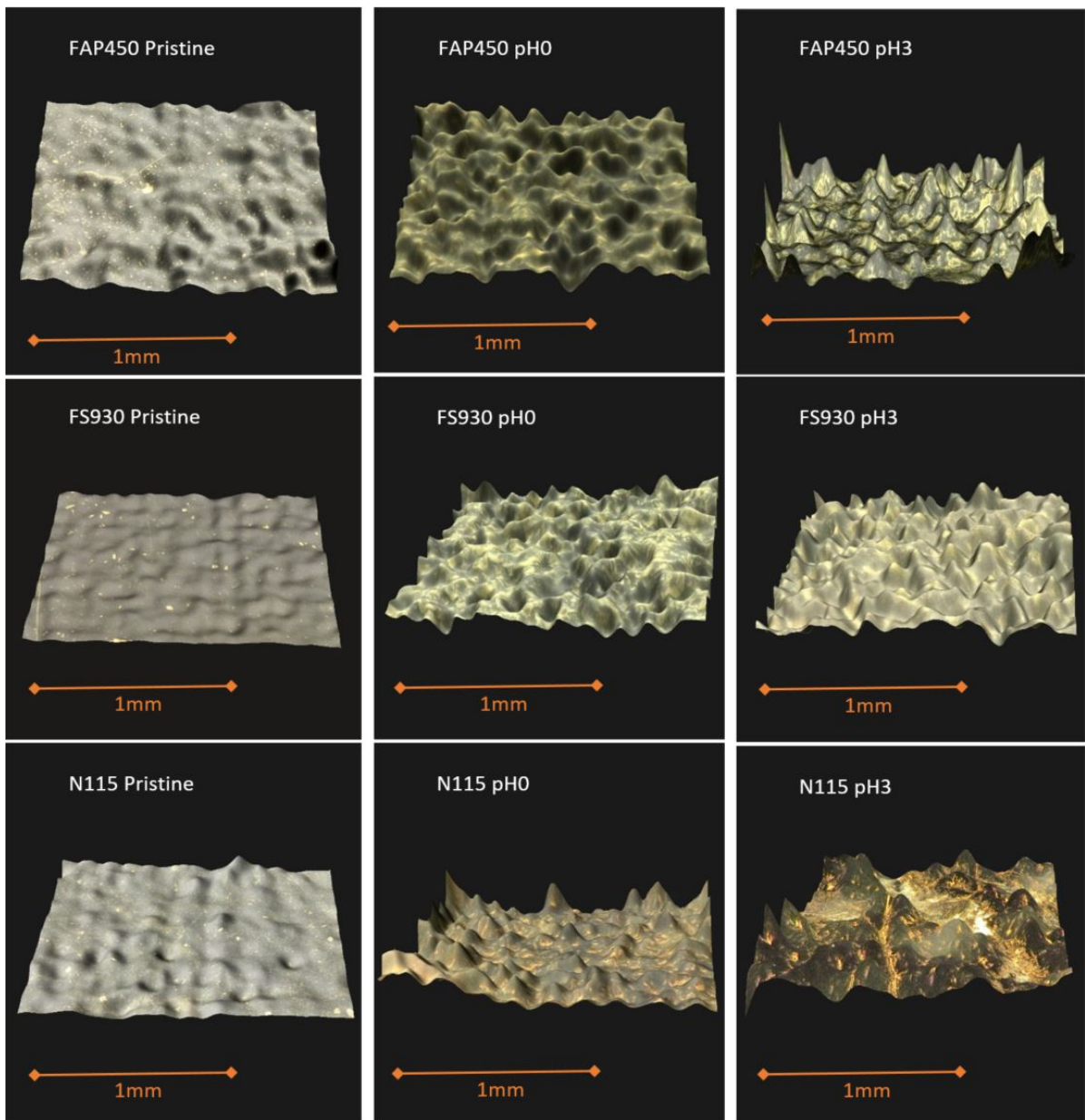


Abbildung 5.43 – 3D Mikroskopie von FAP450 (Anionentauschermembran), FS930 (Kationentauschermembran) und N115 (Kationentauschermembran), jeweils ungealterte Referenzmembran (links), pH0-Test (mitte) und pH3-Test (rechts)

Es sollen zudem noch die IR-Spektren der beschleunigt gealterten Membranen mit den Spektren der Membranen aus den Feldtest verglichen werden.

In Abbildung 5.44, Abbildung 5.45, Abbildung 5.46 sind IR Spektren der beschleunigt gealterten Membranen FAP450, FS930 und N115 gezeigt, welche beispielhaft für eine beliebige Punktmessung auf der jeweiligen Membran stehen. Es sind die Bereiche im IR Spektrum gezeigt, die bereits bei den Membranen aus den Feldtests Veränderungen der Schwingungs- und Vibrationsbanden aufgewiesen haben. Auch bei den beschleunigt gealterten Membranen kann man aufgrund der Inhomogenitäten innerhalb der Membran anhand dieser Messung keinen Alterungsgrad benennen, was auch in der 3D Mikroskopie Abbildung 5.43 dargestellt wurde.

In Abbildung 5.44 ist deutlich zu erkennen, dass aufgrund des pH0-Tests bei der AEM FAP450 im Bereich zwischen 1600 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} sich eine Bande anhand der Alterung ausbildet, deren Zuordnung nicht vorgenommen werden konnte. Diese ist im Spektrum als Schulter ersichtlich, da sie im Gegensatz zu den Membranen aus den realen Batteriesystemen leicht zu geringeren Wellenzahlen verschoben ist. Aufgrund des pH3-Tests nehmen die existierenden Banden zwischen 1500 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} aus der ungealterten Referenzmembran (Pristine) ab. Die Valenzschwingungen des gesättigten C-H, die zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} liegen, verändern sich bei den beschleunigten Alterungstests hingegen kaum. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den realistisch gealterten Membranen aus den Batteriesystemen, bei denen sich teilweise eine Bande im Bereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} anhand der Alterung ausbildet oder/und die existierenden Banden zwischen 1500 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} aus der Pristine Membran sich zum Teil verringern oder verschieben, scheint die ‘realistische Alterung’ durch Überlagerung der Degradationsprozesse aus dem pH0 und pH3-Test darstellbar zu sein.

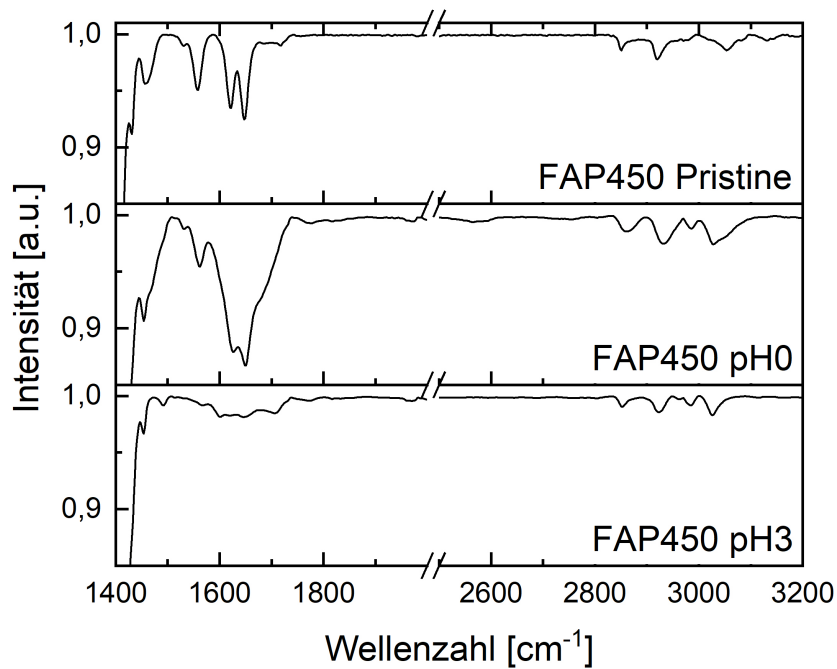


Abbildung 5.44 – FTIR Spektrum im Bereich von 1400 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} bzw. 2500 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} ; von FAP450 Membranen jeweils ungealterte Referenzmembran (Pristine) und Tests pH0 und pH3

In Abbildung 5.45 werden die Veränderungen in den IR Spektren der beschleunigt gealterten FS930 CEM zur Pristine Membran dargestellt. Es ist zu erkennen, dass aufgrund der Alterung mit dem pH0- und pH3-Test sich die Schulter bei 1700 cm^{-1} zu geringeren Wellenzahlen verschiebt und mit der Bande bei 1630 cm^{-1} überlappt. Somit ist aufgrund der Alterung eine Veränderung auch in der IR Spektroskopie ersichtlich.

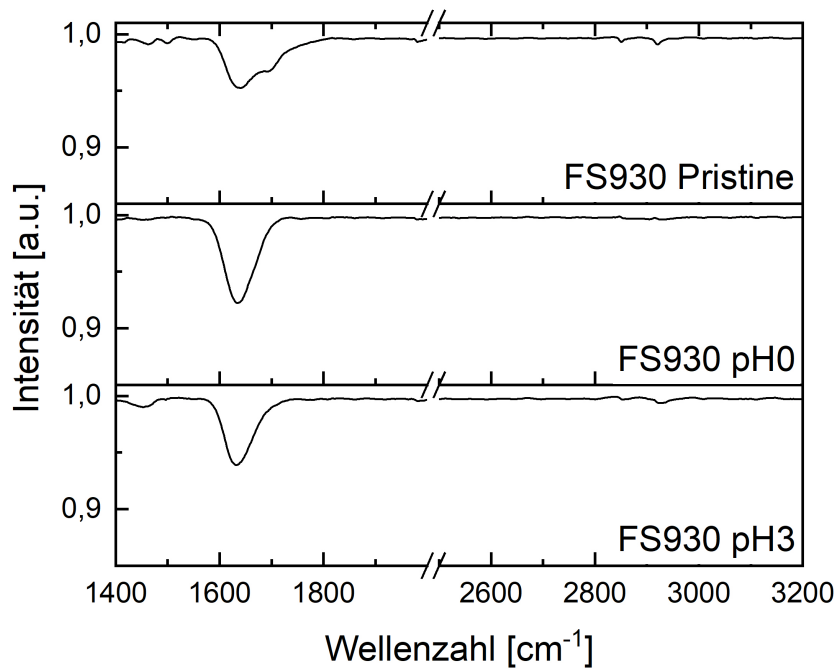


Abbildung 5.45 – FTIR Spektrum im Bereich von 1400 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} bzw. 2500 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} ; von FS930 Membranen jeweils Pristine Membran und Tests pH0 und pH3

Auch bei den beschleunigt gealterten CEM N115 werden die IR Spektren mit demjenigen der Pristine Membran verglichen. In Abbildung 5.46 ist zu erkennen, dass aufgrund der Alterung mit dem pH0- und pH3-Test sich auch hier die Schulter bei 1730 cm^{-1} zu geringeren Wellenzahlen verschiebt und mit der Bande bei 1630 cm^{-1} überlappt. Dies ist analog zu den Veränderungen von FS930.

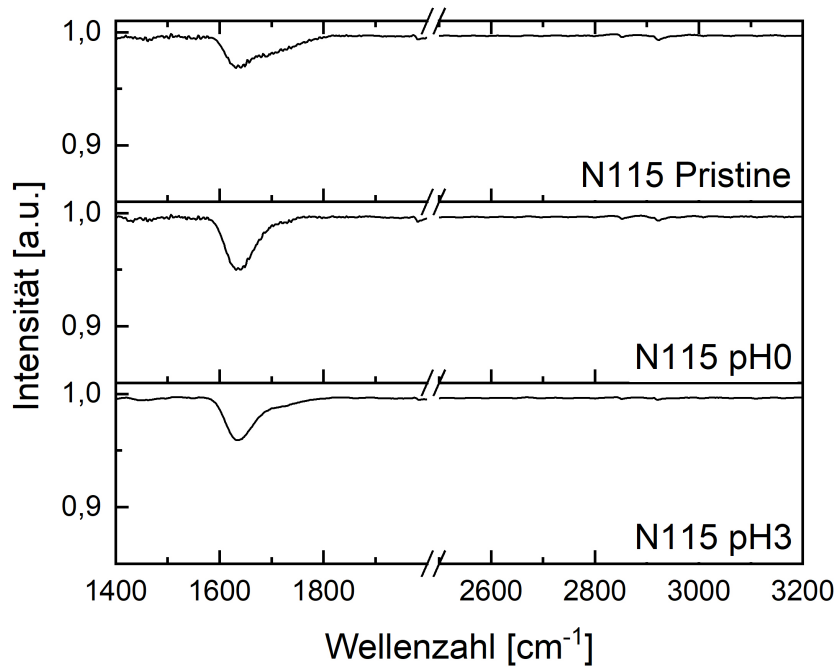


Abbildung 5.46 – FTIR Spektrum im Bereich von 1400 cm⁻¹ und 2000 cm⁻¹ bzw. 2500 cm⁻¹ und 3200 cm⁻¹; von N115 Membranen jeweils ungealterten Referenzmembran (Pristine) und Tests pH0 und pH3

Zum Schluss werden noch die XPS Ergebnisse der beschleunigt gealterten Membranen mit denen der Membranen aus dem Feldtest verglichen. Auch hier wird beispielhaft der Atom-Prozentanteil von C-C/C-H, C-CF₂/C-O und F-C in den Membranproben nach 800 s Sputtern aufgetragen. Die Sputtertiefe ist abhängig vom Material und kann daher nicht angegeben werden. Die Membranen aus realen Batteriesystemen zeigen eine leichte Tendenz, dass der Anteil an C-H mit zunehmender Degradation leicht sinkt, während der Anteil an F-C tendenziell zunimmt. Bei den beschleunigt gealterten Membranen - in Abbildung 5.26 die Werte nach 800 s Sputtern dargestellt - lassen sich leichte Tendenzen erkennen, die darauf hinweisen, dass bei der FAP450 der Anteil an C-C/C-H durch den pH0-Test steigt und F-C sinkt, während der Anteil an C-C/C-H durch den pH3-Test leicht sinkt und F-C leicht steigt. Zieht man das Ergebnis aus den IR Spektren heran, dass die 'realistische Alterung' durch eine Mischung aus dem pH0- und pH3-Test imitiert werden könnte, scheint der Anteil aus dem pH3-Test allerdings zu überwiegen, da dieser sich ähnlich auswirkt wie die Alterung in realen Batteriesystemen.

Die XPS Analysen des CEM FS930 zeigen ähnlich der FAP450 einen steigenden Anteil an C-C/C-H durch den pH0-Test und sinkenden F-C-Anteil, während der Anteil an

C-C/C-H durch den pH3-Test leicht sinkt und F-C etwas steigt. Bei der CEM N115 hingegen sinkt der Anteil an C-C/C-H und steigt der Anteil an F-C durch beide Alterungstests. Dabei verursacht der pH3-Test größere prozentuale Abweichungen von der ungealterten Membran als der pH0-Test.

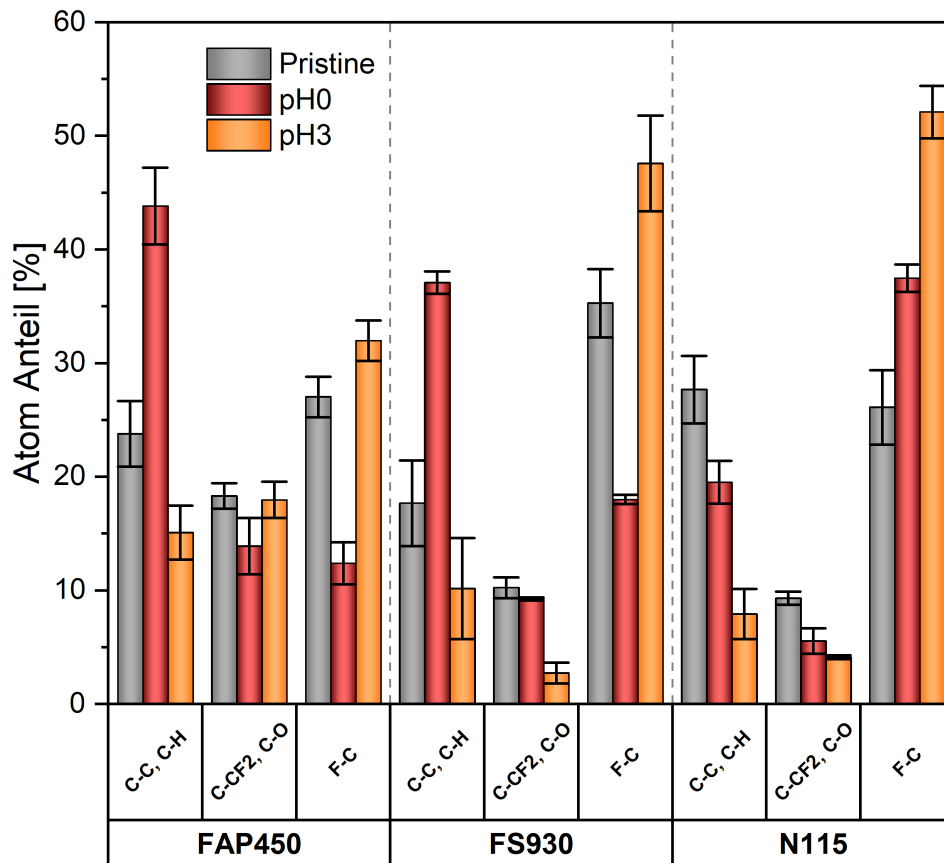


Abbildung 5.47 – Quantitative Analyse der XPS Ergebnisse nach 800 s Abtrag aus Messungen der Membranen FAP450, FS930 und N115: ungealterten Referenzmembran (Pristine), pH0- und pH3-Test

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Charakterisierung von degradierten Anionentauscher Membranen aus realen Vanadium-Redox-Flow Batteriesystemen

In dieser Arbeit wurden Anionentauschermembranen aus Batterie-Feldtests mit sehr unterschiedlichen Betriebsbedingungen und von verschiedenen Stellen in den Stacks analysiert. Membranen, die durch den Betrieb im hohen Ladezustand (SOC) übermäßig belastet waren, wurden mit solchen verglichen, die nur milden Betriebsbedingungen oder Ölkontaminationen ausgesetzt waren. Ionentauschkapazität, Permeabilität und Quellvermögen wurden als relevante Membraneigenschaften für die resultierende Zelleistung identifiziert und zeigten irreversible Veränderungen. Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS-Analysen) und Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC-Analysen) wurden als Fingerprint-Methoden eingesetzt und gaben Aufschluss über korrelierte Veränderungen in der zugrunde liegenden Struktur. Die signifikantesten Abweichungen von der ungealterten Referenzmembran werden für die Membran aus der Mitte des Stacksystems beobachtet, die einem einjährigen Feldtest mit hohen Ladezuständen ausgesetzt war. SAXS- und DSC-Analysen zeigen eine Abnahme der Kristallinität und gaben darüber hinaus einen Hinweis auf eine reduzierte Polymerkettenlänge. Zwei weitere Phänomene sind auf die strukturellen Veränderungen zurückzuführen: Zum einen nimmt das Quellvermögen in der Membran im Vergleich zur unbehandelten Membran ab, während die Diffusion zunimmt. Generell hätte man annehmen können, dass die Diffusion aufgrund des geringeren Wassergehalts in den Ionomerkanälen reduziert ist. Zweitens ist die IEC reduziert, obwohl der Ionomer-Peak in der SAXS-Analyse ähnlich wie bei der unbehandelten Membran ist. Dies liegt daran, dass in der SAXS-Analyse nur die strukturellen Parameter (beispielsweise orientierte zylindrische Ionomerkanäle) sichtbar sind, nicht

aber die Ionenaustauschgruppen. Außerdem wird bei dieser Methode die Membran im trockenen Zustand gemessen, so dass auch die Wasseraufnahme keinen Einfluss auf den Ionomer-Peak hat.

Membranen, die nach einem dreijährigen Feldtest außer Betrieb genommen wurden, entweder als erste Membran im Stack oder aus der Mitte des Stacks, scheinen eine verringerte Permeabilität zu haben, was vermutlich auf eine geringere Protonendiffusion, induziert durch blockierende Moleküle, zurückzuführen ist. Der Blockierungsprozess kann jedoch reversibel sein und ist kein direktes Maß für die Alterung der Membran. Die SAXS- und DSC-Analysen zeigen strukturelle Unterschiede zwischen der unberührten Membran und derjenigen nach drei Jahren im Einsatz. Die Membran mit hohem SOC und einjährigem Betrieb zeigt jedoch die meisten Veränderungen in der Kristallinität, so dass die Betriebszeit einen geringen Einfluss auf die Membrandegradation hat, eine übermäßige Beanspruchung der Membran durch den hohen SOC hingegen schon. Somit konnte bisher kein direkter Nachweis für den Einfluss der Betriebszeit auf die Membranalterung erbracht werden.

Die ölkontaminierten Membranen zeigen keine gravierenden Alterungseffekte. Daher erscheinen Membranen mit weniger als 5 at.-% Silikonen auf der Oberfläche für den Betrieb noch akzeptabel.

Membranen nach einjährigem Betrieb mit hohen SOC's aus der Mitte des Stapels sind stärker gealtert als Membranen vom Ende des Stapels. Nach dreijährigem Betrieb unter milden Bedingungen ist jedoch die erste Membran im Stacksystem etwas stärker gealtert als die mittlere. Die hartnäckigeren Verblockungsprozesse führen zu einer Reduzierung der Coulomb Effizienz bei hohen Stromdichten. Tatsächlich kann die Membran noch betrieben werden, insbesondere wenn die Membranblockierung reversibel ist.

Die Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) ist eine aufschlussreiche und einfach anzuwendende Methode zum Nachweis von Veränderungen der Morphologie aufgrund dieses Degradationsprozesses und wird für die Auswertung von beschleunigten Degradationstests vorgeschlagen.

6.2 Entwicklung von beschleunigten Alterungstests für Membranen der Vanadium-Redox-Flow Batterie

In dieser Arbeit wurden verschiedene beschleunigte Alterungstests vorgestellt, darunter *in-situ* elektrochemische Zelltests mit Potenzialen bis zu 2,0 V, *ex-situ*-Immersionsversuche in V^{5+} -haltigem Elektrolyt und verschiedene chemische Experimente mit Wasserstoffperoxid. Die vielversprechendsten Methoden waren die Fenton-ähnlichen Tests. Bei diesen Tests wurden die Bedingungen an das Batteriesystem angepasst, die Eisenkonzentration und der pH-Wert verändert. Es zeigte sich, dass die Eigenschaftsänderungen der Membranen, die dem Fenton-ähnlichen Prozess unterzogen wurden, denen von realen Batteriesystemen ähneln: Mit zunehmender Degradation der Membran konnte die Permeabilität entweder erhöht oder deutlich gesenkt werden, während die Ionentauschkapazität, das Quellvermögen und die Kristallinität des Polymers reduziert wurden.

Alle untersuchten Anionen- und Kationentauschermembranen zeigen eine signifikante Degradation, wenn sie den Fenton-ähnlichen Tests unterzogen werden. Daher scheint die Methode der beschleunigten Alterung funktional zu sein und die reale Membrandegradation konnte somit durch diese Fenton-Prozesse nachgeahmt werden.

Generell sind die Fenton-ähnlichen beschleunigten Degradationstestroutinen eine aufschlussreiche und einfach anwendbare Methode zur Nachahmung von Alterungsprozessen in realen Batteriesystemen und können zur Bewertung der verschiedenen Membranen hinsichtlich ihrer chemischen Stabilität eingesetzt werden.

6.3 Ausblick

Es wurden bisher die physikalischen und strukturellen Veränderungen der FAP450 Membranen aus realistisch gealterten Batteriesystemen untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Diffusion entweder stark ab- oder zugenommen hat. Zum einen stellt sich die Frage, was denn die genauen Diffusionsmechanismen sind. Es wird angenommen, dass der Transportmechanismus entweder der Oberflächentransportmechanismus (aufgrund von funktionellen Gruppen in der Membran) oder der 'Kreuer/Vehikel' Mechanismus oder eine Kombination aus beiden sein kann. Der Vehikel-Mechanismus zeigt sich im Cross-Over von Vanadium-Ionen/Protonen, der mit einer Wasserverschiebung einhergeht [45–47]. Das kann zu einem Wasser-Ungleichgewicht führen, welches das Elektrolytvolumen in den jeweiligen Halbzellen verändert. Dieses Phänomen ist auch in dieser Arbeit an der zunehmenden Verschiebung des Elektrolytvolumens in den Tanks zu erkennen gewesen, je degradierter die Membran war. Allerdings wäre es hier interessant die genauen Mechanismen und die dominierende Größe zu untersuchen, um den Alterungsprozess besser zu verstehen.

Außerdem wäre es auch noch interessant zu untersuchen, was genau die Membranblockierung verursacht. Wir können bislang nur vermuten, dass diese nicht direkt mit der funktionellen Gruppe in Zusammenhang steht, da die Ionentauschkapazität auf dem gleichen Niveau wie die ungealterte Referenzmembran bleibt. Zudem könnte noch untersucht werden, was auf molekularer Ebene aufgrund der strukturellen Degradation passiert.

Man könnte ergänzend noch verschieden gealterte Kationentauschermembranen untersuchen, die aus realen Batteriesystemen stammen. Anbieten würde sich FS930 und N115, da bereits mit diesen beschleunigte Alterungstests durchgeführt wurden. Als Anschlussprojekt wäre sinnvoll auch Alterungsprozesse von anderen Redox-Flow Batteriesystemen zu untersuchen, beispielsweise mit organischen Elektrolyten. Diese sind momentan im Aufwind und erfreuen sich wachsender Beliebtheit aufgrund guter Umwelteigenschaften und des stark schwankenden Vanadiumpreises.

Literatur

- (1) Burger, B. Energy-Charts hrsg. von Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, <https://energy-charts.info/charts/> (besucht am 25.08.2021).
- (2) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Hrsg. Erneuerbare Energien <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Dossier/erneuerbare-energien.html> (besucht am 25.08.2021).
- (3) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Hrsg. Speichertechnologien <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Textsammlungen/Energie/speichertechnologien.html> (besucht am 25.08.2021).
- (4) Giesecke, J.; Mosonyi, E., *Wasserkraftanlagen, Planung, Bau und Betrieb*, 3., aktualisierte und wesentlich erweiterte Auflage; Springer eBook Collection Computer Science and Engineering, Giesecke, Jürgen (VerfasserIn) Mosonyi, Emil (VerfasserIn) Giesecke, Jürgen (VerfasserIn) Mosonyi, Emil (VerfasserIn); Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg und s.l., 2003; 812 S.
- (5) Popp, M., *Speicherbedarf Bei Einer Stromversorgung Mit Erneuerbaren Energien*, Popp, Matthias (VerfasserIn); Springer Berlin / Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; 167 S.
- (6) Nielsen, L.; Qi, D.; Brinkmeier, N.; Leithner, R. Druckluftspeicherkraftwerke zur Netzintegration erneuerbarer Energien, Vortrag auf der Tagung Dezentralisierung und Netzausbau, 4. Göttinger Tagung zu aktuellen Fragen zur Entwicklung der Energieversorgungsnetze Technische Universität Braunschweig, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik, Braunschweig 2.
- (7) Eberle, U.; von Helmholt, R. *Energy & Environmental Science* **2010**, *3*, 689.
- (8) Gao, Z.; Mogni, L. V.; Miller, E. C.; Railsback, J. G.; Barnett, S. A. *Energy & Environmental Science* **2016**, *9*, 1602–1644.

- (9) Jensen, S. H.; Graves, C.; Mogensen, M.; Wendel, C.; Braun, R.; Hughes, G.; Gao, Z.; Barnett, S. A. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 2471–2479.
- (10) Zhang, S.; Yin, C.; Xing, D.; Yang, D.; Jian, X. *Journal of Membrane Science* **2010**, *363*, PII: S0376738810005983, 243–249.
- (11) Thielmann, A.; Sauer, A.; Schnell, M.; Isenmann, R.; Wietschel, M. Technologie-Roadmap Stationäre Energiespeicher 2030 hrsg. von Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI, <https://www.isi.fraunhofer.de/content/dam/isi/dokumente/cct/lib/TRM-SES.pdf> (besucht am 19. 11. 2021).
- (12) Kear, G.; Shah, A. A.; Walsh, F. C. *Int. J. Energy Res.* **2012**, *36*, 1105–1120.
- (13) Joerissen, L.; Garche, J.; Fabjan, C.; Tomazic, G. *Journal of Power Sources* **2004**, *127*, PII: S0378775303009431, 98–104.
- (14) Skyllas-Kazacos, M.; Kazacos, G.; Poon, G.; Verseema, H. *Int. J. Energy Res.* **2010**, *34*, 182–189.
- (15) Skyllas-Kazacos, M.; Kazacos, M. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, PII: S0378775311013176, 8822–8827.
- (16) Kim, S.; Tighe, T. B.; Schwenzer, B.; Yan, J.; Zhang, J.; Liu, J.; Yang, Z.; Hickner, M. A. *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, *41*, PII: 313, 1201–1213.
- (17) Schwenzer, B.; Zhang, J.; Kim, S.; Li, L.; Liu, J.; Yang, Z. *ChemSusChem* **2011**, *4*, Journal Article Research Support, U.S. Gov’t, Non-P.H.S. Review, 1388–1406.
- (18) Chen, D.; Hickner, M. A. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, *15*, Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov’t Research Support, U.S. Gov’t, Non-P.H.S., 11299–11305.
- (19) Noack, J.; Roznyatovskaya, N.; Herr, T.; Fischer, P. *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 9912–9947.
- (20) Weber, A. Z.; Mench, M. M.; Meyers, J. P.; Ross, P. N.; Gostick, J. T.; Liu, Q. *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, *41*, PII: 348, 1137–1164.
- (21) You, D.; Zhang, H.; Chen, J. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, PII: S0013468609009128, 6827–6836.
- (22) Li, X.; Zhang, H.; Mai, Z.; Zhang, H.; Vankelecom, I. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1147.

- (23) Parasuraman, A.; Lim, T. M.; Menictas, C.; Skyllas-Kazacos, M. *Electrochimica Acta* **2013**, *101*, PII: S0013468612015459, 27–40.
- (24) Ulaganathan, M.; Aravindan, V.; Yan, Q.; Madhavi, S.; Skyllas-Kazacos, M.; Lim, T. M. *Advanced Materials Interfaces* **2016**, *3*, 1500309.
- (25) Prifti, H.; Parasuraman, A.; Winardi, S.; Lim, T. M.; Skyllas-Kazacos, M. *Membranes* **2012**, *2*, Journal Article, 275–306.
- (26) Pivovar, B. S.; Wang, Y.; Cussler, E. L. *Journal of Membrane Science* **1999**, *154*, PII: S0376738898002646, 155–162.
- (27) Hwang, G. *Journal of Membrane Science* **1997**, *132*, PII: S0376-7388(97)00040-9, 55–61.
- (28) Mitsutaka, M. EP790658 (Europe), or DE69703399 (Germany), or ES2153611 (Spain) (1997), EP790658 (Europe), or DE69703399 (Germany), or ES2153611 (Spain).
- (29) Roy, A.; Lee, H.-S.; McGrath, J. E. *Polymer* **2008**, *49*, PII: S0032386108007568, 5037–5044.
- (30) Cho, H.; Krieg, H. M.; Kerres, J. A. *Membranes* **2019**, *9*, Journal Article, 31.
- (31) Cho, H.; Krieg, H. M.; Kerres, J. A. *Membranes* **2018**, *8*, Journal Article, 33.
- (32) Xing, D.; Zhang, S.; Yin, C.; Yan, C.; Jian, X. *Materials Science and Engineering: B* **2009**, *157*, PII: S0921510708005229, 1–5.
- (33) Lee, H.-S.; Roy, A.; Lane, O.; Dunn, S.; McGrath, J. E. *Polymer* **2008**, *49*, PII: S0032386107011834, 715–723.
- (34) Norsten, T. B.; Guiver, M. D.; Murphy, J.; Astill, T.; Navessin, T.; Holdcroft, S.; Frankamp, B. L.; Rotello, V. M.; Ding, J. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1814–1822.
- (35) Chromik, A.; dos Santos, A. R.; Turek, T.; Kunz, U.; Häring, T.; Kerres, J. *Journal of Membrane Science* **2015**, *476*, PII: S0376738814008722, 148–155.
- (36) Kwon, O.; Park, S.; Kim, J. G.; Son, B.; Lee, D.-H. *International Journal of Energy Research* **2015**, *39*, 1698–1713.
- (37) Schmidt-Rohr, K.; Chen, Q. *DOE Hydrogen Program* **2007**, 975–978.

- (38) Hsu, W. Y.; Gierke, T. D. *Journal of Membrane Science* **1983**, *13*, PII: S037673880081563X, 307–326.
- (39) Schmidt-Rohr, K.; Chen, Q. *Nature materials* **2008**, *7*, Journal Article, 75–83.
- (40) Fernandez Bordín, S. P.; Andrada, H. E.; Carreras, A. C.; Castellano, G. E.; Oliveira, R. G.; Galván Josa, V. M. *Polymer* **2018**, *155*, PII: S0032386118308504, 58–63.
- (41) Rubatat, L.; Rollet, A. L.; Gebel, G.; Diat, O. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4050–4055.
- (42) Gebel, G.; Diat, O. *Fuel Cells* **2005**, *5*, 261–276.
- (43) Gierke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1981**, *19*, 1687–1704.
- (44) Mabuchi, T.; Tokumasu, T. *The journal of physical chemistry. B* **2018**, *122*, Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't, 5922–5932.
- (45) You, D.; Zhang, H.; Sun, C.; Ma, X. *J. Power Sources* **2011**, 1578–1585.
- (46) Corcuera, S.; Skyllas-Kazacos, M. *Eur. Chem. Bull.* **2012**, 511–519.
- (47) Xiong, B.; Zhao, J.; Wei, Z.; Skyllas-Kazacos, M. *Journal of Power Sources* **2014**, *262*, PII: S0378775314004339, 50–61.
- (48) Mohammadi, T.; Skyllas-Kazacos, M. *Journal of Power Sources* **1995**, *56*, PII: 0378775395800148, 91–96.
- (49) Liao, J. B.; Lu, M. Z.; Chu, Y. Q.; Wang, J. L. *Journal of Power Sources* **2015**, *282*, PII: S0378775315002487, 241–247.
- (50) Peckham, T. J.; Holdcroft, S. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2010**, *22*, Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't Review, 4667–4690.
- (51) LI, X.; WANG, Z.; LU, H.; ZHAO, C.; NA, H. *Journal of Membrane Science* **2005**, *254*, PII: S0376738805000578, 147–155.
- (52) LI, X.; HAO, X.; XU, D.; ZHANG, G.; ZHONG, S.; NA, H.; WANG, D. *Journal of Membrane Science* **2006**, *281*, PII: S0376738806003863, 1–6.
- (53) Li, X.; Zhang, G.; Xu, D.; Zhao, C.; Na, H. *Journal of Power Sources* **2007**, *165*, PII: S0378775306025298, 701–707.

- (54) Hickner, M. A.; Ghassemi, H.; Kim, Y. S.; Einsla, B. R.; McGrath, J. E. *Chemical reviews* **2004**, *104*, Journal Article, 4587–4611.
- (55) Kawai, K.; Mabuchi, T.; Tokumasu, T. *Macromolecular Theory and Simulations* **2020**, *29*, 1900047.
- (56) Epstein, N. *Chemical Engineering Science* **1989**, *44*, PII: 0009250989850535, 777–779.
- (57) Grathwohl, P., *Diffusion in Natural Porous Media, Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics*, 1st ed.; Topics in Environmental Fluid Mechanics Ser, Bd. v.1, Grathwohl, Peter (VerfasserIn) Dagan, Gedeon (MitwirkendeR) List, John (MitwirkendeR) Grathwohl, Peter (VerfasserIn) Dagan, Gedeon (MitwirkendeR) List, John (MitwirkendeR); Springer: New York, NY, 1998; 216 S.
- (58) Chen, D.; Wang, S.; Xiao, M.; Han, D.; Meng, Y. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, PII: S0378775310008517, 7701–7708.
- (59) Yin, B.; Li, Z.; Dai, W.; Wang, L.; Yu, L.; Xi, J. *Journal of Power Sources* **2015**, *285*, PII: S0378775315005182, 109–118.
- (60) Babuponnusami, A.; Muthukumar, K. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, *2*, PII: S2213343713002030, 557–572.
- (61) Sychev, A. Y.; Isak, V. G. *Russ. Chem. Rev.* **1995**, *64*, 1105–1129.
- (62) Rivas, F. J.; Beltrán, F. J.; Frades, J.; Buxeda, P. *Water Research* **2001**, *35*, PII: S0043135400002852, 387–396.
- (63) Ma, Y.-S.; Huang, S.-T.; Lin, J.-G. *Water Science and Technology* **2000**, *42*, 155–160.
- (64) Babuponnusami, A.; Muthukumar, K. *CLEAN - Soil, Air, Water* **2011**, *39*, 142–147.
- (65) Kavitha, V.; Palanivelu, K. *Water Research* **2005**, *39*, Journal Article, 3062–3072.
- (66) Xu, X.-R.; Li, X.-Y.; Li, X.-Z.; Li, H.-B. *Separation and Purification Technology* **2009**, *68*, PII: S1383586609002202, 261–266.
- (67) Kwon, B. G.; Lee, D. S.; Kang, N.; Yoon, J. *Water Research* **1999**, *33*, PII: S004313549800428X, 2110–2118.

- (68) LibreTexts™, Hrsg. General chemistry UC Davis Office of the Provost, UC Davis Library, California State University Affordable Learning Solutions Program and Merlot, <https://LibreTexts.org>.
- (69) Zatoń, M.; Rozière, J.; Jones, D. J. *Sustainable Energy & Fuels* **2017**, *1*, 409–438.
- (70) Shah, A. A.; Ralph, T. R.; Walsh, F. C. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, B465–B484.
- (71) Curtin, D. E.; Lousenberg, R. D.; Henry, T. J.; Tangeman, P. C.; Tisack, M. E. *Journal of Power Sources* **2004**, *131*, PII: S0378775304000175, 41–48.
- (72) Xie, T.; Hayden, C. A. *Polymer* **2007**, *48*, PII: S0032386107007537, 5497–5506.
- (73) Ghassemzadeh, L.; Kreuer, K.-D.; Maier, J.; Müller, K. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 14635–14645.
- (74) Dreizler, A. M.; Roduner, E. *Fuel Cells* **2012**, *12*, 132–140.
- (75) Danilczuk, M.; Coms, F. D.; Schlick, S. *Fuel Cells* **2008**, *8*, 436–452.
- (76) Vijayakumar, M.; Bhuvanewari, M. S.; Nachimuthu, P.; Schwenzer, B.; Kim, S.; Yang, Z.; Liu, J.; Graff, G. L.; Thevuthasan, S.; Hu, J. *Journal of Membrane Science* **2011**, *366*, PII: S0376738810007878, 325–334.
- (77) Komoroski, R. A.; Mauritz, A. K. *American Chemical Society, Washington, DC* **1982**, 113–138.
- (78) Derr, I.; Bruns, M.; Langner, J.; Fetyan, A.; Melke, J.; Roth, C. *Journal of Power Sources* **2016**, *325*, PII: S037877531630742X, 351–359.
- (79) Derr, I.; Fetyan, A.; Schutjajew, K.; Roth, C. *Electrochimica Acta* **2017**, *224*, PII: S0013468616325919, 9–16.
- (80) Derr, I.; Przyrembel, D.; Schweer, J.; Fetyan, A.; Langner, J.; Melke, J.; Weinelt, M.; Roth, C. *Electrochimica Acta* **2017**, *246*, PII: S0013468617312884, 783–793.
- (81) Nibel, O.; Taylor, S. M.; Pătru, A.; Fabbri, E.; Gubler, L.; Schmidt, T. J. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A1608–A1615.
- (82) Pezeshki, A. M.; Sacci, R. L.; Veith, G. M.; Zawodzinski, T. A.; Mench, M. M. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A5202–A5210.
- (83) Schneider, J.; Bulczak, E.; El-Nagar, G.; Gebhard, M.; Kubella, P.; Schnucklake, M.; Fetyan, A.; Derr, I.; Roth, C. *Batteries* **2019**, *5*, PII: batteries5010016, 16.

- (84) Schneider, J.; Tichter, T.; Khadke, P.; Zeis, R.; Roth, C. *Electrochimica Acta* **2020**, *336*, PII: S0013468619323825, 135510.
- (85) Park, S.-K.; Shim, J.; Yang, J. H.; Jin, C.-S.; Lee, B. S.; Lee, Y.-S.; Shin, K.-H.; Jeon, J.-D. *Electrochimica Acta* **2014**, *116*, PII: S0013468613023049, 447–452.
- (86) *Redox flow batteries, Fundamentals and applications*, eng; Li, X., Zhang, H., Zhang, J., Hrsg.; Electrochemical Energy Storage and Conversion, Li, Xianfeng (HerausgeberIn) Zhang, Huamin (HerausgeberIn) Zhang, Jiujun (HerausgeberIn) Li, Xianfeng (HerausgeberIn) Zhang, Huamin (HerausgeberIn) Zhang, Jiujun (HerausgeberIn); CRC Press: Boca Raton, Fla., 2018, 442 S.
- (87) Noh, C.; Jung, M.; Henkensmeier, D.; Nam, S. W.; Kwon, Y. *ACS applied materials & interfaces* **2017**, *9*, Journal Article, 36799–36809.
- (88) Zeng, Y. K.; Zhao, T. S.; An, L.; Zhou, X. L.; Wei, L. *Journal of Power Sources* **2015**, *300*, PII: S0378775315303608, 438–443.
- (89) Chen, D.; Hickner, M. A.; Agar, E.; Kumbur, E. C. *ACS applied materials & interfaces* **2013**, *5*, Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't Research Support, U.S. Gov't, Non-P.H.S., 7559–7566.
- (90) Cho, H.; Atanasov, V.; Krieg, H. M.; Kerres, J. A. *Polymers* **2020**, *12*, Journal Article The authors declare no conflict of interest. Journal Article The authors declare no conflict of interest., DOI: 10.3390/polym12040915.
- (91) Cunha, Á.; Martins, J.; Rodrigues, N.; Brito, F. P. *International Journal of Energy Research* **2015**, *39*, 889–918.
- (92) Liu, S.; Wang, L.; Li, D.; Liu, B.; Wang, J.; Song, Y. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 17590–17597.
- (93) Wang, W.; Kim, S.; Chen, B.; Nie, Z.; Zhang, J.; Xia, G.-G.; Li, L.; Yang, Z. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 4068.
- (94) Wei, X.; Li, L.; Luo, Q.; Nie, Z.; Wang, W.; Li, B.; Xia, G.-G.; Miller, E.; Chambers, J.; Yang, Z. *Journal of Power Sources* **2012**, *218*, PII: S037877531201083X, 39–45.
- (95) Zeng, Y. K.; Zhao, T. S.; Zhou, X. L.; Zeng, L.; Wei, L. *Applied Energy* **2016**, *182*, PII: S0306261916312351, 204–209.

- (96) Barsoukov, E.; Macdonald, J. R., *Impedance spectroscopy, Theory, experiment, and applications*, 2. ed., Barsoukov, Evgenij (HerausgeberIn); Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2005; 595 S.
- (97) Ye, J.; Lou, X.; Wu, C.; Wu, S.; Ding, M.; Sun, L.; Jia, C. *Frontiers in chemistry* **2018**, *6*, Journal Article, 549.
- (98) Jia, C.; Cheng, Y.; Ling, X.; Wei, G.; Liu, J.; Yan, C. *Electrochimica Acta* **2015**, *153*, PII: S0013468614023421, 44–48.
- (99) Nawn, G.; Vezzù, K.; Negro, E.; Pace, G.; Park, J. W.; Wycisk, R.; Cavinato, G.; Pintauro, P. N.; Di Noto, V. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2019**, *21*, Journal Article, 10357–10369.
- (100) Di Noto, V.; Boaretto, N.; Negro, E.; Giffin, G. A.; Lavina, S.; Polizzi, S. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, PII: S0360319911018374, 6199–6214.
- (101) Lenz, S.; Bonini, M.; Nett, S. K.; Lechmann, M. C.; Emmerling, S. G.; Kappes, R. S.; Memesa, M.; Timmann, A.; Roth, S. V.; Gutmann, J. S. *The European Physical Journal Applied Physics* **2010**, *51*, PII: ap09119, 10601.
- (102) Beaucage, G.; Kammler, H. K.; Pratsinis, S. E. *Journal of Applied Crystallography* **2004**, *37*, PII: S0021889804008969, 523–535.
- (103) Scofield, J. H. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1976**, *8*, PII: 0368204876800151, 129–137.
- (104) Strohmeier, B. R.; White, R. G.; Nunney, T. S.; Mack, P.; Wright, A. E. *Microscopy and Microanalysis* **2012**, *18*, PII: S1431927612006447, 918–919.
- (105) Fisher, S.; Kunin, R. *Analytical Chemistry* **1955**, *27*, 1191–1194.
- (106) Kerres, J.; Cui, W.; Disson, R.; Neubrand, W. *Journal of Membrane Science* **1998**, *139*, PII: S0376738897002536, 211–225.
- (107) Roznyatovskaya, N. V.; Fühl, M.; Roznyatovsky, V. A.; Noack, J.; Fischer, P.; Pinkwart, K.; Tübke, J. *Energy Technol.* **2020**, *8*, 2000445.
- (108) Robin, C.; Gérard, M.; Quinaud, M.; d'Arbigny, J.; Bultel, Y. *Journal of Power Sources* **2016**, *326*, PII: S0378775316308746, 417–427.
- (109) Benjamin, A.; Agar, E.; Dennison, C. R.; Kumbur, E. C. *Electrochemistry Communications* **2013**, *35*, PII: S1388248113003007, 42–44.

- (110) Militello, M. C.; Gaarenstroom, S. W. *Surface Science Spectra* **1999**, *6*, 141–145.

Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für die Betreuung und das Ermöglichen dieser Promotion am IAM-ESS.

Ein spezieller Dank gilt Prof. Dr. Christina Roth, die mir jederzeit zur Seite gestanden hat. Vielen Dank für die Ermutigungen und die engagierte Betreuung in dieser Zeit, ebenso wie für die unzähligen Diskussionen, Korrekturen und Ratschläge.

Ich möchte mich bei Thomas Lüth für die Starthilfe in das Thema Redox-Flow Batterien bedanken, sowie für die vielen Diskussionen und Vernetzungen.

Darüber hinaus danke ich denen, die für mich Messungen durchgeführt, ausgewertet und/oder beim Verstehen geholfen haben: Dr. Nico Dingenouts, Judith Jung, Vanessa Trouillet, Udo Geckle, Marcus Müller, Marcel Häringer und Rüdiger Schweiß.

Ein besonderer Dank gilt meiner geschätzten Kollegin Jessica Pfisterer und den tatkräftigen 'Technikern' Philipp Richter, Heinz-Robert Goebel, Liuda Mereacre und Richard Schneider für die Motivation, Unterstützung und das offene Ohr zu jeder Zeit. Ebenso bedanke ich mich bei meinen 'Hiwis' Rupert Pretzler, Kai Müller und Adriana Drama-lieva.

Für die gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei den Projektpartnern, insbesondere Jonathan Schneider (FU Berlin), Claudia Weidlich (DFI), Peter Fischer und Nataliya Roznyatovskaya (ICT), Tomas Klicpera (FumaTech), Rüdiger Schweiß (SGL), Thomas Beyer (GfE), Joachim Langner und Igor Derr (Schmid). Ein Dank gilt ebenso dem Geldgeber des DegraBat Projekts, dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BmWi) (Förderkennzeichen 03ET6129D).

Ein riesiges Dankeschön gilt all meinen Freunden und meiner Familie, die mir jederzeit den größtmöglichen Rückhalt gaben.