

**“Neue Hochenergie-Elektrolyte zum sicheren Betrieb von
Brom/Bromid-Halbzellen in Wasserstoff-Brom-Redox-Flow-
Batterien”**

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

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

DISSERTATION

von
M.Eng. Michael Küttinger
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 15.11.2024

Erstgutachter: Prof. Dr. Jens Tübke (KIT Karlsruhe)

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Christina Roth (Universität Bayreuth)

Danksagungen

Die vorliegende Dissertation wurde unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. Jens Tübke vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) in der Fakultät Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) angefertigt. Die praktischen Arbeiten wurden in der Gruppe Redox-Flow-Batterien am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT) durchgeführt.

Für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung, Begutachtung und Prüfung dieser Arbeit möchte ich ganz herzlich Herrn Prof. Dr. rer. nat. Jens Tübke (KIT) danken. Frau Prof. Dr.-Ing. Christina Roth (Universität Bayreuth) danke ich ganz herzlich für ihre Bereitschaft zur Begutachtung, Prüfung dieser Arbeit und ihrer Teilnahme an der Prüfungskommission.

Die Möglichkeit zur Durchführung der praktischen Arbeiten durch Finanzierung und Zugang zu technischem Equipment wurde durch das Fraunhofer ICT ermöglicht. Für tiefgehende und zielführende fachliche Diskussionen zu meinem Forschungsthema bedanke ich mich bei Dr. rer. nat. Peter Fischer, Dr. Nataliya Roznyatovskaya, Dr.-Ing. Tatjana Henning, sowie bei Dr. Brenda Martinez Cantu. Für die Zusammenarbeit bedanke ich mich bei der Gruppe Redox-Flow-Batterien. Bei Dr. Ran Elazari (Israel Chemicals Limited – Industrial Products) bedanke ich mich besonders für die Finanzierung eines Industrieprojekts, das mir eine Möglichkeit zum Start und zur Umsetzung meiner Dissertation gegeben hat. Für die Unterstützung beim Publizieren und Diskutieren meiner Forschungsergebnisse bedanke ich mich herzlich bei Jakub K. Włodarczyk, Paulette A. Loichet Torres und Dr. rer. nat. Peter Fischer. Meinem Bruder Christian Küttinger danke ich herzlich für das detaillierte Korrekturlesen der Dissertation.

Während des Zeitraums der Erarbeitung meiner Dissertation habe ich vielfältige Projekte bearbeitet, wobei ich die Möglichkeit hatte, einige sehr motivierte, aufgeschlossene und zielstrebige Studierende während ihrer Praktika und Abschlussarbeiten zu betreuen und zu fördern. Ich bedanke mich für deren außerordentliches Engagement: Ruben Brunetaud, Mathieu Cappon, Camilla Carraro, Daniela Daubner, Colin Dessornes, Théo Favergé, Paulette A. Loichet Torres, Alexandre Meyer, Emeline Meyer, Raphaël Riasse, Dennis Schwab und Estefano Wunsch.

Ich danke dem Team der Elektrokatalysegruppe des Instituts für Elektrochemische Technologien (IAM-ET) des KIT für die Unterstützung und Mitwirkung an der Verteidigung meiner Dissertation.

Für die vielen guten Stunden und die breite mentale Unterstützung vor allem in der Endphase meiner Dissertation danke ich außerordentlich meinen Freunden Anke, Antoine, Brenda, Christine, Dunja, Diego, Elisa, Estefano, Jana, Jakub, Joël, Katharina, Matteo, Nicola, Thilo und Tina.

Besonders möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinen Eltern, meinem Bruder Christian und meiner Schwägerin Martina für deren Unterstützung bedanken. Sie haben meinen Lebens- und Ausbildungsweg bis heute begleitet und mich in jedem Moment unterstützt und getragen. Herzlichen Dank an Euch!

Schlüsselworte / Keywords

Elektrochemische Energiespeicherung	Electrochemical energy storage
Wasserstoff-Brom-Redox-Flow-Batterie	Hydrogen bromine redox flow battery
Wässrige Bromelektrolyte	Aqueous bromine electrolytes
Bromkomplexierungsadditive	Bromine complexing agents
Elektrolytentwicklung	Electrolyte development
Zweiphasenelektrolyte	Two phase electrolyte
Betriebssicherheit von Bromelektrolyten	Operational safety of bromine electrolytes
Leistungsfähigkeit von Elektrolyten	Performance of electrolytes
Zyklierfähigkeit von Elektrolyten	Durability of electrolytes

Kurzfassung

In der vorliegenden Dissertation wurden erstmals sichere Wasserstoffbromid(HBr)/Brom(Br_2)-Hochenergie-Elektrolyte für die Anwendung in Wasserstoff-Brom-Redox-Flow Batterien (H_2/Br_2 -RFB) mit einer praktisch nutzbaren Elektrolytkapazität von 179,6 Ah L⁻¹ entwickelt. Deren hohe Kapazität wird durch die sehr hohe Löslichkeit von Br_2 in HBr-Lösungen als Polybromide (Br_3^- , Br_5^- , Br_7^-) ermöglicht, woraus sich konzentrationsbasierte Ladungszustände *SoC* des Elektrolyten definieren: $SoC = 0\%$ mit $c(\text{HBr}) = 7,7\text{ M}$ und $SoC = 100\%$ mit $c(\text{HBr}) = 1\text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) = 3,35\text{ M}$. Diese Definition erfolgt auf Basis der Limitierungen durch die Löslichkeit von Br_2 im Elektrolyten, die Leitfähigkeit des Elektrolyten und der NafionTM-Membran in der Zelle. Erstmals ist es aufgrund dieser Arbeit möglich, Anteile an Brom in unterschiedlichen Polybromiden in flüssigen Elektrolytphasen mittels Ramanspektroskopie zu bestimmen. Anhand von erstmals ermittelten Polybromidkonzentrationen in HBr-Elektrolyten, war es möglich zu zeigen, dass die in der Literatur bekannten Polybromidgleichgewichte für Br_3^- und Br_5^- nicht bei hohen HBr/ Br_2 -Konzentrationen gültig sind.

Br_2 hat in diesen Elektrolyten einen hohen Dampfdruck, ist gesundheitsschädlich, sowie korrosiv gegenüber Zellmaterialien und tritt über die Membran in die negative Wasserstoffhalbzelle. Diese Einflüsse werden durch einen Einsatz von Bromkomplexierungsmitteln (BCA) im Elektrolyten verringert. Aufgrund der mangelnden Löslichkeit von $[\text{BCA}]^+$ -Kationen und Polybromidanionen in wässriger Lösung, wird eine zweite flüssige Phase, eine schwere Salzschnmelze gebildet. Aus 38 unterschiedlichen $[\text{BCA}]^+$ -Kationen wurde anhand des Einflusses auf die Elektrolyteigenschaften ein BCA ausgewählt, dass für eine Anwendung in der Zelle geeignet ist: 1-Ethylpyridin-1-iumbromid $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$. $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ (1,11 M) ist im Elektrolyten löslich, bildet eine stabile flüssige Salzschnmelze im gesamten *SoC*-Bereich und bindet Br_2 ausreichend (89 mol%) aber moderat ($c(\text{Br}_2,\text{aq}) \leq 0,26\text{ M}$), um sichere Elektrolyte zu erhalten. Während des Entladevorgangs wird weiterhin eine ausreichende Br_2 -Menge für die Entladereaktion zur Verfügung gestellt.

Große organische $[\text{BCA}]^+$ -Kationen sind in HBr-Lösungen unlöslich. Symmetrische $[\text{BCA}]^+$ -Kationen mit kleinen Methyl- und Ethylresten bilden Kristalle anstatt einer flüssigen Salzschnmelze und BCAs mit langen Alkylresten wie *n*-Butyl oder *n*-Hexyl binden Br_2 zu stark (> 95 mol%), sodass sie für die Anwendung nicht in Frage kommen. Es wurden in der Arbeit erstmals und systematisch Br_2 -Konzentrationen, $[\text{BCA}]^+$ -Konzentrationen in Elektrolyten, Redoxpotentiale und Leitfähigkeit der Elektrolyte, Stabilität der Salzschnmelze und deren Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung je *SoC*, dem BCA-Grundmolekül und vor allem den Seitenketten der BCAs ausführlich untersucht.

Trotz hoher Br_2 -Konzentrationen der Salzschnmelze bis 13,6 M Br_2 ist ihre Anwendung in der H_2/Br_2 -RFB aufgrund ihrer geringen Leitfähigkeit und gleichzeitig hohen Viskositäten gegenüber wässrigen Elektrolytlösungen nicht möglich. Erstmals wurde nachgewiesen, dass die Salzschnmelzen nur aus $[\text{BCA}]^+$ -Kationen und Polybromidanionen Br_{2n+1}^- bestehen und wasserfrei, sowie frei von elementaren Br_2 sind. Die Leitfähigkeit der Salzschnmelze basiert auf einem Hopping-Mechanismus, der vorgeschlagen und diskutiert wird.

Im Betrieb schränken in der wässrigen Phase gelöste $[BCA]^+$ -Kationen die Leistungsfähigkeit der H_2/Br_2 -RFB zunächst enorm ein. $[C2Py]^+$ -Kationen in der Zelle bilden während des Ladevorgangs mit neu gebildeten Polybromiden geringfügig leitfähige Salzsäume im Elektrodenfilz (reversibel). Gleichzeitig treten die positiv geladenen $[BCA]^+$ -Kationen in Wechselwirkung mit negativ geladenen Sulfonatgruppen der NafionTM 117-Membran und verdrängen durch ihren hydrophoben Charakter Wasser aus der Membran (irreversibel). Membranleitfähigkeit und Elektrolytleitfähigkeit nehmen beide ab und starke Überspannungen treten auf. Obwohl der Elektrolyt sicherer wird, führt der Einsatz von BCAs zunächst zu einer Einschränkung des Zellverhaltens und nur 30 % (53,9 Ah L⁻¹) der angestrebten Kapazität (179,6 Ah L⁻¹) sind praktisch nutzbar. Langzeittests zeigen, dass der Übertritt von Wasser und Br_2 aus der Bromhalbzelle in die Wasserstoffhalbzelle beide nachteiligen Effekte intensiviert. Die Konzentration von $[C2Py]^+$ -Kationen sollte reduziert werden.

Durch gezielte Beeinflussung des BCA-Polybromid-Löslichkeitsgleichgewichts konnten bis zu 96 mol% der $[BCA]^+$ -Kationen im gesamten SoC-Betriebsbereich in die Salzsäume überführt werden. Ein Bromüberschuss im Stoffmengenverhältnis zwischen Br_2 und $[BCA]Br$ von $\geq 2,4$ führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten der Speicherung von $[BCA]^+$ -Kationen in der Salzsäume. Zwar steigen dadurch die Bromkonzentrationen in der wässrigen Lösung an, wobei jedoch weiterhin 74 mol% Br_2 in der Salzsäume gespeichert bleiben. Durch die starke Reduzierung der $[BCA]^+$ -Konzentration in wässriger Lösung, wurden die nachteiligen Effekte in der Bromhalbzelle weitestgehend unterdrückt. Das Zyklieverhalten kann im gesamten SoC-Bereich dem Zyklieverhalten von BCA-freien Elektrolyten, gleichgesetzt werden. Es wird damit erstmals eine praktisch nutzbare Kapazität von 179,6 Ah L⁻¹ mit BCAs in der H_2/Br_2 -RFB erreicht. Ohne $[C2Py]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase sollte die Überführung von Br_2 in die Salzsäume limitiert sein. Jedoch wurde erstmals ein neuer Absorptionsmechanismus zwischen der wässrigen Phase und der Salzsäume ermittelt, wobei nur Br_2 zwischen den Polybromiden auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche ausgetauscht wird. Die sichere Speicherung von Br_2 in der Salzsäume bleibt weiterhin gewährleistet.

Aufgrund der geringen Anschaffungskosten von ca. 57 EUR kWh⁻¹, auch für modifizierte Elektrolyte mit $[C2Py]Br$, ist der in der Arbeit entwickelte Elektrolyt eindeutig konkurrenzfähig gegenüber den Elektrolytkosten anderer Systeme (Vanadium-RFB \approx 241 EUR kWh⁻¹ oder höher).

Durch den Einsatz von BCAs wurde in dieser Arbeit ein kostengünstiger, neuartiger und sicherer Hochenergie-Elektrolyt auf Basis von Br_2/HBr für die H_2/Br_2 -RFB entwickelt. Mit diesem Elektrolyten konnte eine praktisch nutzbare Kapazität von 179,6 Ah L⁻¹ und eine Energiedichte im Entladebetrieb von 123,2 Wh L⁻¹ mit einer Energieeffizienz von 64,2 % erzielt werden. Dieser Elektrolyt erzielte in gleicher Zelle nahezu eine ähnliche Performance wie BCA-freie Elektrolyte (179,6 Ah L⁻¹/131,8 kWh L⁻¹/Effizienz 65,9 %), wird jedoch durch den Einsatz von BCA wesentlich sicherer in der H_2/Br_2 -RFB betrieben.

Abstract

In the present dissertation, safe high-energy electrolytes based on hydrobromic acid (HBr) and bromine (Br_2) have been developed for the first time for application in hydrogen-bromine redox flow batteries ($\text{H}_2/\text{Br}_2\text{-RFB}$) with a practically usable electrolyte capacity of 179.6 Ah L^{-1} . Its high capacity has been enabled by the very high solubility of Br_2 in HBr solutions in the form of polybromides (Br_3^- , Br_5^- , Br_7^-), which defines the concentration-based state of charge (SoC) of the electrolyte: $SoC = 0 \%$ with $c(\text{HBr}) = 7.7 \text{ M}$ and $SoC = 100 \%$ with $c(\text{HBr}) = 1 \text{ M}$ and $c(\text{Br}_2) = 3.35 \text{ M}$. This definition results from the limitations of the solubility of Br_2 in the electrolyte, as well as the conductivity of the electrolyte and the NafionTM membrane in the cell. For the first time, this study enables to determine the fractions of Br_2 bound in different polybromides in liquid electrolyte phases by means of Raman spectroscopy. From polybromide concentrations determined in HBr-electrolytes, it was proven in this work that the polybromide equilibria known in the literature for Br_3^- and Br_5^- are not valid at high HBr/ Br^- -concentrations.

Br_2 has a high vapour pressure in these electrolytes, is harmful to health, corrosive to cell materials, and crosses the membrane into the negative hydrogen half cell. These drawbacks are reduced by using bromine complexing agents (BCA) in the electrolyte. Due to the lack of solubility of $[\text{BCA}]^+$ cations and polybromide anions in aqueous solution, a second liquid phase, a heavy fused salt, is formed. For the first time, a BCA has been selected from 38 different $[\text{BCA}]^+$ cations to be suitable for application in the cell based on its influence on the electrolyte properties: 1-ethyl-pyridin-1-ium bromide $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$. $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ (1.11 M) is soluble in the electrolyte, forms a stable liquid fused salt throughout the entire SoC range, binds Br_2 sufficiently (89 mol\%) but moderately ($c(\text{Br}_2, \text{aq}) \leq 0.26 \text{ M}$) to obtain safe electrolytes, which nevertheless continue to provide a sufficient amount of Br_2 for the discharge reaction during the discharge process.

Large organic $[\text{BCA}]^+$ cations are not soluble in HBr solutions. Symmetrical $[\text{BCA}]^+$ cations with small methyl and ethyl substituents form crystals instead of a liquid fused salt, and BCAs with long alkyl substituents such as *n*-butyl or *n*-hexyl bind Br_2 too strongly ($> 95 \text{ mol\%}$), preventing them from being considered for application. For the first time and systematically, Br_2 concentrations, $[\text{BCA}]^+$ concentrations in electrolytes, redox potentials and conductivity of the electrolytes, stability of the fused salt and their dependence on the electrolyte composition for each SoC , the BCA molecule structure and the side chains of the BCAs have been investigated in detail in the work.

Despite high Br_2 concentrations in the fused salts up to 13.6 M Br_2 , its application in $\text{H}_2/\text{Br}_2\text{-RFB}$ is not feasible due to its low conductivity and simultaneously high viscosity compared to aqueous electrolyte solutions. For the first time, it was demonstrated that the fused salts consist only of $[\text{BCA}]^+$ cations and polybromide anions Br_{2n+1}^- and are anhydrous, as well as free of elemental Br_2 . The conductivity of the fused salt is based on a hopping mechanism, which is proposed and discussed.

In operation, $[\text{BCA}]^+$ cations dissolved in the aqueous phase limit the performance of the H_2/Br_2 RFB

enormously at first. During the charging process, $[C_2Py]^+$ cations in the cell form a low conductive fused salt in the electrode felt with freshly formed polybromides (reversible). At the same time, the positively charged $[C_2Py]^+$ cations interact with negatively charged sulfonate groups of the Nafion™ 117 membrane and displace water from the membrane due to their hydrophobic character (irreversible). Membrane conductivity and electrolyte conductivity both decrease and strong overvoltages occur. Although the electrolyte becomes safer, the use of BCAs leads to a reduction in cell performance at first and only 30 % (53.9 Ah L⁻¹) of the targeted capacity (179.6 Ah L⁻¹) can be practically used. Long-term tests show that the transfer of water and Br₂ from the bromine half cell to the hydrogen half cell intensifies both adverse effects. The concentration of $[C_2Py]^+$ cations in aqueous electrolytes needs to be reduced.

By selectively modifying the BCA-polybromide solubility equilibrium, up to 96 mol% of the $[C_2Py]^+$ cations have been transferred into the fused salt throughout the *SoC* operating range. An excess of Br₂ in the molar ratio between Br₂ and [BCA]Br of ≥ 2.4 leads to a shift of the equilibrium in favour of the storage of $[BCA]^+$ cations in the fused salt. Although this increases the Br₂ concentrations in the aqueous solution, still 74 mol% Br₂ remain stored in the fused salt. By strongly reducing the $[BCA]^+$ concentration in aqueous solution, the adverse effects in the bromine half cell are largely prevented. The cycling behaviour can be regarded as equivalent to that of BCA-free electrolytes in the entire *SoC* range. Thus, for the first time ever, a practically usable capacity of 179.6 Ah L⁻¹ is achieved while using BCA-electrolytes in the H₂/Br₂-RFB.

Without $[C_2Py]^+$ cations in the aqueous phase, the transfer of Br₂ into the fused salt should be limited. However, a novel absorption mechanism between the aqueous phase and the fused salt has been identified for the first time, in which only Br₂ is transferred between the polybromides on both sides of the phase interface. The safe storage of Br₂ in the fused salt is still guaranteed.

Due to the low investment cost of about 57 EUR kWh⁻¹, even for modified electrolytes with $[C_2Py]Br$, the electrolyte developed in this work is obviously competitive with the electrolyte costs of other systems (vanadium-RFB \approx 241 EUR kWh⁻¹ or higher).

By using BCAs, a low-cost, novel and safe high-energy electrolyte based on Br₂/HBr for H₂/Br₂-RFB has been developed in this work. Using this electrolyte, a practical utilizable capacity of 179.6 Ah L⁻¹ and an energy density in discharge operation of 123.2 Wh L⁻¹ with an energy efficiency of 64.2 % have been achieved. This electrolyte reached almost similar performance compared to BCA-free electrolytes (179.6 Ah L⁻¹/131.8 kWh L⁻¹/efficiency 65.9 %) in the same cell, but is much safer in H₂/Br₂-RFB operation due to the use of BCA.

Inhaltsverzeichnis

Titelseite	I
Danksagungen	III
Schlüsselworte / Keywords	V
Kurzfassung	VII
Abstract	IX
Inhaltsverzeichnis	XI
Abbildungsverzeichnis	XV
Tabellenverzeichnis	XXIII
Formelverzeichnis	XXV
Substanzverzeichnis	XXXI
Abkürzungsverzeichnis	XXXV

TEIL I – MOTIVATION, STAND DER TECHNIK und ZIELSETZUNG 1

1	Motivation zur Entwicklung von Redox-Flow-Batterien	1
2	Stand der Technik und der Forschung – Die Wasserstoff-Brom-RFB und deren Elektrolyt	5
2.1	Aufbau, Funktionsweise und Vorteile kommerziell verfügbarer Redox-Flow-Batterien	5
2.2	Die Wasserstoff-Brom-Redox-Flow-Batterie	8
2.3	Wässrige HBr/Br ₂ -Elektrolyte ohne Bromkomplexierungsmittel	12
2.4	Eigenschaften von Nafion TM -Membranen in der H ₂ /Br ₂ -RFB	16
2.5	Katalysatoren in der H ₂ /Br ₂ -RFB	19
2.6	Einsatz von Bromkomplexierungsadditiven (BCAs)	21
2.7	Anwendung von flüssiger Salzschmelze in Bromhalbzelle der RFB	28
2.8	Bromkomplexierungsadditive als Br ₂ -Binder in Feststoffspeichern	32
2.9	Weitere Möglichkeiten der Br ₂ -Bindung	32
3	Zielsetzung und Herangehensweise	35
3.1	Zielsetzung	35
3.2	Herangehensweise / Arbeitsweise	37

TEIL II – MESSMETHODEN, SYNTHESE und ZELLAUFBAU 43

4	Eingesetzte und entwickelte Mess- und Untersuchungsmethoden	43
4.1	Potentiostat/Galvanostat	43
4.2	Lineare Chronopotentiometrie	43
4.3	Lade- und Entladeversuche / Zyklierversuche	45
4.4	Bestimmung des Ladungszustandes SoC des Posolyten im Zyklierversuch	48
4.5	Elektrochemische Impedanzspektroskopie und deren Versuchsparameter	49
4.6	Konzentrationen von Brom in wässrigem Elektrolyten und in der Salzschmelze	50
4.7	Mischbarkeit von Br ₂ in wässrigen HBr-Lösungen ohne BCA	51
4.8	Löslichkeit von Brom in wässrigen Lösungen von HBr ohne BCA	51
4.9	Simulation der Elektrolytzusammensetzung für BCA-freie Elektrolyte	51
4.10	Leitfähigkeit wässriger Elektrolyt und Salzschmelze	52

4.11	Rheologisches Verhalten der Salzschnmelze	53
4.12	Redoxpotentiale wässriger Bromposolyte (ex situ-Untersuchung)	53
4.13	Dichte der wässrigen Phasen und Salzschnmelzen	53
4.14	Stabilität der BCA-Salzschnmelze	53
4.15	Ramanuntersuchungen an Elektrolyt, Salzschnmelze und Salzkristallen	54
4.16	Bestimmung der Verteilung von Brom auf verschiedene Polybromide	54
4.17	Konzentration von Bromkomplexierungsadditiven BCA	55
4.18	Einfluss von $[BCA]^+$ -Kationen auf Funktion von Nafion TM 117-Membran	56
4.19	Zeitliche Änderung des Membranwiderstands in Kontakt mit BCA-Elektrolyten	56
5	Herstellung Bromelektrolyte und Bromkomplexierungsadditive	59
5.1	Verwendete Chemikalien	59
5.2	Synthese von Bromkomplexierungsadditiven	59
5.3	Nachweis der Syntheseprodukte durch 1H NMR und ^{13}C NMR	62
5.4	Definition des nutzbaren Kapazitätsbereichs der Bromelektrolyte	62
6	Entwicklung einer Wasserstoff/Brom-RFB Testzelle und Teststand	65
6.1	Zellentwicklung und Zellaufbau	65
6.2	Gas- und Flüssigkeitssystem, Tank	67
6.3	Auswahl von Volumenströmen der Medien	69
6.4	Sicherheit während der Arbeiten mit Brom und Wasserstoff	70
6.5	Messaufbau	70
6.6	Einsatz von Referenzelektroden	72
TEIL III – ERGEBNISSE und DISKUSSION		75
7	Untersuchung des BCA-freien Brom/Bromid-Hochenergie-Elektrolyten	75
7.1	Zyklierversuch	77
7.2	HBr/Br ₂ /H ₂ O-Elektrolytmischungen und Mischungslücke	78
7.3	Löslichkeitskurve und deren empirische Beschreibung	80
7.4	Leitfähigkeit von HBr/Br ₂ /H ₂ O-Elektrolytlösungen	82
7.5	Ionenleitfähigkeit der Nafion TM 117 Membran in HBr/Br ₂ /H ₂ O-Elektrolyten	84
7.6	Redoxpotential der Bromhalbzelle mit Br/Br ₂ -Elektrolyten	86
7.7	Definition des Betriebsbereiches für HBr/Br ₂ -Elektrolyte	87
7.8	Theoretische Konzentrationen und Polybromidgleichgewichte	89
7.9	Ramananalyse der HBr/Br ₂ /H ₂ O-Elektrolytproben	90
7.10	Verteilung von Br ₂ auf die Polybromide und Gültigkeit der Gleichgewichte	92
7.11	Diskussion der Polybromidverteilung in wässrigen Elektrolyten	93
7.12	Einfluss der Polybromide auf die Elektrolytleitfähigkeit	95
8	Sichere Elektrolyte auf Basis von quartären Ammoniumverbindungen	99
8.1	Definition und Erklärung der eingesetzten Konzentrationen des BCAs	101
8.2	Stabilität der Zweiphasenelektrolyte und Brombindungsfähigkeit der BCAs	102
8.3	Kristallisationsverhalten der Salzschnmelzen	105
8.4	Brombindungsstärke der $[BCA]^+(aq)$ -Kationen in Abhängigkeit vom Ladungszustand	111
8.5	Einfluss des Löslichkeitsgleichgewichts auf die Br ₂ (aq)-Konzentration	113
8.6	Einfluss der BCAs auf die Elektrolytleitfähigkeit der wässrigen Phase	118
8.7	Vergleich Redoxpotential von BCA-freien und BCA-haltigen Elektrolyten	120
9	Eigenschaften der [BCA]-Polybromid Salzschnmelze	123
9.1	Konzentrationen von Br ₂ in der Salzschnmelze	123
9.2	Zusammensetzung der Salzschnmelze und Brombindungsstärke des BCAs	128
9.3	Leitfähigkeiten der Salzschnmelze	133

9.4	Mechanismus des Ladungstransports und des Bromtransports in der Salzschnmelze	136
9.5	Viskosität von Salzschnmelzen in Abhängigkeit von BCA und <i>SoC</i>	140
9.6	Anwendbarkeit der Salzschnmelze in der Zelle	142
10	Anwendung von BCA-Elektrolyten in der Einzelzelle	147
10.1	Grundlegende Eigenschaften des Elektrolyten für den Zelltest	147
10.2	<i>E-I</i> -Kennlinien der H ₂ /Br ₂ -RFB-Einzelzelle (lineare Chronoamperometrie)	149
10.3	Schrittweises Zyklieren der H ₂ /Br ₂ -RFB Einzelzelle	152
10.4	Untersuchung der Anomalie im Spannungsverhalten der Zelle im Ladevorgang	155
10.5	Wechselwirkung zwischen Elektrolyt und Membran während des Entladenvorgangs	157
11	Zyklierverhalten und Belastbarkeit der Zelle über 30 Zyklen	167
11.1	Spannungsverlauf und Auftreten des BCA-Einflusses	167
11.2	Charakteristik des Posolyt-Massenverlustes bei Übertritt durch die Membran	170
11.3	Einfluss des Elektrolytübertritts auf die Zellspannung innerhalb von 30 Zyklen	170
11.4	Einfluss der [C2Py] ⁺ -Kationen auf die Zellspannungen während 30 Zyklen	172
11.5	Beständigkeit der Membranperformance	172
11.6	Wirkungsgrade der Zelle im Zyklierversuch	174
12	Optimierung der Zellperformance durch Optimierung der Elektrolytformulierung	177
12.1	Beeinflussung des BCA-Löslichkeitsgleichgewichts	180
12.2	Verringerung der [C2Py] ⁺ -Kationen in der wässrigen Elektrolytphase	181
12.3	Konzentration von Br ₂ in der wässrigen Phase und Sicherheit	182
12.4	Speicherung von Br ₂ in der Salzschnmelze	185
12.5	Übertrittsmechanismen zwischen wässriger Phase und der Salzschnmelze	187
12.6	Elektrolytische Leitfähigkeit der wässrigen Phasen bei Überschuss an Brom	191
12.7	Einfluss des Bromüberschusses auf die Eigenschaften der Salzschnmelze	192
12.8	Zellleistung der Elektrolytreihen Nr. 2 und 3 mit Bromüberschuss im zyklischen Zellentest	194
12.9	Stabilität der Elektrolyte für unterschiedliche Temperaturbereiche	198
13	Preisentwicklung durch Einsatz sicherer Bromelektrolyte	203
TEIL IV – Zusammenfassung und Ausblick der Arbeit		207
14	Zusammenfassung der Arbeit	207
15	Ausblick / Verwertung	217
TEIL V – Referenzen und Anhang		221
16	Referenzen	221
17	Anhang	- 233 -
17.1	Ergebnisse der ¹ H NMR und ¹³ C NMR Untersuchungen an synthetisierten BCAs	- 233 -
17.2	Konzentrationen von Br ₂ in wässrigen Elektrolyten für 35 BCAs	- 235 -

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anwendungsbereich verschiedener Energiespeichermöglichkeiten in Abhängigkeit von der möglichen Zeitdauer der Energiebereitstellung. Parallel werden die Anwendungsgebiete der einzelnen Speicher aufgeteilt in Momentanreserve, Regelenergie, sowie Langzeitspeichermöglichkeiten. Das Schema wurde erstellt basierend auf Informationen aus Ref. [20,24–26].	2
Abbildung 2: Schematische Darstellung und Kernkomponenten einer Redox-Flow-Batterie am Beispiel einer H ₂ /Br ₂ -RFB.	5
Abbildung 3: Schematische Darstellung von Bromid, Brom, Tri-, Penta- und Heptabromid und Werte für Bindungslängen der inneren Anlagerungsbinding (gestrichelt) und der äußeren Bindung der angelagerten Br ₂ -Moleküle. Werte basieren auf Messungen und Modellierung aus Ref. [119].	14
Abbildung 4: Darstellung des Aufbaus von Nafion TM basierend auf Informationen aus Ref. [127–129,131–133].	16
Abbildung 5: Dampfdruck von Brom in Abhängigkeit der Temperatur: Reines Brom (Werte aus [90,91]) und von Brom in flüssigen Salzschmelzen mit quartären Ammoniumkomponenten als BCA (Tetramethylammoniumbromid [TMA]Br, [C2MM]Br und Trioctylmethylammoniumbromid [TOMA]Br aus [153]). Molare Verdampfungsenthalpien des Broms aus Werten in [153] berechnet nach der Clausius-Clapeyron/Augustschen Druckformel [153,154].	22
Abbildung 6: Foto von zwei Elektrolytproben zum Vergleich: (links) eine BCA-freie Elektrolytlösung (1 M HBr und 3,35 M Br ₂) bestehend aus einer flüssigen, wässrigen Elektrolytlösung (blauer Rahmen) und einer mit stark mit Br ₂ gesättigten Gasphase (grüner Rahmen) und (rechts) eine BCA-haltige Elektrolytlösung (1 M HBr, 3,35 M Br ₂ und 1,11 M [C2Py]Br) mit einer flüssigen Salzschmelze (brauner Rahmen), einer wässrigen Elektrolytlösung (blauer Rahmen) und einer kaum mit Br ₂ gesättigten Gasphase (grüner Rahmen). Die Tropfen in der Gasphase des BCA-haltigen Elektrolyten sind Salzschmelze und Elektrolyttropfen, die durch ein Schütteln der Probe an der Glaswand des Gefäß hängen bleiben.	23
Abbildung 7: Graphische Darstellung der Zielsetzungen dieser Dissertationsschrift für die Entwicklung von Hochenergie-Elektrolyten für die H ₂ /Br ₂ -RFB.	35
Abbildung 8: Schema des Auswahlverfahrens für BCAs aus 38 verschiedenen Verbindungen, die sich aus sechs Bausteinen in einem wässrigen HBr/Br ₂ -Elektrolyten ableiten. Der Auswahlprozess umfasst die Eigenschaften vor allem der wässrigen Elektrolytphase wie Sicherheit, Leistung, Stabilität, Brombindung der Salzschmelze und elektrolytische Leitfähigkeit. Aus den Ergebnissen werden Rückschlüsse auf die Wechselwirkung der [BCA] ⁺ -Kationen mit den Polybromiden Br _{2n+1} ⁺ gezogen, die zur Erläuterung der Phänomene herangezogen werden. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein BCA aus 38 BCAs für spätere Untersuchungen in der Zelle ausgewählt.	38
Abbildung 9: Schema zur Untersuchung der Eigenschaften der Salzschmelze (fs) von 7 BCAs mit unterschiedlichen Alkylseitenketten an der Pyridin- und 3-Methylimidazol-Grundmolekülstruktur: Konzentration von Br ₂ (fs), Verteilung von Br ₂ auf die verschiedenen Polybromide Br ₃ ⁺ , Br ₅ ⁺ und Br ₇ ⁺ , Leitfähigkeit (fs), Viskosität (fs), Ladungstransportmechanismus in der Salzschmelze in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Salzschmelze und Erklärung der Bindungsstärke zwischen den BCAs und den Polybromiden in der Salzschmelze. Ein BCA aus 7 BCAs wird auf der Grundlage der Ergebnisse für eine mögliche Anwendung in H ₂ /Br ₂ -RFB ausgewählt.	39
Abbildung 10: (a) Absolute Br ₂ -Konzentration in den Elektrolytproben in Kapitel 12 in Abhängigkeit vom Ladungszustand (SoC) und in Abhängigkeit von verschiedenen anfänglichen Br ₂ -Überschusskonzentrationen bei SoC = 0 % (Reihe Nr. 1 - +0,00 M Br ₂ , Reihe Nr. 2 - +1,68 M Br ₂ und Reihe Nr. 3 - +2,51 M Br ₂). Die Konzentrationen von Br ₂ werden mit Hilfe von Gl. 14 berechnet. (b) Schema zum Vergleich der absoluten Br ₂ -Konzentration mit der absoluten [BCA] ⁺ -Kationenkonzentration von 1,11 M in dieser Arbeit. Die überschüssigen Mengen an Br ₂ bei SoC = 0 % verschieben den verwendeten Konzentrationsbereich von Br ₂ für eine nutzbare Kapazität von 179,6 Ah L ⁻¹ zu höheren absoluten Br ₂ -Konzentrationen (braune durchgezogene Linien), während die überschüssigen Mengen während des Betriebs nicht an der Zellreaktion teilnehmen (braune gestrichelte Linien). Die Idee besteht darin, die [BCA] ⁺ -Kationen (rote Linien) mit der überschüssigen Br ₂ -Menge in der Salzschmelze zu binden (braun gestrichelte Linien). Die überschüssigen Br ₂ -Mengen werden nicht zur Energiespeicherung, sondern zur Übertragung bzw. Speicherung von [BCA] ⁺ -Kationen in die bzw. in der Salzschmelze verwendet.	40

Abbildung 11: LSP-Entladekurve (E - I -Kennlinie) in Form einer Skizze mit Durchtritts-, ohmscher- und Massentransportüberspannung $\Delta\eta$ (CT), $\Delta\eta$ (ohm), $\Delta\eta$ (MT). Für den Entladevorgang ergeben sich negative Überspannungen $\Delta\eta$, sodass gilt $E(i) \leq E(\text{OCV})$.

45

Abbildung 12: Beispielzyklus N eines Zyklertests bestehend aus einem Ladevorgang (L) und einem Entladevorgang (E), hier bei jeweils konstantem Lade- und Entladestrom $I(L)(t)$ und $I(E)(t)$ und steigenden Ladezellspannungen $E(L,N)(t)$ und sowie abnehmenden Entladezellspannungen $E(E,N)(t)$ und Leerlaufspannungen $E(\text{OCV})(t)$.

46

Abbildung 13: Skizze zum Versuchsaufbau der Testzelle ($A(\text{geo}) = 40 \text{ cm}^2$) zur Untersuchung von Membranwiderständen über die Zeit t für wässrige Elektrolyte basierend auf $[\text{C}2\text{Py}] \text{Br}$ als BCA bei verschiedenen $SoCs$. Elektrolyt wird aus dem Tank durch eine Halbzelle gepumpt und danach direkt durch die zweite Halbzelle geführt. Es werden Impedanzspektren zur Bestimmung des ohmschen Zellwiderstands $R(\text{ohm})$ ermittelt. Insgesamt ändert sich die Zusammensetzung des Elektrolyten nicht über die Zeit, da in beiden Zellen die Reaktion des Br/Br_2 -Redoxpaars in entgegengesetzte Richtung ablaufen kann.

57

Abbildung 14: Skizze Explosionszeichnung der entwickelten H_2/Br_2 -RFB Testzelle (Einzelzelle): (a) Edelstahlendplatte, (b) elektrisch isolierende Durchflussplatten, (c) Stromableiter, (d) Stromsampler, (e) Kohlenstofffilz (Elektrode der Bromhalbzelle), (f) Flow-Frame der positiven Halbzelle, (g) Membran auf Seite der negativen Wasserstoffhalbzelle mit Platin/Kohlenstoff Katalysator beschichtet, (h) Gasdiffusionsschicht (nicht sichtbar), (i) Stromsampler der Wasserstoffelektrode mit gefrästem Flow-Field für Gasdiffusionselektrode (H_2), (j) Schrauben und (k) Muttern, (l) Dichtungen.

65

Abbildung 15: Skizze einer H_2/Br_2 -RFB-Einzelzelle im aufgebauten Zustand. Einzelteile siehe Abbildung 14.

66

Abbildung 16: Foto des Teststandaufbaus [233] bestehend aus einer H_2/Br_2 -Einzelzelle (mittig), Wasserstoffdurchflussregler (rechts), und Bromelektrolyttank mit $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$ -Referenzelektrode, und GC-Stab. Blick auf die Zelle in Richtung der Bromhalbzelle. Waschflasche zur Absorption von HBr und Br_2 im Hintergrund (links). Der Elektrolyttank ist auf einem Magnetrührer platziert, sodass bei der Verwendung von Salzschnmelze die Phasengrenzfläche zwischen wässriger Lösung und Salzschnmelze durch Rührbewegung erneuert wird. Gleichzeitig wird auf der Waage während Langzeitexperimenten die Massenänderung des Elektrolyten erfasst.

68

Abbildung 17: Schematische Darstellung des Teststands bestehend aus der H_2/Br_2 -Einzelzelle, dem Tank, der Pumpe und Schläuchen, der Wasserstoffversorgung; sowie schematische Darstellung der Funktionsweise einer dynamischen Wasserstoffreferenzelektrode (DHE) und den einzelnen gemessenen Zell-, Halbzell- und Redoxspannungen während der Versuchsdurchführung.

71

Abbildung 18: (a) Zellspannung und Potentiale eines galvanostatischen Zyklerversuchs der 40 cm^2 H_2/Br_2 -RFB-Einzelzelle mit $i = \pm 250 \text{ mA cm}^{-2}$ in Abhängigkeit von der Zeit: schwarz - Zellspannung; rot - Halbzellpotential der positiven Bromhalbzelle, orange - Redoxpotential des Bromelektrolyten, blau - Halbzellpotential der negativen Wasserstoffhalbzelle, violett - Restpotential $\Delta E(\text{RES})$ nach Gl. 34 und (b) Maximale Lade- und Entladekonzentration von HBr im wässrigen Elektrolyten $c(\text{HBr})$ nach Lade- und Entladevorgang und errechnete umgesetzte Konzentrationsdifferenz $\Delta c(\text{HBr})$ in Abhängigkeit von der gewählten Stromdichte. Die HBr Ausgangskonzentration $c(\text{HBr}, 0)$ liegt konstant für alle Zelltests bei $7,7 \text{ M HBr}$.

77

Abbildung 19: 24 Glasfläschchen mit verschiedenen HBr/Br_2 -Gemischen in wässrigen Lösungen, die als Posolyt in der positiven Halbzelle der H_2/Br_2 -RFB verwendet werden. Die Konzentrationsänderungen sind an den nummerierten Linien zu erkennen. Die rot gestrichelte Linie zeigt den Übergang zwischen dem einphasigen wässrigen Elektrolyten (linke Seite) und dem zweiphasigen Elektrolytsystem (rechte Seite). Rechts der roten Linie für $c(\text{HBr}) \leq 1,67 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) \geq 3,02 \text{ M}$ ist Brom teilweise separiert und liegt als zweite Phase parallel zur wässrigen Phase vor.

79

Abbildung 20: Ramanspektrum und Ramanfitting der zweiten, schweren Phase in wässrigen HBr/Br_2 -Elektrolyten für $c(\text{HBr}) \leq 1,67 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) \geq 3,02 \text{ M}$ mit einem einzelnen starken Signalpeak bei $\nu = 311,4 \text{ cm}^{-1}$.

79

Abbildung 21: Löslichkeit von Br_2 in wässrigen HBr -Lösungen in Abhängigkeit von der HBr -Konzentration in der Lösung (schwarze Punkte und grüne Fittinglinie) für $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ und Überlagerung mit der Betriebskurve (orange Linie) des Elektrolyten in der H_2/Br_2 -RFB bei stöchiometrischer Konzentrationsänderung. Beide Konzentrationen gelten für den Sättigungszustand des Elektrolyten.

81

Abbildung 22: Elektrolytleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration $c(\text{HBr})$ in einer reinen HBr-Lösung (schwarze Punkte) und einer HBr/Br₂-Lösung (grüne Punkte) für eine Bromhalbzelle. Messungen sind als Punkte und Literaturwerte [46,95] als Linien dargestellt und (b) Stoffmengenverhältnis zwischen Wasser H₂O und HBr in den untersuchten Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration. 82

Abbildung 23: Ohmsche Widerstände $R(\text{ohm})$ der H₂/Br₂-RFB-Einzelzelle gemessen mit EIS für verschiedene konstante Offsetstromdichten mit Elektrolyten aus $c(\text{HBr, absolut}) = 7,7 \text{ M}$ im Lademodus (rot) und mit einem Elektrolyten aus $c(\text{HBr, absolut}) = 1,0 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2, \text{ absolut}) = 3,35 \text{ M}$ im Entlademodus (schwarz). Im Entlademodus sind Stromdichten i negativ. 84

Abbildung 24: Redoxpotential des Br⁻/Br₂-Redoxpaars in wässriger Lösung durch Messung (orange Punkte) im Vergleich zu simulierten Redoxpotentialen nach Nernst mit rein konzentrationsbezogenen Änderungen aus Gl. 43 (schwarze Linie) und zusätzlich unter Berücksichtigung der chemischen Polybromidgleichgewichte des Tribromids und Pentabromids (rote Linie). 86

Abbildung 25: Nutzbare Konzentrationsbereiche wässriger HBr-Elektrolyte: (a) HBr 62 gew.-% mit einer Konzentration von $c(\text{HBr}) = 13,0 \text{ M}$ und einer Siedetemperatur nahe $\vartheta_S = 25^\circ\text{C}$, (b) HBr 48 gew.-% mit einer 8,8 M HBr-Lösung. Es wird eine 7,7 M HBr Lösung (c+d) eingesetzt, sodass eine Verdünnung z.B. mit BCA-Salzen um 1,14 M HBr (e) erreicht werden kann. Durch die geringen Leitfähigkeiten der wässrigen HBr-Lösung für $c(\text{HBr}) < 1 \text{ M}$ wird der Betriebsbereich für $c(\text{HBr}) < 1 \text{ M}$ (d) nicht verwendet. Es ergibt sich ein nutzbarer Elektrolyt mit einer nutzbaren Konzentration von $\Delta c(\text{HBr}) = 6,7 \text{ M}$. Eine maximale Ladung von 58150 As L⁻¹ und eine Energiedichte von 196 Wh L⁻¹ sind theoretisch umsetzbar (c). 88

Abbildung 26: Diagramm der simulierten theoretischen Konzentration von $c(\text{HBr, absolut})$, $c(\text{Br}_2, \text{ absolut})$, $c(\text{Br}_3^-, \text{ eq})$, $c(\text{Br}_5^-, \text{ eq})$ unter Anwendung der Massenwirkungsgesetze nach Gl. 10 und Gl. 11 mit $K_3 = 16 \text{ L mol}^{-1}$ und $K_5 = 37 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ für (a) ohne Einbeziehung und (b) unter Einbeziehung der Löslichkeitsgrenze von Brom in HBr-Elektrolyten nach Gl. 42. Alle Werte sind in Abhängigkeit vom SoC dargestellt. Eine Erklärung für auftretende SoC-Werte zwischen 100 % < SoC ≤ 115 % ist in Abschnitt 7.7 gegeben. 89

Abbildung 27: Ramanspektren wässriger Elektrolytlösungen mit (a) $c(\text{HBr}) = 5,02 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) = 1,34 \text{ M}$ (SoC = 40 %) und (b) $c(\text{HBr}) = 2,34 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) = 2,68 \text{ M}$ (SoC = 80 %) (schwarze Punkte) und zugehörige Fittingergebnisse der symmetrischen und asymmetrischen Strettschwingungen von Br₃⁻, Br₅⁻ und Br₇⁻. Anteile an Br₂ gespeichert in den einzelnen Polybromiden werden qualitativ anhand der sich ändernden Flächen unterhalb der einzelnen Peaks deutlich. 91

Abbildung 28: (a) Verteilung von Br₂ auf verschiedene Polybromide $x(\text{Br}_3^-)$, $x(\text{Br}_5^-)$ und $x(\text{Br}_7^-)$ für die untersuchten Elektrolytgemische in Abhängigkeit vom SoC und (b) Polybromidkonzentrationen $c(\text{Br}_3^-, \text{ eq})$, $c(\text{Br}_5^-, \text{ eq})$ und $c(\text{Br}_7^-, \text{ eq})$ in Abhängigkeit des SoCs für die untersuchten Elektrolyte jeweils im Gleichgewicht. 92

Abbildung 29: Gegenüberstellung von Polybromidkonzentrationen aus gemessenen Daten (einschl. Fitting) der Ramanspektren (Punkte) mit simulierten Werten basierend auf Polybromidgleichgewichten (gestrichelte Linie) und zusätzlich absolute Konzentrationen und Gleichgewichtskonzentrationen von Br₂ (rot - Linie und gestrichelte Linie) und HBr (schwarz - Linie, Punkte und gestrichelte Linie). 93

Abbildung 30: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Ladungszustand SoC, $c(\text{HBr})$ und $c(\text{Br}_2)$, sowie Darstellung der Konzentrationsauswahl von $c([\text{BCA}] \text{Br})$ über das Verhältnis zwischen den absoluten Stoffmengen $n(\text{Br}_2)$ zu $n([\text{BCA}] \text{Br})$. Bei SoC = 33 % liegen äquivalente Mengen an [BCA]Br und Br₂ vor. 101

Abbildung 31: Konzentrationen von Br₂ in der wässrigen Elektrolytphase und Aggregatzustand der Salzschmelze (schwarze Balken = flüssig, rote Balken = fest) aller 38 in Tabelle 4 dargestellten BCAs für einen gewählten Ladungszustand SoC = 33 % bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$. Die Sortierung erfolgt für steigende Brombindungsstärken (BCA-Komplexierungsstärke) in der Salzschmelze von links nach rechts. Nicht lösliche BCAs sind auf der rechten Seite dargestellt. Die Bindungsstärke (Text in grauer Farbe) des BCAs gibt den Anteil des Br₂ bezogen auf die absolute Konzentration von 1,11 M Br₂ an, der in der Salzschmelze bei SoC = 33 % gebunden ist. 103

Abbildung 32: Ramanspektren der Kristalle sämtlicher aus Abbildung 31 erfasster Salzschmelzen, die keine stabile flüssige Phase bilden (mit Ausnahme von [TBA]Br und [CTA]Br). Kristalle wurden an Luft getrocknet und unter dem Ramanspektroskop vermessen, wobei Peaks für Ramanverschiebungen überwiegend bei $\nu = 165 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 180 \text{ cm}^{-1}$ auftreten. 106

Abbildung 33: Ramanspektren der (a) trockenen Kristalle von $[C_2MIm]Br_3$ einschließlich Peakfitting für Ramanverschiebungen bei $\nu = 165 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 180 \text{ cm}^{-1}$ und der (b) flüssigen Salzschnmelzen von $[C_3MIm]Br_{2n+1}$, $[C_4MIm]Br_{2n+1}$ und $[C_6MIm]Br_{2n+1}$ bei jeweils $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $SoC = 33 \text{ \%}$ ($c(HBr, \text{ absolut}) = 5,47 \text{ M}$, $c(Br_2, \text{ absolut}) = c([BCA]Br) = 1,11 \text{ M}$).

107

Abbildung 34: Fotos von Elektrolytproben mit verschiedenen BCAs $[C_2MIm]Br$, $[C_2Py]Br$ und $[C_6Py]Br$ in Abhängigkeit vom SoC (für SoC -Werte von 0; 10; 20; 30; 33; 40; 50; 60; 66; 70; 80; 90 und 100 %). Für Elektrolyte mit $[C_2MIm]Br$ zeigt sich zwischen $0 \% < SoC < 60 \text{ \%}$, dass die zweite Elektrolytphase ausfällt und Kristalle bildet. Für $[C_2MIm]Br$ bei $SoC \geq 60 \text{ \%}$, $[C_2Py]Br$, sowie $[C_6Py]Br$ im gesamten SoC -Bereich, erfolgt die Bildung einer flüssigen Salzschnmelze bei Raumtemperatur. Mit steigendem SoC nehmen die Volumina der Salzschnmelze zu. Insbesondere bei der Anwendung von $[C_6Py]Br$ zeigt die Färbung der wässrigen Phase von gelb nach braun, dass die Bromkonzentrationen mit steigendem SoC zunehmen. Darüber hinaus wird der SoC -Bereich durch Gesamtkonzentrationen für $0 \% \leq SoC \leq 100 \text{ \%}$ angegeben.

110

Abbildung 35: Konzentration der $[BCA]^+$ -Kationen in der wässrigen Elektrolytphase $c([BCA]^+, \text{ aq})$, für (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromide und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromide als BCAs mit unterschiedlichen Alkylresten in N-Position, in Abhängigkeit vom SoC . Bereich I gilt für $[BCA]^+$ -Konzentrationen mit einem Molanteil $> 5 \text{ mol\%}$ und Bereich II gilt für einen Molanteil $\leq 5 \text{ mol\%}$, wobei die absolute Konzentration von $1,11 \text{ M}$ $[BCA]^+$ bei $SoC = 0 \text{ \%}$ als Referenz gilt. SoC -Werte, bei denen das BCA nicht mehr nachweisbar ist, liegen in Bereich II.

111

Abbildung 36: Konzentrationen von Br_2 gelöst in Form von Polybromidionen in der wässrigen Elektrolytphase in Abhängigkeit vom SoC für die untersuchten BCAs: (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromide und (b) 1-Alkyl-3-methyl-imidazol-1-iumbromide als BCAs mit unterschiedlichen Alkylseitenketten in N-Position bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Bereich I zeigt eine starke Abhängigkeit der Br_2 -Konzentration in der wässrigen Phase von der Alkylseitenkettenlänge des BCAs, während in Bereich II die Br_2 -Konzentration zunehmend unabhängig von der Alkylseitenkettenlänge ist. Die absolute Br_2 -Konzentration $c(Br_2, \text{ absolut})$ (grüne Linie) in den Proben erlaubt einen direkten Vergleich der Br_2 -Konzentration in der Probe $c(Br_2, \text{ absolut})$ und der wässrigen Phase $c(Br_2, \text{ aq})$ für $10 \% \leq SoC \leq 100 \text{ \%}$.

113

Abbildung 37: Verteilung von Br_2 in der wässrigen Elektrolytphase auf die vorhandenen Polybromide Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- , in Abhängigkeit vom SoC mit verschiedenen BCAs bei unterschiedlichen Alkylseitenketten in N-Position für (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromide und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromide als BCAs bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

117

Abbildung 38: Spezifische Elektrolytleitfähigkeit $\kappa(\text{aq})$ der wässrigen Elektrolytphase, die (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromide und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromide als BCAs mit unterschiedlichen Alkylseitenketten in N-Position enthält, in Abhängigkeit vom SoC bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Zusätzlich sind Elektrolytleitfähigkeiten von BCA-freien $HBr/Br_2/H_2O$ -Elektrolyten (grüne Punkte) aus Abschnitt 7.4 und von reinen HBr/H_2O -Lösungen (orange Linie) aus [95] bei $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ mit gleichen HBr - bzw. Br_2 -Gesamtkonzentrationen als Referenzkurven dargestellt.

118

Abbildung 39: Redoxpotentiale $\Delta\varphi(Br|Br_2)_{\text{redox}}$ des Redoxpaars Br^-/Br_2 in wässrigem Posolyten vs. NHE als Funktion des Ladungszustandes SoC gemessen an einer Glaskohlenstoffelektrode ohne $[BCA]Br$ und mit (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromiden und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromiden als BCAs mit unterschiedlichen Alkylseitenkettengruppen in der N-Position des BCAs bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Das gemessene Redoxpotential von BCA-freien HBr/Br_2 -Elektrolyten ist zum Vergleich in Form grüner Punkte dargestellt und wurde in Abschnitt 7.6 diskutiert.

120

Abbildung 40: Konzentrationen von Br_2 in flüssigen Salzschnmelzen $c(Br_2, \text{ fs})$ in Abhängigkeit vom Ladungszustand SoC und den untersuchten BCAs mit (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromiden und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromiden als BCAs mit unterschiedlichen Alkylseitenketten in der N-Position und Vergleich mit der absoluten Br_2 -Konzentration (grün) in den Zweiphasenelektrolytproben.

125

Abbildung 41: Dichten der Salzschnmelze $\rho(\text{fs})$ in Abhängigkeit vom SoC des Elektrolyten und des gewählten $[BCA]^+$ -Kations mit unterschiedlicher Alkylseitenkettenlänge mit (a) 1-Alkylpyridin-1-i-um-Kationen und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-i-um als BCAs in der Salzschnmelze bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Da Salzschnmelzen des $[C_2MIm]^+$ -Kations für $SoC < 60 \text{ \%}$ auskristallisieren, wurden keine Dichtewerte $\rho(\text{fs})$ für $SoC < 60 \text{ \%}$ bestimmt (vergleiche Abschnitte 8.3.2 und 8.3.3).

126

Abbildung 42: Ramanspektren verschiedener Salzschnmelzen (schwarze Punkte), und Fittingergebnisse für die symmetrischen und antisymmetrischen Stretschwingerungen von Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- , sowie die Summe aller Raman-Fits: Salzschnmelze mit (a) $[C_2Py]^+$ -Kationen bei $SoC = 20 \text{ \%}$, (b) $[C_2Py]^+$ -Kationen bei $SoC = 80 \text{ \%}$, (c) $[C_6Py]^+$ -Kationen bei $SoC = 20 \text{ \%}$ und (d) $[C_6Py]^+$ -Kationen bei $SoC = 80 \text{ \%}$.

129

Abbildung 43: Verteilung von Br_2 in der Salzschnmelze auf die Polybromide Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- mit unterschiedlichen Alkylseitenketten (Ethyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl und *n*-Hexyl) in N-Position des BCAs für (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromiden und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromiden als BCAs bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$.

131

Abbildung 44: Elektrolytische Leitfähigkeit $\kappa(\text{fs})$ der $[\text{BCA}]\text{Br}_{2n+1}$ Salzschnmelzen in Abhängigkeit vom Ladungszustand SoC für (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromide und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromide als BCAs mit verschiedenen Alkylresten (Ethyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl und *n*-Hexyl) in N-Position bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$.

134

Abbildung 45: Hopping-Mechanismus zwischen Brom und Tribromid für den Ladungstransport in der Salzschnmelze nach Stegemann et al. [271] und Rubinstein et al. [258]: Bildung einer Additionsbindung (2) zwischen Br_3^- und Br_2 . Br_5^- (3) ist als Übergangsstufe vorhanden.

137

Abbildung 46: Hopping-Mechanismus für den Ladungstransport in $[\text{BCA}]\text{Br}_{2n+1}$ -Salzschnmelzen (fs) für (a) Mischungen aus Tribromid und Pentabromid und (b) für Mischungen aus Pentabromid und Heptabromid. Die durchgezogenen Linien zeigen die kovalenten Bindungen und die Additionsbindungen zwischen den Bromatomen in den Polybromiden. Gepunktete Linien zeigen den Prozess der Bindungsumlagerung der Additionsverbindungen während des Ladungstransports.

138

Abbildung 47: Dynamische Viskosität $\eta(\text{fs})$ der untersuchten Salzschnmelzen zusammengesetzt aus den Polybromiden Br_{2n+1}^- und (a) 1-Alkylpyridin-1-i-um und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-i-um als BCAs mit unterschiedlichen Alkylresten in N-Position des BCA bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$.

140

Abbildung 48: Skizze einer Salzschnmelzeschicht mit einer konstanten Dicke von $d = 250 \mu\text{m}$ vor der Elektrodenoberfläche zur Veranschaulichung der Berechnung von Leitfähigkeitsüberspannungen $\Delta\eta$, die in dieser Schicht auftreten.

143

Abbildung 49: Zellleistung für Elektrolyte mit $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ und reine $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyte bei $\text{SoC} = 0; 33; 66; 100\%$ als (a) E - I -Kennlinien im Lade- und Entladebetrieb und (b) Entladeleistungsdichte als Funktion der Stromdichte. Bei den E - I -Kennlinien (a) ergeben sich für gleiche Elektrolyte Sprünge bei $i = 0 \text{ mA cm}^{-2}$, die darauf zurückzuführen, dass zuerst die Ladekurve ($i > 0 \text{ mA cm}^{-2}$) aufgenommen wurde, wodurch sich die Konzentrationen und damit auch die Zellspannung leicht erhöht. Anschließend wurde ausgehend von einer höheren Zellspannung die Entladekurve ($i < 0 \text{ mA cm}^{-2}$) ermittelt.

150

Abbildung 50: Zyklerversuche mit einer Stromdichte von $i = +/- 50 \text{ mA cm}^{-2}$ mit zunehmender Entladetiefe zwischen $\text{SoC} 100\text{-}90\%$, sowie $\text{SoC} 100\text{-}80\%$, $\text{SoC} 100\text{-}70\%$ und $\text{SoC} 100\text{-}60\%$ mit jeweils drei Zyklen pro SoC -Bereich: (a) Zellspannung (schwarz), Potential der positiven Bromhalbzelle vs. NHE (rot), Potential der negativen Wasserstoffhalbzelle vs. NHE (blau), Redoxpotential des Elektrolyten an Glassy Carbon vs. NHE (orange) und Restpotential $\Delta E(\text{RES})$ (violett) als Funktion der Zeit, sowie (b) zugehörige ohmsche Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ vor und nach dem Entladevorgang als Funktion der Zyklenzahl N . In (a) zeigen die Buchstaben "A" und "B" Anomalien für die Zellspannung an, die mit der Verwendung des BCA im Elektrolyten in Verbindung stehen und in den nachfolgenden Abschnitten weiter evaluiert werden. Hinweis zu (a) rote und orangefarbige Kurve überlagern sich stark und sind deshalb im Diagramm kaum zu unterscheiden.

153

Abbildung 51: Untersuchung der Vorgänge in der Bromhalbzelle während des Ladevorgangs bei (a) auftretender Spannungsspitze während des Zyklierens zwischen $\text{SoC} = 100\%$ und 60% durch Probenahme von wässrigem Elektrolytproben zu den Zeitpunkten t_1 bis t_6 . Die Proben werden mittels (b) Ramanpektroskopie auf das Vorhandensein von $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen in wässriger Lösung bei $\nu = 1030,2 \text{ cm}^{-1}$ untersucht und (c) die vorliegenden $[\text{C}2\text{Py}]^+(\text{aq})$ -Konzentrationen (schwarze Punkte und Linie) in Abhängigkeit der Zeit t aufgetragen und mit den $[\text{C}2\text{Py}]^+(\text{aq})$ -Konzentrationen aus Elektrolyten im Gleichgewicht auf der Zeitskala verglichen. Die $[\text{C}2\text{Py}]^+(\text{aq})$ -Konzentrationen im Gleichgewicht in (c, grüne Punkte/Linie) werden aus Tabelle 14 übernommen und ihre Position im Diagramm auf die Zeitskala umgerechnet, da der Elektrolyt für jede einzelne Zeit einen bestimmten SoC aufweist.

156

Abbildung 52: FTIR-Spektren an NafionTM 117-Membranen, die in wässrigen Elektrolytproben mit und ohne $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ bei $\text{SoC} = 100; 90; 80; 70; 60; 33$ und 0% vorbehandelt werden. Membranen, die in BCA-freien $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten ohne $[\text{C}2\text{Py}]^+(\text{aq})$ behandelt wurden, werden als Referenzmembranen (N117) bezeichnet: In (a) sind Spektren im Wellenzahlbereich zwischen $1450 \geq \nu \geq 830 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. In (b) ist die Verschiebung des FTIR-Peaks für die symmetrische Strettschwingung S-O der Sulfonatgruppe bei $\nu = 1056 \text{ cm}^{-1}$ hervorgehoben. Der rote Pfeil zeigt die Peakverschiebung ausgehend von NafionTM117 ohne $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Elektrolytbehandlung über Elektrolyte mit $[\text{C}2\text{Py}]^+(\text{aq})$ bei $\text{SoC} = 100\%$ zu $\text{SoC} = 0\%$ mit abnehmenden Wellenzahlen ν an: $\text{SoC} = 0; 33; 60; 70; 80; 90, 100\%$

159

Abbildung 53: Wellenzahl ν des Peaks der symmetrischen S-O Stretschwiegung ($\nu \approx 1056,3 \text{ cm}^{-1}$) von NafionTM 117 Membranen in Abhängigkeit vom *SoC*. Als Referenzmessung wird NafionTM 117-Membran in Wasser vorbehandelt (orange Linie) und in BCA-freien-HBr/Br₂ Elektrolyten vorbehandelt (grüne Punkte). Wellenzahlen ν der Elektrolyte mit [C2Py]Br als BCA sind abweichend von den Referenzdaten dargestellt (schwarz). 161

Abbildung 54: (a) Darstellung NafionTM nach [130] in protonierter Form, sowie Darstellung der bei $\nu = 1056,33 \text{ cm}^{-1}$ aktiven symmetrischen S-O Stretschwiegung (violett) und (b) Darstellung von NafionTM mit [C2Py]⁺ als Gegenion der Sulfonsäuregruppe. 163

Abbildung 55: (a) Änderung des Zellwiderstands $\Delta R(\text{ohm})$ der Testzelle ($A(\text{geo}) = 40 \text{ cm}^2$) über die Zeit t für Elektrolyte basierend auf [C2Py]Br als BCA bei unterschiedlichen Ladungszuständen *SoC* und (b) Abhängigkeit der Änderung des Zellwiderstands $\Delta R(\text{ohm})$ vom *SoC*, bzw. der Konzentration von [C2Py]⁺(aq) ermittelt für $t = 120 \text{ min}$ aus Abbildung 55a. 164

Abbildung 56: Zellspannungen E während des Zyklertests und Massenänderungen des Bromelektrolyten Δm während galvanostatischer Zyklertests mit $i = +/-50 \text{ mA cm}^{-2}$ in Abhängigkeit von der Versuchsdauer für Zyklen zwischen (a) *SoC* 100-80 %, (b) *SoC* 100-70 % und (c) *SoC* 100-60 % für jeweils 30 Zyklen. Die Nummerierung in grauer Farbe zeigt die Anzahl der abgeschlossenen Zyklen an. 169

Abbildung 57: Mittlere Zellspannungen E in Abhängigkeit von der Betriebsart: (a) Mittlere Ladespannungen (Quadrate) und Entladespannungen (Punkte) je Zyklus N aus den Zyklertests für die untersuchten *SoC*-Bereiche (*SoC* 100-80 % - rot, *SoC* 100-70 % - blau, *SoC* 100-60 % - violett) bei galvanostatischer Betriebsweise mit $i = +/-50 \text{ mA cm}^{-2}$, sowie (b) Leerlaufspannung $E(\text{OCV})$ vor dem Entladevorgang (Quadrate) und nach dem Entladevorgang (Punkte) je Zyklus für die untersuchten *SoC*-Bereiche (*SoC* 100-80 % - rot, *SoC* 100-70 % - blau, *SoC* 100-60 % - violett). 171

Abbildung 58: Ohmsche Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ vor und nach dem Entladevorgang basierend auf EIS-Messungen als Funktion der Zyklenzahl N für galvanostatische Zyklen zwischen *SoC* 100-80 %, *SoC* 100-70 % und *SoC* 100-60 %. 173

Abbildung 59: Energieeffizienz (EE) der H₂/Br₂-RFB-Einzelzelle mit [C2Py]Br-Elektrolyten in Abhängigkeit von der Zyklenzahl N für galvanostatische Zyklerversuche zwischen *SoC* 100-80 %, *SoC* 100-70 % und *SoC* 100-60 %. 174

Abbildung 60: Konzentrationen der [C2Py]⁺-Kationen in der wässrigen Elektrolytphase in Abhängigkeit des *SoCs* für die Elektrolytreihen Nr. 1 (+0,00 M Br₂), Nr. 2 (+1,68 M Br₂) und Nr. 3 (+2,51 M Br₂) einschließlich des Konzentrationsbereichs, indem die [C2Py]⁺-Konzentration kleiner als 5 mol% bezogen auf die absolute Konzentration von 1,11 M [C2Py]⁺ ist. Die Aufteilung in Bereiche zeigt in Bereich I für Reihe Nr. 1 die starke lineare Abnahme der Konzentration von [C2Py]⁺, während in Bereich II die Konzentrationen des [C2Py]⁺ langsamer abnimmt. Bereich III kennzeichnet den *SoC*-Bereich in dem maximal 5 mol% des [C2Py]⁺, weniger oder kein [C2Py]⁺ in den wässrigen Elektrolytproben nachgewiesen wird. 182

Abbildung 61: Bromgehalt in der wässrigen Elektrolytphase für die Elektrolytreihen Nr. 1, 2 und 3: (a) Konzentration von Brom in wässriger Elektrolytlösung $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ und (b) Verteilung von Brom in Tri-, Penta- und Heptabromid in den wässrigen Elektrolytlösungen als Funktion des *SoC* und der Elektrolytgemische Nr. 1 bis 3 bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. In (a) zeigt Bereich I mit zunehmendem *SoC* ansteigende Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{aq})$, während bei hohen *SoC*-Werten in Bereich II die Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ bis *SoC* = 100 % abnehmen. 183

Abbildung 62: Br₂-Zusammensetzung in der Salzschnmelze: (a) die Konzentration von Br₂ (fs) und (b) die Verteilung von Br₂ auf Polybromide Br₃⁻, Br₅⁻ und Br₇⁻ (fs), in Abhängigkeit vom *SoC* und von den Elektrolytreihen Nr. 1 bis 3. 186

Abbildung 63: Elektrolytleitfähigkeit $\kappa(\text{aq})$ der wässrigen Elektrolytphase in Abhängigkeit von *SoC*/HBr-Konzentrationen und der Elektrolytreihe (Nr. 1 - schwarz, Nr. 2 - rot, Nr. 3 - blau), Leitfähigkeit des reinen Elektrolyten HBr/Br₂/H₂O ohne [C2Py]Br (+0 mol% Br₂) (grüne Linie) aus der Abbildung 22 (alle bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), sowie Vergleich mit bromfreien HBr/H₂O-Lösungen umgerechnet auf die *SoC*-Skala (orange Linie) aus der Literatur ($\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) [95]. 191

Abbildung 64: Eigenschaften der Salzschnmelze mit (a) spezifischer Leitfähigkeit der Salzschnmelze $\kappa(\text{fs})$ und (b) dynamischer Viskosität der Salzschnmelze $\eta(\text{fs})$ in Abhängigkeit vom *SoC* und vom Bromüberschuss der Reihen Nr. 1, 2 und 3 bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. 193

Abbildung 65: Zellspannung E , positives Bromhalbzellenpotential $\Delta\varphi(\text{Br} \text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ vs. NHE und Redoxpotential $\Delta\varphi(\text{Br} \text{Br}_2)_{\text{redox}}$ des Brom/Bromid-Elektrolyten vs. NHE für die Elektrolytreihen (a) Nr. 2 (+1,68 M Br ₂) und (b) Nr. 3 (+2,51 M Br ₂) für galvanostatische Zyklen mit $i = +/- 50 \text{ mA cm}^{-2}$ in einer 40 cm ² H ₂ /Br ₂ -RFB-Einzelzelle innerhalb der Grenzwerte der Zellspannung zwischen $E(\text{max}) = 3,0$ und $E(\text{min}) = 0,2 \text{ V}$.	194
Abbildung 66: Vergleich von Zellspannungen E während des Entlade- und Ladevorgangs für die untersuchten Elektrolyte der Reihe Nr. 2 (schwarz) und Reihe Nr. 3 (rot) ausgehend von $SoC = 100 \text{ \%}$ und einer Stromdichte von $i = +/- 50 \text{ mA cm}^{-2}$.	196
Abbildung 67: Eigenschaften der Membran in Kontakt mit HBr/Br ₂ /H ₂ O/[C2Py]Br-Elektrolyten mit einem Überschuss an Brom: (a) Ohmscher Zellwiderstand $R(\text{ohm})$ der untersuchten H ₂ /Br ₂ -RFB-Einzelzelle vor und nach dem Entladebetrieb im Zykliertest für die Elektrolytreihen Nr. 2 und 3 in Abhängigkeit von der Zyklenzahl N , gemessen mit Hilfe von elektrochemischer Impedanzspektroskopie und (b) Verschiebung der Wellenzahl ν des Peaks der S-O Schwingung der Sulfonatgruppe im FTIR-Spektrum für Nafion TM 117 Membranen, die in wässrigen Elektrolytphasen der Elektrolytreihen Nr. 1, 2 und 3 vorbehandelt wurden und Vergleich mit Wellenzahl der S-O Schwingung der Sulfonatgruppe einer in H ₂ O vorbehandelten Referenzmembran (orange Linie) und mit Membranteilen, die in BCA-freien HBr/Br ₂ /H ₂ O-Elektrolyten vorbehandelt wurden.	197
Abbildung 68: Temperaturbereich (Balken) für die Anwendung der [C2Py]Br-Elektrolyte in Abhängigkeit vom SoC und vom Bromüberschuss. Weiße Flächen zeigen Temperaturbereich an, in dem entweder die Salzschorf oder die wässrige Phase in Form von Kristallen vorliegt.	199
Abbildung 69: Elektrolytpreis CoE von Bromelektrolyten je kWh ausgespeiste Energie in Abhängigkeit von der Bromkonzentration und 1,11 M [C2Py]Br basierend auf charakteristischen Leistungsdaten aus Zelltests (Tabelle 24) und Kostenansätzen nach Tabelle 23. Konzentrationen von HBr nehmen Werte zwischen 7,7 M HBr bei $SoC = 0 \text{ \%}$ und 1 M HBr bei $SoC = 100 \text{ \%}$ ein.	204
Abbildung 70: Erreichte Ziele bei der Untersuchung und Entwicklung von hochkonzentrierten HBr/Br ₂ /H ₂ O-Elektrolyten für die Anwendung in der H ₂ /Br ₂ -RFB ohne die Anwendung von BCAs.	209
Abbildung 71: Erreichte Ziele bei der Auswahl und Untersuchung von Bromkomplexierungsadditiven in wässrigen HBr/Br ₂ /H ₂ O-Elektrolyten für die Anwendung in der H ₂ /Br ₂ -RFB.	210
Abbildung 72: Erreichte Ziele und Kenntnisse aus den Eigenschaften der schweren Elektrolytsalzschorf und deren Einfluss auf die Leitfähigkeit und die Anwendung der Salzschorf in der H ₂ /Br ₂ -RFB.	211
Abbildung 73: Energieeffizienz für Zyklierversuche mit $i = +/- 50 \text{ mA cm}^{-2}$ zwischen $SoC 100-80 \text{ \%}$ (rot) und $SoC 100-60 \text{ \%}$ (schwarz) in Abhängigkeit von der Zyklenzahl N . Für $SoC 100-80 \text{ \%}$ wird eine Kapazität von 35,9 Ah L ⁻¹ zykliert, wobei der Elektrolyt frei von [C2Py] ⁺ -Kationen ist, während für $SoC 100-60 \text{ \%}$ eine Kapazität von 71,8 Ah L ⁻¹ zykliert wurde, wobei [C2Py] ⁺ -Kationen im wässrigen Elektrolyten freigesetzt vorlagen.	212
Abbildung 74: Erreichte Ziele und Untersuchungsergebnisse aus Zellversuchen in der H ₂ /Br ₂ -RFB mit [C2Py]Br-haltigen HBr/Br ₂ /H ₂ O-Elektrolyten.	213
Abbildung 75: Vergleich von volumetrischen Energieentladedichten und Energieeffizienzen für das Zyklieren eines BCA-freien HBr/Br ₂ /H ₂ O-Elektrolyten mit [C2Py] ⁺ -haltigen Elektrolyten mit unterschiedlichen Br ₂ -Überschüssen (+0,00 M, +1,68 M und +2,51 M Br ₂) bei einem Mindestverhältnis n zwischen den Stoffmengen von Br ₂ zu [C2Py]Br von $n > 0$, $n > 1,5$ und $n > 2,2$). Alle Ergebnisse beruhen auf Zyklierversuchen mit $i = +/- 50 \text{ mA cm}^{-2}$.	214
Abbildung 76: Erreichte Ziele und Untersuchungsergebnisse durch die Optimierung von HBr/Br ₂ /[C2Py]Br/H ₂ O-Elektrolyte in Form von Zufügen eines Überschusses an Br ₂ und Beeinflussung des BCA-Br ₂ -Löslichkeitsgleichgewichts.	215
Abbildung 77: Konzentrationen von Br ₂ in wässriger Elektrolytlösung $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ in Mischungen aus $c(\text{HBr, absolut}) = 5,47 \text{ M}$, $c(\text{Br}_2, \text{absolut}) = 1,11 \text{ M}$ und $c([\text{BCA}]\text{X}) = 1,11 \text{ M}$. Der Anteil an Br ₂ , der in wässriger Elektrolytlösung verbleibt und nicht in die Salzschorf übergeht, ist in Form molare Stoffmengenkonzentrationen dargestellt, sodass die Brombindungsstärke der einzelnen BCAs untereinander vergleichbar ist. Die Konzentrationen an Br ₂ in wässriger Phase nehmen von links nach rechts ab, was eine zunehmende Brombindungsstärke des BCAs charakterisiert. Die Werte über den Säulen stellen die numerischen Werte von $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ dar. BCAs mit roten Säulen bilden feste Kristalle als zweite Phase, während BCAs mit schwarzen Säulen flüssige Salzschorf als zweite Phase bilden.	- 235 -

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Kommerziell verfügbare, technische HBr-Säuren und deren theoretische volumetrische Kapazitäten und Energiedichten.	13
Tabelle 2:	Graphische Zusammenfassung der eingesetzten Mess- und Untersuchungsmethoden, sowie der daraus ermittelten Parameter und Benennung der Abschnitte, in denen eine ausführliche Beschreibung der Methoden vorhanden ist.	44
Tabelle 3:	Parameter (Spannung, Effizienz, Leistung und <i>SoC</i>) zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit einer H ₂ /Br ₂ -RFB aus Lade- und Entladeversuchen.	47
Tabelle 4:	Untersuchte Bromkomplexierungsadditive (Struktur/Name/Abkürzung) basierend auf quartären Ammoniumverbindungen.	61
Tabelle 5:	Graphische Zusammenfassung (Untersuchte Parameter, zugehörige Messmethoden und erreichte Ziele) für die Untersuchung von wässrigen, BCA-freien HBr/Br ₂ -Elektrolyten	76
Tabelle 6:	Konzentrationen von HBr und Br ₂ in wässriger Lösung in mol L ⁻¹ , die parallel in der Mischung mit der jeweiligen Probennummer in BCA-freien Elektrolyten vorliegen. Ausgehend von einem Elektrolyten mit <i>c</i> (HBr) = 7,7 M in H ₂ O im entladenen Zustand nehmen mit zunehmender Probennummer die Bromkonzentrationen <i>c</i> (Br ₂) zu und die Bromwasserstoffsäurekonzentrationen <i>c</i> (HBr) ab, wobei deren Konzentrationsentwicklung durch die Stöchiometrie der elektrochemischen Reaktion nach Gl. 3 (Seite 6) definiert ist.	79
Tabelle 7:	Graphische Zusammenfassung (Untersuchte Parameter, zugehörige Messmethoden und erreichte Ziele in Abhängigkeit von zusätzlichen Parametern) für die Untersuchung von wässrigen BCA-haltigen HBr/Br ₂ -Elektrolyten und BCA-Polybromidkristallen.	100
Tabelle 8:	Absolute Konzentrationen von HBr, Br ₂ und [BCA]X (<i>c</i> (HBr, absolut), <i>c</i> (Br ₂ , absolut), <i>c</i> ([BCA]X, absolut)) in wässriger Lösung, die parallel in der Mischung für einen spezifischen <i>SoC</i> im Elektrolyten vorliegen.	102
Tabelle 9:	Bromkomplexierungsadditive (Struktur/Name/Abkürzung) untersucht für den kompletten <i>SoC</i> -Bereich von <i>SoC</i> = 0 % bis <i>SoC</i> = 100% auf Stabilität der Salzsäure, Ramanaktivität der organischen Kationen und der Polybromide. Bereiche in der Ramanverschiebung (2 rechte Spalten) sind von <i>SoC</i> = 0 % bis <i>SoC</i> = 100 % sortiert, wobei in der Salzsäure Ramanverschiebungen teilweise über den <i>SoC</i> -Bereich absteigend ist.	109
Tabelle 10:	Nachweisgrenzen und Nachweisbereich für [BCA] ⁺ -Kationen in der wässrigen Elektrolytphase, maximale Anteile von Br ₂ in der wässrigen Phase im Vergleich zur Absolutkonzentration und <i>c</i> (Br ₂ , aq) für einen <i>SoC</i> = 33 %.	112
Tabelle 11:	Graphische Zusammenfassung (Untersuchte Parameter, zugehörige Messmethoden und erreichte Ziele) für die Untersuchung von flüssige BCA-Polybromidsalzsäure und deren Aussicht auf Anwendung in der Zelle.	124
Tabelle 12:	Überspannungen einer <i>d</i> = 250 µm dicken Schicht aus Salzsäure oder wässriger Elektrolytlösung mit [C ₂ Py]Br, [C ₄ Py]Br und [C ₆ Py]Br als BCAs bei <i>SoC</i> = 20 % und <i>SoC</i> = 90 % für eine Stromdichte von <i>i</i> = 100 mA cm ⁻² .	143
Tabelle 13:	Graphische Zusammenfassung für die Untersuchung des Einflusses von BCA-haltigen Elektrolyten auf das Zyklierverhalten bzw. die Leistungscharakteristik der Zelle (Untersuchte Parameter, Messmethoden in Abhängigkeit der Elektrolyteigenschaften und erreichte Ziele aus diesen Untersuchungen).	148
Tabelle 14:	Elektrolyteigenschaften der untersuchten Elektrolytmischungen bei bestimmten <i>SoCs</i> für Elektrolyte mit [C ₂ Py]Br als Additiv. Deren Zusammensetzung beruht auf der Definition der Konzentrationen für den <i>SoC</i> -Bereich nach Abschnitt 7.6.	149
Tabelle 15:	Maximale Zellleistungsdichten aus <i>E-I</i> -Kennlinien (Abbildung 49) für Brom-Elektrolyte mit und ohne [C ₂ Py]Br und Vergleich durch Angabe des prozentualen Verlusts der maximalen Leistungsdichte von Elektrolyten mit [C ₂ Py]Br zu BCA-freien HBr/Br ₂ /H ₂ O-Elektrolyten.	151
Tabelle 16:	Aus <i>E-I</i> -Kurven ermittelte ohmsche Zellwiderstände der H ₂ /Br ₂ -Einzelzelle während des Ladevorgangs in Abhängigkeit von der Wahl des Elektrolyten und des <i>SoC</i> .	152
Tabelle 17:	FTIR Verschiebung des Peaks <i>v</i> (S-O) der SO ₃ ²⁻ -Gruppe der FTIR Absorption von Nafion TM 117, vorbehandelt in verschiedenen wässrigen Elektrolyten mit und ohne [C ₂ Py]Br.	160
Tabelle 18:	Graphische Zusammenfassung für die Untersuchung des Langzeitverhaltens der Zelle mit BCA-haltigen Elektrolyten und Evaluierung von Herausforderungen und Entwicklung mit zunehmender Zyklenzahl.	168

Tabelle 19:	Graphische Zusammenfassung für die Weiterentwicklung der Bromelektrolyte durch einen Überschuss an Br_2 als Vorlage bei $\text{SoC} = 0\%$ und Untersuchung der daraus resultierenden Elektrolyteigenschaften, sowie Untersuchung des Zyklieverhaltens bzw. der Leistungscharakteristik der Zelle (Untersuchte Parameter, Messmethoden in Abhängigkeit der Elektrolyteigenschaften und erreichte Ziele)	178
Tabelle 20:	Absolute Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{ absolut})$, $c(\text{HBr}, \text{ absolut})$ und $c([\text{C}2\text{Py}]\text{Br}, \text{ absolut})$ mit einem Bromüberschuss bei $\text{SoC} = 0\%$ in Abhängigkeit des SoCs für alle ex situ untersuchten Proben und für Zylkentests.	181
Tabelle 21:	Maximale Bromkonzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{ aq, max})$ in wässrigen Elektrolyten einschließlich zugehöriger SoC -Werte für alle drei Elektrolytreihen Nr. 1 bis 3, sowie der Anteil des in der Salzschmelze gebundenen Broms (Bindungsstärke).	183
Tabelle 22:	Beschreibung der vorhandenen Mechanismen des Br_2 -Übertritts zwischen der wässrigen Elektrolytphase und der Salzschmelze, einschließlich Kriterien für das Auftreten der einzelnen Mechanismen und Auswirkungen auf den Betrieb in einer Bromhalbzelle.	189
Tabelle 23:	Zugrundeliegende Kostenansätze einzelner Elektrolytbestandteile [a] für die Kalkulation der Elektrolytkosten, dargestellt in Abbildung 69. Werte werden verwendet von Alibaba.com (September 2020) und aus [62] mit entsprechenden Dichten umgerechnet.	203
Tabelle 24:	Aus Messungen ermittelte Betriebsparameter als Grundlage für die Kalkulation der Elektrolytkosten, in Abhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung.	203

Formelverzeichnis

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
Liste der lateinischen Symbole I		
<i>a</i>	Aktivität	-
<i>A</i>	Fläche	cm ² , m ²
<i>a</i>	Volumenspezifische Katalysatoroberfläche	m ⁻¹
<i>b</i>	Beladung (der Membranfläche mit Katalysator)	mg cm ⁻²
<i>b(i)</i>	Molare Konzentration der Komponente <i>i</i>	mol kg ⁻¹
<i>c(i)</i>	Molare Konzentration der Komponente <i>i</i>	mol L ⁻¹ (= M)
<i>CE(N)</i>	Coulombeffizienz (für Zyklus <i>N</i>)	- (%)
<i>CoE</i>	Elektrolytanschaffungskosten je nutzbare Energieeinheit	EUR kWh ⁻¹
<i>d</i>	Dicke, Durchmesser, Abstand, Längendifferenz	μm, mm, cm
<i>D(i)</i>	Diffusionskonstante eines Stoffs <i>i</i> im Elektrolyten oder in der Membran	cm ² s ⁻¹
<i>E</i>	Zellspannung (unter Last)	V
<i>E(E)</i>	Entladespannung	V
<i>E(E, N)</i>	Mittlere Entladespannung (je Zyklus <i>N</i>)	V
<i>E(L)</i>	Ladespannung	V
<i>E(L, N)</i>	Mittlere Ladespannung (je Zyklus <i>N</i>)	V
<i>E(OCV)</i>	Ruhespannung der Zelle	V
<i>E(OCV)</i>	Mittlere Ruhespannung der Zelle	V
<i>E°</i>	thermodynamische Zellruhespannung unter Standardbedingungen	V
<i>EE(N)</i>	Energieeffizienz (für Zyklus <i>N</i>)	- (%)
<i>EW</i>	Äquivalentmasse einer Membran je 1 mol Sulfonsäuregruppen in der Membran	g mol ⁻¹
<i>f</i>	Frequenz	Hz, kHz, MHz
<i>F</i>	Faradaykonstante	96485,33 As mol ⁻¹
<i>I</i>	Strom	A
<i>i</i>	Stromdichte	A cm ⁻²
<i>î</i>	Stromdichteamplitude	mA cm ⁻²
<i>I(E)</i>	Entladestrom	A
<i>I(L)</i>	Ladestrom	A
<i>i₀</i>	Durchtrittsstromdichte	mA cm ⁻²
<i>J</i>	Kopplungskonstante aus ¹ H NMR-Spektren	Hz
<i>K(LF)</i>	Zellkonstante der Leitfähigkeitsmesszelle	cm
<i>K_L</i>	Löslichkeitskonstante	(abhängig vom Löslichkeitsgleichgewicht)
<i>K_n</i>	Konzentrationsbasierte Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz für Polybromide	L mol ⁻¹ , L ² mol ⁻² oder L ³ mol ⁻³
<i>L</i>	Lösliche Masse eines Stoffes in der Masse eines Lösungsmittels	mg g ⁻¹

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
Liste der lateinischen Symbole II		
$LCOS$	Nivellierte Speicherkosten je Energieeinheit und je Zyklus	$\$ \text{ kWh}^{-1} \text{ Zyklus}^{-1}$ oder $\text{EUR kWh}^{-1} \text{ Zyklus}^{-1}$
m	Masse	mg, g, kg
$M(i)$	Molare Masse des Stoffes i	g mol^{-1}
N	Zyklenzahl	-
n	Drehzahl	min^{-1}
n	Fortlaufende ganze Zahl 1, 2 und 3 zur Darstellung verschiedener Polybromide Br_{2n+1}^-	-
$n(i)$	Stoffmenge der Komponente i	mol
P	Leistung	W
p	Leistungsdichte	W cm^{-2}
$P(\text{E})$	Entladeleistung	W
$\overline{P(\text{E}, N)}$	Mittlere Entladeleistung (je Zyklus N)	W
$p(i)$	Druck der Gasphase oder Dampfdruck einer Komponente i	bar, atm, mmHg
$P(\text{L})$	Ladeleistung	W
$\overline{P(\text{L}, N)}$	Mittlere Ladeleistung (je Zyklus N)	W
pH	pH-Wert, neg. dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration	-
pKs	Dekadischer Logarithmus der Säurekonstante	-
R	Molare Gaskonstante	$8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
R	Rückhalteparameter kennzeichnet die Zurückhaltung von 95 mol%	-
	Br_2 in der BCA-Salzschnmelze	
R^2	Bestimmtheitsmaß	-
$R(\text{CT})$	Durchtrittswiderstand	Ω
$R(\text{Elektrolyt})$	Elektrolytwiderstand	$\Omega \text{ cm}$ oder Ω
$R(\text{ohm})$	Ohmscher Zellwiderstand oder oberflächenspezifischer ohmscher Widerstand	Ω oder $\Omega \text{ cm}^2$
SoC	Ladungszustand	- (%)
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
\hat{u}	Spannungsamplitude	mV, V
V	Volumen	L
\dot{V}	Volumenstrom	L s^{-1}
$VE(N)$	Spannungseffizienz (je Zyklus N)	- (%)
$w(i)$	Massenanteil des Stoffs i an Gesamtmasse	- (gew.-%, %, ppm)
$x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_3^-)$	Stoffmengenanteil von Gesamtbrommengen in Tribromid	- (mol%, %)
$x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_5^-)$	Stoffmengenanteil von Gesamtbrommengen in Pentabromid	- (mol%, %)
$x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_7^-)$	Stoffmengenanteil von Gesamtbrommengen in Heptabromid	- (mol%, %)
$x(i)$	Stoffmengenanteil des Stoffes i an Gesamtstoffmenge	- (mol%, %)

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
Liste der lateinischen Symbole III		
z	Stöchiometrische Zahl der Elektronen in der elektrochemischen Reaktion je Formelumsatz (FU)	-

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
Liste der griechischen Symbole I		
α	Dissoziationsgrad	-
γ	Aktivitätskoeffizient	-
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	s^{-1}
Δ	Absolute Änderung oder Differenz	-
δ	Chemische Verschiebung (im NMR-Spektrum)	ppm
$\Delta c(i)$	Änderung der molaren Konzentration	$mol\ L^{-1}$ (= M)
$\Delta E(RES)$	Restpotential (der Membran und des Elektrolyten)	V
$\Delta H_{vap}(i)$	Verdampfungsenthalpie des Stoffes i	$kJ\ mol^{-1}$
Δm	Massendifferenz, definierte Masse einer Probe	mg, g, kg
$\Delta Q(E)$	Umgesetzte Ladung während des Entladevorgangs	As, Ah
$\Delta Q(L)$	Umgesetzte Ladung während des Ladevorgangs	As, Ah
ΔQ_m	Massenbezogene Kapazität	$Ah\ kg^{-1}$
ΔQ_V	Volumenbezogene Kapazität	$Ah\ L^{-1}$
ΔSoC	Änderung des Ladungszustands	(%)
ΔV	Volumendifferenz, definiertes Volumen einer Probe	mL, L
ΔW	Energie	Wh
$\Delta W(E)$	Während des Entladevorgangs freigesetzte Energie	Wh, Ws
$\Delta W(L)$	Während des Ladevorgangs gespeicherte Energie	Wh, Ws
ΔW_m	Massenbezogene Energiedichte	$Wh\ kg^{-1}$
ΔW_V	Volumenbezogene Energiedichte	$Wh\ L^{-1}$
$\Delta \eta(CT)$	Überspannung der Durchtrittsreaktion	V
$\Delta \eta(MT)$	Überspannung durch Stofftransportlimitierung	V
$\Delta \eta(\text{ohm})$	Überspannung aufgrund eines ohmschen Widerstands	V
ε	Porosität	-
η	Dynamische Viskosität	mPas
η	Überspannung	V
ϑ	Temperatur	$^{\circ}C$
ϑ_s	Siedetemperatur	$^{\circ}C$
κ	Elektrolytleitfähigkeit oder Membranleitfähigkeit	$S\ cm^{-1}$
λ	Wellenlänge	nm
λ	Äquivalentleitfähigkeit	$S\ cm\ mol^{-1}$

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
Liste der griechischen Symbole II		
$\lambda(i)$	Stöchiometrischer Koeffizient zu Beschreibung der vorhandenen Eduktmenge gegenüber der zur Reaktion benötigten Eduktmenge	-
ν	Kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl, Ramanverschiebung	cm^{-1}
$\nu(i)$	Stöchiometrische Zahl der Komponente i in der chemischen oder elektrochemischen Reaktion je Formelumsatz (FU)	-
ρ	Dichte	g cm^{-3}
τ	Schubspannung	N m^{-2}
τ	Verweilzeit	s
φ	Halbzellpotential	V
$\varphi(i)$	Volumenanteil des Stoffs i an Gesamtvolumen	- (vol.-%, %)
φ^o	Halbzellpotential eines Redoxpaars unter Standardbedingungen gegen NHE	V
$\Delta\varphi(\text{Br}^- \text{Br}_2)_{\text{redox}}$	Redoxpotential(differenz) des Brom/Bromidredoxpaars im Elektrolyten gegenüber einer Referenzelektrode oder gegenüber NHE.	V
$\Delta\varphi(\text{Br}^- \text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$	Halbzellpotential(differenz) der Brom/Bromidhalbzelle im Elektrolyten gegenüber einer Referenzelektrode oder gegenüber NHE.	V
ω	Kreisfrequenz	s^{-1}

Zusatzbenennung	Bedeutung
Zusatzbenennungen	
0	Ausgangs-(menge, masse, volumen, stoffmenge etc.)
absolut	Gesamt- (menge, masse, volumen) über die Phasen übergreifend
ad	Adsorbiert (an Oberfläche)
aq	(in) wässrige(r) Lösung
CT	Durchtritt(süberspannung) oder Durchtritt(swiderstand)
Elektrolyt	Elektrolyt(-leitfähigkeit oder –widerstand)
eq	(im) Gleichgewichtszustand
fs	(in der) Salzschmelze
g	(in der) Gasphase
geo	Geometrische (Fläche)
l	Flüssig(er Aggregatzustand)
lim	Limitiert(er Strom)
Membran	Membran(-leitfähigkeit oder –widerstand)
MT	Stofftransport(überspannung)
Ohm	Ohmsche (Überspannung oder) ohmscher (Widerstand)
Peak	Peak (einer Kurve)
Probe	Definierte Probemenge/-masse/-volumen
Reaktion	(bezogen auf eine) Reaktion
Reaktionsmedium	Reaktionsmedium (z.B. Elektrolyt)
Reaktor	Reaktor (z.B. eine RFB-Halbzelle)
s	Fest(er Aggregatzustand)
sat	Gesättigt(e Lösung)
Überschuss	Zusätzliche Menge (an Br ₂)
Zelle	(im Bezug auf die gesamte) Zelle
Zustrom	Zustrom (in die Zelle)

Substanzverzeichnis

Summenformel	Langname
[C23MPy]Br	1-Ethyl-3-methylpyridin-1-iumbromid
[C24MPy]Br	1-Ethyl-4-methylpyridin-1-iumbromid
[C2MIm]Br	1-Ethyl-3-methylimidazol-1-iumbromid
[C2MM]Br	1-Ethyl-1-methylmorpholin-1-iumbromid
[C2MP]Br	1-Ethyl-1-methylpyrrolidin-1-iumbromid
[C2MPip]Br	1-Ethyl-1-methylpiperidin-1-iumbromid
[C2Py]Br	1-Ethylpyridin-1-iumbromid
[C3MIm]Br	1- <i>n</i> -Propyl-3-methylimidazol-1-iumbromid
[C43MPy]Br	1- <i>n</i> -Butyl-3-methylpyridin-1-iumbromid
[C44MPy]Br	1- <i>n</i> -Butyl-4-methylpyridin-1-iumbromid
[C4MIm]Br	1- <i>n</i> -Butyl-3-methylimidazol-1-iumbromid
[C4MIm]Cl	1- <i>n</i> -Butyl-3-methylimidazol-1-iumchlorid
[C4MM]Br	1- <i>n</i> -Butyl-1-methylmorpholin-1-iumbromid
[C4MP]Br	1- <i>n</i> -Butyl-1-methylpyrrolidin-1-iumbromid
[C4MPip]Br	1- <i>n</i> -Butyl-1-methylpiperidin-1-iumbromid
[C4Py]Br	1- <i>n</i> -Butylpyridin-1-iumbromid
[C4Py]Cl	1- <i>n</i> -Butylpyridin-1-iumchlorid
[C63MPy]Br	1- <i>n</i> -Hexyl-3-methylpyridin-1-iumbromid
[C64MPy]Br	1- <i>n</i> -Hexyl-4-methylpyridin-1-iumbromid
[C6MIm]Br	1- <i>n</i> -Hexyl-3-methylimidazol-1-iumbromid
[C6MIm]Cl	1- <i>n</i> -Hexyl-3-methylimidazol-1-iumchlorid
[C6MP]Br	1- <i>n</i> -Hexylpyrrolidin-1-iumbromid
[C6MPip]Br	1- <i>n</i> -Hexyl-1-methylpiperidin-1-iumbromid
[C6Py]Br	1- <i>n</i> -Hexylpyridin-1-iumbromid
[C6Py]Cl	1- <i>n</i> -Hexylpyridin-1-iumchlorid
[CTA]Br	1- <i>n</i> -Hexadecyltrimethylammoniumbromid
[H3MPy]Br	3-Methylpyridin-1-iumhydrobromid
[H4MPy]Br	4-Methylpyridin-1-iumhydrobromid
[HMIm]Br	3-Methylimidazol-1-iumhydrobromid
[HMP]Br	1-Methylpyrrolidin-1-iumhydrobromid
[HMPip]Br	1-Methylpiperidin-1-iumhydrobromid
[HPy]Br	Pyridin-1-iumhydrobromid
[MEM]Br	1-Ethyl-1-methylmorpholin-1-iumbromid
[MEP]Br	1-Ethyl-1-methylpyrrolidin-1-iumbromid
[MMEPA]Br	Dimethyl-ethyl- <i>n</i> -propylammoniumbromid
[MTA]Br	N,N,N-Trimethyl-1-tetradecaammoniumbromid
[TBA]Br	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbromid
[TEA]Br	Tetraethylammoniumbromid
[TMA]Br	Tetramethylammoniumbromid
[TOA]Br	Tetra- <i>n</i> -octylammoniumbromid
[TOA]Cl	Tetra- <i>n</i> -octylammoniumchlorid

Summenformel	Langname
[TOMA]Br	Trioctylmethylammoniumbromid
Ag	Silber
Ag ⁺	Silberkation
AgCl	Silberchlorid
Br	Bromidanion
Br ₁₁ ⁻	Undecabromidanion
Br ₂	Brom
Br _{2n+1} ⁻	Polybromidanion
Br ₃ ⁻	Tribromidanion
Br ₅ ⁻	Pentabromidanion
Br ₇ ⁻	Heptabromidanion
Br ₉ ⁻	Nonabromidanion
Cl ⁻	Chloridanion
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cs ⁺	Caesiumkation
DMSO-d ₆	Dimethylsulfoxid, 6 fach deuteriert (komplett)
H ⁺	Proton
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
HBr	Bromwasserstoffsäure
Hg	Quecksilber
Hg ₂ ²⁺	Quecksilber(I)dimerkation
Hg ₂ SO ₄	Quecksilber(I)sulfat
HOBr	Hypobromige Säure
Ir	Iridium
K ⁺	Kaliumkation
K ₂ SO ₄	Kaliumsulfat
KCl	Kaliumchlorid
Li ⁺	Lithiumkation
Na ⁺	Natriumkation
O ₂	Sauerstoff
Pt	Platin
SO ₃ ⁻	Sulfonatgruppe bzw. Sulfonatkation
SO ₃ H	Sulfonsäuregruppe
SO ₄ ²⁻	Sulfation
TMS	Tetramethylsilan
V ₂ (SO ₄) ₃	Vanadium(III)sulfat
V ²⁺	divalentes Vanadiumkation
V ³⁺	trivalentes Vanadiumkation
VO ²⁺	Oxovanadium(IV)kation bzw. Vanadylkation
VO ₂ ⁺	Pervanadylkation

Summenformel	Langname
VOSO ₄	Vanadylsulfat

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Ag/AgCl/KCl (sat)	Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode mit gesättigter KCl(aq)-Lösung
BCA	Bromkomplexierungsadditiv
CCM	Katalysatorgeträgte Membran
CoE	Elektrolytanschaffungskosten je nutzbare Energieeinheit
DHE	Dynamische Wasserstoffelektrode
DFT	Diskrete Fourier-Transformation
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FC	Brennstoffzelle
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
FU	Formelumsatz einer Reaktion (Anzahl der ablaufenden Umsätze der Reaktionsgleichung)
GC	Glassy Carbon / Glaskohlenstoff
Gl.	Gleichung
H ₂ /Br ₂ -RFB	Wasserstoff-Brom-Redox-Flow Batterie
HER	Wasserstoffevolutionsreaktion
Hg/Hg ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄ (sat)	Quecksilber/Quecksilber(I)sulfat-Referenzelektrode mit gesättigter K ₂ SO ₄ (aq)-Lösung
HOR	Wasserstoffoxidationsreaktion
LCOS	“Levelized Cost of Storage”, Nivellierte Speicherkosten je Energieeinheit und je Zyklus
LSP	Lineare Chronopotentiometrie
MEA	Membran-Elektrolyt-Einheit
NHE	Normalwasserstoffreferenzelektrode
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OCP	Ruhepotential (Open circuit potential)
OCV	Zellruhespannung (Open circuit voltage)
PEMFC	Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle
PFA	Perfluoralkoxy-Polymere
PFSA(-Membran)	Perfluorsulfonsäure(-Ionenaustauschermembran)
PTFE	Polytetraflouroethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RDE	Rotierende Scheibenelektrode
RE	Referenzelektrode
RFB	Redox-Flow-Batterie
SoC	Ladungszustand
SPEEK	Polyetheretherketon(membran)
UV-Vis	UV-Vis-Spektroskopie
V/Br ₂ -RFB	Vanadium-Brom-Redox-Flow-Batterie
V-RFB	All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie
Zn/Br ₂ -RFB	Zink-Brom-Redox-Flow-Batterie

TEIL I – MOTIVATION, STAND DER TECHNIK und ZIELSETZUNG

1 Motivation zur Entwicklung von Redox-Flow-Batterien

Die weltweiten demographischen, industriellen und klimatischen Entwicklungen verlangen ein immer größer werdendes Angebot an Energie zur wirtschaftlichen Entwicklung und, dadurch bedingt, zur Erhaltung und Steigerung des Lebensstandards. Wenngleich der Energieverbrauch je Einheit Wirtschaftsleistung rückgängig sein wird, so wird die Nachfrage nach günstiger Energie ungebremst bleiben [1] mit einem erwarteten Anstieg um 50 % bis 2030 gegenüber dem Jahr 2005 [1]. Volkswirtschaften wie China oder Indien und andere Nationen wachsen durch politische und wirtschaftliche Weichenstellungen in Industrie und Finanzgeschäften [2]. Der Lebensstandard steigt im Durchschnitt weltweit und das weltweite Bruttoinlandsprodukt wird bis zum Jahr 2050 um das Vierfache gegenüber dem Jahr 2012 anwachsen [3]. Damit zusammenhängend steigt die Bevölkerungszahl um 31 % auf 9,5 Milliarden bis 2050 gegenüber dem Jahr 2013 [4] mit einhergehend zunehmender Urbanisierung [5,6].

Zwar wird bereits seit mehr als 40 Jahren die Endlichkeit der fossilen Energieträger prognostiziert [7], dennoch spielen diese Energieträger in der Energieversorgung weiterhin eine große Rolle [1,8,9]. Auch wenn durch die Klimaschutzabkommen von Rio de Janeiro und Paris der weltweite Ausstoß von Kohlenstoffdioxid (CO₂) aus fossilen Trägern bis 2050 komplett eingestellt oder kompensiert werden soll, um die Erderwärmung (+1,5 °C bis 2 °C) zu bremsen [10–12], zeichnet sich mit den vorläufigen Ergebnissen der Klimakonferenz in Glasgow ab, dass Rohöl und Rohgas in diesem Jahrhundert sehr wahrscheinlich noch wichtige Energieträger bleiben [1,13]. Ein Mechanismus, der etabliert wurde, um nicht-fossile Energien zu bevorzugen, ist der Handel von CO₂-Zertifikaten [14]. Dieser Mechanismus hat im Jahr 2021 erstmals Wirksamkeit gezeigt und die Energiepreise massiv ansteigen lassen, was zu einer Verdoppelung der Stromgestehungskosten im 1. Halbjahr 2021 führte [15].

Dennoch werden alternative Energiequellen, einschließlich der damit verbundenen Infrastruktur im erforderlichen Maße zugebaut, wenn sie (a) wettbewerbsfähig gegenüber fossilen Energieträgern sind, und (b) die fluktuierende Erzeugung der Energie sinnvoll genutzt werden kann [9,16]. Neben Maßnahmen zur intelligenten Energienutzung (Smart Grid) sind Energiespeicher eine mögliche Flexibilisierungsoption. Dabei können Energiespeicher nach Einsatzbedarf und vor allem Einsatzzeit für die Energiebereitstellung ans Netz eingesetzt werden (Abbildung 1). Im Folgenden werden lediglich netzgeführte Großspeicher behandelt, weil dieses Einsatzszenario mit Sicherheit die kostengünstigste Lösung für eine Versorgung von volatilen Energieerzeugern darstellt [17].

Größte Herausforderung für die Speicherung aus der zeitlich fluktuierenden Energiebereitstellung durch Windkraft und Photovoltaik [18] sind die Kosten der Speicherung über die Lebenszeit des Speichers (sogenannte ‚Levelized cost of storage‘ (LCOS)). Für die stationäre Großenergiespeicherung eignen sich verschiedene Technologien, welche Energie speichern und in der Lage sind diese für unterschiedliche

Zeiträume zur Verfügung zu stellen und ins Netz einzuspeisen. Diese sind: (a) Stoffliche bzw. chemische Speicherung (z.B. H_2), (b) Pumpspeicherkraftwerke (Lageenergie), (c) Redox-Flow-Batterien (elektrochemisch), (d) Natrium-Schwefel-Batterien (elektrochemisch), (e) Lithium-Ionen-Batteriespeicher (elektrochemisch), (f) Schwungräder (mechanisch) und (g) Superkondensatoren (elektrisch, chemisch) [19–24]. Deren Anwendung hängt stark von der benötigten Speicherzeit ab [20,24], was in Abhängigkeit des zeitlichen Energiebedarfs in Abbildung 1 dargestellt wurde:

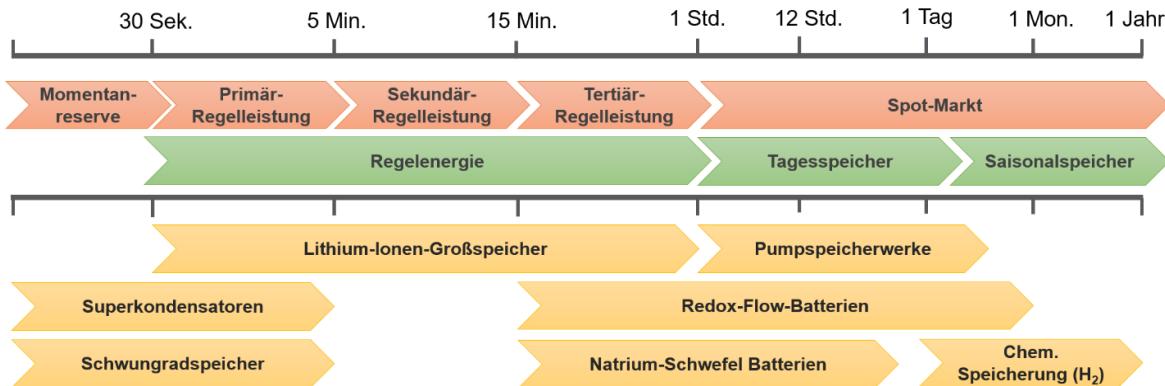


Abbildung 1: Anwendungsbereich verschiedener Energiespeichermöglichkeiten in Abhängigkeit von der möglichen Zeitdauer der Energiebereitstellung. Parallel werden die Anwendungsbereiche der einzelnen Speicher aufgeteilt in Momentanreserve, Regelenergie, sowie Langzeitspeichermöglichkeiten. Das Schema wurde erstellt basierend auf Informationen aus Ref. [20,24–26].

Die Redox-Flow-Batterie (RFB) ist dabei eine Speichertechnologie, welche kostengünstig Energie im Zeitbereich von mehreren Stunden speichern kann [20,27–32]. Typische Einsätze von solchen Batterien sind die Speicherung erneuerbarer Energien für „Peak-Shifting“ und „Peak-Shaving“ Anwendungen, in denen die Erzeugungsspitze auf einen späteren Zeitpunkt verlagert wird [22,24]. Redox-Flow-Batterien eignen sich prinzipiell auch zur kurzfristigen Frequenzstabilisierung in Netzen, jedoch ist der Haupteinsatz der Energieausgleich von Spitzenlasten und als Langzeitspeicher mit Speicherzeiten zwischen einigen Stunden und mehreren Wochen [20].

Neben der bekannten All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie (V-RFB) [33,34], gibt es weitere, vielversprechende und im Kommerzialisierungsschritt befindliche Technologien [20], wie die Wasserstoff-Brom-Redox-Flow-Batterie (H_2/Br_2 -RFB) [35,36], die sich vor allem aufgrund der unterschiedlichen Elektrolyte und damit ihrer chemischen Reaktionen in Leistungsdichte, Energiedichte und Elektrolytkosten unterscheiden.

2 Stand der Technik und der Forschung – Die Wasserstoff-Brom-RFB und deren Elektrolyt

2.1 Aufbau, Funktionsweise und Vorteile kommerziell verfügbarer Redox-Flow-Batterien

2.1.1 Aufbau von Redox-Flow-Batterien

Die Redox-Flow-Batterie besteht aus einem Energiewandler und zwei Speichertanks, die als Energiespeicher agieren [20,27]. Der Aufbau ist in Abbildung 2 am Beispiel einer Wasserstoff-Brom-RFB (H_2/Br_2 -RFB) dargestellt. Der Energiewandler kann dabei eine elektrochemische Einzelzelle oder eine Aneinanderreihung von Einzelzellen in elektrischer Reihenschaltung, ein sogenannter Stack, sein [9,20,27]. Jede Einzelzelle besteht aus zwei Halbzellen [20]. Während des Ladevorgangs wird dort elektrische Energie, z.B. aus alternativen Energiequellen, in chemische Energie umgewandelt [30]. Die Umwandlung findet durch ablaufende Redoxreaktionen in beiden Halbzellen an Elektroden statt [28]. Die elektrochemisch ablaufenden Reaktionen sind reversibel, sodass während des Entladevorgangs chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird, die in das Stromnetz eingespeist werden kann.

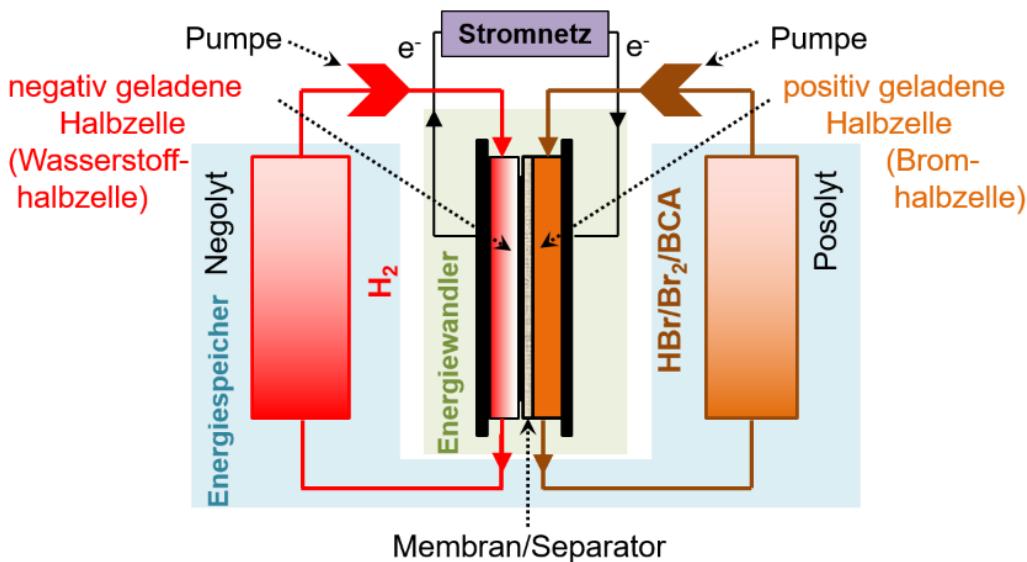


Abbildung 2: Schematische Darstellung und Kernkomponenten einer Redox-Flow-Batterie am Beispiel einer H₂/Br₂-RFB.

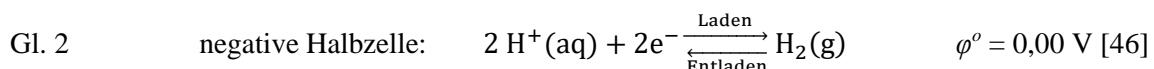
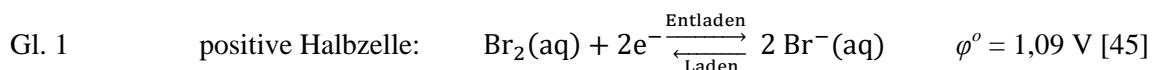
Elektroden bestehen in der Regel und systemabhängig aus kohlenstoffbasierten Materialien wie Graphitfilzen, Kohlenstoffpapieren, Glaskohlenstoff-Schäumen oder auch mit Metallkatalysatoren beschichteten Kohlenstoffen [20,37]. Zwischen den beiden Halbzellen werden semipermeable Membranen oder Separatoren eingesetzt, um die beiden Halbzellen voneinander zu trennen [9,23,38,39]. Durch den Einsatz von Membranen und Separatoren können Gas/Flüssigsysteme z.B. in der H₂/Br₂-RFB voreinander ge-

trennt werden [39]. Ebenfalls wird das Mischen von Elektrolyten aus den Halbzellen unterbunden, welches zu einer Selbstentladung der Batterie führen würde [30]. Membranen und Separatoren sind dabei einen elektrisch nichtleitfähigen Isolator und gleichzeitig ionisch bzw. elektrolytisch leitfähig [40,41]. So sollen einzelne Ionen (z.B. Protonen) über die Membran transportiert werden, um einen Ladungsausgleich zwischen den beiden Halbzellelektrolyten während des Lade- oder Entladevorgangs zu erreichen. Ein Übertritt an Elektrolyt von der einen in die andere Halbzelle, (sog. ‚Cross-Over‘) soll verhindert werden [30,41].

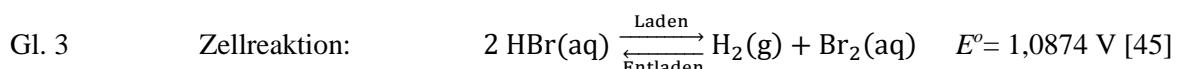
2.1.2 Funktionsweise von Redox-Flow-Batterien und Kommerzialisierung

An den Elektroden kommt es zur Reduktion oder Oxidation von elektrochemisch aktiven Substanzen, wobei diese Elektronen aus den Elektroden aufnehmen oder an diese abgeben [9,23,28,42]. Durch diese Redoxreaktionen wird der Oxidationszustand dieser Substanzen in der Zelle verringert oder erhöht, wobei die Batterie ‚geladen‘ oder ‚entladen‘ wird. Je nach Aufbau der chemischen Stoffe können dabei auch Bindungen gebildet oder gelöst werden [28,43]. Substanzen mit unterschiedlichen Oxidationszuständen des gleichen Redoxgleichgewichts werden als Redoxpaare bezeichnet und sind in Fluiden gelöst vorhanden [23,30,32].

An der Anode finden Oxidations- und an der Kathode Reduktionsreaktionen statt, wie am Beispiel für eine H₂/Br₂-RFB mit Gleichung 1 (Gl. 1) und Gleichung 2 (Gl. 2) und mit den thermodynamischen Halbzellpotentialen (φ^o) der Redoxpaare unter Standardbedingungen gezeigt wird [40,43,44]:



Für die H₂/Br₂-RFB ergibt sich damit folgende Gesamtreaktionsgleichung nach Gl. 3 mit einer thermodynamischen Zellruhespannung (E^o) unter Standardbedingungen ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 298,15 \text{ K}$, $a = 1$) von 1,09 V.



Die Anwendung der Nomenklatur ‚Anode‘ und ‚Kathode‘ oder ‚Anolyt‘ und ‚Katholyt‘ bezieht sich in der Batterietechnologie auf den Entladefall und muss im Ladefall umgekehrt verwendet werden [29,30]. Zur eindeutigen und vom Operationsfall unabhängigen Benennung werden deshalb die Begriffe ‚negative Halbzelle‘ und ‚positive Halbzelle‘ oder ‚H₂-Gas‘ und ‚Posolyt‘ verwendet [9]. Die positive Halbzelle weist das höhere Halbzellpotential auf, während die negative Halbzelle das niedrigere Halbzellpotential besitzt.

In den zwei Tanks wird chemische Energie in Fluiden gespeichert [20,23,28,32,42,43] (Abbildung 2). Fluide können Flüssigkeiten (z.B. in V-RFB [9,33,47,48], Organik-RFB [49,50], Bromelektrolyt in H₂/Br₂-RFB [43,51,52]) oder Gase (H₂ in H₂/Br₂-RFB [53]), oder O₂ in Vanadium/Luft-Brennstoffzelle

[54,55]) sein und werden mit Pumpen oder durch Druckgradienten aus den Tanks durch die Zelle gepumpt und fließen anschließend zurück in den Tank [9,20,28,30]. Verwendete Flüssigkeiten werden als Elektrolyte bezeichnet. In einigen RFBs kommt es während des Ladevorgangs zur begrenzten Speicherung der Energie in der Zelle durch die Abscheidung von Metallen auf der Elektrodenoberfläche basierend auf der Reduktion von Metallionen [56], z.B. Zink in Zink-Brom-Redox-Flow-Batterien (Zn/Br_2 -RFB) [57–59]. Diese Systeme werden als Hybrid-RFBs bezeichnet [9,30].

2.1.3 Vorteile der Redox-Flow-Batterie gegenüber anderen Speichertechnologien

Redox-Flow-Batterien besitzen folgende Vorteile gegenüber anderen Speichertechnologien:

- Unabhängige Skalierbarkeit von Leistung und Energie durch Trennung von Energiespeicherung (Flüssigelektrolyt in Tanks) und Leistungsdichte (Größe Stack oder Einzelzelle) ermöglicht die Anwendung maßgeschneiderter Systeme [16,20,28,30,38,39,43,44,60,61].
- Der modulare Aufbau führt zu zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten und Austauschmöglichkeiten einzelner Module in fluidischer und elektrischer Verschaltung, wodurch eine flexible Anwendung im Energiemanagement erreicht wird [20,60].
- Energie (Elektrolytflüssigkeit) ist im Vergleich zur Leistung kostengünstig, wobei die Speicherung für Anwendungen mit langen Speicherzeiten immer kostengünstiger wird [62].
- Die Batterie kann tiefentladen oder überladen werden [30,44].
- Hohe Energieeffizienzen werden erreicht [9,30,44,61].
- Eine kurze Ansprechzeit im Bedarfs- bzw. Betriebsfall sorgt für eine schnelle Bereitstellung und Aufnahme von Energie ins bzw. aus dem Netz [9,30,61].
- Es liegt eine geringe Selbstentladung durch geringen Übertritt von Elektrolyt über die Membran und die getrennte Lagerung der Elektrolyte vor [28,38,44]. Energie kann damit langfristig in Tanks bevoorratet werden [28,38]. Eine Selbstentladung ist im Leerlaufzustand bei abgeschalteten Pumpen kaum möglich [63].
- Im Vergleich zu Brennstoffzellen/Elektrolyseuren ist ein Energiewandler für den Lade- und Entladevorgang ausreichend. Für beide Betriebsrichtungen und Redoxreaktionen sind gleiche Elektrodenmaterialien/Katalysatoren einsetzbar [20,39,44].
- Der Aufbau der Wandlereinheit ist vergleichbar mit der Brennstoffzelle [20,60], wobei die Energiespeicherung in Fluiden stattfindet [28,30].
- Elektroden dienen rein der Energiewandlung und nicht der Energiespeicherung (inerte Elektroden) [30], wodurch deren Alterung kaum von der Zyklenzahl abhängig ist [30].

2.1.4 Kommerziell verfügbare RFB-Systeme

Die im Großmaßstab eingesetzte und meist untersuchte RFB-Art ist die All-Vanadium-RFB [20,33,48,64]. Hier werden Vanadiumsulfatsalze gelöst in Schwefelsäure als Energiespeicher eingesetzt [48]. Vanadium wird in beiden Halbzellen als Redoxpaare eingesetzt. Dies ist möglich, da Vanadium vier Oxidationsstufen in Form von in Wasser löslichen Ionen einnimmt (V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} und VO_2^{+}) [20,48]. Die größten bekannten V-RFB Großspeicher wurden 2015 in Japan (Minami Hayakita Substation in Japan, 15 MW / 60 MWh, von Sumitomo Electric Ind.) und 2021 in China (Dalian Battery, 200 MW/800 MWh, von Ronke Power) in Betrieb genommen [65]. Die V-RFB erreicht in der praktischen Anwendung Elektrolytenergiedichten zwischen 25 und 35 Wh L⁻¹ und Leistungsdichten im Bereich von $p = 100$ mW cm² [65] in Anlagen bei Energieeffizienzen von 57 % bis 75 % [66]. Systemkosten je kWh und Zyklus, sogenannte „Levelized Costs of Storage“ (LCOS), der V-RFB liegen bei 0,18 \$ kWh⁻¹ je Zyklus [65].

Eine weitere kommerzialisierte Technologie ist die Zink-Brom-Redox-Flow-Batterie (Zn/Br₂-RFB) [29,67–69]. Die Batterie basiert in der negativen Halbzelle auf einer Abscheidungsreaktion von elementarem Zink zur Energiespeicherung [69,70]. Die Ladekapazität ist hier durch die Fläche der Elektrode bzw. das Volumen der negativen Halbzelle begrenzt. In der positiven Halbzelle wird das Redoxpaar Brom/Bromid nach Gl. 2 eingesetzt. ZBB Technologies/USA entwickelte ein 2 MW/2 MWh-System für Lastausgleichsanwendungen [29]. Redflow Ltd./Australien produzieren Zn/Br₂-RFBs für den Lastausgleich mit gespeicherten Energien bis 600 kWh [65]. Es werden Energiedichten von 60 Wh kg⁻¹ bis 80 Wh kg⁻¹ in Systemen mit Stromdichten (i) von 80 mA cm⁻² und Energieeffizienzen (EE) bis 80 % erreicht [65]. Die LCOS sollen in der Zukunft bei < 0,20 \$ kWh⁻¹ je Zyklus liegen [71].

2.2 Die Wasserstoff-Brom-Redox-Flow-Batterie

2.2.1 Geschichte und Konkurrenzfähigkeit der H₂/Br₂-RFB

Eine erste umfassende Untersuchung und Bewertung einer H₂/Br₂-RFB wurde von Glass und Boyle in den 1960er Jahren durchgeführt [72], wobei bereits ausführlich Elektrolyte, deren Leitfähigkeiten und Redoxpotentiale und die Performance einer Zelle untersucht wurden [72]. Als Folge der Energiekrise in den 1970er Jahren hat die NASA die Forschung an RFBs begonnen [42,73], wobei der Fokus jedoch zu dieser Zeit auf Eisen/Chrom-RFB lag [73]. Erst in den 1980er Jahren rückte die H₂/Br₂-RFB in den Forschungsmittelpunkt der NASA [39,43]. Hierbei wurde eine H₂/Br₂-Batterie mit Polyethylenglykol/HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten zur Reduzierung des Dampfdrucks von Br₂ untersucht [43]. Baldwin untersuchte für die NASA die Anwendung von NafionTM-Membranen in einer H₂/Br₂-RFB für die Raumfahrtenergieversorgung [39]. In den 1990er Jahren sind kaum Fortschritte außerhalb der universitären Forschung zu verzeichnen.

Heute befindet sich die H_2/Br_2 -RFB-Technologie [9,35,36,49,74] im Übergang von der Entwicklungsphase zur Kommerzialisierung [20,35,65]. Die Firma Enstorage/Israel hat beispielsweise ein 150 kW/900 kWh H_2/Br_2 -RFB-System demonstriert [35], und Elestor BV hat Feldtestsysteme in verschiedenen Projekten mit Kenndaten von 50 kW/250 kWh in Betrieb genommen [65,75]. Kosten (LCOS) von 0,40 \$ kWh⁻¹ je Zyklus wurden berechnet [76]. Dieser LCOS-Wert ist nur für kleine Systeme anwendbar. Eine kürzlich veröffentlichte Studie prognostiziert Kosten (LCOS) von 0,034 \$ kWh⁻¹ bis 0,074 \$ kWh⁻¹ je Zyklus [75] für groß ausgelegte 500 kW/5 MWh H_2/Br_2 -RFB-Speicher und bestätigt die Wettbewerbsfähigkeit gegenüber fossilen Energieerzeugern, der V-RFB (0,18 \$ kWh⁻¹ Zyklus⁻¹ [65]), der Zn/Br₂-RFB (< 0,20 \$ kWh⁻¹ Zyklus⁻¹ [71]) und Lithium-Batterien (0,50 \$ kWh⁻¹ Zyklus⁻¹ bis 0,80 \$ kWh⁻¹ Zyklus⁻¹ [71,76]).

Die H_2/Br_2 -RFB bietet die Möglichkeit zur Nutzung hoher Energiedichten in wässrigen bromhaltigen Elektrolyten, wobei nur für eine Halbzelle ein flüssiger Elektrolyt benötigt wird. Bereits Kangro erwähnte 1948 die Möglichkeit zur Energiespeicherung mit Halogenen in flüssigen Elektrolyten [28]. Die Elektrolytkapazitäten sind weitaus größer als 100 Wh L⁻¹ und damit denen der V-RFB und der Zn/Br₂-RFB deutlich überlegen [51,65]. Zusätzlich bietet sich aufgrund der geringen Elektrolytkosten die Möglichkeit, die Kosten des Systems zu verringern [62]. Damit hätte die H_2/Br_2 -RFB das Potential, die kostengünstigste Speichertechnologie für eine Tagesspeicherung zu sein.

2.2.2 Funktionsweise der H_2/Br_2 -RFB

In der H_2/Br_2 -RFB (Abbildung 2) wird während des Ladevorgangs Bromwasserstoffsäure (HBr) zu Wasserstoff (H_2) und Brom (Br_2) elektrolysiert. Bromidionen (Br^-) werden in der positiven Bromhalbzelle zu Br_2 oxidiert und Protonen (H^+) werden in der negativen Wasserstoffhalbzelle zu H_2 reduziert [39,43]. Während des Entladevorgangs laufen die Reaktionen in umgekehrter Richtung ab, wobei Br_2 in der Bromhalbzelle zu Br^- reduziert wird und H_2 zu H^+ in der Wasserstoffhalbzelle oxidiert wird [39,43]. Die Reaktionen sind in Gl. 1 und Gl. 2 dargestellt. Die Gesamtreaktion erfolgt nach Gl. 3. Die thermodynamische Zellspannung beträgt $E^\circ = 1,09$ V [65].

In der Vergangenheit wurden hohe Spitzenleistungsdichten (p) von $p = 1,4$ W cm⁻² und eine Spannungs-effizienz VE von 91 % bei $p = 400$ mW cm⁻² erreicht [61]. Forschungsschwerpunkte sind die Untersuchung und Entwicklung leistungsfähiger Separatoren, die eine Limitierung des Übertritts von Bromwasserstoff (HBr), Brom (Br_2) und Polybromiden ermöglichen [61,77–80], sowie die Entwicklung beständiger Katalysatormaterialien [35,60,81]. In H_2/Br_2 -RFB-Studien wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Elektrolytkonzentrationen verwendet.

2.2.3 Vorteile der H₂/Br₂-RFB gegenüber anderen RFB-Systemen

Vorteile der H₂/Br₂-RFB gegenüber anderen Redox-Flow-Batterien sind:

- Hohe volumetrische Energiedichte des Elektrolyten durch hohe Konzentrationen gegenüber anderen Redoxsystemen (normal 116 Wh L⁻¹ bei 4 M HBr [61,75,77,79,82] und Hochenergie-Elektrolyt z.B. mit 179,6 Wh L⁻¹ bei 6,7 M HBr [51]) führt zu kleinen Tankvolumina und einer hohen Effizienz beim Umpumpen des Elektrolyten. Die Anschaffungs- und Betriebskosten von Tank und Pumpe sind geringer gegenüber anderen RFB-Systemen.
- Hohe Leistungsdichten (max. 1,4 W cm⁻² [61]) und Effizienzen werden durch schnelle und reversible Kinetik beider Redoxreaktionen [39,40,44,61,83] und eine hohe Elektrolytleitfähigkeit ermöglicht [72]. Deshalb sind eine kleinere aktive Stack- und Membranfläche ausreichend, was zu geringeren Kosten der Wandlereinheit im Vergleich zu anderen RFB-Systemen führt [84].
- In der Bromhalbzelle können günstige Kohlenstoffmaterialien als Elektrodenmaterialien für Lade- und Entladevorgang eingesetzt werden [85,86].
- In der Wasserstoffhalbzelle können prinzipiell Platin-Katalysatoren aus der Polymerelektrolyt-Membranbrennstoffzelle (PEMFC) für den Lade- und Entladevorgang eingesetzt werden [43,60].
- Der Aufbau der Wasserstoffhalbzelle kann aus der PEMFC adaptiert werden [84].
- Im entladenen Zustand ist nur ein Elektrolyt (HBr-Säure) für eine Halbzelle nötig [60,84], in dem Bromid und Protonen gelöst sind. Im Vergleich zu V-RFB mit zwei Elektrolyten ist die Energiedichte erhöht bzw. sind die Anschaffungskosten verringert [40,62].
- Durch die gute Löslichkeit von Br₂ in HBr-Lösungen sind geringe Massentransportlimitierungen im Betrieb zu erwarten [40,44].
- Die Reaktanden (Bromid und Protonen) sorgen für eine hohe Leitfähigkeit [60,72], sodass keine zusätzlichen leitfähigen Salze oder Säuren benötigt werden, welche die Löslichkeit von Bromid und Protonen einschränken würden. HBr-Säure ist als funktionsfähiger Elektrolyt ausreichend [84].
- Ein Betrieb bei Raumtemperatur ist möglich, da sowohl Br₂, als auch HBr-Säure als Flüssigkeit vorliegen [44].
- Die Gasdiffusionselektrode vereinfacht die Abtrennung und Rückführung von über die Membran übergetretenem Bromelektrolyten in den Bromtank [44,84].
- Wasserstoffspeicherung kann auf Niederdruckebene erfolgen ($p(\text{max}) = 10 \text{ bar}$).
- Es handelt sich um die ökonomisch günstigste Energiespeicherlösung im Vergleich zu anderen RFB-Technologien wie V-RFB [35,62].

2.2.4 Herausforderungen beim Betrieb der H₂/Br₂-RFB

Jedoch gibt es für diese Technologie auch einige Nachteile und Herausforderungen, für welche weitere Entwicklungsschritte notwendig sind:

- Geringe chemische Beständigkeit von Polymermaterialien gegenüber Brom [43,87].
- Hohe Flüchtigkeit von Brom bzw. giftigen Bromdämpfen durch hohen Dampfdruck [43,87–91].
- Übertritt von Brom von der positiven Bromhalbzelle über die Membran in die negative Wasserstoffhalbzelle und die dadurch verbundene Korrosion des Katalysators [40,43].
- Problem bei Hochenergielektrolyten (bis 8,8 M HBr oder bis 4,35 M Br₂) durch toxische Bromdämpfe [87,92,93], welche sich im Tank bilden können und bei Leckage oder Wartung austreten könnten.
- Hohe Anschaffungskosten von Elektroden-, Membran-, Stack- und Systemmaterialien [40] durch eine geringe Beständigkeit einzelner Komponenten gegenüber Br₂, HBr und Mischungen aus beiden in wässriger Lösung.

Diese Herausforderungen führen dazu, dass in technischen Bromsystemen in der Regel mit niedrigeren Bromkonzentrationen gearbeitet wird. Üblicherweise liegen die Bromkonzentrationen unter 2 M und die Konzentrationsänderungen von HBr während des Betriebs meist unter 4 M [61,75,77,79,82]. Es werden nur Kapazitäten bis etwa 110 Ah L⁻¹ genutzt, obwohl mit HBr-Elektrolyten höhere Speicherkapazitäten möglich sind.

Um das volle Potential dieser Batterietechnologie nutzen zu können, müssen Bromelektrolyte auf Basis von Hochenergielektrolyten sicherer werden. Einige Ansätze zur Steigerung der Sicherheit von Bromelektrolyten, wie der Einsatz von Bromkomplexierungsadditiven (BCA), wurden bereits in Zn/Br₂-RFB erfolgreich verwendet. Für H₂/Br₂-RFB-Hochenergielektrolyte sind jedoch kaum Daten und Informationen in der wissenschaftlichen Literatur bekannt. Ziel dieser Arbeit ist es, diese Konzepte von Zn/Br₂-RFB-Elektrolyten auf H₂/Br₂-RFB-Hochenergielektrolyte zu übertragen und diese Elektrolyte zu charakterisieren und zu optimieren.

Hierfür ist aber zunächst ein Verständnis der Chemie des Broms in reinen HBr-Lösungen nötig, um deren Eigenschaften (Abschnitt 2.3) sowie die Wechselwirkung von HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten mit Zellbestandteilen wie Membranen und Elektroden zu analysieren (Abschnitte 2.4 und 2.5). Für den Einsatz von BCAs wurde eine ausführliche Literaturrecherche auf Basis von Zn/Br₂-RFB und einzelnen Informationen zu Vanadium/Brom-RFB (V/Br₂-RFB) und H₂/Br₂-RFB mit BCAs durchgeführt (Abschnitt 2.6), auf deren Basis BCAs ausgesucht sowie Elektrolyte untersucht und entwickelt wurden.

2.3 Wässrige HBr/Br₂-Elektrolyte ohne Bromkomplexierungsmittel

2.3.1 Reaktanden im Elektrolyt und Eigenschaften

Elektrolyte für den Betrieb der positiven Halbzelle der H₂/Br₂-RFB bestehen aus Bromwasserstoffsäure (HBr), Brom (Br₂) und Wasser (H₂O) [35,36,40,75]. Zusätzlich sind H₂/Br₂-RFB-Systeme, die gasförmiges Br₂ verwenden, bekannt [35]. In Studien zu H₂/Br₂-RFB wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Elektrolytkonzentrationen verwendet. Um Elektrolytkapazitäten > 110 Ah L⁻¹ zu erreichen, müssen höhere Konzentrationen $c(\text{HBr}) > 4 \text{ M}$ bzw. $c(\text{Br}_2) > 2 \text{ M}$ eingesetzt werden, als dies bisher in der Literatur der Fall gewesen ist [61,75,77,79,82].

Wässrige Lösungen von Bromwasserstoffsäure bilden starke Säuren und führen aufgrund der fast vollständigen Dissoziation ($pK_s(\text{HBr}) = -9$) zu einer hohen Leitfähigkeit des Elektrolyten [46,94]. Die hohe Leitfähigkeit wird durch die Extraleitfähigkeit der Oxoniumionen bzw. Protonen des Grotthuß-Mechanismus hervorgerufen [46,95]. Hohe Konzentrationen an HBr und Br₂ führen auch bei hohen Stromdichten zu einer geringen Massentransportbegrenzung in der positiven Halbzelle [44]. Diese Elektrolyteigenschaften werden in H₂/Br₂-RFB-Elektrolyten ausgenutzt, um Speicherlösungen mit hoher Energie- und Leistungsdichte bereitzustellen. Die Grenzen der volumetrischen Elektrolytkapazität und Energiedichte liegen in der Verfügbarkeit von hochkonzentrierter Bromwasserstoffsäure. Bei einer Temperatur (ϑ) von $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und atmosphärischem Druck (p) von $p = 1 \text{ atm}$ wird eine maximale Löslichkeit von Bromwasserstoffsäure mit einem Massenanteil w von $w = 65,88 \text{ gew.-\%}$ in wässriger Lösung erreicht [96]. Im Vergleich zu Vanadium ($4,1 \cdot 10^2 \text{ ppm (gew.)}$) und Zink ($1,2 \cdot 10^2 \text{ ppm (gew.)}$) kommt Brom ($6,0 \cdot 10^0 \text{ ppm (gew.)}$) nur in geringen Mengen im Erdmantel vor [97], wobei jedoch die Weltjahresproduktion für Br₂ (411 kt) deutlich höher als für Vanadium (78 kt) liegt [62]. Es kommt als Bromidsalz, meist in Mischung mit Chloridsalzen in Steinsalzlagerstätten, gelöst in Meerwasser und Salzseen, wie dem Toten Meer vor [92,93]. Jedoch kann für Standardelektrolyte HBr-Säure eingesetzt werden, die kommerziell in technischer Reinheit verfügbar ist [60]. Im Vergleich zu Vanadiumelektrolyten werden keine zusätzlichen Reaktionsschritte und Aufbereitungen der kommerziell verfügbaren HBr-Säure benötigt. Kommerziell und in industriellem Maßstab verfügbar sind grundsätzlich zwei Arten von HBr-Lösungen in technischer Reinheit: HBr 48 gew.-% und HBr 62 gew.-% (Tabelle 1). Diese Elektrolyte weisen theoretische Kapazitäten von > 200 Ah L⁻¹ auf (Tabelle 1). Es können ausgehend von gasförmigem Br₂ in der positiven Halbzelle höhere Kapazitäten von bis zu 494 Ah L⁻¹ (Wert berechnet aus [36]) erreicht werden, wobei dann eine Kombination aus H₂- und Br₂-Gas betrachtet wird. Für die Anwendung in einer Batterie ist eine Verdünnung der HBr-Säure auf 7,7 M HBr praktikabler, da eine Mischung von HBr 48 gew.-% mit Additiven z.B. für die Bromkomplexierung zu einer 7,7 M HBr-Lösung erreicht werden kann.

Tabelle 1: Kommerziell verfügbare, technische HBr-Säuren und deren theoretische volumetrische Kapazitäten und Energiedichten.

Technisch und kommerziell verfügbare HBr-Säuren		
Massenkonzentrationen HBr / gew.-%	HBr 62 gew.-%	HBr 48 gew.-%
Stoffmengenkonzentration ¹ HBr / mol L ⁻¹	13,54 ¹	8,84 ¹
Theoretische volumetrische Kapazität / Ah L ⁻¹	362	237
Theoretische volumetrische Energiedichte ² / Wh L ⁻¹	395 ²	258 ²

¹ Berechnet mit Produktdaten der Stoffdatenblätter: Dichte der Lösung, Gewichtsanteil von HBr und molare Masse von HBr.

² Berechnet unter Berücksichtigung des thermodynamischen Halbzellpotentials für das Redoxpaar Br₂/Br⁻ von 1,09 V [45,98–100] und basierend auf dem 1. Faradayschen Gesetz mit einem coulombschen Wirkungsgrad *CE* = 100 %.

Brom selbst ist in Wasser bei $\vartheta = 25$ °C kaum löslich mit $c(\text{Br}_2, \text{sat}) \approx 0,214 \text{ mol L}^{-1}$ [39,96,101–106] und wird hinzukommend im neutralen *pH*-Bereich nach Gl. 4 zu instabiler Hypobromiger Säure (HOBr) hydrolysiert, die wiederum in Bromate und Bromidionen disproportioniert [45,100,103,105,107–113].

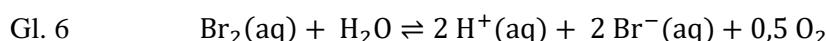


Die Hydrolysereaktion ist von der Temperatur und von der Ionenstärke aller Ionen in Lösung abhängig [108,110,112]. Die Gleichgewichtskonstante wird bei $\vartheta = 25$ °C durch verschiedene Autoren mit $5,8 \cdot 10^{-9}$ [103,109,110] und $5,2 \cdot 10^{-9}$ [107,111] festgelegt, wobei das Gleichgewicht stark auf der Seite von H₂O und Br₂ liegt und somit die Hydrolyse nur eingeschränkt abläuft. Die schwache Hydrolysereaktion des Br₂ wird in HBr-Lösungen unterdrückt, wenn H₃O⁺ und Br⁻ Ionen in ausreichender Menge vorhanden sind. Bereits Lewis et al. [114] beschrieben, dass eine Konzentration von 0,001 M Protonen in Lösung ausreicht, um die Hydrolysereaktion zu vernachlässigen. Andere Autoren [100,115–117] verwendeten höhere Protonenkonzentrationen. Die Hypobromige Säure ist ohnehin in wässriger Lösung nicht stabil und disproportioniert langsam zu Bromationen und Bromidionen [45,100,109,111–113], wie in Gl. 5 dargestellt:



Da es sich bei Gl. 4 und Gl. 5 um Gleichgewichte handelt, können diese durch Konzentrationsänderung beeinflusst werden. Die Hydrolysereaktion aus Gl. 4 und die Folgereaktion Gl. 5 als parasitäre Nebenreaktion des Br₂ im Elektrolyten sind, wie beschrieben, in saurer und bromidhaltiger Umgebung unterdrückt und werden vernachlässigt. Beide Gleichgewichte in Gl. 4 und Gl. 5 sind auf die Eduktseite verschoben.

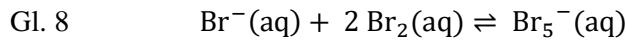
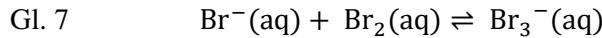
Als weitere parasitäre Reaktion wird die Umsetzung von Brom mit Wasser zu HBr-Säure und Sauerstoff unter Einfluss von starkem Sonnenlicht in der Literatur beschrieben (Gl. 6) [109], kann aber unter Laborbedingungen, der Verwendung von Braunglas und der Lagerung und Bereitstellung außerhalb von Sonnenlicht vernachlässigt werden:



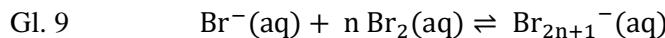
2.3.2 Bindung von Br_2 in Polybromiden und deren Gleichgewichte

Die Löslichkeit des Broms ist in bromidhaltigen Lösungen wie Bromwasserstoffsäure deutlich erhöht.

Das Brom bildet mit den Bromiden der HBr-Säure sogenannte Polybromidkomplexe (Gl. 7 und Gl. 8), wie z. B. Tribromid- (Br_3^-) oder Pentabromidanionen (Br_5^-) [39,103,115,116]:



Im Allgemeinfall wird die Bildung beliebiger Polybromide nach Gl. 9 dargestellt:



Es bilden sich dabei Additionsverbindungen bzw. Anlagerungsverbindungen zwischen einzelnen Brommolekülen und dem Bromidion [118], die in Abbildung 3 zusammen mit einem Br_2 -Molekül und einem Br^- -Anion abgebildet sind. Die Bindungslängen zwischen dem ursprünglichen Bromidion Br^- und dem/den angelagerten Br_2 -Molekülen sind dabei grundsätzlich länger als die Bindungslängen in den angelagerten Br_2 -Molekülen [119]. Mit Zunahme der Polybromidgröße nimmt die Länge dieser inneren Anlagerungsverbindung zu, während die Länge der äußeren Bindung im angelagerten Br_2 -Molekül abnimmt (Abbildung 3).

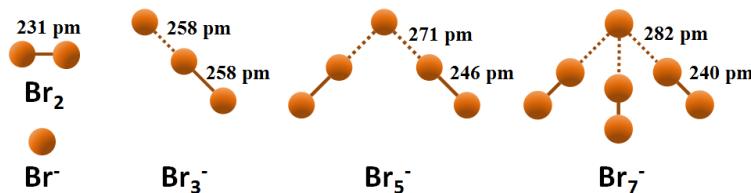


Abbildung 3: Schematische Darstellung von Bromid, Brom, Tri-, Penta- und Heptabromid und Werte für Bindungslängen der inneren Anlagerungsbindung (gestrichelt) und der äußeren Bindung der angelagerten Br_2 -Moleküle. Werte basieren auf Messungen und Modellierung aus Ref. [119].

Für Bromelektrolyte in Redox-Flow-Batterien ist die Bildung von Polybromiden vorteilhaft, da große Konzentrationen von HBr und Br_2 kombiniert werden. Durch die Bildung von Tribromid und Pentabromid können hohe Mengen an Br_2 in wässriger Br^- -Lösung gelöst und hohe Energiedichten und Leistungsdichten im Betrieb erreicht werden. Polybromide werden in einer Gleichgewichtsreaktion (Gl. 7 und Gl. 8) zwischen Brom, Bromid und dem jeweiligen Polybromid gebildet, wobei die Gleichgewichtskonstanten (K_n) unter Einsatz des Massenwirkungsgesetzes für Konzentrationen c definiert sind. In der Vergangenheit wurde ausschließlich das Tribromidgleichgewicht nach Gl. 10 [100,103,107,109,111,113–117] und zusätzlich das Pentabromidgleichgewicht nach Gl. 11 [100,103,107,109,111,115] zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten experimentell untersucht:

$$\text{Gl. 10} \quad K_3 = \frac{c(\text{Br}_3^-, \text{aq})}{c(\text{Br}^-, \text{aq}) \cdot c(\text{Br}_2, \text{aq})} \quad [K_3] = \text{L mol}^{-1}$$

$$\text{Gl. 11} \quad K_5 = \frac{c(\text{Br}_5^-, \text{aq})}{c(\text{Br}^-, \text{aq}) \cdot (c(\text{Br}_2, \text{aq}))^2} \quad [K_5] = \text{L}^2 \text{ mol}^{-2}$$

In der Literatur sind K_3 -Werte zwischen 16,0 und 18,08 L mol⁻¹ bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ bekannt

[100,103,107,109,111,113–117,120]. Für K_5 werden in den jeweiligen Veröffentlichungen Werte zwischen $19,45 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ und $40 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ angegeben [100,103,107,109,111,115]. Werte in thermodynamischen Tabellen in der Literatur [45,121] beziehen sich auf diese Originalstudien. Da sowohl $K_3 \gg 1$ als auch $K_5 \gg 1$ sind, ist die Lage beider Gleichgewichte zu Gunsten der Polybromidseite verschoben und die Menge an molekularem $\text{Br}_2(\text{aq})$ im Elektrolyten ist sehr gering. Eine ausführlichere Zusammenfassung zu den Gleichgewichtskonstanten und deren experimenteller Bestimmung wurde von Włodarczyk et al. [122] veröffentlicht.

In der Vergangenheit wurden sowohl das Tribromid- als auch das Pentabromidgleichgewicht nach Gl. 10 und Gl. 11 untersucht, indem das Verteilungsgleichgewicht von Brom zwischen einer wässrigen Bromidlösung oder Wasser und bromhaltigem Tetrachlormethan, wässrigen Bromlösungen oder bromhaltigen Perchloratlösungen [111,114–116,120] untersucht wurde. Zur Bestimmung des Pentabromidgleichgewichts wurden Konzentrationen von $c(\text{Br}_2) > 100 \text{ mmol L}^{-1}$ verwendet, da davon ausgegangen wurde, dass Pentabromid tendenziell im Sättigungsbereich der Lösung auftritt, während Tribromid im gesamten Konzentrationsbereich auftritt, jedoch ohne Vorhandensein von Pentabromid bei $c(\text{Br}_2) < 36 \text{ mmol L}^{-1}$ erfasst werden kann [100,103]. Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen oder Moleküle wurden meist nicht berücksichtigt und alle Werte für K_3 und K_5 in der Literatur basieren auf konzentrationsbezogenen Gleichgewichtskonstanten (Molaritäten und Molalitäten). Griffith et. al. [116] und Jones et. al. [103] bestimmten und berücksichtigen in ihren Arbeiten Aktivitätskoeffizienten von Brom, um Gleichgewichtskonstanten in nicht idealen Lösungen zu erhalten. Wang et. al. [113] ermittelten Werte für K_3 mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie, wobei bei einer Wellenlänge (λ) von $\lambda = 266 \text{ nm}$ ein Extinktionskoeffizient für Tribromid ermittelt werden kann. Allerdings würde die Absorption der in dieser Dissertation gewählten Elektrolytproben aufgrund der hohen Br_2 Konzentrationen außerhalb des linearen Bereichs des Lambert-Beer-Gesetzes liegen und eine 100- bis 10.000-fache Elektrolytverdünnung wäre notwendig. Eine Verdünnung mit Wasser oder HBr-Säure würde in die Polybromidgleichgewichte eingreifen und die Polybromidanteile in der Lösung werden beeinflusst. In allen bisherigen Studien wurden Bromidkonzentrationen $c(\text{HBr}) < 1,0 \text{ M}$ gewählt, während Bromkonzentrationen bis hin zu $c(\text{Br}_2) < 240 \text{ mmol kg}^{-1}$ untersucht wurden [100,103,109,111,113–115,117]. Eine Anwendung der bekannten Gleichgewichtskonstanten aus den vorher genannten Arbeiten für den Einsatzbereich eines Bromelektrolyten mit hohen Reaktandenkonzentrationen bis $c(\text{HBr}) = 7,7 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) = 3,35 \text{ M}$ kann nicht ohne Weiteres erfolgen, obwohl K_3 und K_5 in Veröffentlichungen zu H_2/Br_2 -RFB oder Zn/Br_2 -RFB häufig für nicht experimentell übereinstimmende Konzentrationsbereiche eingesetzt werden [35,39,45,74,78,83,101,121]. Darüber hinaus sind bisher keine Untersuchungen zu Polybromidgleichgewichten und Elektrolytzusammensetzungen von hochkonzentrierten sauren Brom-Elektrolyten mit Ausnahme der dieser Arbeit zugrunde liegenden Ergebnisse ([51]) veröffentlicht worden.

2.4 Eigenschaften von Nafion™-Membranen in der H₂/Br₂-RFB

Durch die schnelle und reversible Kinetik der beiden Zellreaktionen soll die Zellmembran leistungsfähig Protonen ohne großen Widerstand zwischen den Halbzellen transportieren [39,83]. Beim Einsatz von Membranen in einer leistungsfähigen und nicht alternden H₂/Br₂-RFB sind folgende Membraneigenschaften Voraussetzung: (i) Transport von Protonen in beide Richtungen zwischen den Halbzellen und damit hohe ionische Leitfähigkeit [39,83], (ii) ein nur geringer Übertritt von Br₂ und weiterer Bromspezies wie Polybromide Br_{2n+1}[−] [39,123], (iii) ein nur geringer Übertritt von H₂-Gas und HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyt [39], (iv) chemische Stabilität der Membran gegenüber Brom und stark konzentrierten HBr-Lösungen [39], (v) Leistungsfähigkeit der Membran über mindestens 10 Jahre bis 15 Jahre.

2.4.1 Aufbau, Stabilität in Br₂ und HBr sowie Funktionsweise von Nafion™

Einige Studien haben gezeigt, dass perfluorierte Sulfonsäure-Membranen wie Nafion™117 für die Anwendungen mit Br₂ und HBr geeignet sind [39,44]. Nafion™-Membranen sind chemisch inert [39,44,63], und auch bei hohen Bromkonzentrationen ($c(\text{Br}_2) = 4 \text{ M}$) zyklenstabil [44,63], hochdurchlässig für Kationen, während sie gleichzeitig den Übertritt negativ geladener Ionen von einer Halbzelle in die andere stark unterbinden [39,63,124]. Als Kationenaustauschermembranen werden sie in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren eingesetzt [125]. Sie bestehen aus einem Polytetrafluoroethylenrückgrat (Teflon), substituiert mit Perfluoretherseitenketten, die Sulfonatgruppen (SO₃[−]) am offenen Ende zum Ionenaustausch tragen [126–132]. Sie werden auch als PFSA-Membranen bezeichnet, wobei Nafion™ die bekannteste und am meisten untersuchte Kationenaustauschermembran ist. Ihr Aufbau ist in Abbildung 4 dargestellt.

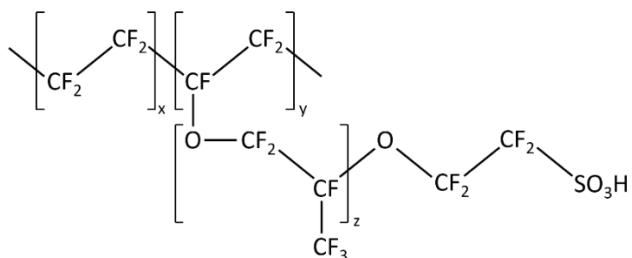


Abbildung 4: Darstellung des Aufbaus von Nafion™ basierend auf Informationen aus Ref. [127–129,131–133].

Die Leitfähigkeit der Membran ist stark vom Wasseranteil in der Membran abhängig, wobei ein hoher Wassergehalt in der Membran zu hohen Leitfähigkeiten führt [134–136]. Durch den stark hydrophilen und sauren Charakter der SO₃[−]-Gruppen und dem absorbierten Wasser ist eine gute Protonenleitfähigkeit bzw. ein schneller Protonentransport in den hydrophilen Kanälen der PFSA-Membran möglich [39,137]. Aufgrund der geringen Aktivierungsenergie für den Protonentransport, durch die starke Solvatisierung der SO₃[−]-Gruppen mit Wasser, bestehen nur geringe Wechselwirkungen zwischen den Protonen und den gebundenen SO₃[−]-Gruppen, [39,137].

2.4.2 Nafion™-Leitfähigkeit in HBr/H₂O- und Bromidelektrolyten

Durch den Einsatz von Nafion™-Membranen in der H₂/Br₂-RFB stehen diese in Kontakt mit Elektrolyten der positiven Halbzelle und absorbieren HBr und H₂O aus den Elektrolyten [44]. Mit steigender HBr-Konzentration nimmt die von der Membran absorbierte Elektrolytmenge ab, sodass beispielsweise bei 1 M HBr 30,5 gew.-% der feuchten Membran aus Elektrolyt und bei 7,7 M ca. 21,5 gew.-% aus Elektrolyt bestehen (errechnet aus Daten der Ref. [44]). Eine weitaus drastischere Abnahme der Membranleitfähigkeit bei hohen Salzkonzentrationen kann für Membranen, die anorganische Salzlösungen (NaBr, ZnBr₂) absorbieren haben, beobachtet werden [63]. Die tatsächlichen HBr-Konzentrationen in der Membran sind dabei leicht geringer als die Konzentrationen im Elektrolyten. Bei 7,7 M (\approx 43,8 gew.-%) ist der Wassergehalt an HBr im Membranelektrolyten ca. 38-39 gew.-% (errechnet aus [44]). Im Durchschnitt ist die Membranleitfähigkeit (κ) mit $30 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{Nafion}^{\text{TM}}\text{-Membran}) \leq 130 \text{ mS cm}^{-1}$ um eine Größenordnung kleiner als die ionische Elektrolytleitfähigkeit, wobei die Membranleitfähigkeit mit zunehmender absorbiertener Elektrolytmenge zunimmt [44]. Ähnliches gilt für Membranen in Kontakt mit wässrigen Lösungen der anorganischen Salze der HBr-Säure. Für verschiedenste Lösungen anorganischer Salze (NaBr, KBr, ZnBr₂, LiBr) ist die Leitfähigkeit der Membran in Abhängigkeit von der Salzkonzentration 10 bis 50 mal geringer als die Leitfähigkeit des zugehörigen Elektrolyten [63].

Ist die Membran in Kontakt mit Halogensäuren moderater Konzentration (\approx 1 M HBr oder HCl), führt die verbesserte Wasserabsorption durch Quellen der Membran zu steigenden Kanalgrößen in der Membran und damit einem größeren Übertritt von Br₂ bzw. Br₃⁻ durch die Membran [123]. Höher konzentrierte Elektrolyte mit geringerem Wasseranteil liefern nicht genügend Wassermoleküle zur Solvatisierung der SO₃⁻-Gruppen, sodass es zur Wechselwirkung mit Protonen und Abstoßung von Bromidionen kommt. Die Membran bildet geringe Kanalgrößen aus, wodurch der Transport von Protonen und damit die Leitfähigkeit verringert sind.

Eine maximale Leitfähigkeit von $73 \leq \kappa(\text{Membran}) \leq 77 \text{ mS cm}^{-1}$ (berechnet) [39,44] der Nafionmembran wird bei einer Bromkonzentration in HBr/H₂O-Elektrolyten von $c(\text{HBr}) = 3 \text{ M}$ erreicht [39,44]. Für kleinere HBr-Konzentrationen ist die Protonenkonzentration nicht ausreichend, um die maximale Leitfähigkeit zu erhalten, während für größere Konzentrationen der Wassergehalt in der Membran zu gering ist und in der dehydrierten Membran die Mobilität der Protonen eingeschränkt ist [39,83].

Die Behandlung von Nafion™-Membranen mit HCl-Säure und Leitfähigkeitsuntersuchung bei höheren Temperaturen zeigt grundsätzlich zunehmende Leitfähigkeiten der Membran [83], was auf HBr-Elektrolyte in der Membran übertragen werden kann. Die Leitfähigkeit der Membran nimmt mit steigender Temperatur ($25 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq \vartheta \leq 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$) stark zu, da die Mobilität der Ionen in der Membran steigt, während der Wassergehalt der Membran bei steigender Temperatur konstant bleibt [39].

2.4.3 Übertritt von Br₂ aus der Bromhalbzelle über die Membran in die Wasserstoffhalbzelle

Der Übertritt von Br₂ oder dessen Polybromiden Br_{2n+1}⁻ aus der wässrigen Elektrolytlösung der Bromhalbzelle über die Membran in die Wasserstoffhalbzelle soll möglichst gering sein, da übertretendes Brom neben der Korrosion der Edelmetallkatalysatoren in der Wasserstoffhalbzelle [43,85] auch eine Selbstentladung der Batterie darstellt und so eine geringere Coulombeffizienz (CE) hervorruft [63,123]. Die Selbstentladerate hängt stark vom Ladungszustand (*SoC*) des Elektrolyten und damit von der Elektrolytzusammensetzung ab [63].

Die Diffusionsrate von Br₂ durch eine NafionTM120 Membran nimmt ab mit zunehmender HBr-Konzentration von $D(\text{Br}_2) \approx 3,57 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei $c(\text{HBr}) = 1 \text{ M}$ zu $D(\text{Br}_2) \approx 1,03 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei $c(\text{HBr}) = 7,7 \text{ M}$ [83]. Diese Abnahme wird ebenfalls dem geringeren Wassergehalt der Membran bei hohen HBr-Konzentrationen zugeordnet [44,83]. Auch höhere Viskositäten der Elektrolyte in der Membran bei hohen Säurekonzentrationen begrenzen die Diffusion von Br₂ [83]. Auch in Zinkbromidelektrolyten (ZnBr₂) nimmt die Diffusionskonstante von Br₂ durch die Membran ab, wenn die Menge an Zn²⁺ und Br⁻ Ionen in der Membran zunimmt und eine stärkere Wechselwirkung dieser Ionen mit den Sulfonatgruppen vorliegt [123].

In Zinkbromidelektrolyten (ZnBr₂) und Natriumbromidelektrolyten (NaBr) wurde die Diffusion von Br₂ durch NafionTM-Membranen mit unterschiedlicher Dicke und unterschiedlichem Äquivalentgewicht je Sulfonatgruppe (EW) untersucht [63,123]. Grundsätzlich führt eine abnehmende Membrandicke zu einer proportionalen Zunahme der Br₂-Diffusion in den NafionTM-Membranen, verursacht durch die kürzeren Wege der Br₂-Moleküle durch die Membran [123] aufgrund der kürzeren Distanzen in den Kanälen durch die Membran. Steigende EW-Werte zwischen $1100 \text{ g mol}^{-1} \leq \text{EW} \leq 1500 \text{ g mol}^{-1}$ führen zu einer geringen Durchlässigkeit der Membran gegenüber Br₂ [63,123], wobei die Durchlässigkeit für $\text{EW} = 1500 \text{ g mol}^{-1}$ nur ein Zehntel der Durchlässigkeit bei $\text{EW} = 1100 \text{ g mol}^{-1}$ mit $D(\text{Br}_2; \text{EW} = 1100 \text{ g mol}^{-1}) = 1,28 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ist [123]. Es liegen bei höherem Äquivalentgewicht relativ betrachtet weniger Sulfonatgruppen in der Membran vor, die weniger Wasser absorbieren können. Die Membran quillt weniger stark als Membranen mit geringerem EW und bildet geringe Kanalgrößen aus [123]. Die Diffusion von Br₂ ist eingeschränkter. Eine Membran mit geringer Br₂-Permeabilität in Zn/Br₂-RFB ist eine NafionTM037, die mit dünnem Teflongewebe verstärkt ist und dabei ein EW von 1100/1500 g mol⁻¹ aufweist [63].

Baldwin stellte fest, dass die Diffusion in einer NafionTM120-Membran stark von der HBr-Konzentration im Elektrolyten abhängt ($4,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \leq D(\text{Br}_2) \leq 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) und ein Maximum ebenfalls bei $c(\text{HBr}) = 3 \text{ M}$ erreicht [39]. Für höhere HBr-Konzentrationen nimmt $D(\text{Br}_2)$ ab. Bei geringeren *SoCs* werden Br₃⁻-Anionen, die in geringer Konzentration vorkommen, durch die elektrostatischen Abstößungskräfte der negativ geladenen SO₃⁻-Anionen der Membran zurückgehalten und am Durchtritt gehemmt [39].

Brom tritt im Vergleich zu Chlor verringert durch die Membran, da es in Form von negativ geladenen und großen Polybromidkationen Br_3^- und Br_5^- vorliegt [83]. Die abstoßenden Kräfte der negativ geladenen Sulfonatanionen verhindern bzw. verringern den Transport von Polybromiden über die Membran, was bei reinem Br_2 nicht der Fall wäre [83].

Große *EW*-Werte der PFSA-Membran, große Membrandicken und hohe HBr-Konzentrationen in der Membran limitieren den Übertritt von Br_2 über die PFSA-Membran, was die Coulombeffizienz erhöht. Gleichzeitig führen die limitierten Kanalgrößen und verlängerten Kanaldistanzen durch die Membran zu einer Eingrenzung des Protonentransports bzw. zur Begrenzung der ionischen Leitfähigkeit der Membran, was zum Nachteil der Spannungseffizienz der H_2/Br_2 -RFB-Zelle passiert. Wie bereits von Anwendungen der Membranen in Zn/Br_2 -RFB bekannt, muss es deshalb zu einer Abwägung zwischen Vorteilen und Nachteilen für Spannungs- und Coulombeffizienz kommen [63]. Durch den Einsatz von Bromkomplexierungsadditiven wird die Bromkonzentration im Elektrolyten verringert und somit der Übertritt über die Membran von der Bromhalbzelle in die Wasserstoffhalbzelle vermindert.

2.5 Katalysatoren in der H_2/Br_2 -RFB

2.5.1 Negative Wasserstoffgasdiffusionselektrode

In der negativen Halbzelle findet die Wasserstoffevolutionsreaktion (HER) und die Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) zum Beispiel an Platin (Pt) als Elektrokatalysator statt [35]. Durch den Übertritt von Bromid und Brom aus der Bromhalbzelle über die Membran kommt es allerdings zur Deaktivierung und Korrosion des Katalysators [35,80,138]. Liegt nicht ausreichend Wasserstoff am Pt-Katalysator vor, bildet sich ein Mischpotential zwischen Platin und Br_2 aus, das oberhalb des Potentials des H_2/H^+ Redoxpaars $\phi(\text{H}_2|\text{H}^+)$ an Pt liegt [35]. Es liegt ein Lokalelement vor. Platin wird oxidiert und schnell aufgelöst [139], während Br_2 zu Bromid reduziert wird. Beide bilden zusammen Hexabromoplatinatanionenkomplexe $\text{Br}_6\text{Pt}^{2-}$.

Lin et al. [84] entwickelten weitaus stabilere stickstofffunktionalisierte Platin-Iridium (Pt-Ir-N) Katalysatoren auf Kohlenstoff, die gegenüber Bromid und Brom stabiler als reines Pt sind. Übergangsmetall-sulfide als Katalysatoren sind beständig, weisen aber eine geringe Aktivität auf [140].

Durch kontinuierliches Umspülen der Pt-Partikel der Wasserstoffelektrode mit H_2 wird das Potential an Pt niedrig gehalten und die Korrosion des Platins unterbunden. Gleichtes kann durch Anlegen eines kleinen kontinuierlichen kathodischen Reduktionsstroms an die negative Halbzelle erreicht werden, sodass kleine Mengen an H_2 -Gas an der Katalysatoroberfläche vorliegen [35]. In beiden Fällen reagiert H_2 mit Br_2 an Pt zu HBr, was eine Selbstentladungsreaktion darstellt, jedoch die Korrosion des Katalysators verhindert. Elektronen werden nur lokal übertragen und stehen dem äußeren Stromkreislauf nicht zur Verfügung. Die Kapazität der Batterie ist verringert.

Neben der Korrosion des Platins führt die Adsorption von Bromid auf der Pt-Oberfläche zu einer Limitierung der HOR und HER und führt zur Korrosion von Pt. Bagotzky et al. [141] beschreiben den Einfluss der Chemisorption von Bromid auf die Adsorption von Wasserstoff an Platin, wobei die Bindungsenergie der Pt-H Bindung reduziert wird und damit die adsorbierte Menge an Wasserstoff kleiner ist. Hingegen erläutert Markovic [142], dass die Sättigungsbelegung des Pt mit Wasserstoff unabhängig von der Anwesenheit von Bromid ist, aber erst bei negativeren Potentialen auftritt, da sie im Wettbewerb mit der Br-Adsorption steht.

Kosek et al. [143] entwickelten Platinlegierungen, wobei Legierungen mit hohem Pt Anteil stabiler sind. Legierungen mit höherem Platinanteil zeigten geringe Änderungen der Wasserstoffadsorptionsschicht, nachdem sie mit Bromid behandelt wurden [143].

Gershinsky et al. [60] und Saadi et al. [81] verwirklichten neuartige Lösungsansätze, indem sie den Pt Katalysator der Wasserstoffhalbzelle mit einer Polydopaminschicht beschichteten und die Pt-Partikel tempern, sodass kleine, nur einzelne Nanometer große Poren von außen zum Katalysator entstehen. Diese Schicht wirkt selektiv, wodurch größere solvatisierte Bromidionen im Gegensatz zu solvatisierten Protonen und H_2 , diese nicht passieren können. Im Zellbetrieb bei Konzentrationen von 3 M HBr bzw. 4,5 M HBr bleibt der ummantelte Katalysator stabil im Vergleich zu ungeschütztem Platin. Jedoch führt ein Übertritt an Br_2 in die negative Halbzelle weiterhin zur Korrosion der Pt-Partikel.

Insgesamt soll der Übertritt an Br_2 und die anschließende Reduktion zu Bromid am Katalysator der negativen Wasserstoffhalbzelle vermieden werden, indem der osmotische Druck des Br_2 über die Membran verringert wird. Durch die Anwendung von BCAs im Posolyten soll die Bromkonzentration in der wässrigen Phase reduziert und ein Übertritt verringert werden.

2.5.2 Positive Bromhalbzelle

Die Stabilität von Metallen und Metalllegierungen in HBr/ H_2O - und HBr/ Br_2/H_2O -Elektrolyten basierend auf Platin, Iridium, Tantal, Molybdän und Zirconium wurde von Schuetz et al. [85,86] untersucht, wobei nur Tantal eine ausreichende Korrosionsstabilität gegenüber Br_2 gezeigt hatte. Pulver des elementaren Platins (Pt black) und des elementaren Iridiums (Ir black) mit einer hohen spezifischen Oberfläche korrodieren hingegen schnell [43,85,86]. Platten aus Platin mit einer geringen spezifischen Oberfläche sind am stabilsten und korrodieren verhältnismäßig langsam [43,85,86]. An Platin wird zusätzlich eine reversible Kinetik in HBr/ Br_2 -Elektrolyten erhalten [85]. Auch Ruthenium/Iridium-Katalysatoren werden bei langem Betrieb in Kontakt mit HBr/ Br_2 -Elektrolyten korrodiert [43]. Es wurden weitere Katalysatoren in der Vergangenheit untersucht, wobei Platin/Iridium, Iridium und Iridiumoxide für beide Halbzellreaktionen eine höhere Stabilität haben und für die HBr-Elektrolyse eingesetzt wurden [144]. Für die Bromseite zeigte sich nur Graphit als beständig [85,86], mit einer vergleichbar reversiblen Kinetik wie für Platin [85].

In der positiven Halbzelle wäre Platin prinzipiell bei 1 M HBr Lösung als sehr guter Katalysator mit einer Austauschstromdichte (i_0) von 64 mA cm⁻² für die Reduktion von Br₂ bzw. 30 mA cm⁻² für die Oxidation von Br⁻ geeignet [35,61], während an Graphit ($i_0 = 0,14$ mA cm⁻²) und an Glassy Carbon ($i_0 = 0,55 - 0,41$ mA cm⁻²) geringere Austauschstromdichten beim Elektronenübergang an der Elektrode erreicht werden [35,61]. Wie oberhalb dargestellt, ist Platin in diesem Umfeld auf Dauer nicht stabil. Jedoch zeigen sich für die Bromseite Graphit und Glassy Carbon beständig [85,86]. Ridgway [145] beschreibt Austauschstromdichten an Graphit in der gleichen Größenordnung wie an Platin, wobei diese in 7,2 M HBr Lösung ermittelt wurden.

Untersuchungen und Zelltests wurden deshalb ausschließlich mit auf Kohlenstoff basierten Materialien durchgeführt [146]. Um die Korrosion der Elektroden in der Bromhalbzelle zu begrenzen, wird auf metallische Elektrodenmaterialien verzichtet, da selbst bei geringen Bromkonzentrationen Korrosionsprozesse auftreten [85–87]. Als Bipolarplatten in Zn/Br₂-RFB wurden Kompositgraphitmaterialien eingesetzt, wobei PVDF als Füller dient [29,147]. Sie sind stabil gegenüber Br₂ und verfügen über eine ausreichende mechanische Stabilität. Singh et al. [147] verwenden Kohlenstofffilze als Elektroden für Elektrodengrößen mit Flächen A bis zu A = 1500 cm².

2.6 Einsatz von Bromkomplexierungsadditiven (BCAs)

2.6.1 Dampfdruck und Reaktivität von Br₂ in Elektrolytlösungen

Reines Brom hat einen hohen Dampfdruck bei Raumtemperatur [90] und ist somit aufgrund seiner niedrigen Verdampfungsenthalpie (ΔH_{vap}) von $\Delta H_{vap} = 30,92$ kJ mol⁻¹ bei $\vartheta = 25$ °C sehr flüchtig [148,149]. Bei $\vartheta = 25$ °C, weist Br₂ einen Dampfdruck (p) von $p = 202\text{--}211$ mmHg [90,102,149] auf. Der Dampfdruck von Br₂ ist in Abbildung 5 (grüne und violette Kurve) aus Ref. [90,91] dargestellt. Zwar ist Brom in Form von Polybromiden gebunden weniger flüchtig als reines Br₂, aber dennoch ist es auch aus wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur weiterhin in Abhängigkeit des Mischungsverhältnis zwischen Br₂ und Bromid flüchtig [9,20,35]. Auch reiner Bromwasserstoff ist bei Raumtemperatur ($p = 2 \cdot 10^4$ mmHg bei $\vartheta = 25$ °C [150]) bereits gasförmig vorliegend. Durch die hohe Löslichkeit von HBr in Wasser als Bromwasserstoffsäure ist der Dampfdruck des HBr in wässriger Lösung jedoch vernachlässigbar klein ($p = 0,0232$ mmHg bei $c(\text{HBr}) = 9,143$ mol L⁻¹ und $\vartheta = 25$ °C [151]).

Bromgase sind aufgrund ihrer Giftigkeit gefährlich und ein Hautkontakt oder Einatmen dieser Gase sollte vermieden werden [87–89,152]. Gleichzeitig kann Brom mit verschiedenen Elektroden- und Zellkomponenten der H₂/Br₂-RFBs chemisch reagieren [35,60,80,81,87,138,139,143], was zu einem Verschleiß, schneller Alterung und letztlich zum Ausfall dieser Zellkomponenten führt.

Die Stabilisierung von Polybromiden durch Überführung in eine weniger flüchtige Form würde den Bromdampfdruck und die Konzentration von Br₂ verringern und damit zu einem sicheren Batterieelekt-

rolyten führen [153]. Es sind insgesamt zwei Methoden bekannt, um den Dampfdruck von Br_2 in wässrigen Lösungen zu limitieren. Zum einen werden Bromkomplexierungsadditive in Form löslicher quartärer oder tertiärer Ammoniumkationen eingesetzt, die Polybromide stark an sich binden [155–157] und zum anderen kann die Bindung von Br_2 in Feststoffspeichern erfolgen [158]. Auch ist eine gute Löslichkeit von Br_2 in organischen Lösungsmitteln wie in Tetrachlormethan gegeben [111,114–116,120]. Jedoch sollen Elektrolyte auf Basis wässriger Lösungen untersucht werden, die ebenfalls die für die Reaktion benötigten Protonen beinhalten.

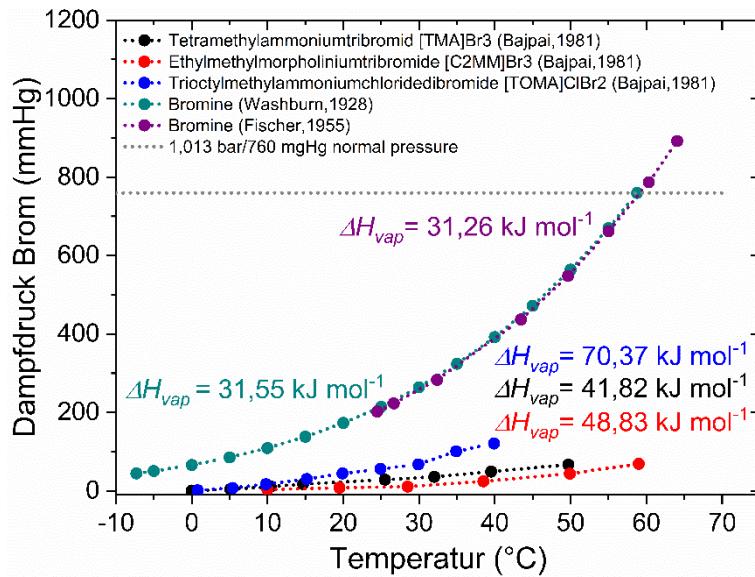


Abbildung 5: Dampfdruck von Brom in Abhängigkeit der Temperatur: Reines Brom (Werte aus [90,91]) und von Brom in flüssigen Salzschmelzen mit quartären Ammoniumkomponenten als BCA (Tetramethylammoniumbromid [TMA]Br, [C2MM]Br und Trioctylmethylammoniumbromid [TOMA]Br aus [153]). Molare Verdampfungsenthalpien des Broms aus Werten in [153] berechnet nach der Clausius-Clapeyron/Augustschen Druckformel [153,154].

2.6.2 Ziele für den Einsatz von Bromkomplexierungsadditiven

Durch den Einsatz von Bromkomplexierungsadditiven (BCA) soll Br_2 in Form von Polybromiden Br_{2n+1}^- an die organischen $[\text{BCA}]^+$ -Kationen gebunden werden, um den Dampfdruck des Br_2 in der wässrigen Phase, bzw. der sich bildenden zweiten Phase zu senken [153] und die Aktivität von Brom in wässriger Phase zu limitieren. Stark verringerte Dampfdrücke $p < 200 \text{ mmHg}$ des Br_2 im Temperaturbereich zwischen $0 \text{ }^\circ\text{C} \leq \theta \leq 58 \text{ }^\circ\text{C}$ aus $[\text{BCA}] \text{Br}$ -Salzschmelzen mit höheren Verdampfungsenthalpien zwischen $41,8 \text{ kJ mol}^{-1} \leq \Delta H_{\text{vap}} \leq 70,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (berechnet aus [153]) gegenüber den Werten für reines Br_2 können erreicht werden [153] und sind in Abbildung 5 dargestellt. Durch die Anwendung von BCAs wird die Flüchtigkeit des giftigen Br_2 verringert und gleichzeitig die Coulombeffizienz während des Zyklierens der Batterie erhöht [34,152]. Durch die verringerte Konzentration von Br_2 in wässriger Lösung soll erreicht werden, dass der Übertritt von Br_2 über die Membran von der positiven Halbzelle zur negativen Halbzelle verringert wird. In der Zn/Br_2 -RFB und in der V/Br_2 -RFB gelten gleiche Ansätze im Hinblick auf den Br_2 -Übertritt [159]. Der Einsatz von BCAs soll die Aggressivität des Br_2 in der Zelle gegenüber

Zellmaterialien limitieren und das Ausgasen giftiger Dämpfe, sowie den Übertritt an Br_2 in Wasserstoffhalbzelle verringern.

2.6.3 Quartäre Ammoniumkomponenten als Bromkomplexierungsmittel

Typischerweise werden zur Bindung von Br_2 in wässriger Lösung organische quartäre Ammoniumkatonen verwendet [20,152,156,157,160,161]. Additive zur Verringerung der Flüchtigkeit von Brom werden seit langem in Forschungsarbeiten und Systemen zu Zn/Br_2 -RFB-Elektrolyten [29,101,147,152,155–157,159,162–168] und V/Br_2 -RFB-Elektrolyten [34,87] eingesetzt und in Verbindung mit Polybromiden als Bromkomplexierungsadditive (BCA) bezeichnet.

2.6.3.1 Funktionsweise der Bromkomplexierungsmittel

Die Bromid- oder Chloridsalze der BCAs sind in der Regel gut löslich in wässrigen Elektrolyten und wässrigen HBr -Elektrolyten. Hingegen sind ihre Polybromidsalze $[\text{BCA}]\text{Br}_{2n+1}$ in wässrigen Medien nur schwer löslich oder sogar unlöslich [155,160,165]. Zwischen den zunächst gelösten $[\text{BCA}]^+$ -Kationen und den Polybromidanionen Br_{2n+1}^- bilden sich feinverteilte, winzige Tropfen einer weiteren Flüssigkeit, sodass eine Emulsion entsteht.

Die Tröpfchen koaleszieren mit der Zeit, indem sie eine schwere zweite Phase im Elektrolyten bilden [155], die sich unterhalb der wässrigen Phase im Tank sammelt, wie in Abbildung 6 für 1-Ethylpyridin-1-iumbromid $[\text{C2Py}]\text{Br}$ im Vergleich zu einem BCA-freien Elektrolyten dargestellt ist. Diese schwere Phase wird oft als Salzschmelze ("fs") bezeichnet, die manchmal zum Auskristallisieren neigt [156,160]. Das Löslichkeitsgleichgewicht zwischen den $[\text{BCA}]^+$ (aq)-Kationen, den Polybromidanionen Br_{2n+1}^- (aq) und der sich bildenden Salzschmelze $[\text{BCA}]\text{Br}_{2n+1}(\text{fs})$ sind in Gl. 12 dargestellt:

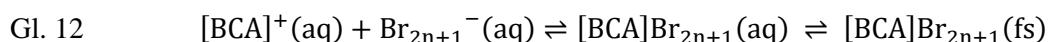


Abbildung 6: Foto von zwei Elektrolytproben zum Vergleich: (links) eine BCA-freie Elektrolytlösung (1 M HBr und 3,35 M Br_2) bestehend aus einer flüssigen, wässrigen Elektrolytlösung (blauer Rahmen) und einer mit stark mit Br_2 gesättigten Gasphase (grüner Rahmen) und (rechts) eine BCA-haltige Elektrolytlösung (1 M HBr , 3,35 M Br_2 und 1,11 M $[\text{C2Py}]\text{Br}$) mit einer flüssigen Salzschmelze (brauner Rahmen), einer wässrigen Elektrolytlösung (blauer Rahmen) und einer kaum mit Br_2 gesättigten Gasphase (grüner Rahmen). Die Tropfen in der Gasphase des BCA-haltigen Elektrolyten sind Salzschmelze und Elektrolyttropfen, die durch ein Schütteln der Probe an der Glaswand des Gefäß hängen bleiben.



2.6.3.2 Überblick über quartäre Ammoniumhalide als Bromkomplexierungsmittel

In der Literatur wurden zahlreiche quartäre Ammoniumkationen als BCAs in Form von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten aliphatischen Ammoniumhaliden, sowie unsymmetrisch substituierten zyklischen quartären Ammoniumhaliden und heteroaromatischen quartären Ammoniumhaliden in erster Linie für die Zn/Br₂-RFB, aber auch für V/Br₂-RFB entwickelt [29,34,101,147,152,155–165,167]. Umfassende Arbeiten zu BCAs und Elektrolyteigenschaften wurden für Zn/Br₂-RFB-Elektrolytmischungen durchgeführt und die Eigenschaften von Cathro et al. [160], Eustace [155] und Lancry et al. [156] beschrieben. Während die Arbeiten zu BCAs für Zn/Br₂-RFB-Elektrolyte umfangreich sind und bisher nur wenige Studien zur Anwendung von BCAs in V/Br₂-RFB veröffentlicht wurden, gibt es keine systematische Studie zur Anwendung von BCAs in HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten für H₂/Br₂-RFB. Der Einfluss der verschiedenen Polybromide auf die Elektrolyteigenschaften von HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten wurde nicht untersucht.

Dabei sind 1-Methyl-1-ethylpyrrolidin-1-iumbromid [C2MP]Br (bekannt als [MEP]Br) [34,87,101,152,156,157,159–165,167–169] und 1-Methyl-1-ethylmorpholin-1-iumbromid [C2MM]Br (bekannt als [MEM]Br) [34,101,156,160,161,164,165,167,169] die am häufigsten untersuchten, angewandten oder als Referenz verwendeten BCAs und werden als nützlichste BCAs für die Zn/Br₂-RFB betrachtet [156,159].

Andere BCA-Strukturen wie heteroaromatische BCAs auf Basis von alkyliertem Pyridin, Picolinen oder Imidazol [118,152,157,159,163,170], symmetrische und unsymmetrische alkylierte aliphatische BCAs wie Tetra-*n*-butylammoniumbromid oder Tetraethylammoniumbromid [34,160,165] und alkylierte zyklische Kationen wie das in N-Position alkylierte 1-Methylpiperidin [155,159,160,163] wurden ebenfalls in der Literatur beschrieben und untersucht.

2.6.3.3 Elektrolyteigenschaften auf Basis gewählter Bromkomplexierungsadditive

Abweichend zu [C2MM]Br und [C2MP]Br wurden in der Vergangenheit 1-Alkyl-1-methylpyrrolidin-1-iumhalide und 1-Alkyl-1-methylmorpholin-1-iumhalide mit Seitenketten zunehmender Alkylseitenlänge untersucht, wobei *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *n*-Pentyl, 1-Chloromethyl oder 1-(2-Carboxymethyl) als Alkylgruppen im Fokus standen [152,156,165,171]. Unterschiedliche Seitenketten in N-Position wie *n*-Alkyl [155–157,159,163,165] oder *iso*-Alkylgruppen [156] wurden verwendet, um ihren sterischen Einfluss auf Schmelzpunkt, Komplexierung und Löslichkeit der Salzsämelzen in Zn/Br₂-Elektrolyten zu untersuchen. Dabei nehmen unterschiedliche Alkylseitenketten vor allem Einfluss auf die Stabilität der flüssigen Salzsämelze [157,160]. Lange und verzweigte Alkylseitenketten verhindern durch sterische Hinderung die Kristallisation der Salzsämelzen [160,161,164,165].

Der Einsatz von symmetrischen oder unsymmetrischen aliphatischen BCAs wie Trimethylethylammoniumbromid, Dimethyldiethylammoniumbromid oder Methyldiethylpropylammoniumbromid wurde in der Vergangenheit untersucht, da diese Stoffe leicht zugänglich waren [34,160,165]. Allerdings zeigen sie

grundätzlich und in Abhängigkeit von der Elektrolytmischung für Zn/Br₂-RFB-Elektrolyten die Bildung einer festen Salzschnmelze [BCA]Br_{2n+1}, wodurch sie für eine Anwendung in der Batterie nicht geeignet sind [160,165].

Eine Vielzahl an Polybromidsalzen der quartären Ammonium-BCAs hat jedoch einen niedrigen Schmelzpunkt, der bei Raumtemperatur zur Bildung einer ionischen Flüssigkeit führt [156,157,160]. Ein Auskristallisieren der Salzschnmelze in der Zelle würde Zell- und Pumpenfunktion limitieren. Es könnten große Druckgradienten durch das Umpumpen des Elektrolyten entstehen, was zu vermeiden ist.

Mischungen von BCAs wurden gewählt, um die positiven Eigenschaften verschiedener BCAs zu überlagern und die Nachteile einzelner BCA-Eigenschaften zu überwinden [34,87,157,160,167,169]. Der Einsatz von zwei unterschiedlichen BCAs gemeinsam in Lösung, die durch gegenseitige sterische Hindernisung eine Kristallisation verhindern, wurde in der Vergangenheit ebenfalls untersucht [34,87,157,160]. Mischungen aus [C2MP]Br und [C2MM]Br standen dabei im Mittelpunkt, um die Schmelztemperatur der Salzschnmelze zu verringern und eine flüssige Salzschnmelze über einen weiten Temperaturbereich zu erhalten [34,87,160]. Cedzynska [161] untersuchte Mischungen aus vier BCAs [C2MM]Br, [C2MP]Br, Tetrabutylammoniumbromid [TBA]Br und Dimethyl-ethyl-*n*-propylammoniumbromid [MMEPA]Br, wobei diese Mischungen für Zinkelektrolyte mit Konzentrationen bis 3 M ZnBr₂ eingesetzt wurden und innerhalb eines Temperaturbereichs zwischen 5 °C ≤ 9 ≤ 50 °C eine stabile flüssige Salzschnmelze während des Zellbetriebs aufweisen [161].

In der jüngeren Vergangenheit kann in der Literatur die Tendenz zur Untersuchung von heteroaromatischen quartären Ammonium des Imintyps, wie 1-Alkylpyridin-1-iumbromide, 1-Alkyl-2-alkylpyridin-1-iumbromide oder 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromide [152,157,159,163], beobachtet werden. Durch die delokalisierte kationische Ladung im heteroaromatischen Pyridinring können für 1-Ethylpyridin-1-iumbromid [C2Py]Br, und 1-Ethyl-3-methylimidazol-1-iumbromid [C2MIm]Br, 1-Hydroxyethylpyridin-1-iumbromid und 1-Hydroxyethyl-3-methylimidazol-1-iumbromid verbesserte elektrolytische Leitfähigkeiten der wässrigen Phase im Vergleich zu zyklischen BCAs mit lokalisierter kationischer Ladung wie [C2MP]Br oder 1-Ethyl-1-methylpiperidin-1-iumbromid [C2MPip]Br erzielt werden [163].

BCAs mit Hydroxyalkyl-, Carboxyl-, oder Halogengruppen wie in 1-Carboxymethylpyridin-1-iumbromid [152], 1-Hydroxyethylpyridin-1-iumbromid [159,163] und 1-Chloromethyl-1-methylpyrrolidin-1-iumbromid [155,160,165] wurden aufgrund ihrer besseren Löslichkeit in wässriger Lösung identifiziert, um die Br₂-Konzentration in der wässrigen Phase gegenüber anderen, sehr stark Br₂-bindenden BCAs, zu erhöhen. Aufgrund ihrer polaren Seitenketten wird deren Löslichkeit in wässriger Lösungen erhöht und somit die Ausfällung von [BCA]Br_{2n+1}(fs) reduziert. Mit zunehmender Bromkonzentration sollen diese in wässriger Lösung verbleiben und dort Br₂ binden, wobei eine geringere Menge Br₂ in der Salzschnmelze gebunden ist [152]. Höhere Br₂-Konzentrationen sollen die Leistung der Batterie erhöhen. Die Br₂-Konzentration im wässrigen Elektrolyten soll auf einem ausreichend hohen Wert gehalten werden, um einen Mangel an Br₂ für die Entladung in der Zelle zu vermeiden [152,155,159,160,163,164].

In der Literatur werden Viskositäten $\eta(\text{fs})$ der Salzschmelze in Zn/Br₂-RFB-Elektrolyten zwischen $50 \text{ mPas} \leq \eta(\text{fs}) \leq 70 \text{ mPas}$ und Leitfähigkeiten $\kappa(\text{fs})$ zwischen $50 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{fs}) \leq 60 \text{ mS cm}^{-1}$ angegeben [172], während in einer anderen Arbeit Leitfähigkeiten zwischen $63 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{fs}) \leq 115 \text{ mS cm}^{-1}$ ermittelt wurden (berechnet aus [164]). Es wurden verschiedene BCAs in unterschiedlichen Elektrolytmischungen untersucht [164].

2.6.3.4 Einfluss des BCAs auf Übertritt von Br₂ über die Membran und Zyklereffizienz

Durch die starke Bindung von Br₂ mit Hilfe des BCAs in der Salzschmelze wird der Übertritt von Br₂ über die Membran verringert, wobei gleichzeitig Elektrolytleitfähigkeiten erhöht werden [161]. Die Verwendung von BCA führt zu einer niedrigen Selbstentladerate in der RFB, da der Br₂-Übertritt begrenzt ist [147], was die Coulombeffizienz der Batterie verbessert [152,159,162,163]. Im Allgemeinen wird durch die Begrenzung der Br₂-Konzentration des Br₂-Übergangs bei Anwendung der BCA-haltigen Elektrolyte auch die Möglichkeit der Korrosion der aktiven Materialien der entsprechenden negativen Halbzellen der Batterie verhindert. So werden parasitäre Reaktionen wie Zn-Korrosion in Zn/Br₂-RFBs [157,159,163] und Pt-Korrosion an der Wasserstoffhalbzelle der H₂/Br₂-RFBs [35] verhindert.

2.6.3.5 Einfluss von BCAs auf die Kinetik von Redoxreaktionen

Für die Zn/Br₂-RFB haben organische Substanzen wie quartäre Ammoniumsalzverbindungen zusätzlich eine große Bedeutung für die dentritenfreie Abscheidung von Zink in der negativen Halbzelle während des Ladevorgangs [159,163]. BCAs nehmen Einfluss auf die Kinetik der Zinkabscheidung und können somit mit unterschiedlicher Zielsetzung in beiden Halbzellelektrolyten eingesetzt werden. Heteroaromatische BCAs mit delokalisierten kationischen Ladungen [C2Py]Br, [C2MIm]Br und [C2OHPy]Br verbessern die kinetische Performance der Zinkelektrode [163] und führen zu einer gleichmäßigeren und dentritenfreien Zinkabscheidung. Durch die gleichmäßige Abscheidung von Zink an der negativen Halbzelle wird die Funktionalität von Separatormaterialien erhalten, die durch ein Wachstum der Dendriten zerstört werden, und gleichzeitig steht eine höhere Kapazität des abgeschiedenen Zinks während des Entladevorgangs zur Verfügung [163]. Bei Anwendung gleicher [BCA]⁺ Kationen in beiden Halbzellen kann ein Übertritt von Br₂ reduziert werden.

In der Bromhalbzelle wurden Vorgänge während des Ladevorgangs von Kautek et al. untersucht. Kautek et al. [167,169] untersuchten den Mechanismus zur Bildung der Salzschmelze an einer Goldelektrode in einer 0,5 M [C2MP]⁺, 0,5 M [C2MM]⁺ in 3 M ZnBr₂-Elektrolyten und stellten fest, dass [C2MM]⁺ stärker an der Elektrodenoberfläche adsorbiert als [C2MP]⁺. Das Sauerstoffatom des Morpholiniumrings in [C2MM]⁺ geht Wechselwirkungen mit der Oberfläche und adsorbierten Wassermolekülen ein, die für [C2MP]⁺ nicht auftreten. Als Mechanismus wird davon ausgegangen, dass zunächst die heterogene elektrochemische Reaktion von Br⁻ zu Br₂ an der Elektrodenoberfläche abläuft. In einem nächsten, schnelleren Reaktionsschritt bildet sich Br₅⁻, das in einer ebenfalls schnellen homogenen Reaktion vor der Elektro-

denoberfläche mit $[C2MP]^+$ zur nicht löslichen Salzschnmelze $[C2MP]Br_{2n+1}$ umgewandelt wird. Eine heterogene Reaktion von 2 Br^- Ionen und $[C2MM]^+(ad)$ an der Elektrodenoberfläche zu $[C2MM]Br_{2n+1}(fs)$ spielt eine untergeordnete Rolle. Anhand der Ergebnisse von Kautek kann davon ausgegangen werden, dass $[C2MP]^+$ im Vergleich zu $[C2MM]^+$ die Batterieeffizienz erhöht, während $[C2MM]^+$ an der Elektrodenoberfläche weniger zur Polybromidkomplexierung beiträgt und gleichzeitig Oberflächenplätze für die Bromidoxidation besetzt.

Die Anwendung von BCAs führt zu einer Polarisation der Zelle in der Zn/Br_2 -RFB. Schneider et al. [159] haben einen Zusammenhang zwischen Stärke der Polarisation und der Stärke des BCAs festgestellt. Während $[C2MP]Br$ und $[C2Pip]Br$ in der Lösung Br_2 stark binden, zeigt die Zelle eine starke Polarisation. Bei $[C2Py]Br$ und $[C2MIm]Br$ wird Br_2 weniger stark in der Salzschnmelze gebunden, jedoch ist die Polarisation der Zelle auch geringer ausgeprägt. Eine konkrete Ursache für die starke Polarisation wurde nicht genannt.

2.6.4 Einfluss des BCAs auf Stofftransport von Brom in Elektrolyt

Für den Stofftransport von Br_2 in wässriger Lösung stehen sich zwei Vorgänge gegensätzlich gegenüber. Während vor der Elektrode hohe Diffusionskonstanten D für Br_2 $D(Br_2)$ in Anwesenheit von $[BCA]^+$ -Kationen angestrebt werden, um hohe Entladestromdichten während der Bromreduktion zu erzielen, soll das $[BCA]^+$ -Kation Br_2 binden und parallel geringere Diffusionskonstanten des Br_2 durch die Komplexierung mit $[BCA]^+$ erzielen, um einen Übertritt des Br_2 in die negative Halbzelle durch Separator oder Membran zu minimieren und die Coulombeffizienz zu steigern [160,164]. Der Einsatz von BCA-Salzen zur Bromkomplexierung führt genauso wie der Einsatz hoher Konzentrationen von HBr oder $ZnBr_2$ im Elektrolyten zu abnehmenden Diffusionskonstanten. Ridway et al. [145] erhielt für Elektrolyte, die in H_2/Br_2 -RFB eingesetzt werden, Diffusionskonstanten des Br_2 von $D(Br_2) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in konzentrierten 7,1 M HBr/0,25 M Br_2 Elektrolyten. In einer ähnlichen Lösung mit 0,6 M $[BCA]Br$ (3:1 $[C2MP]^+:[C2MM]^+$) in 7,2 M HBr/0,23 M Br_2 nimmt die Beweglichkeit des Br_2 mit einer Diffusionskonstanten von $D(Br_2) = 0,77 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ab. Während beide Elektrolyte aufgrund ihrer hohen HBr Konzentrationen und der damit auftretenden interionischen Wechselwirkungen die Diffusion von Br_2 behindern, liegt für geringere HBr Konzentrationen 1 M HBr/0,3 M Br_2 eine höhere Diffusionskonstante von $D(Br_2) = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ vor [145]. Cathro et al. [164] ermittelte Diffusionskonstanten des Br_2 (0,011 M) in einer Konzentrationsreihe, allerdings für Zn/Br_2 -Elektrolyte zwischen 1 M $ZnBr_2$ und 3 M $ZnBr_2$, 0 M und 1 M $[C2MM]Br$ und liegen dabei bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ zwischen $0,349 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \leq D(Br_2) \leq 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Steigende Konzentrationen an $ZnBr_2$ und $[C2MM]Br$ in Lösung führen zu abnehmenden Br_2 -Diffusionskonstanten. Ohne Einsatz von $[C2MM]Br$ ergeben sich Werte zwischen $0,767 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \leq D(Br_2) \leq 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Zwischen $\vartheta = 0^\circ\text{C}$ und 50°C nimmt $D(Br_2)$ mit steigender Temperatur zu [164]. Hwang et al. [173] berechneten Diffusionskonstanten unter Einsatz der Stokes-Einsteingleichung für Br_3^- in wässrigen Lösungen von $[C2Py]Br$ und $[C2MP]Br$ und

$D(\text{Br}_3^-) = 0,812 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und in der dazugehörigen Salzschorze mit $D(\text{Br}_3^-) = 0,066 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und nehmen dazu eine dynamische Viskosität von 0,89 mPas [174] für die wässrige Lösung und 11 mPas [155,175] für die Salzschorze bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ an. Es wird dabei jedoch angenommen, dass die Viskosität von Wasser und einer speziellen Mischung der Salzschorze aus Eustace et al. [155] konstant und unabhängig von der Zusammensetzung sind. [161] hat die Diffusionskonstanten in Elektrolyten, die aus [C2MM]Br, [C2MPBr, [TBA]Br und Diethylmethylpyrrolidin-1-iumbromid als BCAs bestehen, untersucht. Die Kombination wurde ausgesucht, da sie in vielen unterschiedlichen Konzentrationsmischungen zu einer stabilen flüssigen Salzschorze führt [161]. Es ergeben sich gleiche Trends mit steigender ZnBr_2 -Konzentration und in Abhängigkeit der Temperatur und damit Werte zwischen $0,33 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \leq D(\text{Br}_2) \leq 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [161], die mit den oben genannten Werten übereinstimmen.

2.7 Anwendung von flüssiger Salzschorze in Bromhalbzelle der RFB

BCAs binden das Brom des Elektrolyten in der Salzschorze stark, während in der wässrigen Phase nur geringe Br_2 -Konzentrationen verbleiben, abhängig von der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Art des BCAs [157]. Während des Betriebs der H_2/Br_2 -RFB bei Einsatz eines BCAs wurden wässrige Elektrolytphasen durch die Zelle gepumpt [52]. Die berichteten Konzentrationen von Br_2 in der wässrigen Phase liegen zwischen 33 und 163 mM, wie sie ursprünglich in Zn/Br_2 -Elektrolyten verwendet wurden [160]. Dieser Konzentrationsbereich kann jedoch als zu niedrig angesehen werden und schränkt die Entladeleistung der Batterie ein [101,159]. Es liegt ein Mangel an Br_2 in der wässrigen Phase vor. In diesem Fall sind Überspannungen in der positiven Halbzelle durch Stofftransporthemmung zu erwarten [101], welche die Zelleistung begrenzen. Aufgrund der niedrigen Br_2 -Konzentrationen besteht ein zunehmendes Interesse die verbleibenden hochkonzentrierten Br_2 -Salzschorzen in der positiven Halbzelle einer Brom-RFB zu verwenden [101].

2.7.1 Funktionsprinzip der Salzschorze in der Batterie

Die Anwendung der schweren Salzschorze in Zn/Br_2 -RFB-Systemen ist in der Literatur beschrieben [29,155,157,176,177]. Hierbei wird die Salzschorze aufgrund ihrer höheren Dichte vom Boden eines Tanks mit Hilfe einer Pumpe dem Kreislauf des wässrigen Elektrolyten zugeführt. Im oberen Bereich des Tanks wird Elektrolyt aus der wässrigen Phase angesaugt und in die positive Halbzelle gepumpt [29]. Dabei werden sowohl Emulsionen aus wässriger Phase und Salzschorze [178] sowie beide Phasen [157] während des Entladevorgangs umgepumpt, während die wässrige Lösung in der positiven Halbzelle während des Ladevorgangs ausreichend ist.

An der Elektrodenoberfläche in der positiven Halbzelle anhaftende Tropfen der Salzschorze führen zu höheren Entladestromdichten, da Br_2 aus der Salzschorze direkt an der Elektrodenoberfläche in die wässrige Phase freigesetzt wird [101] und für die Bromreduktionsreaktion nach Gl. 1 zur Verfügung steht. Trotz geringer Bromkonzentrationen in der wässrigen Phase aus dem Tank, tritt aufgrund der lokal erhöhten Bromkonzentrationen kaum Massentransportlimitierung bei gleichen Stromdichten auf [101].

Amit et al. [178] setzen Emulsionen aus wässrigem Elektrolyt und der Salzschnmelze in einer membranlosen Zn/Br₂-RFB ein. Durch Erhöhung des Volumenanteils der Salzschnmelze von 1 vol.-% bis 5 vol.-% in der Emulsion werden stark ansteigende Entladestromdichten in der Zelle festgestellt, während parallel steigende ohmsche Zellwiderstände für höhere Anteile an Salzschnmelze identifiziert werden [178]. Eine hohe Adhäsion der Salzschnmelze an Graphitelektrodenoberflächen ist gegeben [172], eine vollständige Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit Salzschnmelze führt jedoch zu abnehmenden Stromdichten [101]. Fabjan et al. [101] nehmen an, dass die organische Phase die Elektrode bedeckt und direkt reagiert. Eine vollständige Bedeckung führt allerdings zu einer Verringerung der Stromdichte. Fabjan et al. [101] erwähnen dabei hohe spezifische Elektrolytwiderstände R (Elektrolyt) von 10 Ω cm bis 20 Ω cm der Salzschnmelze. Die entspricht einer spezifischen Leitfähigkeit der Salzschnmelzen κ (fs) zwischen $50 \leq \kappa$ (fs) ≤ 100 mS cm⁻¹.

Magnes et al. [157] verwenden Salzschnmelze in einer membranlosen Zn/Br₂-RFB, wobei die Zellen horizontal angeordnet sind und die Salzschnmelze mit wässrigem Elektrolyt überlagert wird. Beide Phasen werden der Zelle zugeführt. Ziel hierbei ist, dass eine möglichst bromfreie wässrige Phase mit der oberhalb positionierten Zinkelektrode in Kontakt ist und dabei Zn²⁺-Kationen transportiert, während die bromreiche Salzschnmelze aufgrund ihrer hohen Dichte auf der Elektrode der positiven Halbzelle entlang fließt. Mit einem starken BCA, wie z. B. 1-*n*-Butyl-3-methylimidazol-1-ium, wird dabei die Abscheidungseffizienz von Zn in der Zinkhalbzelle erhöht [12], da kaum Br₂ in der wässrigen Phase vorhanden ist.

2.7.2 Br₂-Freisetzung aus der Salzschnmelze während des Entladevorgangs

Fabjan et al. [101] untersuchten die Entladereaktion bei der Anwendung von äquivalenten Konzentrationen (1 mol L⁻¹) von [C2MM]⁺ und [C2MP]⁺ als BCAs. Hierbei schlägt er drei Reaktionsmechanismen vor:

Ein erster Mechanismus wäre die Freigabe von Br₂ aus der Salzschnmelze [BCA]Br_{2n+1}(fs) in die wässrige Lösung als Polybromid Br_{2n+1}⁻(aq), gefolgt von dessen Adsorption als Br₂(ad) an der Elektrodenoberfläche und der Reduktionsreaktion zu Bromid Br⁻(ad) [101]. Die entstehenden Bromidionen Br⁻(ad) desorbieren von der Elektrodenoberfläche und verbleiben in der wässrigen Lösung als Br⁻(aq) [101]. Die Salzschnmelze befindet sich dabei in Tropfenform in wässriger Lösung oder Tropfen sind an der Elektrodenoberfläche adsorbiert.

Als zweiten Mechanismus schlagen Fabjan et al. [101] vor, dass der organische Komplex [BCA]Br_{2n+1}(fs) aus der organischen Phase in die wässrige Phase übergeht [BCA]Br_{2n+1}(aq) und aus der wässrigen Phase an der Elektrodenoberfläche adsorbiert [BCA]Br_{2n+1}(ad). Dort läuft die elektrochemische Reaktion des Komplexes zu [BCA]Br_{2n-1}(ad) und 2 Br⁻(ad) Anionen ab, wobei beide anschließend desorbiert werden und in der wässrigen Lösung verbleiben.

Als dritten Mechanismus schlagen Fabjan et al. [101] vor, dass Tropfen der Salzschnmelze

$[BCA]Br_{2n+1}(fs)$ direkt an der Elektrodenoberfläche reagieren und dabei verschiedene Spezies wie $[BCA]^+$ -Kationen, Br^- und Polybromide Br_{2n+1}^- in beide Phasen freisetzen.

In der Literatur [101] wurden diese drei Mechanismen untersucht. Einzelne vorhandene Tröpfchen der Salzschnmelze auf der Elektrodenoberfläche erhöhen die Stromdichte, da hier lokal Br_2 schnell und auf kurzem Wege von der Salzschnmelze über die wässrige Phase an die Elektrode gelangt [101]. Die Stromdichte ist lokal erhöht. Wird eine Emulsion oder eine klare wässrige Phase umgepumpt, ergeben sich für beide Fälle ähnliche $E-I$ Kennlinien sowohl für die Ladung als auch die Entladung [101]. Ohne Konvektion liegt jedoch ein Mangel an Br_2 in der wässrigen Phase vor. In diesem Fall sind Überspannungen in der positiven Halbzelle durch Stofftransporthemmung zu erwarten [101]. Sowohl Fabjan et al. [101], als auch Schneider et al. [159] bestätigen, dass für die elektrochemische Entladereaktion das Vorhandensein an Br_2 der limitierende Faktor ist und dabei direkt aus der Salzschnmelze oder der wässrigen Phase kommt. Lancry et al. [156] gehen für den Einsatz von BCAs sogar weiter und definieren, dass die Br_2 -Konzentration in wässriger Phase so gering wie möglich sein sollte, soweit die Entladung nicht eingeschränkt wird, wobei für Zn/ Br_2 -RFB geringer Stromdichten als Ziel angestrebt werden. Während Fabjan et al. [101] deshalb Reaktionsweg 1 als dominanteren Weg festlegen. Doch auch durch die Ergebnisse von Kautek [167] beim Einsatz von $[C2MP]^+$ kann Mechanismus 2 von Fabian et al. [101] jedoch nicht ausgeschlossen werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass an der Elektrodenoberfläche anhaftende Salzschnmelztropfen zu höheren Entladestromdichten führen, da Br_2 aus der Salzschnmelze direkt an der Elektrodenoberfläche in die wässrige Phase abgegeben wird [101].

Amit et al. [178] verwenden Emulsionen aus wässrigem Elektrolyt und geschmolzener Salzschnmelze in einer membranlosen Zn/ Br_2 -RFB. In ihrer Arbeit zeigen sie, dass eine Erhöhung des Volumenanteils der Salzschnmelze in der Emulsion von 1 auf 5 vol.-% sowohl die Entladestromdichten als auch den ohmschen Widerstand der Zelle deutlich erhöht [178]. Bei unsachgemäßer Handhabung kann die Ansammlung von Salzschnmelztropfen auf der Graphitelektrodenoberfläche [172] zu einer vollständigen Bedeckung der Elektrodenoberfläche führen, was einen Rückgang der Stromdichten der Zelle zur Folge hat [101].

2.7.3 Zusammensetzung Salzschnmelze

Obwohl anhand der Literatur deutlich wird, dass Salzschnmelzen in Zn/ Br_2 -RFB verwendet werden, um die Entladeleistung zu verbessern, sind nur wenige Informationen über deren Zusammensetzung, deren Br_2 -Konzentrationen und in Kombination deren Einfluss auf die Leitfähigkeit und Viskosität dieser Phase veröffentlicht. Für hochkonzentrierte Elektrolyte für H_2/Br_2 -RFB sind keine Daten über die Eigenschaften der Salzschnmelze in der Literatur verfügbar. Skyllas-Kazacos et al. [34] und Fabjan et al. [101] bemängeln, dass die Zusammensetzung der Salzschnmelze nicht bekannt ist. Weiterhin ist auch der Anionart der Polybromide Br_{2n+1}^- in den BCA-Polybromid-Salzschnmelzen bisher nicht abschließend geklärt [34,101], obwohl verschiedene Polybromidanionen bis hin zu Undecabromid Br_{11}^- [101,160] oder Mi-

schungen aus BCA und Br_2 [34] vermutet werden. Der Einfluss von BCAs, deren Struktur und Alkylseitenkettenlänge, sowie die Zusammensetzung der Salzschorze auf die Anwendung und Leistungsfähigkeit in hochenergetischen Elektrolyten für H_2/Br_2 -RFB ist nicht untersucht worden, sodass Hintergrundinformationen für den BCA-Einsatz in einer H_2/Br_2 -RFB fehlen.

2.7.4 Chemische Stabilität der BCA-Moleküle und Salzschorze

Während die eingesetzten BCA-Salze den Dampfdruck von Br_2 in der Elektrolytlösung verringern [153], ist eine dauerhafte Nutzung der BCAs nur möglich, wenn diese chemisch stabil im Elektrolyten vorliegen und durch chemische Reaktionen im Elektrolyten nicht verändert oder abgebaut werden. Über die chemische Stabilität von BCAs in stark sauren und hochkonzentrierten HBr/Br_2 Lösungen wird in der Literatur nicht berichtet. Es wurden ausschließlich Elektrolyte für Zn/Br_2 -RFB mit BCAs auf deren Stabilität untersucht [155,156,160,165,179]. Cathro et al. [160] haben dabei anhand der Arbeit von Eustace [155] festgestellt, dass die verwendeten BCA-Polybromide $[\text{MEM}] \text{Br}_{2n+1}$ über 15 Monate zwischen $\vartheta = 0^\circ\text{C}$ und 60°C stabil bleiben. Allerdings basiert diese Erkenntnis auf der optischen Untersuchung der reinen Salzschorze und lässt mögliche Reaktionen in der wässrigen Phase außer Acht. In einem anderen Zn/Br_2 -RFB-Zelltest wurde Elektrolyt mit einer nicht genannten Mischung aus $[\text{BCA}] \text{Br}$ Substanzen über 1200 Entladezyklen verwendet und blieb dabei stabil [179], wobei keine Details für die Stabilitätskriterien oder –untersuchungen genannt wurden. Hoobin et al. [165] haben 8 BCAs aus der Gruppe der zyklischen $[\text{BCA}]^+$ Kationen wie $[\text{C}2\text{MM}] \text{Br}$, $[\text{C}2\text{MP}] \text{Br}$ und weitere, sowie unsymmetrische aliphatische Kationen in Konzentrationen von 1,2 M ZnBr_2 , 1 M $[\text{BCA}] \text{Br}$ und 1,17 M Br_2 auf deren chemische Stabilität in wässriger Phase und Salzschorze nach Lagerung für $t = 4580$ h bei $\vartheta = 50^\circ\text{C}$ untersucht. Anhand von ^{14}N NMR Untersuchungen konnte keine Alterung über den Zeitraum festgestellt werden, wobei die BCA Konzentration in der wässrigen Phase zunimmt [165]. Eine Zersetzung der quartären Ammoniumbromide wurde nicht beobachtet [165], allerdings scheint die Methode zur Untersuchung der Stabilität mit ^{14}N NMR nicht ausreichend, um eine Änderung des Molekülaufbaus in BCA-Molekülen zu erkennen. Das Vorliegen einer Bromierungsreaktion an den BCAs wurde erstmals durch Lancry et al. [156] untersucht, wobei die Strukturen der untersuchten BCAs nicht genannt wurden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass es sich um heterogene BCAs basierend auf 1-Alkylpyridin-1-iumbromid oder 1-Alkylpicolin-1-iumbromid handelt, da die Bromierung aromatischer Strukturen wie z.B. Benzen vor allem durch Vorhandensein von ZnBr_2 und ZnCl_2 in Anwesenheit von Br_2 katalysiert wird [180,181]. ^1H NMR Untersuchungen haben bestätigt, dass eine Bromierung des BCAs stattgefunden hat. Die Bromierung hängt von der BCA Struktur ab und nimmt mit steigendem *SoC* und damit steigender Bromkonzentrationen zu [156]. In $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{BCA}/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten kommen Zn-Salze nicht zur Anwendung, jedoch ist der Einsatz weitaus größerer Konzentrationen an Br_2 bis 3,85 M Br_2 in dieser Arbeit vorgesehen.

2.8 Bromkomplexierungsadditive als Br₂-Binder in Feststoffspeichern

Mastragostino et al. [158] verwenden ebenfalls quartäre Ammoniumverbindungen, um Brom sicher zu speichern, wobei die quartäre Ammoniumgruppe als Bestandteil eines Polymersalzes vorliegt. Es handelt sich dabei um einen Feststoffspeicher innerhalb einer porösen Glassy Carbon Struktur, die als Bromelektrode arbeitet. Das Polymersalz Polydiallyldimethylammoniumbromid ist auf die Oberfläche der Elektrode aufgebracht und im wässrigen Zinkelektrolyten nicht löslich. Polybromide aus der wässrigen Lösung sind in der Umgebung zum quartären Ammonium nicht weiter löslich und werden in das Polymersalz eingelagert, wobei eine Beladung mit Br₃⁻ bis zu Br₅⁻ ermittelt wurden [158]. Da die Freisetzung des Br₅⁻ sehr langsam erfolgte, wird nur eine Beladung mit Br₃⁻ vorgeschlagen [158]. Durch die starke Bindung des Br₂ im Polymersalz, wird davon ausgegangen, dass die Massentransportlimitierung den begrenzenden Faktor in der Batterie darstellt [158]. Es ist anzumerken, dass die Speicherung von Br₂ in der Elektrode die zu speichernde Energiemenge limitiert und deshalb eine unabhängige Skalierbarkeit zwischen Leistung und Energie nicht mehr uneingeschränkt möglich ist. Das gleiche Anwendungsprinzip wäre in Form eines Feststoffspeichers denkbar, der außerhalb der Batterie angebracht ist.

2.9 Weitere Möglichkeiten der Br₂-Bindung

In der Vergangenheit wurde Br₂ ebenfalls mit Polyethylglykol [34,43] gebunden, indem eine Komplexbildung des Br₂ am Polyethylglykol stattfindet und die Br₂-Freisetzungskinetik untersucht wurde [43]. Bei der Anwendung des Komplexes trat eine starke Polarisation der Zelle auf und eine Entladung des Br₂ aus dem Komplex war an einem Ruthenium/Iridiumkatalysator im Vergleich zu Br₂-Elektrolyten ohne den Einsatz von Polyethylenglykol als BCA nicht möglich [43]. Die Polyethylenglykolphase hält Br₂ zu stark zurück und das ölige Polyethylenglykol könnte die Oberfläche der Elektrode belegen.

3 Zielsetzung und Herangehensweise

3.1 Zielsetzung

In der vorliegenden Dissertation mit dem Titel „*Neue Hochenergie-Elektrolyte zum sicheren Betrieb von Brom/Bromid-Halbzellen in Wasserstoff-Brom-Redox-Flow-Batterien*“ werden Hochenergie-Elektrolyte basierend auf konzentrierter Bromwasserstoffsäure, Brom, Wasser und sogenannten Bromkomplexierungsadditiven für die positiv geladene Bromhalbzelle einer Wasserstoff-Brom-Redox-Flow-Batterie entwickelt und hinsichtlich ihrer Energiedichte und Betriebssicherheit optimiert. Ziel dieser Optimierung ist die Formulierung eines Elektrolyten mit einer möglichst hohen Kapazität bzw. Energiedichte für die Bromhalbzelle, welcher gleichzeitig eine hohe Sicherheit im Falle einer Elektrolytleckage bietet (Abbildung 7). In technischen Elektrolyten werden derzeit Niedrigenergie-Elektrolyte mit HBr-Konzentrationen von etwa $c(\text{HBr}) = 4 \text{ M}$ verwendet, da das während des Ladevorgangs entstehende Br_2 hier sicher in Form von Polybromiden in der HBr-Lösung gebunden ist. Bei den sogenannten Hochenergie-Elektrolyten, welche eine HBr-Konzentration von $c(\text{HBr}) > 5 \text{ M}$ verwenden, kann bei hohen Ladungszuständen das Brom nicht mehr sicher im Elektrolyten gebunden werden und bildet aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit Bromdampf. Dieser gesundheitsschädliche und korrosive Bromdampf kann auch durch Kunststoffmaterialien ausdünsten und zu Sicherheitsproblemen führen. Gleichzeitig korrodiert Br_2 Zellmaterialien (z.B. Platinkatalysatoren der Wasserstoffhalbzelle) in der H_2/Br_2 -RFB.

Um jedoch zu höheren Energiedichten zu gelangen, müssen neue Elektrolytformulierungen entwickelt werden, welche das Risiko des Bromaustrittes sicher unterbinden, jedoch auch genügend Brom/Polybromid für die Umsetzung in der Bromhalbzelle für den Entladevorgang bereitstellen können (Abbildung 7). Um diese Anforderungen an Hochenergie-Elektrolyte umzusetzen, werden in dieser Arbeit erstmalig Bromkomplexierungsadditive (BCA) in Form quartärer Ammoniumhalidsalze für H_2/Br_2 -RFB verwendet.

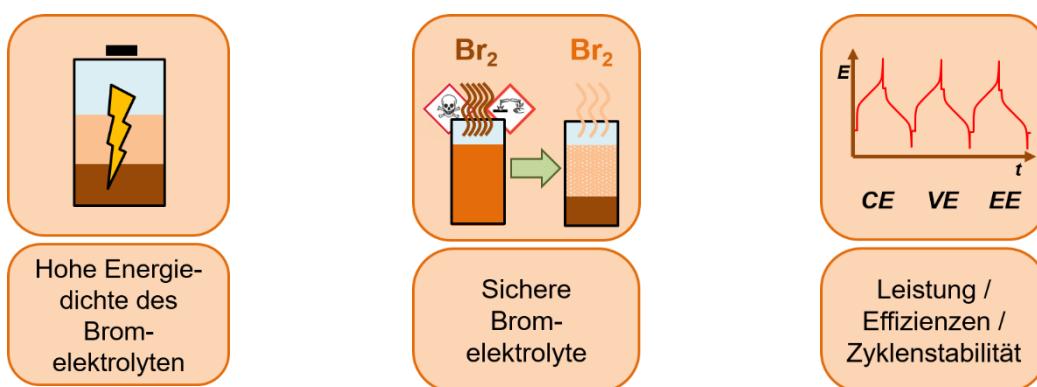


Abbildung 7: Graphische Darstellung der Zielsetzungen dieser Dissertationsschrift für die Entwicklung von Hochenergie-Elektrolyten für die H_2/Br_2 -RFB.

Die wissenschaftliche Fragestellung der Arbeit lautet:

- 1) **Wie kann in Hochenergie-Elektrolyten für H_2/Br_2 -RFB mit HBr-Konzentrationen $c(Br_2) > 5 \text{ M}$ Brom sicher gespeichert werden, sowie eine H_2/Br_2 -RFB-Zelle mit diesen Elektrolyten bei hohen Kapazitäten stabil betrieben werden?**
- 2) **Welche Formulierung hat ein solcher Hochenergie-Elektrolyt?**
- 3) **Welche Herausforderungen stellen sich im Betrieb mit diesen Hochenergieelektrolyten und wie können diese gelöst werden?**

Als grundsätzlicher Ansatz für die Lösung dieser Frage werden sogenannte BCAs auf Basis von wasserlöslichen quartären Ammoniumkationen verwendet. Viele dieser Kationen bilden mit Polybromiden waserunlösliche Salze mit äußerst niedrigem Schmelzpunkt. In solchen Systemen verteilt sich das Brom in Form von Polybromiden zwischen einer wässrigen Phase des Elektrolyten und einer schwereren flüssigen Salzschmelze. Die Salzschmelze ist ein bromreiches ionisches Liquid, welches in der Lage ist, Brom sicher zu speichern. Um eine hohe Energiedichte und Leistungsdichte sowie eine hohe Sicherheit der Elektrolyte zu erreichen, müssen folgende Unterziele erreicht werden:

- 1) **Erhöhung der Energiedichte:** Hohe Speicherkapazität der wässrigen Phase des Elektrolyten gegenüber Br_2 durch Bildung löslicher Polybromide bei hohen HBr/ Br_2 -Konzentrationen in BCA-freien Elektrolyten, Speicherung in verschiedenen Polybromiden und deren Gleichgewichte.
- 2) **Ermittlung der Limitierung von BCA-freien Hochenergie-Elektrolyten:** Maximale Löslichkeit von Br_2 in HBr-Elektrolyten, Verfügbarkeit technischer Elektrolyte, hohe ionische Leitfähigkeit der wässrigen Elektrolytphase, sowie hohe ionische Leitfähigkeit der verwendeten Perfluorsulfonsäuremembranen (PFSA) (z.B. NafionTM-Membranen), Definition des nutzbaren Konzentrationsbereichs für verschiedenen Ladungszustände (*SoC*).
- 3) **Auswahl des Bromkomplexierungsadditivs:** Gute Löslichkeit der Ammoniumhalidsalze in wässriger HBr-Lösung, sowie geringe Löslichkeit von Ammoniumpolybromidsalz $[BCA]Br_{2n+1}$ in der wässrigen HBr-Lösung, Bildung einer Salzschmelze, die bei unterschiedlichen *SoCs* flüssig bleibt, hinreichende Bindung von Br_2 in der Salzschmelze durch das BCA zur Sicherstellung der Elektrolytsicherheit, ausreichende Br_2 Konzentration in wässriger Lösung für eine hinreichende Entladeleistung der Batterie, alle Parameter für gesamten *SoC*-Bereich.
- 4) **Prüfung der Anwendbarkeit der Salzschmelze in der Batterie:** Hohe elektrolytische Leitfähigkeit, geringe Viskosität und flüssiger Aggregatzustand der Salzschmelze bei unterschiedlichen *SoCs* für eine Anwendung der Salzschmelze in der H_2/Br_2 -RFB.
- 5) **Ermittlung der Einflussgrößen BCA auf den Zellbetrieb:** Verträglichkeit des BCA im Elektrolyten mit der Membran, Vergleich der Lade- und Entladecharakteristik zu BCA-freien Elektrolyten, Langzeitstabilität der Zyklen.

- 6) Optimierung der Elektrolytformulierung: Einwirken auf das Löslichkeitsgleichgewicht des $[BCA]Br_{2n+1}$ Salzes durch Elektrolytformulierung, Charakterisierung des entwickelten Hochenergie-Elektrolyten, Vergleich der Lade- und Entladecharakteristik zu BCA-freien Elektrolyten.
- 7) Ökonomische Bewertung der entwickelten Elektrolyte: Elektrolytkosten in Abhängigkeit von der nutzbaren Kapazität und Formulierung, sowie Einordnung gegenüber V-RFB-Elektrolyten.

3.2 Herangehensweise / Arbeitsweise

3.2.1 Maximierung der Energiedichte und Ermittlung der Limitierung von BCA-freien Hochenergie-Elektrolyten

Die Grenzen der Anwendbarkeit von 7,7 M HBr-Elektrolyten in einer H_2/Br_2 RFB-Einzelzelle werden in Kapitel 7 ermittelt, wobei der Schwerpunkt auf Parametern wie der Br_2 -Löslichkeit und den Elektrolytleitfähigkeiten des Elektrolyten liegt. Die Betriebsbedingungen mit hochkonzentrierten HBr/ Br_2 -Elektrolyten werden durch Definition des Ladungszustands festgelegt. Zur Untersuchung der genauen Zusammensetzung der Elektrolyte im Hinblick auf unterschiedliche Polybromide wird eine neue, umfassende Methode zur Bestimmung der Polybromidkonzentration auf der Grundlage von Ramanspektroskopie für hochkonzentrierte Polybromidelektrolyte vorgestellt. Das Vorhandensein verschiedener Polybromide in diesen Proben wird analysiert, ihre Konzentrationen werden bestimmt und ihr Einfluss auf die Leitfähigkeit und die Anwendungsgrenzen für hochkonzentrierte HBr/ Br_2 -Elektrolyte in einer H_2/Br_2 -RFB untersucht. Die gemessenen Ergebnisse zu den Polybromidkonzentrationen werden durch Simulation dieser Konzentrationen verglichen, die auf Literaturwerten der Polybromidgleichgewichtskonstanten von Br_3^- und Br_5^- basieren. Die Gültigkeit der bekannten Polybromidgleichgewichte aus Gl. 7 und Gl. 8 wird diskutiert.

3.2.2 Auswahl des Bromkomplexierungsadditivs

In Kapitel 8 werden 38 quartäre Ammoniumhalogenide als potentiell anwendbare BCAs ex situ auf ihre Eignung für den Einsatz in Br^-/Br_2 -Elektrolyten untersucht. Ziel ist es, Elektrolyte für die positive Halbzelle einer H_2/Br_2 -RFB mit einer theoretischen Kapazität von 180 Ah L^{-1} zu erhalten. Alle untersuchten BCAs sind in Tabelle 4 (Seite 61) aufgeführt. Sie setzen sich aus Substanzen der folgenden Grundmoleküle zusammen: (i) Pyridin, (ii) Pyrrolidin, (iii) Morpholin, (iv) Piperidin, (v) 3-Methylimidazol und (vi) Tetraalkylammoniumverbindungen. In der Arbeit werden der Einfachheit halber die in Tabelle 4 (Seite 61) aufgeführten Abkürzungen verwendet.

Die BCAs werden auf ihre Löslichkeit im Elektrolyten, die Stabilität einer zweiten flüssigen Phase bei Raumtemperatur und ihre Brombindungsstärke bei einer bestimmten Elektrolytzusammensetzung untersucht. Die Brombindungsstärke definiert dabei, wie groß der Anteil des vorhandenen Br_2 in der Salzschmelze ist. BCAs, die keine stabile flüssige zweite Phase bilden, nicht im Elektrolyten löslich sind oder

eine zu geringe Brombindungsstärke aufweisen, werden von einer detaillierten Untersuchung ausgeschlossen, da sie für eine Anwendung in der Batterie nicht geeignet sind.

Die verbliebenen BCAs werden über den gesamten Ladezustandsbereich (*SoC*) des Elektrolyten detailliert untersucht, wobei der Schwerpunkt auf den für die Batterieleistung relevanten Parametern liegt: (i) Stabilität, (ii) Konzentration von Br_2 im wässrigen Elektrolyten $c(\text{Br}_2, \text{aq})$, (iii) Redoxpotential des Elektrolyten $\varphi(\text{Br}^\cdot|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ vs. NHE sowie (iv) die elektrolytische Leitfähigkeit der wässrigen Phase $\kappa(\text{aq})$. Anhand der gemessenen Verteilung von Br_2 an den Polybromiden Tribromid (Br_3^\cdot), Pentabromid (Br_5^\cdot) und Heptabromid (Br_7^\cdot) in der wässrigen Phase werden erstmalig detaillierte Untersuchungen zur Parameterentwicklung durchgeführt. Es werden die Kriterien für die Auswahl eines BCAs für die Anwendung definiert, wobei die beobachteten Phänomene im Detail erläutert werden, und zuletzt wird ein BCA für die weitere Verwendung in einer H_2/Br_2 -RFB ausgewählt. Das Prinzip dieses Auswahlverfahrens ist in Abbildung 8 dargestellt.

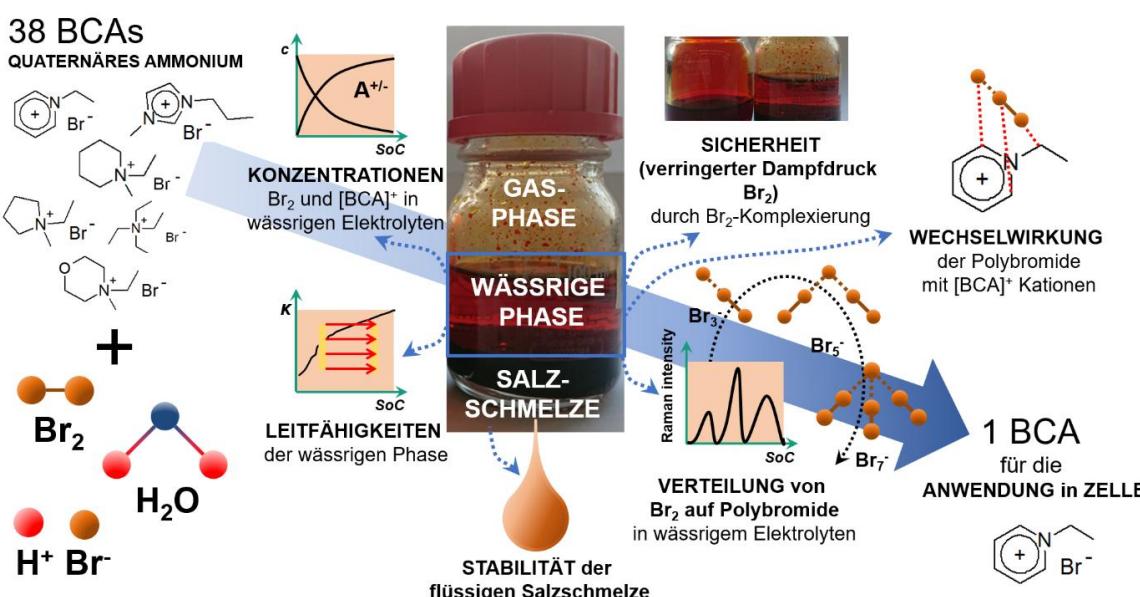


Abbildung 8: Schema des Auswahlverfahrens für BCAs aus 38 verschiedenen Verbindungen, die sich aus sechs Bausteinen in einem wässrigen HBr/Br_2 -Elektrolyten ableiten. Der Auswahlprozess umfasst die Eigenschaften vor allem der wässrigen Elektrolytphase wie Sicherheit, Leistung, Stabilität, Brombindung der Salzschmelze und elektrolytische Leitfähigkeit. Aus den Ergebnissen werden Rückschlüsse auf die Wechselwirkung der $[\text{BCA}]^+$ -Kationen mit den Polybromiden Br_{2n+1}^\cdot gezogen, die zur Erläuterung der Phänomene herangezogen werden. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein BCA aus 38 BCAs für spätere Untersuchungen in der Zelle ausgewählt.

3.2.3 Prüfung der Anwendbarkeit von Salzschmelze in der Batterie

In Kapitel 9 werden die schweren Salzschmelzen von 7 BCA-haltigen $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten erstmals systematisch auf ihre Eigenschaften untersucht. Die $[\text{BCA}]_{2n+1}(\text{fs})$ der BCAs 1-Ethylpyridin-1-iumbromid $[\text{C}2\text{Py}]_\text{Br}$, 1-*n*-Butylpyridin-1-iumbromid $[\text{C}4\text{Py}]_\text{Br}$, 1-*n*-Hexylpyridin-1-iumbromid $[\text{C}6\text{Py}]_\text{Br}$, 1-Ethyl-3-methylimidazol-1-iumbromid $[\text{C}2\text{MIm}]_\text{Br}$, 1-*n*-Propyl-3-methylimidazol-1-iumbromid $[\text{C}3\text{MIm}]_\text{Br}$, 1-*n*-Butyl-3-methylimidazol-1-iumbromid $[\text{C}4\text{MIm}]_\text{Br}$ und 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazol-

1-iumbromid [C6MIm]Br werden ex situ auf ihre Eigenschaften im gesamten *SoC*-Bereich in einem Elektrolyten mit einer Speicherkapazität von $179,6 \text{ Ah L}^{-1}$ untersucht. Ein Schema des Arbeitsplans ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Auswahl der untersuchten BCAs basiert auf Ergebnissen aus Kapitel 9.

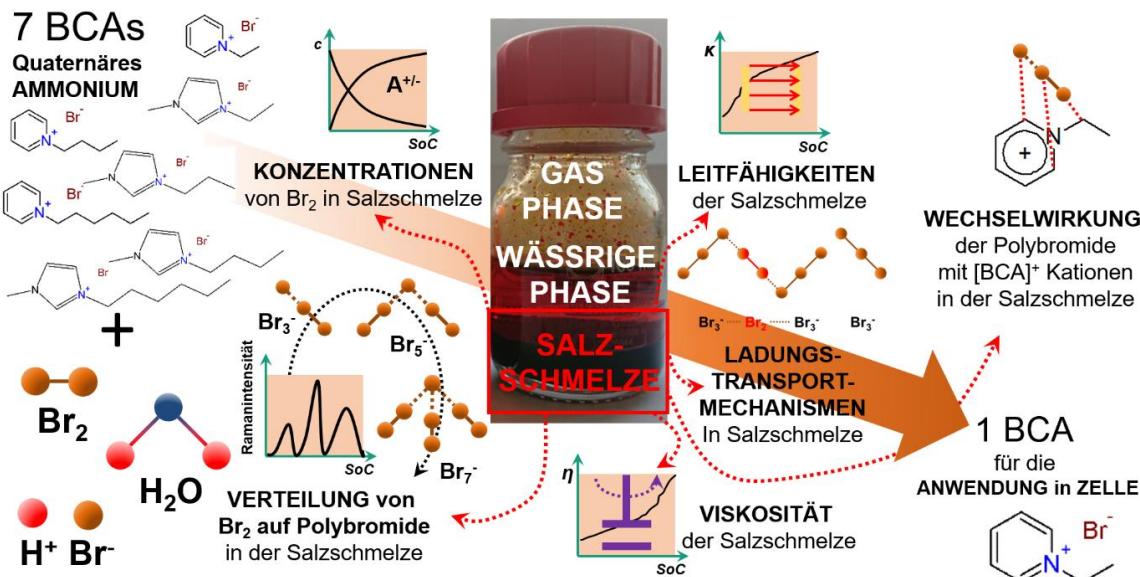


Abbildung 9: Schema zur Untersuchung der Eigenschaften der Salzschorze (fs) von 7 BCAs mit unterschiedlichen Alkylseitenketten an der Pyridin- und 3-Methylimidazol-Grundmolekülstruktur: Konzentration von Br_2 (fs), Verteilung von Br_2 auf die verschiedenen Polybromide Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- , Leitfähigkeit (fs), Viskosität (fs), Ladungstransportmechanismus in der Salzschorze in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Salzschorze und Erklärung der Bindungsstärke zwischen den BCAs und den Polybromiden in der Salzschorze. Ein BCA aus 7 BCAs wird auf der Grundlage der Ergebnisse für eine mögliche Anwendung in H_2/Br_2 -RFB ausgewählt.

3.2.4 Hochenergie-Bromelektrolyte mit BCAs während der Anwendung im Zellbetrieb

In den Kapiteln 10 und 11 wird der Einfluss des Bromkomplexierungsmittels $[\text{C}2\text{Py}]^+$ auf die Zelleistung einer H_2/Br_2 -RFB-Einzelzelle untersucht. Es wurde ein Elektrolyt mit hoher Energiedichte und einer theoretischen Kapazität von $179,6 \text{ Ah L}^{-1}$ gewählt. Zyklierexperimente innerhalb des Kapazitätsbereichs und *E-I*-Kennlinien im quasistationären Zustand werden für verschiedene Elektrolyte bzw. unterschiedliche *SoCs* ermittelt. Sichtbare Phänomene in beiden Versuchsdurchführungen, die $[\text{C}2\text{Py}]^+$ verursacht, und deren Einfluss auf die Zelleistung werden mit analytischen Methoden online und in Untersuchungen zur Elektrolytzusammensetzung ex situ bestimmt. Dabei konzentriert sich Kapitel 10 insbesondere auf den Vergleich zwischen $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Konzentrationen und Zelleistung sowie auf die Auswirkungen auf weitere Parameter wie Elektrolytleitfähigkeit, Bromkonzentrationen und Zellwiderstände, während in Kapitel 11 Untersuchungen zur Langzeitstabilität des Elektrolyten im Betrieb im Hinblick auf Zelleistung und Elektrolytübertritt über die Membran durchgeführt werden. In beiden Kapiteln 10 und 11 erfolgt eine detaillierte Untersuchung der Herausforderungen bei der Anwendung von quartären Ammoniumverbindungen als BCAs in der Bromhalbzelle einer H_2/Br_2 -RFB.

3.2.5 Optimierung der Zellperformance durch Optimierung der Elektrolytformulierung

Der Schwerpunkt in Kapitel 12 liegt in der Entwicklung sicherer und leistungsfähiger Hochenergie-Elektrolyte auf der Basis von $[C_2Py]Br$ als BCA. Als Ergebnis aus Kapitel 10 soll dabei die Konzentration an $[C_2Py]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase der positiven Bromhalbzelle stark verringert werden. Hierzu wird in das Löslichkeitsgleichgewicht der Bromkomplexierung in Gl. 12 eingegriffen. Durch Einbringen eines Br_2 -Überschusses bei $SoC = 0\%$ sollen fast alle $[BCA]^+$ -Kationen in die Salzschorle überführt werden, was zu einer Abnahme der $[BCA]^+$ -Kationenkonzentration in der wässrigen Phase führt (Gl. 12). Diese Idee wird unter Verwendung eines Elektrolyten auf Basis des Elektrolyten aus Kapitel 10 durchgeführt. Die überschüssige Menge an Br_2 steht im gesamten SoC -Bereich zur Verfügung (Abbildung 10) und wird nicht zur Energiespeicherung verwendet, sondern ermöglicht eine passive und sichere Bromspeicherung während des Zellbetriebs. Der Ansatz ist in Abbildung 10b dargestellt.

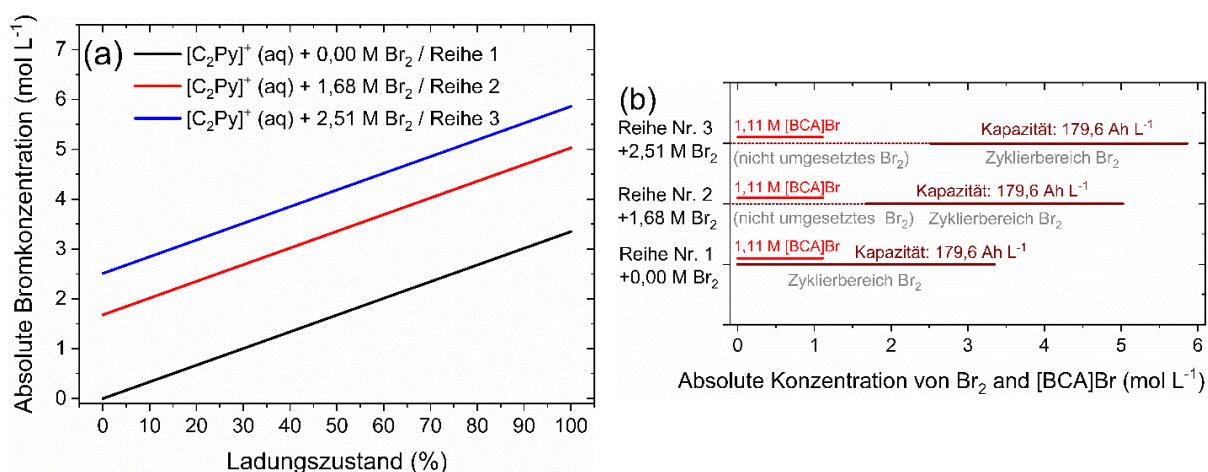


Abbildung 10: (a) Absolute Br₂-Konzentration in den Elektrolytproben in Kapitel 12 in Abhängigkeit vom Ladungszustand (SoC) und in Abhängigkeit von verschiedenen anfänglichen Br₂-Überschusskonzentrationen bei $SoC = 0\%$ (Reihe Nr. 1 - +0,00 M Br₂, Reihe Nr. 2 - +1,68 M Br₂ und Reihe Nr. 3 - +2,51 M Br₂). Die Konzentrationen von Br₂ werden mit Hilfe von Gl. 14 berechnet. (b) Schema zum Vergleich der absoluten Br₂-Konzentration mit der absoluten [BCA]⁺-Kationenkonzentration von 1,11 M in dieser Arbeit. Die überschüssigen Mengen an Br₂ bei $SoC = 0\%$ verschieben den verwendeten Konzentrationsbereich von Br₂ für eine nutzbare Kapazität von 179,6 Ah L⁻¹ zu höheren absoluten Br₂-Konzentrationen (braune durchgezogene Linien), während die überschüssigen Mengen während des Betriebs nicht an der Zellreaktion teilnehmen (braune gestrichelte Linien). Die Idee besteht darin, die [BCA]⁺-Kationen (rote Linien) mit der überschüssigen Br₂-Menge in der Salzschorle zu binden (braun gestrichelte Linien). Die überschüssigen Br₂-Mengen werden nicht zur Energiespeicherung, sondern zur Übertragung bzw. Speicherung von [BCA]⁺-Kationen in die bzw. in der Salzschorle verwendet.

Es werden drei Elektrolytmischungen mit unterschiedlichen Brommengen bei $SoC = 0\%$ (+0,00 M; +1,68 M; +2,51 M Br₂) (Abbildung 10a), die im Folgenden als "Reihen Nr. 1, 2 und 3" bezeichnet werden, auf deren Zusammensetzung und Auswirkung auf die Zellleistung untersucht. Reihe Nr. 1 definiert den Standardfall aus Kapitel 10 ohne Br₂ im Elektrolyten bei $SoC = 0\%$. Die Zugabe von Br₂ soll die $[C_2Py]^+(aq)$ -Konzentration in den Reihen Nr. 2 und 3 verringern, da Anteile der Br₂-Konzentration zur Bindung von Br₂ in der Salzschorle verwendet werden (Abbildung 10b). Während des Batteriebetriebs verschiebt sich der Bereich der absoluten Br₂-Konzentrationen zu höheren Bromkonzentrationen.

Die absoluten HBr- und Br₂-Konzentrationen auf der Grundlage des *SoC* und die überschüssigen Br₂-Konzentrationen *c*(Br₂, Überschuss) im Elektrolyten sind in Gl. 13 und Gl. 14 definiert.

$$\text{Gl. 13} \quad c(\text{HBr, absolut}) = 6,7 \text{ M} \cdot (1 - \text{SoC}) + 1 \text{ M}$$

$$\text{Gl. 14} \quad c(\text{Br}_2, \text{absolut}) = 3,35 \text{ M} \cdot \text{SoC} + c(\text{Br}_2, \text{Überschuss})$$

Die Beeinflussung des Gleichgewichts nach Gl. 12 wird für alle leistungsrelevanten Parameter in der Bromhalbzelle einer H₂/Br₂-RFB mit einer PFSA-Membran (Nafion™ 117) umfassend untersucht: (i) Konzentration von [C2Py]⁺ in der wässrigen Lösung, (ii) Bromkonzentration und Polybromidverteilung in der wässrigen Phase, (iii) Leitfähigkeit der wässrigen Lösung, (iv) Einfluss der Parameter in (i, ii und iii) auf die Zellleistung und (v) Veränderung der Zusammensetzung der Salzschnmelze. Es werden drei verschiedene Bromtransfermechanismen zwischen den beiden Phasen anhand der Ergebnisse diskutiert, wobei ein Mechanismus in dieser Arbeit das erste Mal vorgestellt und nachgewiesen wird.

3.2.6 Anschaffungskosten für Bromelektrolyte mit BCA

Die Kosten des Elektrolyten setzen sich aus den Anschaffungskosten von HBr-Lösung, Br₂ und dem BCA zusammen. Die Kosten eines funktionsfähigen HBr/Br₂/H₂O/[BCA]Br-Elektrolyten sind weiterhin von den erreichbaren Kapazitäten bzw. Energiedichten abhängig. In der Literatur sind keine Elektrolytkosten mit BCA bekannt. Es werden in Abschnitt 13 Anschaffungskosten der entwickelten Elektrolyte ermittelt und mit den Kosten von BCA-freien Elektrolyten verglichen. Da die V-RFB die am weitesten entwickelte RFB-Batterie ist, werden die Elektrolytkosten der H₂/Br₂-RFB mit Kosten der Elektrolyte einer V-RFB verglichen.

TEIL II – MESSMETHODEN, SYNTHESE und ZELLAUFBAU

4 Eingesetzte und entwickelte Mess- und Untersuchungsmethoden

Es werden die in dieser Arbeit verwendeten Mess- und Untersuchungsmethoden beschrieben. Der Fokus liegt dabei im Speziellen auf der Entwicklung und Anpassung von Methoden für die Untersuchung wässriger Hochenergie-Brom/Bromidelektrolyte. In Tabelle 2 sind die verwendeten Messmethoden für die zu ermittelnden Parameter und den Abschnitten in Teil II zusammengefasst.

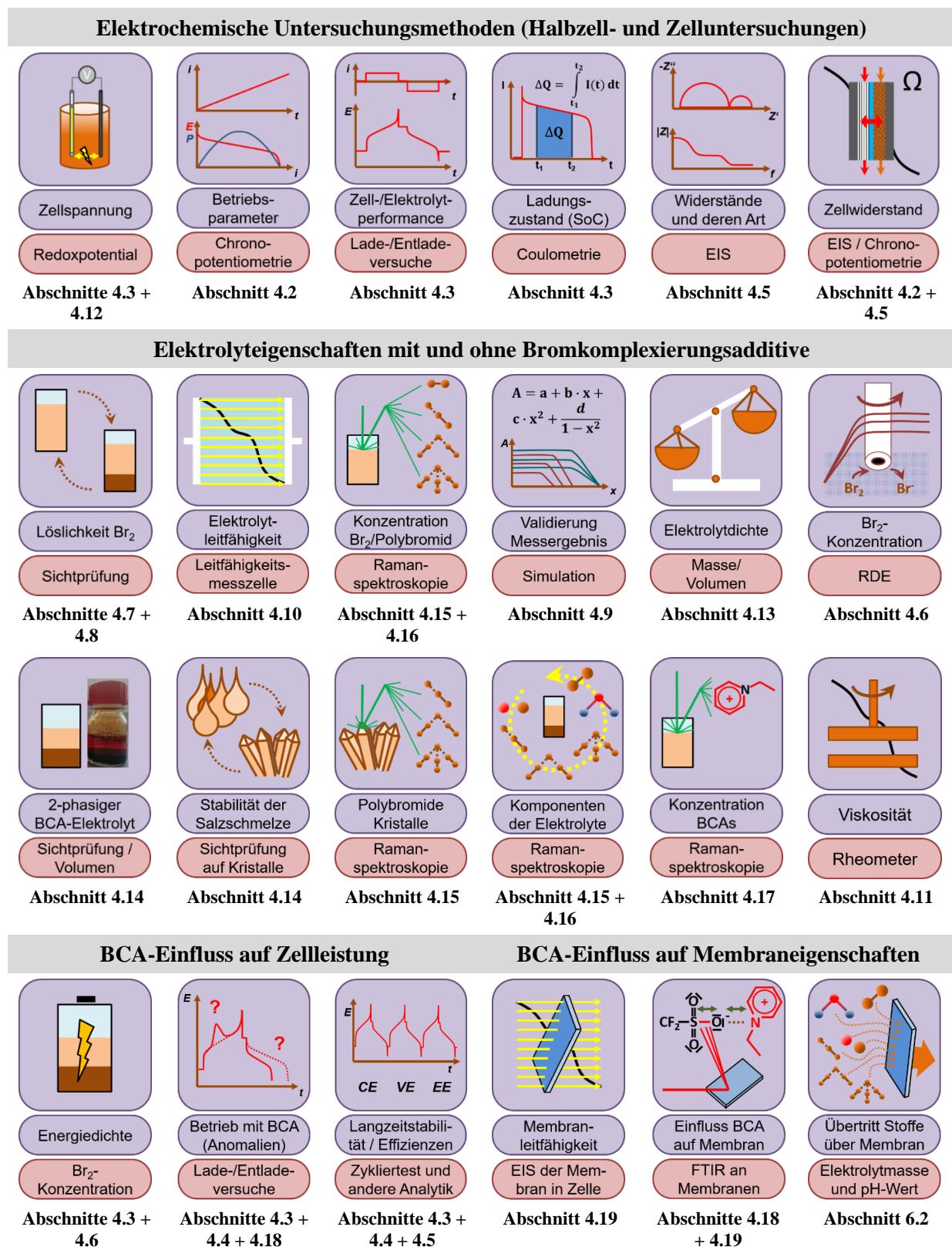
4.1 Potentiostat/Galvanostat

Alle elektrochemischen Messungen, sowohl an einer Einzelzelle (Lineare Chronopotentiometrie (LSP), Lade- und Entladezyklen, Halbzellpotentiale, Redoxpotentiale, Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)), als auch Leitfähigkeitsmessungen am Elektrolyten, Messungen von Redoxpotentialen der Elektrolyte, sowie Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) werden mit einem Potentiostaten Solartron SI 1260 (Solartron Analytical, USA) mit zugehörigem Frequencyresponse Analyzer 2087A/2055A FRA durchgeführt. Für Ströme $I > 300$ mA wird zusätzlich ein externer Booster von Solartron 12V/20A verwendet. Zusätzliche Voltmeterkanäle des Potentiostaten ermöglichen die Messungen von Halbzellpotentialen in Zelltests parallel zur Erfassung und Regelung von Zellstrom und Zellspannung.

4.2 Lineare Chronopotentiometrie

Physikalische und chemische Vorgänge in der H_2/Br_2 -Zelle werden mit Hilfe der linearen Chronopotentiometrie (LSP) bei bestimmten Betriebszuständen untersucht. Einzelne Betriebszustände sind durch konstante Konzentrationen im Bromelektrolyten bei konstantem *SoC* [182] und konstante Volumenströme \dot{V} von H_2 und Bromelektrolyt durch die Halbzellen definiert. Die Zelle wird galvanostatisch betrieben, wobei eine von der Zeit abhängige Stromrampe mit konstanter Steigung $\frac{dI}{dt}$ angelegt wird und die Spannungsantwort der Zelle als Funktion der Stromdichte in Form einer *E-I*-Kennlinie ermittelt wird. Dies ist schematisch in Abbildung 11 für den Entladevorgang dargestellt. Prinzipiell lassen sich damit drei limitierende Schritte in der Elektrochemie als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen: (i) Kinetische Hemmungen überwiegen bei kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten und werden häufig nach der Butler-Volmer-Kinetik für elektrochemische Reaktionen beschrieben [102,182–184], gefolgt von (ii) der Summe aller ohmschen Zellwiderstände. Die Überspannungen der einzelnen Limitierungen $\Delta\eta(\text{CT})$ und $\Delta\eta(\text{Ohm})$ sind in Abbildung 11 (linker und mittlere Bereich) für eine *E-I*-Kennlinien im Entlademodus dargestellt. Bei hohen Stromdichten wird eine (iii) Limitierung der Leistung sichtbar, die aufgrund eines Mangels an Edukt durch Diffusionshemmung vor der Elektrodenoberfläche und/oder zu geringe Stoffmengenströme der Edukte aus dem Tank in die Zelle, in Form einer Stofftransportüberspannung $\Delta\eta(\text{MT})$ auftritt (Abbildung 11 - rechter Bereich).

Tabelle 2: Graphische Zusammenfassung der eingesetzten Mess- und Untersuchungsmethoden, sowie der daraus ermittelten Parameter und Benennung der Abschnitte, in denen eine ausführliche Beschreibung der Methoden vorhanden ist.



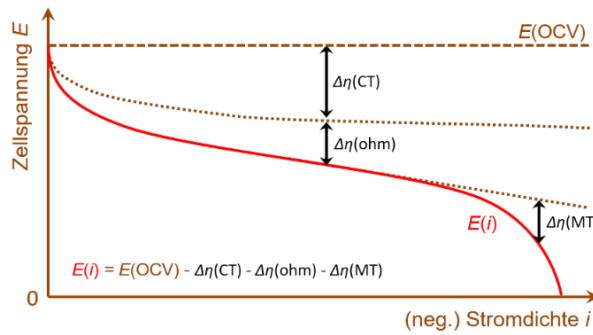


Abbildung 11: LSP-Entladekurve (E - i -Kennlinie) in Form einer Skizze mit Durchtritts-, ohmscher- und Massentransportüberspannung $\Delta\eta$ (CT), $\Delta\eta$ (ohm), $\Delta\eta$ (MT). Für den Entladevorgang ergeben sich negative Überspannungen $\Delta\eta$, sodass gilt $E(i) \leq E(\text{OCV})$.

Mit Ausnahme der auftretenden ohmschen Zellwiderstände R (ohm), gelten die bekannten Gesetzmäßigkeiten aus der Reaktionstechnik für die Durchtrittsreaktion und Massentransportlimitierung. Die Massentransporthemmung setzt sich dabei in erster Linie aus Diffusions- und Konvektionshemmung zusammen [182,185–187]. Es wird während der Messung angenommen, dass die Makrokinetik für einen bestimmten Betriebszustand (SoC) in Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Stromdichte bestimmt wird.

Für die Versuche werden folgende Parameter gewählt: Die Änderung der Stromdichte mit $\frac{di}{dt} = +/- 1,25 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ beginnend aus dem Ruhezustand der Zelle ($E(\text{OCV})$, $i = 0 \text{ mA cm}^{-2}$) bis zu einer maximalen Stromdichte von $i(\text{max}) = +/- 500 \text{ mA cm}^{-2}$ bzw. begrenzt durch Zellspannungen von $E(\text{min}) = + 0,2 \text{ V}$ während des Entladens und $E(\text{max}) = + 1,5 \text{ V}$ oder 3 V während des Ladevorgangs. Es werden Halbzellpotentiale gegen die Referenzelektrode (RE), bzw. die Normalwasserstoffelektrode (NHE) erfasst und das Restpotential $\Delta E(\text{RES})$ berechnet, um makrokinetische Limitierungen den einzelnen Halbzellen zuzuordnen. Für alle Versuche werden Elektrolyte mit einem Volumen $V = 90 \text{ mL}$ des Posolyten bei verschiedenen $SoCs$ (0; 33; 66; 100 %) gewählt. Bei Erreichen der maximalen Stromdichte $i(\text{max})$ von $+/- 500 \text{ mA cm}^{-2}$ während eines LSP-Versuchs ergibt sich dabei eine Änderung der Elektrolytzusammensetzung von $\Delta SoC = +/- 6,87 \%$. Für die Auswertung wird dennoch ein näherungsweise konstanter SoC angenommen, da die starke Konzentrationsänderung im Elektrolyten erst bei hohen Stromdichten i einsetzt. Bei der Hälfte der maximalen Stromdichte $i = +/- 250 \text{ mA cm}^{-2}$ liegt nur eine Änderung des Ladungszustands von $\Delta SoC = 1,72 \%$ vor. Es werden qualitative (Massentransporthemmung) und quantitative Ergebnisse (ohmsche Zellwiderstände R (ohm)) aus den LSP-Versuchen ermittelt.

4.3 Lade- und Entladevereuche / Zyklievereuche

Lade- und Entladevereuche werden in der H_2/Br_2 -RFB-Einzelzelle galvanostatisch durchgeführt mit Stromdichten von $i = +/- 50 \text{ mA cm}^{-2}$ oder $i = +/- 100 \text{ mA cm}^{-2}$. Hierbei werden Zellspannung E , Halbzellpotentiale $\Delta\varphi$ vs. NHE und das Redoxpotential $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ vs. NHE des wässrigen Br^-/Br_2 -Elektrolyten an einer GC-Elektrode vs. NHE in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Zwischen den Lade- und

Entladevorgängen werden parallel die gleichen Spannungen und Potentiale als Ruhespannungen und uhehalbzellpotentiale ermittelt. Ein Beispielzyklus N ist in Abbildung 12 dargestellt.

Zur weiteren Betrachtung der von der Zeit abhängigen Messergebnisse werden aus Zellspannungen $E(L,N)(t)$ und $E(E,N)(t)$ und Strömen $I(t)$ während des Zykliervorgangs Parameter zur Charakterisierung von Elektrolyt und Zelle errechnet, die in Tabelle 3/Seite 47 ausführlich dargestellt sind: Für die Diskussion der Messergebnisse werden mittlere Lade- und Entladespannungen $\overline{E(L,N)}$ und $\overline{E(E,N)}$ für jeden Zyklus N errechnet und darauf aufbauend die Spannungseffizienz $VE(N)$ für jeden Zyklus N ermittelt. Nach den gleichen Formeln können mittlere Halbzellpotentiale oder das mittlere Redoxpotential ermittelt werden. Die mittlere Ruhespannung $\overline{E(OCV)}$ wird für die Zelle über die Zeit ohne Last ($I = 0$ mA) errechnet.

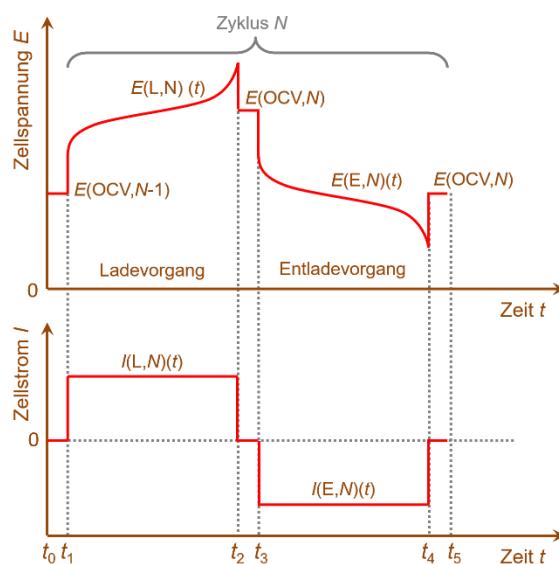


Abbildung 12: Beispielzyklus N eines Zykliertests bestehend aus einem Ladevorgang (L) und einem Entladevorgang (E), hier bei jeweils konstantem Lade- und Entladestrom $I(L)(t)$ und $I(E)(t)$ und steigenden Ladezellspannungen $E(L,N)(t)$ und sowie abnehmenden Entladezellspannungen $E(E,N)(t)$ und Leerlaufspannungen $E(OCV)(t)$.

Während des Lade- und Entladevorgangs umgesetzte Ladungen $\Delta Q(L,N)$ und $\Delta Q(E,N)$ werden aus dem Zellstrom $I(t)$ über die Zeit je Zyklus N errechnet (Tabelle 3/Seite 47) und ermöglichen die Berechnung der Coulombeffizienz $CE(N)$ je Zyklus N . Aus der umgesetzten Ladung für jeden Lade- und Entladeschritt können Änderungen der Stoffmengen $\Delta n(i,N)$ und Konzentrationen $\Delta c(i,N)$ der einzelnen Reaktanden berechnet werden, wodurch momentane Konzentrationen an Br_2 und Br^- im Elektrolyten ermittelt werden.

Notwendige stöchiometrische Faktoren $v(i)$ sind in Tabelle 3/Seite 47 angegeben. Aus den sich ändernden Stoffmengen $n(i)$ und Konzentrationen $c(i)$ kann bei bekannter Anfangszusammensetzung die Änderung des Ladungszustands SoC ermittelt werden bzw. für jeden Betriebspunkt der aktuelle SoC zugeordnet werden. Mittlere Zellleistungen $\overline{P(L,N)}$ und $\overline{P(E,N)}$, sowie die in jedem Lade- und Entladevorgang benötigte oder freigesetzte Energie $\overline{\Delta W(L,N)}$ und $\overline{\Delta W(E,N)}$ werden ebenfalls aus Zellspannung $E(t)$ und

Tabelle 3: Parameter (Spannung, Effizienz, Leistung und SoC) zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit einer H₂/Br₂-RFB aus Lade- und Entladever suchen.

	Ladevorgang $I(t) > 0$	Entladevorgang $I(t) < 0$	Effizienz	Leerlauf $I(t) = 0$
Stöchiometrische Koeffizienten $ z = 2 \frac{\text{mol}_{e^-}}{\text{mol}_{\text{FU}}}$	$2\text{H}^+ + 2\text{Br}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2;$ $v(\text{H}^+) = -2 \frac{\text{mol}_{\text{H}^+}}{\text{mol}_{\text{FU}}}; v(\text{Br}^-) = -2 \frac{\text{mol}_{\text{Br}^-}}{\text{mol}_{\text{FU}}};$ $v(\text{H}_2) = +1 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{FU}}}; v(\text{Br}_2) = +1 \frac{\text{mol}_{\text{Br}_2}}{\text{mol}_{\text{FU}}}$	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^-$ $v(\text{H}^+) = +2 \frac{\text{mol}_{\text{H}^+}}{\text{mol}_{\text{FU}}}; v(\text{Br}^-) = +2 \frac{\text{mol}_{\text{Br}^-}}{\text{mol}_{\text{FU}}};$ $v(\text{H}_2) = -1 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{FU}}}; v(\text{Br}_2) = -1 \frac{\text{mol}_{\text{Br}_2}}{\text{mol}_{\text{FU}}}$		Keine Reaktion (Crossover und Nebenreaktionen nicht eingeschlossen)
Mittlere Zellspannung	$\overline{E(L, N)} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} E(L, N)(t) dt$	$\overline{E(E, N)} = \frac{1}{t_4 - t_3} \int_{t_3}^{t_4} E(E, N)(t) dt$	$VE(N) = \frac{\overline{E(E, N)}}{\overline{E(L, N)}}$	$\overline{E(\text{OCV}, N)} = \frac{1}{t_3 - t_2} \int_{t_2}^{t_3} E(t) dt$ $\overline{E(\text{OCV}, N)} = \frac{1}{t_5 - t_4} \int_{t_4}^{t_5} E(t) dt$
Umgesetzte Ladung:	$\Delta Q(L, N) = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt; \Delta Q(L, N) > 0$	$\Delta Q(E, N) = \int_{t_3}^{t_4} I(t) dt; \Delta Q(E, N) < 0$	$VE(N) = \frac{ \Delta Q(E, N) }{\Delta Q(L, N)}$	$\frac{dQ}{dt} = 0$
Mittlere Lade- und Entladeleistung	$\overline{P(L, N)} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} P(L, N)(t) dt$ $= \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} E(L, N)(t) \cdot I(t) dt$	$\overline{P(E, N)} = \frac{1}{t_4 - t_3} \int_{t_3}^{t_4} P(E, N)(t) dt$ $= \frac{1}{t_4 - t_3} \int_{t_3}^{t_4} E(E, N)(t) \cdot I(t) dt$		$\overline{P(\text{OCV})} = 0$
Umgesetzte Energie	$\Delta W(L, N) = \int_{t_1}^{t_2} P(L, N)(t) dt = \int_{t_1}^{t_2} E(L, N)(t) \cdot I(t) dt$	$\Delta W(E, N) = \int_{t_3}^{t_4} P(E, N)(t) dt = \int_{t_3}^{t_4} E(E, N)(t) \cdot I(t) dt$	$EE(N) = \frac{ \Delta W(E, N) }{\Delta W(L, N)}$	$\Delta W(L, N) = \Delta W(E, N) = 0$
Stoffmengenänderung	$\Delta n(i, N) = \frac{ \Delta Q_N \cdot v_i}{ z \cdot F} \quad \text{bzw.} \quad \Delta c(i, N) = \frac{ \Delta Q_N \cdot v(i)}{ z \cdot F \cdot V}$			$\Delta n(i, N) = 0$ $\Delta c(i, N) = 0$
Ladungszustand SoC		$SoC(t_2) = SoC(t_1) + \Delta SoC = SoC(t_1) + \frac{c(\text{HBr}, \text{SoC} = 0\%) - c(\text{HBr}, \text{SoC} = 100\%) \cdot -\Delta n(\text{Br}^-, N)}{(c(\text{HBr}, \text{SoC} = 0\%) - c(\text{HBr}, \text{SoC} = 100\%)) \cdot c(\text{HBr}, \text{SoC} = 0\%) \cdot V}$ $= SoC(t_1) + \frac{ \Delta Q_N \cdot v(\text{Br}^-)}{(c(\text{HBr}, \text{SoC} = 0\%) - c(\text{HBr}, \text{SoC} = 100\%)) \cdot z \cdot F \cdot V}$		$\Delta SoC = 0$

Zellstrom $I(t)$ berechnet (Tabelle 3). Die Energieeffizienz $EE(N)$ der Zelle für jeden Zyklus N stellt das Produkt aus Spannungseffizienz $VE(N)$ und Coulombeffizienz $CE(N)$ dar. Die Berechnung erfolgt nach Tabelle 3. Integrale aus Tabelle 3 Integrationen werden durch numerische Integration der Messergebnisse nach der Trapezmethode durchgeführt [188]. Durch den Vergleich von Zellspannung mit Halbzellpotentialen und dem Redoxpotential des Posolyten können physikalische und chemische Vorgänge in der Zelle detektiert, zugeordnet und bestimmt werden.

Es werden innerhalb der Arbeit galvanostatische Zelltests mit unterschiedlichen Limitierungen durchgeführt. In Kapitel 7 und Kapitel 10 bis Abschnitt 10.3 sind die Zelltests durch obere und untere Zellspannungen zwischen $0,2 \text{ V} \leq E \leq 1,6 \text{ V}$ festgelegt. Da aus Kapitel 7 der nutzbare SoC -Bereich von Bromelektrolyten definiert wird, werden in den Zelltests ab Abschnitt 10.4 zu den Spannungsgrenzen hinzukommend maximal umsetzbare Ladungsmengen für den Lade- und Entladevorgang festgelegt und teilweise die obere Spannungsgrenze auf $E(\text{max}) = 3,0 \text{ V}$ erhöht.

4.4 Bestimmung des Ladungszustandes SoC des Posolyten im Zyklierversuch

Ladungszustände SoC für Elektrolyte, die in der H_2/Br_2 -RFB-Einzelzelle geladen und entladen werden, werden in erster Linie für die maximal mögliche Kapazität und die minimal mögliche Kapazität in Zelltests ermittelt. Betriebsgrenzen sind dabei die festgelegten Spannungsgrenzen $E(\text{max})$ und $E(\text{min})$, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben. In anderen Batterietypen wie der V-RFB werden Ladungszustände online durch Halbzellpotentialmessungen oder Messung der Leerlaufspannung $E(\text{OCV})$ einer Zelle ohne Last oder ex situ durch potentiometrische Titration bestimmt. Da sich die Konzentrationen an Br_2 bei Anwesenheit von BCA nicht linear mit dem SoC ändern, wird auf die einfachere Methode der Ladungszählung zurückgegriffen. Bei bekannter Ausgangsstoffmenge können im Zellbetrieb ($I \neq 0$) umgesetzte Ladungen durch numerische Integration des Stroms über die Zeit berechnet werden (Tabelle 3/Zeile 3). Stöchiometrisch ist mit der Übertragung von Elektronen auch die Umsetzung von Br^- bzw. Br_2 verbunden, wodurch sich eine Stoffmengenänderung nach Tabelle 3/Zeile 6 ergibt. Werden diese Änderungen kontinuierlich über den gesamten Zelltest addiert, kann der Ladungszustand SoC zu jedem beliebigen Zeitpunkt t nach Tabelle 3/Zeile 7 berechnet werden. Für die Annahmen $F = 96485 \text{ As mol}^{-1}$, einer maximal umsetzbaren Konzentrationsdifferenz von $\Delta c(\text{HBr}) = 6,7 \text{ M}$ über den gesamten SoC -Bereich, sowie $|z| = 2$ und $|v(\text{Br}^-)| = 2$ vereinfacht sich dieser Zusammenhang zu:

$$\text{Gl. 15} \quad SoC(t_2) = SoC(t_1) + 1,5469 \cdot 10^{-6} \frac{\text{L}}{\text{As}} \cdot \frac{\Delta Q(N)}{V(0)}$$

Nach Gl. 15 besteht nun ausschließlich die Abhängigkeit vom Ausgangsvolumen $V(0)$ in L, der umgesetzten Ladung $\Delta Q(N)$ in As zwischen Zeitpunkt t_1 und t_2 , sowie dem SoC bei t_1 . Während des Entladens ist $\Delta Q(E,N) < 0$ und während des Ladens ist $\Delta Q(L,N) > 0$.

4.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie und deren Versuchspараметer

Mit Hilfe elektrochemischer Impedanzspektroskopie können verschiedene kinetische Hemmungsarten bzw. Widerstände und deren Wert in einem elektrochemischen System ermittelt werden. Dabei wird die Zelle unter Last (Konstantstrom $I(t)$ oder Konstantspannung $E(t)$) oder im Ruhezustand mit einem sinusförmigen Spannungs- oder einem sinusförmigen Stromsignal angeregt [184,189–191], wobei dieses Signal in unterschiedlichen Frequenzen f , in dieser Arbeit zwischen $1 \text{ MHz} \geq f \geq 1 \text{ Hz}$, variiert. Die zugehörige, sinusförmige Strom- oder Spannungsantwort der Zelle wird ermittelt und durch Fouriertransformation [190] werden Impedanzen errechnet, die aus einem Realwiderstand und einem imaginären Widerstand bestehen [190,192]. Diese Impedanzen sind frequenzabhängig und basieren gleichzeitig auf vorliegenden Phänomenen bzw. Limitierungen wie ohmsche Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ der Materialien, Elektrolyt- und Membranleitfähigkeit [193], kinetische Hemmung der elektrochemischen Reaktionen $R(\text{CT})$ [194–196], Porenstruktur der Elektroden [197–200], Massentransportphänomene wie Diffusionshemmung [201] und Konvektion $R(\text{MT})$, sowie induktiven Effekten der Zuleitungen [190].

Mit Hilfe von galvanostatischer elektrochemischer Impedanzspektroskopie werden ohmsche Zellwiderstände der H_2/Br_2 -RFB-Einzelzelle unter Last (Konstantstromdichte $i = +/-50 \text{ mA cm}^{-2}$ und $i = +/-100 \text{ mA cm}^{-2}$) und in Ruhe ($i = +/-0 \text{ mA cm}^{-2}$) bestimmt, wobei eine Anregung des aufaddierten Sinusstroms in Form einer Amplitude von $\hat{i} = +/-5 \text{ mA cm}^{-2}$ verwendet wird. Die Auswahl dieser Amplitude erfolgte experimentell, wobei sowohl das Kriterium ausreichender Linearität [190] der E - I -Kurve als auch das Vorhandensein von stationären Messbedingungen mit konstanten Konzentrationen an Br_2 und Br^- , sowie konstanten Zellspannungen und –strömen für den Konstantstromanteil erfüllt sind [189,190]. Für eine ausreichend hohe Auflösung der Impedanzen werden jeweils 10 Frequenzen je Frequenzdekade mit dekadischer Verteilung ausgewählt [190]. Unter Last sollen die Messzeiten gering sein, sodass sich die Zusammensetzung der Elektrolytlösung während der Messung nicht ändert. Es wird deshalb eine maximale Iterationszeit von 0,1 s für hohe Frequenzen gewählt, während bei niedrigen Frequenzen maximal 2 Iterationen für die Impedanzmessung durchgeführt werden. Zur Auswertung und Erfassung der ohmschen Zellwiderstände werden vor allem Nyquistdiagramme und vereinzelt Bodediagramme herangezogen.

Die stromführenden Kabel und Senseleitungen sind abgeschirmt und so kurz wie möglich, sowie verdrillt um induktive Effekte bei hohen Frequenzen ($f > 10 \text{ kHz}$) während der EIS-Messungen zu verringern, wie in der Literatur empfohlen [190]. Impedanzspektren mit induktivem Einfluss können durch Vektorschubtraktion im Nyquistdiagramm korrigiert werden, wobei Phasenverschiebung und Absolutwert der Impedanz neu berechnet werden [190,192]. Mit der Messanordnung aus Abbildung 17 (Seite 70) können ebenfalls Impedanzspektren der negativen und positiven Halbzelle aufgenommen werden und wie gängige Zellimpedanzspektren behandelt werden. Hierzu werden die Potentialänderungen der beiden Halbzellen während der Messung über die zusätzlichen Voltmeterkanäle des Potentiostaten erfasst. Zusätzlich wer-

den Leitfähigkeiten der Elektrolyte in einer Leitfähigkeitsmesszelle mit Hilfe potentiostatischer EIS ermittelt.

4.6 Konzentrationen von Brom in wässrigem Elektrolyten und in der SalzsSchmelze

Um die Brombindungsstärke der einzelnen BCAs zu ermitteln und Bromkonzentrationen in Bulkelektrolyt und Zellelektrolyt ex situ bestimmen zu können, werden Konzentrationen von gelöstem Brom in der wässrigen Phase des Bromelektrolyten $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ untersucht. Wässrige Phasen werden chronoamperometrisch mit einer RDE (Gamry RDE 710 Rotating Electrode) bei einer Drehzahl (n) von $n = 1000 \text{ min}^{-1}$, einer Spannungsrampe zwischen 0,8 V und -0,5 V vs. Ag/AgCl/KCl(sat.) mit einer Spannungsänderung von $\frac{dE}{dt} = -40 \text{ mV s}^{-1}$ an Glassy Carbon ($d = 5 \text{ mm}$) untersucht. Für die dabei erfolgende Reduktionsreaktion von Br_2 zu Br^- wird die Kinetik in Form eines Anstiegs des Reduktionsstroms erfasst. Mit steigender Anregung gegenüber dem Ruhepotential wird der Reduktionsstrom I unabhängig von der eigentlichen Kinetik der Elektrodenreaktion und des ohmschen Widerstands von Zelle und Elektrolyt. Der Reduktionsstrom ist dann ausschließlich von der Limitierung des Massentransports an Edukt (Br_2) zur Elektrode abhängig. Durch die Rotation und des damit verbundenen konstanten Volumenstroms aus der Bulklösung zur Elektrode wird eine Diffusionsschicht mit konstanter Dicke und ein konstanter konvektiver Massenstrom an Edukt zur Elektrode erreicht. Beide legen den limitierenden Strom $I(\text{lim})$ fest. Es ergibt sich ein konstanter, limitierender Reduktionsstrom $I(\text{lim})$ mit linearer Abhängigkeit von der Eduktkonzentration $c(\text{Br}_2)$, der nach der Levich-Gleichung unter Einbeziehung von stöchiometrischen Faktoren $v(\text{Br}_2)$ und $|z|$ in Gl. 16 definiert ist [184,202–204]:

$$\text{Gl. 16} \quad I(\text{lim}) = 0,62 \cdot \frac{|z|}{v(\text{Br}_2)} \cdot F \cdot A(\text{geo}) \cdot (D(\text{Br}_2, \text{aq}))^{\frac{2}{3}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot v^{-\frac{1}{6}} \cdot c(\text{Br}_2, \text{aq})$$

Basierend auf einer linearen Kalibrierkurve bei $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ für bekannte Bromkonzentrationen (0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 M Br_2 in 3 M HBr) werden die Bromkonzentrationen ermittelt, wobei die Kalibrierkurve die Steigung der Levich-Gleichung wiedergibt: $\frac{dI(\text{lim})}{dc(\text{Br}_2, \text{aq})} = 292,00 \text{ mA L mol}^{-1}$. Nach Gl. 17 wird die Konzentration $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ errechnet:

$$\text{Gl. 17} \quad c(\text{Br}_2, \text{aq}) = 0,00342466 \text{ mol L}^{-1} \text{ mA}^{-1} \cdot I(\text{lim})$$

Konzentrationen von Br_2 in der SalzsSchmelze $c(\text{Br}_2, \text{fs})$ für das ausgewählte BCA für die unterschiedlichen Ladungszustände SoC werden aus der bekannten Absolutkonzentration für Brom $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$, des zugehörigen Ausgangsvolumens $V(0)$, sowie der Volumina der wässrigen Phase $V(\text{aq})$ und der SalzsSchmelze $V(\text{fs})$ und der bekannten Konzentration von Br_2 in der wässrigen Phase $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ nach Gl. 18 berechnet. Volumina werden in verschließbaren Messzylindern ermittelt.

$$\text{Gl. 18} \quad c(\text{Br}_2, \text{fs}) = \frac{c(\text{Br}_2, \text{absolut}) \cdot V(0) - c(\text{Br}_2, \text{aq}) \cdot V(\text{aq})}{V(\text{fs})}$$

4.7 Mischbarkeit von Br₂ in wässrigen HBr-Lösungen ohne BCA

Um die Mischbarkeit von Br₂ in wässrigen Lösungen bestimmen zu können, werden Mischungen aus HBr, Br₂ und H₂O in der Zusammensetzung dargestellt, wie sie auch in der Zelle auftreten und bei $\vartheta = 23 \pm 1$ °C durch optische Beobachtung auf Entmischung überprüft. Anhand der Farbunterschiede verschiedener Phasen werden Mischungsverhältnisse mit und ohne Mischungslücke der Komponenten ermittelt. Reines Brom erscheint dabei als tiefbraune und lichtundurchlässige Flüssigkeit, während wässrige Bromlösungen ein helleres Braun als Farbe annehmen und weiterhin lichtdurchlässig bleiben.

4.8 Löslichkeit von Brom in wässrigen Lösungen von HBr ohne BCA

Die Löslichkeit von Brom in Wasser und Brom in wässrigen HBr-Lösungen wird für verschiedene Ausgangsbromidkonzentrationen im Bereich von $c(\text{Br}^-; 0) = 0$ M bis 5,5 M untersucht (0; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5 M HBr). Hierzu werden wässrige Lösungen mit $V = 5$ mL vorgelegt und Brom tropfenweise iterativ mit einer Pipette zugeführt, und die Massezunahme an Br₂ gravimetrisch erfasst, wobei näherungsweise ein Tropfen Br₂ eine Masse von $m = 25$ mg Br₂ aufweist. Br₂ wird solange in Form von einzelnen Tropfen hinzugefügt, bis sich Brom nicht mehr in der HBr-Lösung löst und ein einzelner kleiner Bromtropfen durch Sichtkontrolle gegen Licht am Boden der Lösung erkennbar ist. Die Proben werden bei $\vartheta = 23 \pm 1$ °C unter Rühren angesetzt. Eine Sättigung ist dann erreicht bzw. überschritten, wenn sich der zuletzt zugegebene Bromtropfen nicht innerhalb einer Stunde auflöst. Die Masse dieses Tropfens wird nicht eingerechnet und es wird davon ausgegangen, dass die Lösung, abzüglich des letzten Tropfens, gesättigt vorliegt, ohne dass es zur Entmischung kommt. Durch die Zugabe von Br₂ wird das Lösungsvolumen vergrößert, sodass sich sowohl die tatsächliche Bromkonzentration als auch die Bromidkonzentration verringert haben. Das Gesamtvolumen der gesättigten Lösung $V(\text{sat})$ wird volumetrisch und die Gesamtmasse der Lösung $m(\text{sat})$ gravimetrisch ermittelt und die Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{sat})$ und $c(\text{HBr}, \text{sat})$ in der gesättigten Lösung nach Gl. 19 und Gl. 20 berechnet:

$$\text{Gl. 19} \quad c(\text{HBr, sat}) = \frac{c(\text{HBr,0}) \cdot V(0)}{V(\text{sat})}$$

$$\text{Gl. 20} \quad c(\text{Br}_2, \text{sat}) = \frac{m(\text{sat}) - m(0)}{M(\text{Br}_2) \cdot V(\text{sat})}$$

$V(0)$ ist das Volumen der reinen HBr-Lösung mit der Konzentration $c(\text{HBr}, 0)$ und der Masse $m(0)$. $M(\text{Br}_2)$ ist die molare Masse des molekularen Broms. Die Löslichkeitskurve wird erhalten, indem $c(\text{Br}_2, \text{sat})$ als Funktion von $c(\text{HBr}, \text{sat})$ graphisch aufgetragen wird.

4.9 Simulation der Elektrolytzusammensetzung für BCA-freie Elektrolyte

Um die Richtigkeit der Polybromidgleichgewichte des Br₃⁻ und Br₅⁻ nach Gl. 7 und Gl. 8 und deren Gleichgewichtskonstanten K_3 und K_5 aus der Literatur in reinen HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten bei hohen Reaktandenkonzentrationen zu untersuchen, werden Konzentrationen der Polybromide Br₃⁻ und Br₅⁻, HBr und Br₂ im Gleichgewicht (eq) simuliert und anschließend mit Messergebnissen verglichen. Die

entsprechenden Konzentrationen von Br₂, Tribromid- und Pentabromidionen werden für einen ausgewählten Bereich zwischen 0 M $\leq c(\text{HBr}) \leq 7,7$ M berechnet. Für die Bestimmung der absoluten Br₂-Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$ wird die stöchiometrische Beziehung zwischen der absoluten HBr-Konzentration $c(\text{HBr, absolut})$ und der absoluten Br₂-Konzentration $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$, welche die Anfangskonzentration $c(\text{HBr}, 0) = 7,7$ M einschließt, relevant:

$$\text{Gl. 21} \quad c(\text{Br}_2, \text{absolut}) = \frac{c(\text{HBr}, 0)}{2} \left(1 - \frac{c(\text{HBr, absolut})}{c(\text{HBr}, 0)} \right) = 3,85 \text{ M} \left(1 - \frac{c(\text{HBr, absolut})}{7,7 \text{ M}} \right)$$

Die Konzentrationen für $c(\text{Br}_3^-, \text{eq})$, $c(\text{Br}_5^-, \text{eq})$, $c(\text{Br}_2, \text{eq})$ und $c(\text{Br}^-, \text{eq})$ im Gleichgewicht werden mit Gl. 10 und Gl. 11 (K_3 und K_5) mit $K_3 = 16 \text{ L mol}^{-1}$ und $K_5 = 37 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ für einzelne Betriebspunkte bzw. SoCs jeweils iterativ unter Einbeziehung der Massenbilanzen von Br₂ und Br⁻ von Gl. 22 und Gl. 23 berechnet:

$$\text{Gl. 22} \quad c(\text{Br}_2, \text{eq}) = c(\text{Br}_2, \text{absolut}) - c(\text{Br}_3^-, \text{eq}) - 2 \cdot c(\text{Br}_5^-, \text{eq})$$

$$\text{Gl. 23} \quad c(\text{Br}^-, \text{eq}) = c(\text{HBr, absolut}) - c(\text{Br}_3^-, \text{eq}) - c(\text{Br}_5^-, \text{eq})$$

Die Betriebspunkte werden durch den Ladungszustand (SoC) des Elektrolyten definiert. Der SoC-Bereich wird als Ergebnis in Abschnitt 7.7 festgelegt.

4.10 Leitfähigkeit wässriger Elektrolyt und Salzschmelze

Elektrolytleitfähigkeiten (κ) wässriger Elektrolyte (aq) und der Salzschmelzen (fs) nehmen Einfluss auf den ohmschen Widerstand der H₂/Br₂-Zelle im Betrieb und damit auf deren Leistungsfähigkeit. Leitfähigkeiten für beide Phasen sowie in wässrigen Lösungen ohne BCA werden bei $\vartheta = 23 \pm 1$ °C mit einer Leitfähigkeitsmesszelle (LF 110, SI Analytics, D) für den SoC-Bereich 0 % $\leq \text{SoC} \leq 100$ % ex situ ermittelt. Die beiden Elektroden der Messzelle sind in einer Zweielektrodenanordnung angebracht und bestehen aus Platin mit einer Beschichtung aus Platinmoor. Ohmsche Widerstände $R(\text{Elektrolyt})$ der Elektrolyte werden mit Hilfe von potentiostatischer Impedanzspektroskopie mit einer Anregung von $\hat{u} = 10 \text{ mV}$ (Amplitude) im Frequenzbereich zwischen 1 MHz $\geq f \geq 100 \text{ Hz}$ ohne Potentialoffset bei $E = 0 \text{ mV}$ durchgeführt und nach Gl. 24 in spezifische Leitfähigkeiten κ umgerechnet. Zellkonstanten $K(\text{Konduktometer})$ werden durch Kalibrierung der Messzelle in 1 M KCl(aq)-Lösung durchgeführt, wobei deren spezifische Leitfähigkeit bei $\kappa(1 \text{ M KCl(aq)}) = 103,9 \text{ mS cm}^{-1}$ für $\vartheta = 23$ °C liegt (ermittelt durch lineare Regression aus [205]) und $K(\text{Konduktometer})$ aus den Elektrolytwiderständen $R(1 \text{ M KCl})$ nach Gl. 25 berechnet werden:

$$\text{Gl. 24} \quad \kappa(\text{aq/fs}) (\vartheta = 23 \text{ °C}) = \frac{1}{R(\text{Elektrolyt})(\vartheta=23 \text{ °C}) \cdot K(\text{Konduktometer})(\vartheta=23 \text{ °C})}$$

$$\text{Gl. 25} \quad K(\text{Konduktometer}) (\vartheta = 23 \text{ °C}) = \frac{A}{d} = \frac{1}{R(1 \text{ M KCl})(\vartheta=23 \text{ °C}) \cdot \kappa(1 \text{ M KCl})(\vartheta=23 \text{ °C})}$$

Zwischen den Messungen wird die Leitfähigkeitsmesszelle mit Aceton und Reinstwasser gespült. Die Zellkonstante $K(\text{Konduktometer})$ wird für jede Messreihe (neues BCA und neue Phase) neu bestimmt.

Bei Bedarf wird das abgeschiedene Platinmoor durch elektrochemisches Platinieren in einer Hexachloroplatinatlösung erneuert. Gemessene Widerstandswerte werden um ohmsche Widerstände der Kabel, Verbindungen und Stecker durch deren vorhergehende Messung korrigiert.

4.11 Rheologisches Verhalten der Salzschnmelze

Rheologische Daten der flüssigen Salzschnmelzen werden für die verschiedenen BCAs und im jeweiligen *SoC*-Bereich zwischen $10\% \leq SoC \leq 100\%$ bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ mit einem MCR302/Anton Paar-Rheometer gemessen. Die Salzschnmelzen werden im Platte/Platte-Aufbau (PP50/CX) mit Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$ zwischen $10\text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 100\text{ s}^{-1}$ bei einem Plattenabstand von $d = 0,5\text{ mm}$ zwischen den Platten beansprucht. Ergebnisse (Schubspannung τ vs. Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$) werden auf lineares Fließverhalten untersucht und Scherviskositäten (dynamische Viskosität η) nach Gl. 26 berechnet:

$$\text{Gl. 26} \quad \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

4.12 Redoxpotentiale wässriger Bromosolyte (ex situ-Untersuchung)

Redoxpotentiale des Redoxpaars Br_2/Br^- werden in wässrigen Phasen der Bromosolyte für unterschiedliche Mischungen bzw. *SoCs* ex situ bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ gemessen. Dabei wird ein Glassy Carbon Stab (Sigradur G, $d = 3\text{ mm}$, Hochtemperaturwerkstoffe HTW GmbH, Tierhaupten, D) zusammen mit einer Silber/Silberchlorid/KCl(sat)-Referenzelektrode (SE 11, Sensortechnik Meinsberg, Meinsberg, D) $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat})$, die ein Halbzellstandardpotential von $\varphi^\circ(\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat})) = +197\text{ mV}$ vs. NHE bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ [184] besitzt, in die wässrige Phase des Elektrolyten für $t = 5\text{ min}$ getaucht und geschwenkt. Die Potentialdifferenz $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ vs. RE zwischen beiden Elektroden wird erfasst. Werte werden um das Halbzellstandardpotential der RE korrigiert, um Redoxpotentiale des Redoxpaars an GC $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ vs. NHE zu erhalten.

4.13 Dichte der wässrigen Phasen und Salzschnmelzen

Die Dichten (ρ) der wässrigen Phasen und Salzschnmelzen werden in Abhängigkeit vom ausgewählten BCA und vom *SoC* bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ ermittelt. Durch gravimetrische Massebestimmung $\Delta m(\text{Probe})$ eines bestimmten Elektrolytvolumens $\Delta V(\text{Probe})$ der Phase wird die Dichte $\rho(\text{aq})$ und $\rho(\text{fs})$ bestimmt (Gl. 27). Dazu wird eine Pipette (ELEK SE4 STD 1-10ML) verwendet. Andere Methoden, wie die Pyknometerdichtebestimmung, sind nicht anwendbar, da der hohe Dampfdruck von Brom teilweise zu einer Massenänderung führen kann und somit das Ergebnis verfälschen würde.

$$\text{Gl. 27} \quad \rho(\text{aq}) = \frac{\Delta m(\text{Probe,aq})}{\Delta V(\text{Probe,aq})} \text{ oder } \rho(\text{fs}) = \frac{\Delta m(\text{Probe,fs})}{\Delta V(\text{Probe,fs})}$$

4.14 Stabilität der BCA-Salzschnmelze

Um ein chemisches Gleichgewicht von Brom und der BCAs zwischen den Phasen zu erhalten (Gl. 12), werden alle angesetzten Proben mit BCAs bei verschiedenen *SoCs* für 10 Tage regelmäßig geschüttelt

und visuell untersucht. Kriterium für die Stabilität der Bromelektrolyte ist das Ausbleiben von Kristallisation beider Phasen innerhalb des Zeitraums von 10 Tagen. Von trockenen Kristallen werden Raman-spektren aufgenommen (Abschnitt 4.15) und das Vorhandensein von Polybromiden untersucht.

4.15 Ramanuntersuchungen an Elektrolyt, Salzschorze und Salzkristallen

Mit Hilfe von Ramanspektren an Elektrolyten wird das Auftreten der unterschiedlichen Polybromide Br_3^- , Br_5^- , Br_7^- in wässriger Lösung und in der Salzschorze untersucht (Abschnitt 4.16). Hinzukommend werden charakteristische Peaks für die organischen $[\text{BCA}]^+$ -Kationen ermittelt und deren Konzentrationen in der wässrigen Phase bestimmt (Siehe Abschnitte 4.17 und 4.16). Ramanspektren werden mit Hilfe eines HORIBA LabRAM HR Spektrometers (JOBIN YVON Technology GmbH, D) bei Raumtemperatur $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ im Wellenzahlbereich ($\tilde{\nu}$) zwischen $50 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Ein frequenz-verdoppelter Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$ (grün) wird als Laserquelle zur Ramananregung verwendet und ein CCD-Detektor (Charge Coupled Device) wird bei $\vartheta = -70^\circ\text{C}$ eingesetzt. Elektrolytproben der wässrigen Phase und Salzschorze werden in eine Quarzglasküvette pipettiert (Suprasil QS, Helma), verschlossen und liegend unter dem Mikroskop untersucht. Der Brennpunkt wird knapp unter der Kante des Frontglases der Küvette positioniert und die Position des Trägertisches fixiert, um reproduzierbare Ramanspektren zu erhalten. Für alle Proben beträgt die Belichtungszeit 10 s und die Anzahl der Wiederholungen entspricht drei. Einzelne Kristalle der auskristallisierten Salzschorze werden unter sanftem Luftstrom an deren Oberfläche getrocknet und Ramanspektren von deren Oberfläche aufgenommen. Die Peakflächen in den Ramanspektren der Polybromide sind für Kristalle hierbei nicht vergleichbar, da die Lage der Kristalle auf dem Objekträger nicht reproduzierbar ist, jedoch werden Ramanverschiebungen in den Spektren miteinander verglichen.

4.16 Bestimmung der Verteilung von Brom auf verschiedene Polybromide

Ramanverschiebungen für Polybromide und Brom werden für Ramanverschiebungen zwischen $150 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 320 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, wie in der Literatur beschrieben [118,119,206,207]. Die erhaltenen Ramanspektren werden im Rayleighbereich korrigiert und die Flächen der folgenden Stretschwingungen der Polybromide durch Fitting unter Einsatz des Lorentz-Modells und unter Verwendung des Iterationsalgorithmus nach Levenberg-Marquardt bestimmt: $\tilde{\nu}(\text{Br}_3^-, \text{ sym.}) \approx 164\text{-}170 \text{ cm}^{-1}$ [119,206,208], $\tilde{\nu}(\text{Br}_3^-, \text{ antisym.}) \approx 190\text{-}198 \text{ cm}^{-1}$ [119,206,209], $\tilde{\nu}(\text{Br}_5^-, \text{ antisym.}) \approx 210 \text{ cm}^{-1}$ [118,119], $\tilde{\nu}(\text{Br}_5^-, \text{ sym.}) \approx 253\text{-}255 \text{ cm}^{-1}$ [118,119,207,209,210], $\tilde{\nu}(\text{Br}_7^-, \text{ sym.}) \approx 269 \text{ cm}^{-1}$ [119,207]. Reines Br_2 zeigt in der Literatur einen starken Einzelpeak bei $\tilde{\nu}(\text{Br}_2, \text{ sym.}) \approx 300\text{-}325 \text{ cm}^{-1}$ [207,209,210]. Da es Unterschiede in den Ramanverschiebungen zwischen der wässrigen Lösung und der entsprechenden Salzschorze gibt, sind die tatsächlich verwendeten Ramanverschiebungen für die einzelnen Peaks in Tabelle 9 in Abschnitt 8.3.3 aufgeführt. Stretschwingungen in Polybromiden treten zwischen dem inneren Bromidion und den

äußereren Atomen des über eine Additionsbindung gebundenen Br_2 -Moleküls auf [51,119]. Der Aufbau der Polybromide wurde in Abbildung 3/Seite 14 darstellt.

Durch die Addition zweier Br_2 -Moleküle ist in Br_5^- die doppelte Ramanintensität eines Br_3^- Anions zu erwarten. Für Br_7^- ist die dreifache Intensität im Vergleich zu Br_3^- Anionen zu erwarten. Die Flächen unter den Kurven der symmetrischen Stretschwingerung $A(\text{Peak})$ (Br_{2n+1}^-) entsprechen der Summe der an dieser Stretschwingerung beteiligten Br_2 -Moleküle eines Polybromidtyps Br_{2n+1}^- . Der Anteil der Fläche einer symmetrischen Stretschwingerung im Verhältnis zur Summe aller Flächen der symmetrischen Stretschwingerungen von Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- ergibt den Anteil der in jedem Polybromid vorhandenen Br_2 -Konzentration $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_{2n+1}^-)$ nach Gl. 28. Eine detaillierte Beschreibung und Erläuterung der Methode ist in [51] beschrieben.

$$\text{Gl. 28} \quad x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_{2n+1}^-) = \frac{A(\text{Peak})(\text{Br}_{2n+1}^-)}{\sum_n^3 A(\text{Peak})(\text{Br}_{2n+1}^-)} \text{ mit } n = 1, 2 \text{ oder } 3 \text{ für } \text{Br}_3^-, \text{Br}_5^- \text{ oder } \text{Br}_7^-$$

Konzentrationen der Polybromide in den einzelnen Phasen werden aus den bekannten Phasenkonzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ oder $c(\text{Br}_2, \text{fs})$ und den Anteilen an Brom im einzelnen Polybromid nach Gl. 29 berechnet:

$$\text{Gl. 29} \quad c(\text{Br}_{2n+1}^-) = \frac{c(\text{Br}_2, \text{Phase}) \cdot x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_{2n+1}^-)}{n} \text{ mit } n = 1, 2 \text{ oder } 3 \text{ für } \text{Br}_3^-, \text{Br}_5^- \text{ oder } \text{Br}_7^-$$

4.17 Konzentration von Bromkomplexierungsadditiven BCA

Konzentrationen von $[\text{BCA}]^+$ Kationen der wässrigen Phase $c([\text{BCA}]^+, \text{aq})$ werden für ausgewählte BCAs (Tabelle 9 in Abschnitt 8.3.3) und im weiteren Verlauf für 1-Ethylpyridin-1-iumkationen $[\text{C}_2\text{Py}]^+$ aus Ramanspektren der wässrigen Phase ermittelt und berechnet. Sämtliche BCAs verfügen über charakteristische, einzeln aufgelöste starke Peaks bei spezifischen Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [211–213]. Diese Ramanverschiebungen sind als Ergebnisse in Tabelle 9/Spalte 3 dargestellt. Peaks von fett gedruckten Ramanverschiebungen werden für die Bestimmung der BCA-Konzentration in wässriger Phase ausgewählt. Die Flächen dieser einzelnen Peaks $A(\text{Peak})$ sind direkt proportional zur BCA-Konzentration in der wässrigen Lösung $c([\text{BCA}]^+, \text{aq})$. Je BCA wird zunächst die Peakfläche $A(\text{Peak})$ für $\text{SoC} = 0\%$ ermittelt, wobei hier eine bekannte Konzentration von $c([\text{BCA}]\text{Br}) = 1,11 \text{ M}$ vorliegt. Peakflächen werden durch Peakfitting unter Einsatz des Lorentzmodels bei Anwendung des Levenberg–Marquardt Iterationsalgorithmus bestimmt. Für höhere SoC -Werte werden die Peakflächen mit der Peakfläche bei $\text{SoC} = 0\%$ verglichen und $c([\text{BCA}]^+(\text{aq}))$ nach Gl. 30 bestimmt.

$$\text{Gl. 30} \quad c([\text{BCA}]^+, \text{aq}) = \frac{A(\text{Peak})(\text{SoC} = X\%)}{A(\text{Peak})(\text{SoC} = 0\%)} \cdot 1,11 \text{ M}$$

Konzentrationen von $[\text{BCA}]^+$ -Kationen in der Salzschnelze $c([\text{BCA}]^+, \text{fs})$ werden über bekannte Volumina der wässrigen Phase $V(\text{aq})$ und der Salzschnelze $V(\text{fs})$, bei bekannten Ausgangskonzentrationen $c([\text{BCA}]^+, \text{aq}, \text{SoC} = 0\%) = 1,11 \text{ M}$ des BCAs mit zugehörigem Ausgangsvolumen $V(\text{aq}, \text{SoC} = 0\%)$,

sowie der Konzentration $c([BCA]^+(aq))$ aus Gl. 30 nach Gl. 31 errechnet:

$$\text{Gl. 31} \quad c([BCA]^+, \text{fs}) = \frac{1,11 \text{ M} \cdot V(\text{aq}, SoC = 0 \%) - c([BCA]^+, \text{aq}) \cdot V(\text{aq})}{V(\text{fs})}$$

4.18 Einfluss von $[BCA]^+$ -Kationen auf Funktion von Nafion™ 117-Membran

Zur Untersuchung des Einflusses der wässrigen Elektrolytzusammensetzung auf die Leistungsfähigkeit der Membran werden Nafion™ 117 Proben mit einer Größe von ca. 10 mm x 10 mm für zwei Monate in wässrige Lösungen des Elektrolyten auf Basis von 1-Ethylpyridin-1-iumkationen $[\text{C2Py}]^+$ als Komplexbildungsmittel für $0 \% \leq SoC \leq 100 \%$ eingelegt und wöchentlich geschüttelt. Die Proben werden anschließend entnommen, mit Reinstwasser durch kurzes Spülen von anhaftender Flüssigkeit befreit und bei $\vartheta = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 100 \text{ mbar}$ für $\Delta t = 12 \text{ h}$ vakuumgetrocknet. Mit Hilfe von Infrarotspektroskopie (FTIR), wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, werden die Proben untersucht und die Lage der Peaks, welche auf Schwingungen der funktionellen Gruppen der PFSA-Membran basieren, ermittelt. Hierzu werden Vergleiche mit charakteristischen und in der Literatur bekannten Wellenzahlen durchgeführt. Als Referenzwerte wird eine unbehandelte Nafion™ 117-Membran und in BCA-freien HBr/Br₂-Elektrolyten vorbehandelte Nafion™ 117-Membranstücke mittels FTIR untersucht.

Nafion™ 117-Membranen in Kontakt mit BCAs werden mit Hilfe von Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) untersucht. Membranen werden dabei in wässrigen Lösungen von HBr, HBr/Br₂ und HBr/Br₂/[BCA]Br für 14 Tage vorbehandelt, danach für $t = 12 \text{ h}$ bei $\vartheta = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuumtrockenschrank bei $p = 100 \text{ mbar}$ getrocknet und im abgekühlten Zustand untersucht. FTIR Messungen an Nafion™ 117-Membranen werden mit einem NICOLET 6700 mit ATR Duroscope von Thermo Scientific bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Als Detektor wird ein MCT-Detektor eingesetzt. Es erfolgen 150 Scans mit einer Wellenzahlauflösung von $\tilde{\nu} = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ im Wellenzahlbereich zwischen $750 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 1500 \text{ cm}^{-1}$.

4.19 Zeitliche Änderung des Membranwiderstands in Kontakt mit BCA-Elektrolyten

Der Einfluss verschiedener Elektrolyte auf die Membranperformance wird anhand zweier Versuchsreihen untersucht: (1) Abhängigkeit der Membranperformance von der Elektrolytzusammensetzung bzw. des Ladungszustands SoC und (2) zeitliche Änderung der Membranleitfähigkeit ab dem Kontaktzeitpunkt zwischen Membran und Elektrolyt. Es werden Untersuchungen für den gesamten SoC -Bereich mit $[\text{C2Py}]Br/HBr/Br_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten durchgeführt. Trockene Nafion™ 117 Membranen werden auf Zellgröße zugeschnitten, quellen 24 h in Reinstwasser und werden in Testzellen im gequollenen Zustand eingebaut. Die Testzelle besteht aus zwei Bromhalbzellen für flüssige Elektrolyte und ist in Abbildung 13 dargestellt.

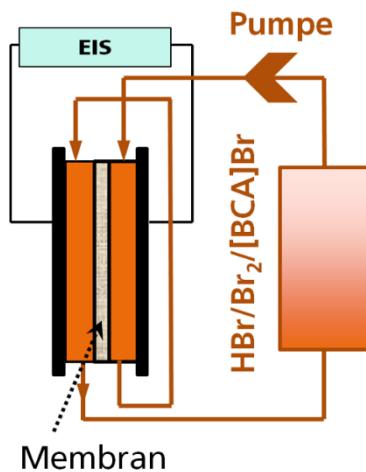


Abbildung 13: Skizze zum Versuchsaufbau der Testzelle ($A(\text{geo}) = 40 \text{ cm}^2$) zur Untersuchung von Membranwiderständen über die Zeit t für wässrige Elektrolyte basierend auf $[\text{C}2\text{Py}] \text{Br}$ als BCA bei verschiedenen SoCs . Elektrolyt wird aus dem Tank durch eine Halbzelle gepumpt und danach direkt durch die zweite Halbzelle geführt. Es werden Impedanzspektren zur Bestimmung des ohmschen Zellwiderstands $R(\text{ohm})$ ermittelt. Insgesamt ändert sich die Zusammensetzung des Elektrolyten nicht über die Zeit, da in beiden Zellen die Reaktion des Br^-/Br_2 -Redoxpaars in entgegengesetzte Richtung ablaufen kann.

Änderungen des ohmschen Zellwiderstands $R(\text{ohm})$ bei Kontakt der Membranen mit den verschiedenen Elektrolyten werden in Abhängigkeit der Zeit untersucht. Hierbei wird die Zelle nach einem Prinzip, das in Abbildung 13 gezeigt ist, betrieben. Ohne Last ($I = 0 \text{ A}$) wird die wässrige Phase dieser Elektrolyte für verschiedene Elektrolyte ($\text{SoC} = 0; 5; 10; 15; 20; 25; 33; 40; 50; 60; 66; 80; 90; 100 \%$) mit $\dot{V} = 30 \text{ mL min}^{-1}$ durch beide Halbzellen gepumpt, sodass die Membran beidseitig mit Elektrolyt in Kontakt steht. Mit Hilfe elektrochemischer Impedanzspektroskopie ($\hat{t} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ und $100 \text{ kHz} \geq f \geq 1 \text{ Hz}$) wird der ohmsche Zellwiderstand $R(\text{ohm})$ für $t < 20 \text{ min}$ 3 mal pro Minute, und danach alle 90 s bestimmt. Änderungen des Membranwiderstands gegenüber dem Ausgangswiderstand werden ohne Behandlung über die Zeit ermittelt und graphisch aufgetragen. Es wird angenommen, dass bei einem Elektrolyten dessen Zusammensetzung nicht durch chemische oder elektrochemische Reaktionen verändert wird, keine Änderung des Elektrolytwiderstands vorliegt. Ebenfalls bleiben die ohmschen Zellwiderstände (Elektroden, Elektrolyt, Stromsampler, Übergangswiderstände) der Testzelle konstant. Die Änderung des ohmschen Zellwiderstands $R(\text{ohm})$ wird deshalb der Änderung des Widerstands der Membran zugeordnet.

5 Herstellung Bromelektrolyte und Bromkomplexierungsadditive

Bromelektrolyte bestehen in dieser Arbeit im Wesentlichen aus HBr, Br₂ und H₂O. Weiterführend werden Elektrolyte mit Bromkomplexierungsadditiven BCA untersucht. Insgesamt werden 38 verschiedene quartäre Ammoniumverbindungen auf ihre Anwendbarkeit als BCAs in einer Bromhalbzelle der H₂/Br₂-RFB untersucht. Diese BCAs sind in Tabelle 4 (Seite 61) mit Strukturformel, Bezeichnung und Abkürzung dargestellt. Die Abkürzungen werden im weiteren Verlauf zur Vereinfachung verwendet. Ein BCA mit den besten Eigenschaften in Bezug auf die Leistungsfähigkeit der Batterie wird ausgewählt und eine weitere Elektrolytentwicklung durch Anwendung des BCAs in der Zelle durchgeführt.

5.1 Verwendete Chemikalien

In allen Elektrolytproben werden Bromwasserstoffsäure HBr (48 gew.-%, Alpha Aesar), Brom Br₂ (≥ 99 %, Sigma Aldrich) und destilliertes Wasser H₂O (PURELAB Ultra Analytic/Veolia-ELGA) verwendet. Weiterhin werden folgende quartäre Ammoniumsalze zur Anwendung als BCAs kommerziell erworben: 1-*n*-Butylpyridin-1-iumchlorid [C4Py]Cl (99 %, IOLITEC); 1-*n*-Butyl-3-methylimidazol-1-iumchlorid [C4MIm]Cl (99 %, IOLITEC), Tetraethylammoniumbromid [TEA]Br (≥ 99 %, Carl Roth), Tetra-*n*-butyl-ammoniumbromid [TBA]Br (≥ 99 %, Carl Roth), Tetra-*n*-octylammoniumbromid [TOA]Br (≥ 99 %, Carl Roth), Tetra-*n*-octylammoniumchlorid [TOA]Cl (≥ 99 %, Carl Roth), 1-*n*-Hexadecyltrimethylammoniumbromid [CTA]Br (≥ 99 %, Carl Roth), N,N,N-Trimethyl-1-tetradecaammoniumbromid [MTA]Br (≥ 96 %, Carl Roth). 1-Ethyl-1-methylpyrrolidin-1-iumbromid [C2MP]Br (in der Literatur oftmals benannt als [MEP]Br) (83,5 gew.-% in H₂O; ICL-IP), 1-*n*-Butyl-1-methylpyrrolidin-1-iumbromide [C4MP]Br (79,8 gew.-% in H₂O, ICL-IP), 1-Ethyl-1-methylmorpholin-1-iumbromid [C2MM]Br (in der Literatur oftmals benannt als [MEM]Br) (82,1 gew.-% in H₂O; ICL-IP) und 1-*n*-Butyl-1-methylmorpholin-1-iumbromid [C4MM]Br (79,2 gew.-% in H₂O; ICL-IP). Für die Synthese weiterer BCAs kommen folgende Chemikalien zum Einsatz: 1-Methylimidazol (99 %, Aldrich), Pyridin (99 %, Alpha Aesar), 1-Methylpiperidin (99 %, Alpha Aesar); 1-Methylpyrrolidin (98 %, Alpha Aesar), 3-Methylpyridin/3-Picolin (99 %, Alpha Aesar), 4-Methylpyridin/4-Picolin (98 %, Alpha Aesar), Bromoethan (98 %, Alpha Aesar), 1-Bromopropan (99 %, Alpha Aesar), 1-Bromobutan (98 %+, Alpha Aesar), 1-Bromohexan (98 %, Alpha Aesar).

5.2 Synthese von Bromkomplexierungsadditiven

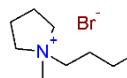
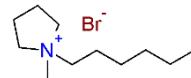
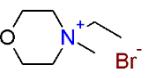
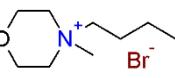
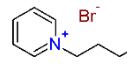
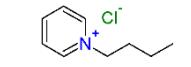
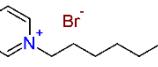
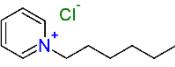
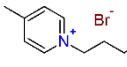
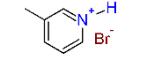
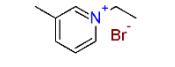
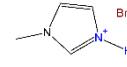
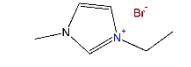
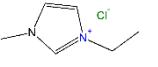
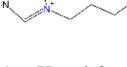
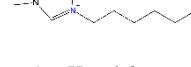
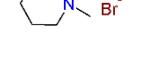
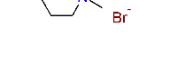
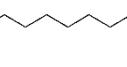
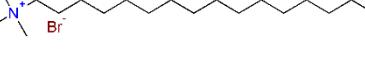
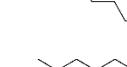
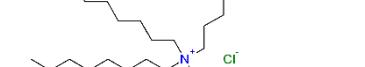
Kommerziell nicht erhältliche, in N-Position alkylierte, Ammoniumbromidsalze basierend auf deren Grundstruktur Pyridin (1-Ethylpyridin-1-iumbromid [C2Py]Br, 1-*n*-Butylpyridin-1-iumbromid [C4Py]Br, 1-*n*-Hexylpyridin-1-iumbromid [C6Py]Br und 1-*n*-Hexylpyridin-1-iumchlorid [C6Py]Cl), 3-Picolin (1-Ethyl-3-methylpyridin-1-iumbromid [C23MPy]Br, 1-*n*-Butyl-3-methylpyridin-1-iumbromid [C43MPy]Br, 1-*n*-Hexyl-3-methylpyridin-1-iumbromid [C63MPy]Br), 4-Picolin (1-Ethyl-4-methylpyridin-1-iumbromid [C24MPy]Br, 1-*n*-Butyl-4-methylpyridin-1-iumbromid [C44MPy]Br, 1-*n*-Hexyl-4-

methylpyridin-1-iumbromid [C64MPy]Br), 3-Methylimidazol (1-Ethyl-3-methylimidazol-1-iumbromid [C2MIm]Br, 1-*n*-Propyl -3-methylimidazol-1-iumbromid [C3MIm]Br, 1-*n*-Butyl-3-methylimidazol-1-i-umbromid [C4MIm]Br, 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazol-1-iumbromid [C6MIm]Br, 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazol-1-iumchlorid [C6MIm]Cl), 1-Methylpiperidin (1-Ethyl-1-methylpiperidin-1-iumbromid [C2MPip]Br, 1-*n*-Butyl-1-methylpiperidin-1-iumbromid [C4MPip]Br, 1-*n*-Hexyl-1-methylpiperidin-1-iumbromid [C6MPip]Br) und 1-Methylpyrrolidin (1-*n*-Hexylpyrrolidin-1-iumbromid [C6MP]Br) werden durch Synthese dargestellt.

Die Alkylierung sämtlicher BCAs verläuft als nukleophile S_N2-Reaktion ab [214], wobei das tertiäre Amin oder Imin mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs als Nukleophil am halogenierten Kohlenstoffatom der primären Bromoalkane angreift und Br⁻ und Cl⁻ als gute Abgangsgruppen fungieren. Generell wird diese Reaktion in geeigneten Lösungsmitteln wie Trichlorethan [215], Methanol [216] oder Toluol [217] durchgeführt. Durch Br⁻ als gute Abgangsgruppe, der geringen sterischen Hinderung am halogenierten Kohlenstoffatom des primären Bromoalkans und der geringen Löslichkeit der quartären Ammoniumsalze in ihren organischen Ausgangsstoffen kann die Reaktion auch lösungsmittelfrei durchgeführt werden [214,218].

In einem Rundkolben mit Dimrothkühler wird das Nukleophil (z.B. Pyridin, Picolin oder 3-Methylimidazol) vorgelegt und primäre Bromoalkane im stöchiometrischen Überschuss von 5 mol% tropfenweise zugeben, sodass eine vollständige Abreaktion des Nukleophils als Ziel erreicht werden soll. Die Reaktion läuft unter Zufuhr von Wärme eines Ölbad unter Rückfluss ab, wobei bei langkettigen Bromoalkanen mit einer maximalen Temperatur des Ölbad von $\vartheta_{\text{max}} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ gearbeitet wird. Die Reaktion ist beendet, wenn kein weiterer Rückfluss aus dem Kühler stattfindet und die Temperatur im Kolben über die Refluxtemperatur ansteigt. Die zeitliche Dauer variiert je nach Reaktionsansatz, Abgangsgruppe und Alkylseitengruppe, wobei längere Alkylseitenketten und Chlorid Cl⁻ als schlechtere Abgangsgruppe zu längeren Reaktionszeiten bis 24 h führten, was in der Literatur bestätigt wird [214]. Für die Überprüfung der Anwendbarkeit einzelner BCAs werden Stoffmengen von $n(\text{BCA}) = 0,1\text{ mol} [\text{BCA}]_{\text{Br/Cl}}$ und für Reihenuntersuchungen, sowie einer Anwendung im Zelltest $n(\text{BCA}) = 1,5\text{ mol} [\text{BCA}]_{\text{Br}}$ hergestellt. Die erfolgreiche Synthese der Produkte wird durch NMR-Untersuchungen in Abschnitt 5.3 bestätigt. Im Kolben ergeben sich für alle BCAs feste Salze oder flüssige Salzschmelzen, die in ihren Edukten nicht löslich sind. [C3MIm]Br, [C4MIm]Br und [C6MIm]Br formen zähflüssige, goldgelbliche aber transparente ionische Liquide, die auch bei Raumtemperatur flüssig bleiben, wie in der Literatur beschrieben [218]. Andere BCA-Salze bilden weiße, gelbliche und in einzelnen Fällen grünliche (mit *n*-Butylgruppen) oder rötliche (mit *n*-Hexylgruppen) Kristalle beim Abkühlen aus. Andere [BCA]-Halide sind bereits vor dem Abkühlen nicht in ihren Edukten löslich, was zu ihrer Ausfällung direkt während der Reaktion führt, z.B. für [C2Py]Br.

Tabelle 4: Untersuchte Bromkomplexierungsadditive (Struktur/Name/Abkürzung) basierend auf quartären Ammoniumverbindungen.

					
1-Methylpyrrolidin-1-ium hydrobromide, [HMP]Br	1-Ethyl-1-methylpyrrolidin-1-ium bromide, [C2MP]Br	1-n-Butyl-1-methylpyrrolidin-1-ium bromide, [C4MP]Br	1-n-Hexyl-1-methylpyrrolidin-1-ium bromide, [C6MP]Br	1-Ethyl-1-methylmorpholin-1-ium bromide, [C2MM]Br	1-n-Butyl-1-methylmorpholin-1-ium bromide, [C4MM]Br
					
Pyridin-1-ium hydrobromide, [HPy]Br	1-Ethylpyridin-1-ium bromide, [C2Py]Br	1-n-Butylpyridin-1-ium bromide, [C4Py]Br	1-n-Butylpyridin-1-ium chloride, [C4Py]Cl	1-n-Hexylpyridin-1-ium bromide, [C6Py]Br	1-n-Hexylpyridin-1-ium chloride, [C6Py]Cl
					
4-Methylpyridin hydrobromide, [H4MPy]HBr	1-Ethyl-4-methylpyridin hydrobromide, [C24MPy]Br	1-n-Butyl-4-methylpyridin hydrobromide, [C44MPy]Br	1-n-Hexyl-4-methylpyridin hydrobromide, [C64MPy]Br	3-Methylpyridin hydrobromide, [H3MPy]Br	1-Ethyl-3-methylpyridin bromide, [C23MPy]Br
					
1-n-Butyl-3-methylpyridin bromide, [C43MPy]Br	1-n-Hexyl-3-methylpyridin bromide, [C63MPy]Br	3-Methylimidazol-1-ium hydrobromide, [HMIIm]Br	1-Ethyl-3-methylimidazol-1-ium bromide, [C2MIIm]Br	1-Ethyl-3-methylimidazol-1-ium chloride, [C2MIIm]Cl	1-n-Propyl-3-methylimidazol-1-ium bromide, [C3MIIm]Br
					
1-n-Butyl-3-methylimidazol-1-ium bromide, [C4MIIm]Br	1-n-Butyl-3-methylimidazol-1-ium chloride, [C4MIIm]Cl	1-n-Hexyl-3-methylimidazol-1-ium bromide, [C6MIIm]Br	1-n-Hexyl-3-methylimidazol-1-ium chloride, [C6MIIm]Cl	1-Methylpiperidin hydrobromide, [HMPip]Br	1-Ethyl-1-methylpiperidin bromide, [C2MPip]Br
					
1-n-Butyl-1-methylpiperidin bromide, [C4MPip]Br	1,1,1-Trimethyl-1-n-tetra-decylammonium bromide, [MTA]Br	1-n-Hexyl-1-methylpiperidin bromide, [C6MPip]Br	1,1,1-Trimethyl-1-n-hexade-cylammonium bromide, [CTA]Br		
					
Tetraethylammonium bromide, [TEA]Br	Tetra-n-butylammonium bromide, [TBA]Br	Tetra-n-octylammonium bromide, [TOA]Br	Tetra-n-octylammonium chloride, [TOA]Cl		

Bei der einstufigen Aufreinigung wird angenommen, dass das Nukleophil vollständig umgesetzt wird und der Überschuss an Bromoalkanen zurückbleibt. Bedingt durch die teilweise geringeren Siedepunkte (Bromoethan $\vartheta_s = 37\text{--}39\text{ }^\circ\text{C}$, 1-Bromopropan $\vartheta_s = 70\text{--}71\text{ }^\circ\text{C}$, 1-Bromobutan $\vartheta_s = 101\text{--}102\text{ }^\circ\text{C}$ und 1-Bromohexan $\vartheta_s = 156\text{ }^\circ\text{C}$) im Vergleich zum Nukleophil (Pyridin $\vartheta_s = 115\text{ }^\circ\text{C}$, 3-Picolin $\vartheta_s = 143\text{--}144\text{ }^\circ\text{C}$, 4-Picolin $\vartheta_s = 144\text{--}145\text{ }^\circ\text{C}$, 1-Methylpyrrolidin $\vartheta_s = 80\text{--}81\text{ }^\circ\text{C}$, 3-Methylimidazol $\vartheta_s = 195\text{--}197\text{ }^\circ\text{C}$, 1-Methylpiperidin $\vartheta_s = 105\text{--}107\text{ }^\circ\text{C}$), wird das Bromoalkan in einem Vakuumtrockenschrank bei $\vartheta = 80\text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 90\text{--}150\text{ mbar}$ für insgesamt 24 h abgezogen. In diesem Schritt wird auch der Wassergehalt der stark wasseranziehenden Salze verringert. Bei den [BCA]Br Salzen handelt es sich um ionische Liquide, die niedrige Dampfdrücke aufweisen [218]. Auf einen Reaktionsansatz in einem Solvent, wie oft in der Vergangenheit verwendet [215–217], wird bewusst verzichtet, sodass ein einziger Schritt zur Aufreinigung und zum Erhalt einer technisch nutzbaren Substanz ausreichend ist. Erwähnte Siedetemperaturen werden den Sicherheitsdatenblättern der Substanzen entnommen.

Protonierte Verbindungen (1-Methylpyrrolidin-1-iumhydrobromid [HMP]Br, 3-Methylimidazol-1-iumhydrobromid [HMIm]Br, Pyridin-1-iumhydrobromid [HPy]Br, 3-Methylpyridin-1-iumhydrobromid [H3MPy]Br, 4-Methylpyridin-1-iumhydrobromid [H4MPy]Br, 1-Methylpiperidin-1-iumbromid [HMPip]Br) werden direkt im Elektrolyten in wässriger Lösung durch einen stöchiometrisch berechneten Überschuss an HBr 48 gew.-% zu den Grundsubstanzen Pyridin, 3-Picolin, 4-Picolin, 1-Methylpiperidin, 1-Methylpyrrolidin und 3-Methylimidazol hergestellt. Durch die hohe Protonenkonzentration kommt es zur Protonierung am tertiären Amin.

5.3 Nachweis der Syntheseprodukte durch ^1H NMR und ^{13}C NMR

Von den synthetisierten Substanzen werden ^1H NMR und ^{13}C NMR Spektren aufgenommen und die Herstellung der erwarteten BCAs durch Vergleich mit NMR-Ergebnissen aus der Literatur bestätigt [214,215,219–223]. ^1H NMR und ^{13}C NMR-Spektren werden mit einem 400 MHz Bruker AV-400 Spektrometer (400 MHz für ^1H NMR und 100 MHz für ^{13}C NMR), wobei DMSO-d₆ als Lösungsmittel verwendet wird. ^1H NMR Ergebnisse werden in Form von Verschiebungen δ (ppm) gegenüber dem internen Standard (TMS, 0,0 ppm) mit Multiziplität, Kopplungskonstante J in Hz, integrierter Anzahl der H-Atome dargestellt. Für ^{13}C NMR werden nur die chemischen Verschiebungen δ (ppm) gegenüber dem internen Standard (TMS, 0,0 ppm) gezeigt. Beide Ergebnisse sind für alle hergestellten BCAs im Anhang in Abschnitt 17.1 aufgeführt.

5.4 Definition des nutzbaren Kapazitätsbereichs der Bromelektrolyte

Der nutzbare Kapazitätsbereich mit Ladungszuständen von $SoC = 0\text{ \%}$ bis $SoC = 100\text{ \%}$ wird in Abschnitt 7.7 anhand der Ergebnisse in Kapitel 7 ermittelt. Elektrolyte basieren dabei auf 48 gew.-% HBr/H₂O-Lösung (8,8 M HBr).

6 Entwicklung einer Wasserstoff/Brom-RFB Testzelle und Teststand

Um Elektrolyte auf deren Anwendbarkeit in einer H_2/Br_2 -RFB zu untersuchen und Betriebsparameter und Betriebsgrenzen in Bezug auf die Elektrolyte zu ermitteln, wird eine H_2/Br_2 -RFB-Einzelzelle entwickelt, sowie ein Systemaufbau zum Betrieb dieser Zelle im Labormaßstab entwickelt und aufgebaut (Abschnitte 6.1 und 6.2). Weiterführend werden in diesem Kapitel Betriebsparameter (Abschnitte 6.3 und 6.4) und ein Messaufbau (Abschnitte 6.5 und 6.6), der eine parallele Erfassung von Zellstrom I , Zellspannung E , Halbzellpotentialen $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ und $\Delta\varphi(\text{H}_2|\text{H}^+)_{\text{Halbzelle}}$ der beiden Halbzellen, sowie das Redoxpotential $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ vs. RE des Bromelektrolyten unter Last und im Ruhezustand ermöglicht, beschrieben. Hinzukommend können mit Hilfe von elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) Impedanzspektren der Gesamtzelle und der einzelnen Halbzellen parallel unter Last und im Ruhezustand aufgenommen werden, um vor allem ohmsche Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ zu ermitteln.

6.1 Zellentwicklung und Zellaufbau

Die verwendete Testzelle ist als Einzelzelle konstruiert und aufgebaut. In Abbildung 14 sind die einzelnen Bestandteile anhand einer Explosionszeichnung aufgeführt, während Abbildung 15 die Skizze einer zusammengebauten Zelle zeigt. Es handelt sich dabei um eine Zelle die aus einer Halbzelle für flüssige Elektrolyte für das Redoxpaar Br^-/Br_2 der positiven Bromhalbzelle und einer Gasdiffusionselektrode für die Wasserstoffelektrode (H_2/H^+) besteht.

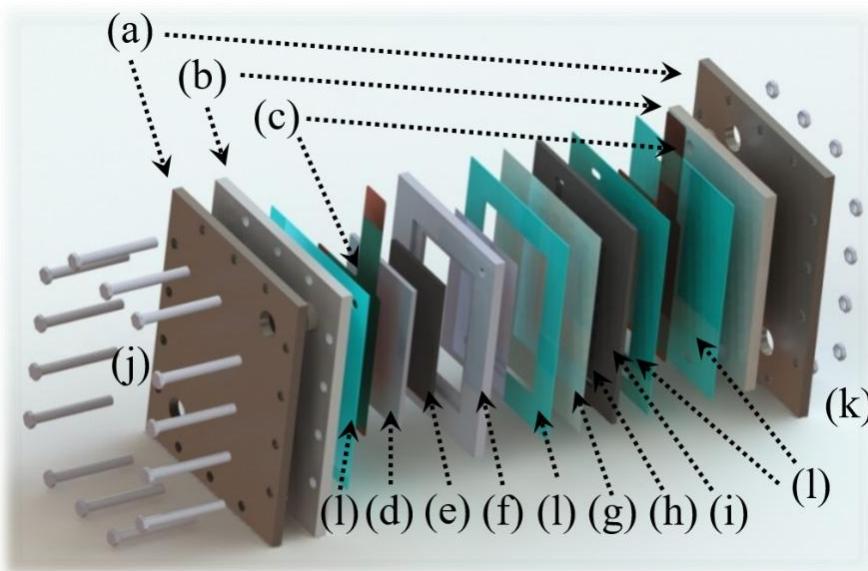


Abbildung 14: Skizze Explosionszeichnung der entwickelten H_2/Br_2 -RFB Testzelle (Einzelzelle): (a) Edelstahlendplatte, (b) elektrisch isolierende Durchflusssplatten, (c) Stromableiter, (d) Stromsammler, (e) Kohlenstofffilz (Elektrode der Bromhalbzelle), (f) Flow-Frame der positiven Halbzelle, (g) Membran auf Seite der negativen Wasserstoffhalbzelle mit Platin/Kohlenstoff Katalysator beschichtet, (h) Gasdiffusionsschicht (nicht sichtbar), (i) Stromsammler der Wasserstoffelektrode mit gefrästem Flow-Field für Gasdiffusionselektrode (H_2), (j) Schrauben und (k) Muttern, (l) Dichtungen.

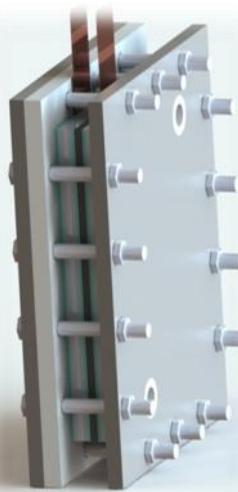


Abbildung 15: Skizze einer H₂/Br₂-RFB-Einzelzelle im aufgebauten Zustand. Einzelteile siehe Abbildung 14.

Beide Edelstahlendplatten (a), Schrauben (j) und Muttern (k) dienen zur Fixierung der Zellbestandteile und sind elektrisch nicht mit den strom- und spannungsführenden Teilen der Zelle verbunden. Dies wird durch den Einsatz der isolierenden Durchflussplatten (b) aus PTFE und PVC erreicht. Diese nehmen Verbinder (nicht in Abbildung 14 und Abbildung 15 dargestellt) auf, welche zum Anschluss der Schläuche für Zu- und Abfluss der Fluide dienen. Als Stromableiter werden Bleche aus Kupfer (c) (Kupferband, Fa. Schlenk, Roth, D) mit einer Dicke $d = 0,3$ mm verwendet. Stromsammler der positiven Bromhalbzelle (d) ist eine Glassy Carbon-Platte (GC) (Sigradur G-Platte 89 x 64 x 3 mm³, Hochtemperaturwerkstoffe HTW GmbH, Tierhaupten, D). Kompositmaterialien sind keine Alternative zu Glassy Carbon aufgrund der Oxidationsstärke von Br₂ und der Interkallation von Br₂ in diese Materialien [224]. Zur Reduzierung elektrischer Übergangswiderstände werden Kupferableiter (c) und Stromsammler (d, i) mit Silberleitlack (Ferro GmbH, 53042, Hanau, D) verbunden. Der Stromsammler der positiven Bromhalbzelle (d) ist in das Flow-Frame (f) einseitig eingebettet und schließt damit die flüssige Bromhalbzelle. Das Flow-Frame (f) selbst besteht aus einer gefrästen PTFE-Platte (nach Skizzen Fraunhofer ICT, Dicke $d = 6$ mm), nimmt den GC-Stromsammler (d) auf, ebenso wie die positive Elektrode (e) selbst. Dabei sorgt eine gefräste Kammstruktur der Fluidzuführung für eine gleichmäßige Verteilung des Elektrolyten über das Halbzellvolumen während des Betriebs. Die Elektrode der positiven Halbzelle (e) für Zelluntersuchungen ist unbehandelter Sigratherm® GFA 5 Graphitfilz (SGL Carbon GmbH, Meitingen, D) mit einer hohen spezifischen Katalysatoroberfläche (a) von $a = 2,0 \cdot 10^6$ m²_{Fläche} m⁻³_{Filz} [225]. Es ergibt sich in der Bromhalbzelle eine Elektrodenoberfläche von $A = 24,02$ m². Um die beiden Halbzellen aufgrund der unterschiedlichen Aggregatzustände von Posolyt und Gas elektrisch und ionisch voneinander zu trennen, wird eine MEA (g) (Membran Elektrolyte Einheit) verwendet. Da Protonen in hydratisierter Form durch die Membran in beide Richtungen transportiert werden, wird als Kationenaustauschmembran eine polymerbasierte Membran aus Nafion™ 117 mit einer Dicke $d = 175$ µm [226,227] gewählt. Vergleichbar mit auf Methanol basierenden Brennstoffzellen (FC) wird diese Membran aufgrund ihrer verhältnismäßig großen Dicke gewählt, da es sich im Vergleich zu PEMFC um Gas/Flüssig-Systeme handelt und

ein Übertritt von Posolyt in die negative Halbzelle und damit verbunden ein Fluten des Platinkatalysators mit Elektrolyt verringert wird. Die Nafionmembran wird vor dem Einbau für $\Delta t = 24$ h in Reinstwasser eingelegt. Nafion™ ist ein perfluoriertes Copolymer, welches als ionische Gruppe eine Sulfonsäuregruppe SO_3H bzw. in solvatisiertem Zustand eine Sulfonatgruppe SO_3^- enthält [124,128,132,228,229]. Gleichzeitig trägt die Membran den Katalysator für die Wasserstoffevolutions- und -reduktionsreaktion. Die Beladung (b) der einseitig mit Katalysator beschichteten Membran (CCM) mit Platinkatalysator beträgt $b = 3 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ (Baltic Fuel Cells GmbH, Schwerin, D). Im Vergleich zu kommerziell in PEMFC verwendeten CCMs mit einer Beladung $b < 0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ [230–232] ist die Beladung hier im Überschuss gewählt, um Überspannungen an der negativen Halbzelle durch Bromid- oder Bromadsorption, durch Brom/Bromid verursachte Korrosion und das Fluten des Katalysators durch Flüssigkeitstübertritt über die Membran zu verringern. Hintergrund ist, dass der Fokus der Arbeiten auf der Untersuchung und Entwicklung der Bromhalbzelle bzw. deren Elektrolyt liegt und deshalb Einflüsse der Wasserstoffhalbzelle auf die Gesamtzellwiderstände vernachlässigbar klein bzw. konstant sein sollten. Die geometrisch aktive Oberfläche der Membran ($A(\text{geo})$) und des Wasserstoffkatalysators beträgt $A(\text{geo}) = 40 \text{ cm}^2$ und wird für die Berechnung von flächenspezifischen Werten, wie der Stromdichte i und Zellwiderstände R verwendet.

6.2 Gas- und Flüssigkeitssystem, Tank

Wasserstoff H_2 wird aus einem Wasserstoffzylinder (Reinheit 5.0, $p = 200$ bar, Linde, D) über die laborinterne Versorgung einschließlich zweier Druckminderer ($p = 9$ und 2 bar) bereitgestellt, durchfließt die Einzelzelle im Teststand und wird über das Abzugssystem des Gebäudes abgeführt (Abbildung 16).

Damit wird ein kontinuierlicher Wasserstoffstrom, zum stationären Betrieb der Wasserstoffhalbzelle, bereitgestellt. Wasserstoff wird während des Ladevorgangs nicht gespeichert, bzw. fließt auch während des Ladevorgangs durch die Zelle. Im Teststand selbst werden gasseitig ausschließlich polymerbasierte Schläuche (Schläuche aus PFA, PFTE in verschiedenen Größen, EM Technik, Maxdorf, D) eingesetzt. Durch einen Übertritt von Brom, Polybromiden oder HBr von der positiven Halbzelle über die Membran in den Wasserstoffstrom der negativen Halbzelle würden metallische Werkstoffe korrodiert bzw. oxidiert werden. Der H_2 -Volumenstrom wird über ein Durchflussregelventil (Durchflussmesser F150-376/B-125-6-SAPP, HPS Solutions GmbH, Martinsried, D) in Kombination mit einem Durchflussmesser manuell eingestellt und geregelt (Abbildung 16). Der Durchflusszähler ist herstellerseitig für den Gebrauch in H_2 Gas kalibriert. Für den Wasserstoffpartialdruck in der Wasserstoffanode wird Umgebungsdruck von $p = 1 \text{ atm}$ angenommen. Abschließend strömt das Gas in einem Absorber durch eine Glasfritte. Es handelt sich dabei um eine Waschflasche mit Wasser. Es kann gasförmiges HBr und Br_2 (als Br_3^-) absorbiert werden und H_2 verlässt den Teststand über die Laborabluftanlage. Anhand bräunlicher Färbung des Waschwassers kann Brom bzw. können Polybromide und mit Universal- $p\text{H}$ -Papier können Protonen qualitativ nachgewiesen werden. Es wird kein Gasbefeuchter für Wasserstoff verwendet. Aufgrund von

Osmose und Transport von hydratisierten Protonen des flüssigen, wässrigen Posolyten wird die Membran ausreichend feucht gehalten. Eine Befeuchtung des H₂ am Zelleingang ist deshalb nicht nötig.



Abbildung 16: Foto des Teststandaufbaus [233] bestehend aus einer H₂/Br₂-Einzelzelle (mittig), Wasserstoffdurchflussregler (rechts), und Bromelektrolyttank mit Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄(sat)-Referenzelektrode, und GC-Stab. Blick auf die Zelle in Richtung der Bromhalbzelle. Waschflasche zur Absorption von HBr und Br₂ im Hintergrund (links). Der Elektrolyttank ist auf einem Magnetrührer platziert, sodass bei der Verwendung von Salzschmelze die Phasengrenzfläche zwischen wässriger Lösung und Salzschmelze durch Rührbewegung erneuert wird. Gleichzeitig wird auf der Waage während Langzeitexperimenten die Massenänderung des Elektrolyten erfasst.

Für den Kreislauf des Bromelektrolyten (HBr/Br₂/H₂O) ist eine gezielte Materialauswahl zu treffen. Für alle medienberührenden Einbauten, einschließlich der Zellmaterialien, der Pumpe und des Tanks. Als Pumpe wird eine Doppelkopfspritzenpumpe (PHD Ultra Programmable, Hugo Sachs Elektronik - Harvard Apparatus GmbH, March, D) gewählt, die mit zwei Glasspritzen (Mikroliterspritze 1010 TLL 10 mL, Sigma Aldrich) im wechselseitigen Push/Pull-Betrieb einen kontinuierlichen Fluss des Posolyten ermöglicht. Um einen kontinuierlichen Fluss zu erhalten, werden selbstregelnde Wechselventile eingebaut. Dabei handelt es sich um vier Rückschlagventile aus Glas (Orinoco Glas Rückschlagventil, Stattrand GmbH, Duisburg, D). Glasventile erwiesen sich als chemisch stabil und werden im Gegensatz zu polymerbasierten Ventilen nicht korrodiert, oder quellen nicht durch Brominterkallation. Es werden ausschließlich polymerbasierte Schläuche (Schläuche aus PFA, PTFE in verschiedenen Größen, EM Technik, Maxdorf, D) für die Bromseite der Batterie eingesetzt. Als Tank für Elektrolyte wird ein Glastank in Form eines 120 mL verschließbaren Standard-Schottglas verwendet. Das Glas wird mit einem Deckel verschlossen, wobei durch den Deckel die Schläuche, eine Referenzelektrode und ein Glassy-Carbon-Stab zugeführt werden. Alle Durchführungen werden abgedichtet, um einen Verlust des leicht flüchtigen Br₂ zu begrenzen. Der Aufbau des Teststands ist als Foto in Abbildung 16 und schematisch in Abbildung 17 dargestellt.

6.3 Auswahl von Volumenströmen der Medien

Die Zellteile sind vertikal ausgerichtet, wobei die Wasserstoffgasdiffusionselektrode von oben nach unten von H_2 durchströmt, als auch in der positiven Halbzelle der Bromkatolyt ebenfalls von oben nach unten durch die Zelle gepumpt wird. In der Wasserstoffhalbzelle vorhandene Wassertropfen können so über das Flowfield des Stromsammlers mit Meanderstruktur aus der negativen Halbzelle ausgetragen werden. Entsteht reines Brom oder eine flüssige Salzschmelze während der Experimente in der positiven Halbzelle, können diese aufgrund ihrer Dichte $\rho(Br_2) = 3,12 \text{ g cm}^{-3}$ [234], bzw. deren höhere Dichten die Halbzelle durch die wirkende Gravitationskraft verlassen.

Der Volumenstrom (\dot{V}) des Posolyten ist auf $\dot{V} = 30 \text{ mL min}^{-1}$ durch die Auswahl der Pumpe und Pumpenbestandteile festgelegt, sodass sich eine hydrodynamische Verweilzeit (τ) von $\tau = 24,0 \text{ s}$ ($V(\text{Halbzelle}) = 12,01 \text{ mL}$), bzw. mit GFA 5 Filze bei einer Porosität $\varepsilon = 0,68$ [225] und einer Filzkompression von 24 % eine Verweilzeit von $\tau = 12,4 \text{ s}$ ($V(\text{Halbzelle}) = 6,21 \text{ mL}$) nach Gl. 32 ergibt:

$$\text{Gl. 32} \quad \tau = \frac{V(\text{Reaktor})}{\dot{V}(\text{Reaktionsmedium})} = \frac{V(\text{Halbzelle})}{\dot{V}(\text{Elektrolyt})} \quad [185]$$

Theoretisch wird das Volumen des Elektrolyten in der Bromhalbzelle innerhalb von $\tau = 12,4 \text{ s}$ einmal ausgetauscht. Eine geringe Verweilzeit soll Massentransportlimitierungen des Redoxpaars Br^-/Br_2 vor der Elektrode verhindern und jeweilige Reaktionsprodukte aus der Zelle transportieren.

Ein Entladebetrieb in der negativen Wasserstoffhalbzelle ist nur bei ausreichend vorhandenem H_2 als Edukt möglich, was durch das stöchiometrische Verhältnis (λ) zwischen Wasserstoffzstrom und Wasserstoffverbrauch der elektrochemischen Reaktion in der Wasserstoffhalbzelle nach Gl. 33 definiert ist. Für einen Entladebetrieb muss ein Wasserstoffüberschuss in der Halbzelle vorliegen, weshalb $\lambda(H_2) \geq 1$ gilt. $\lambda(H_2)$ beschreibt das Verhältnis aus zur Verfügung stehender H_2 -Menge in der Anode, hier unter Anwendung des idealen Gasgesetzes, und stöchiometrisch benötigter H_2 -Menge für die elektrochemische Entladereaktion:

$$\text{Gl. 33} \quad \lambda(H_2) = \frac{\dot{n}(H_2, \text{Zstrom})}{\dot{n}(H_2, \text{Reaktion})} = \frac{p(H_2) \cdot \dot{V}(H_2) \cdot \frac{z}{v(H_2)} \cdot F}{R \cdot T \cdot i \cdot A(\text{geo})} \quad \text{mit } v(H_2) < 0 \text{ und } i < 0 \text{ mA cm}^{-2}$$

Für Entladevereuche ($p(H_2) = 1 \text{ atm}$; $z = 2 \text{ mol}_e \text{ mol}_{FU}^{-1}$; $v(H_2) = -1 \text{ mol}_{H2} \text{ mol}_{FU}^{-1}$; $A(\text{geo}) = 40 \text{ cm}^2$) mit einer Stromdichte in der Zelle von $i = -50 \text{ mA cm}^{-2}$ oder $i = -100 \text{ mA cm}^{-2}$ wird $\dot{V}(H_2) = 100 \text{ mL min}^{-1}$ mit $\lambda(H_2) = 6,57$ für $i = -50 \text{ mA cm}^{-2}$ und $\lambda(H_2) = 3,29$ für $i = -100 \text{ mA cm}^{-2}$ gewählt. Für Versuche zur linearen Chronopotentiometrie für Stromdichten im Bereich $-100 \text{ mA cm}^{-2} > i > -500 \text{ mA cm}^{-2}$ wird ein Volumenstrom von $\dot{V}(H_2) = 200 \text{ mL min}^{-1}$ ($\lambda(H_2) \geq 1,31$ für $i \leq -500 \text{ mA cm}^{-2}$) eingestellt. Volumenströme des Wasserstoffs werden mit $\dot{V}(H_2) = 100$ und 200 mL min^{-1} gewählt, sodass die Wasserstoffhalbzelle während des Entladevorgangs nicht zur limitierenden Halbzelle wird und der Fokus auf der Leistungsfähigkeit der Bromhalbzelle in Kombination mit dem Elektrolyten liegt.

6.4 Sicherheit während der Arbeiten mit Brom und Wasserstoff

Aus sicherheitstechnischen Gründen hinsichtlich des Auftretens von Leckagen mit Freisetzung von H₂ und Br₂ im System wird der gesamte Aufbau in einer konstruierten und aufgebauten Abzugshaube betrieben (Abbildung 16), die an die Luftabsaugung angeschlossen ist. H₂ und Br₂ können im Leckagefall sofort abgesaugt werden, wodurch explosionsfähige Atmosphären ausgeschlossen werden und ein Entweichen von Br₂ in die Umgebung verhindert wird. Hinzukommend ist das Labor mit H₂-Sensoren in ein Gaswarnsystem integriert, welche ein Ventil an der Wasserstoffflasche schließen. Eine explosionsfähige Atmosphäre von H₂ besteht ab einer unteren Explosionsgrenze von 4 mol% ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$; $p = 1,01$ bar Luft) [235] mit der Umgebungsluft und wird mit Hilfe einer Abzugshaube vermieden. Die Zelle selbst wird nach ihrem Aufbau mit H₂ gespült und mit einem Leckagesensor auf Dichtheit geprüft, der über einen Röhrchen Gas aus der Umgebung ansaugt. Die Bromhalbzelle wird durch Sichtprüfung beim Anfahren von Versuchen auf Undichtigkeiten geprüft. Das Ansetzen von Proben und Arbeiten mit elementarem Brom finden ausschließlich innerhalb von Laborabzugseinrichtungen statt.

6.5 Messaufbau

Über die Stromableiter wird die Zelle über Kabel mit dem Potentiostaten verbunden. Als Potentiostat/Galvanostat wird ein Potentiostat Solartron SI 1260 (Solartron Analytical, USA) mit zugehörigem Frequency-Response-Analyser 2087A/2055A FRA verwendet. Für Ströme $I > 300$ mA wird zusätzlich ein externer Booster von Solartron 12V/20A hinzugefügt. Beide werden parallel mit Klemmen an die Stromableiter der H₂/Br₂-Zelle angeschlossen. Damit werden die ohmschen Widerstände der stromführenden Kabel nicht gemessen und verringert bzw. beeinflussen den Regelkreis des Potentiostaten nicht [184,190]. Neben Zellstrom I und Zellspannung E werden parallel über zusätzliche Kanäle des Potentiostaten (Voltmeter ohne Einfluss auf Regelkreis des Potentiostaten) das Potential $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ vs. RE der Brom/Bromid-Halbzelle in Ruhe und unter Last, das Redoxpotential des Brom/Bromidelektrolyten $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ vs. RE an einer GC-Elektrode im Tank und das Potential $\Delta\varphi(\text{H}_2|\text{H}^+)_{\text{Halbzelle}}$ vs. DHE der Wasserstoffhalbzelle in Ruhe und unter Last gemessen, wie in Abbildung 17 dargestellt.

In den Tank des Bromelektrolyten ist eine Quecksilber/Quecksilber(I)sulfatelektrode Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄(sat) als Bezugselektrode (RE) und parallel ein Stab aus Glassy Carbon (Sigradur G, $d = 3$ mm, Hochtemperaturwerkstoffe HTW GmbH, Tierhaupten, D) integriert. Die Funktionsweise der Referenzelektroden ist ausführlich in Abschnitt 6.6 beschrieben. Beide sind in die wässrige HBr/Br₂/H₂O-Phase des Elektrolyten eingetaucht. Am GC-Stab wird das Redoxpotential $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ vs. RE (Abbildung 17) des Posolyten gegen Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄(sat) bestimmt. Es gibt zunächst Auskunft über das Ruhepotential der positiven Bromhalbzelle, da beide Elektrodenmaterialien auf Basis von Kohlenstoff (GC vs. GFA 5) ähnlich sind. Die positive Halbzelle ist mit einem Schlauch zwischen Zellausgang und Tank mit dem Elektrolyten im Tank verbunden. Der Elektrolyt in der Bromhalbzelle stellt mich Schlauch und Tank eine elektrolytische Verbindung zwischen der Bromhalbzelle und der

Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄(sat) dar, vergleichbar mit der Funktionsweise einer Haber-Luggin-Kapillare. Die gemessene Spannungsdifferenz $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ vs. RE der Bromhalbzelle (Abbildung 17) gibt das Halbzellpotential der positiven Halbzelle und zusätzlich die dazugehörige Überspannung der Bromhalbzelle unter Last wieder. Die Spannungsdifferenz zwischen der Bromhalbzelle und dem GC-Stab ($\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ vs. RE - $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ vs. RE) ergibt die Überspannung der positiven Halbzelle unter Last und beträgt ohne Last theoretisch 0 mV.

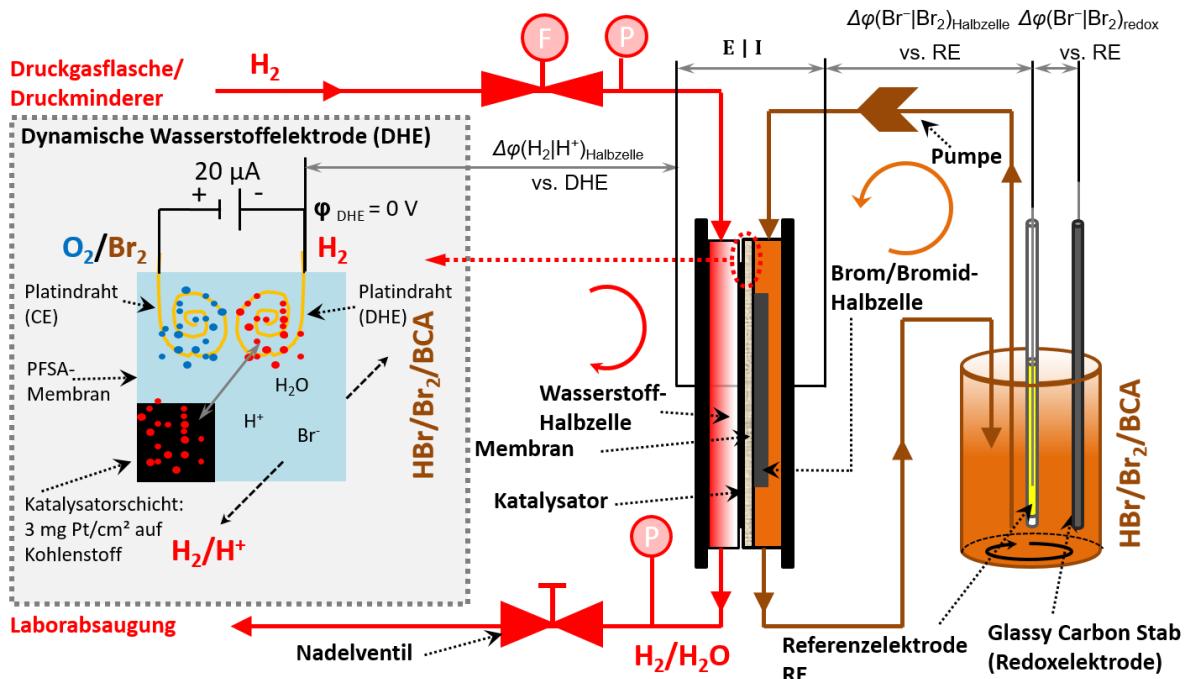


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Teststands bestehend aus der H_2/Br_2 -Einzelzelle, dem Tank, der Pumpe und Schläuchen, der Wasserstoffversorgung; sowie schematische Darstellung der Funktionsweise einer dynamischen Wasserstoffreferenzelektrode (DHE) und den einzelnen gemessenen Zell-, Halbzell- und Redoxspannungen während der Versuchsdurchführung.

Die Bestimmung der Überspannung bzw. der Potentialdifferenz $\Delta\varphi(\text{H}_2|\text{H}^+)_{\text{Halbzelle}}$ der Wasserstoffanode gestaltet sich aufwändiger. H_2 -Gas ermöglicht als Energieträger nicht den Einsatz einer herkömmlichen Referenzelektrode. Es wird deshalb eine dynamische Wasserstoffreferenzelektrode (DHE) an der Membran auf der Seite der negativen Halbzelle integriert, wie dies auch in Brennstoffzellen möglich ist [192]. Dabei werden zwei Pt-Drähte flach gewickelt, mit einfacherem Klebestreifen auf der Membran anodenseitig in geringem Abstand zum Katalysator angebracht und mit einem Strom von $I = 20 \mu\text{A}$ von außen beaufschlagt (Abbildung 17). Da die Membran mit Wasser bzw. HBr-Elektrolyt gequollen ist, wird durch den angelegten Strom eine Elektrolyse ausgelöst, wobei in Kleinstmengen H_2 und O_2 gebildet wird (Abbildung 17). H_2 haftet an der Pt-Oberfläche des Drahts an und sorgt so für ein Potential des Redoxpaars H_2/H^+ . Durch den geringen Strom und das andauernde Vorhandensein von H_2 an der Pt-Oberfläche werden Überspannungen an dieser Elektrode vernachlässigt und ein Potential von $\Delta\varphi(\text{H}_2|\text{H}^+)_{\text{Halbzelle}} = 0,00 \text{ V}$ [46] für das elektrochemische Gleichgewicht des sauren Wasserstoffredoxpaars angenommen. Am zweiten Pt-Draht werden durch die Oxidation von Wasser oder Bromid als Produkt O_2 oder Br_2 gebildet.

Die gemessene Spannungsdifferenz $\Delta\varphi(H_2|H^+)_\text{Halbzelle}$ vs. DHE zwischen dem Kupferableiter der negativen Halbzelle und der negativ geladenen H_2/H^+ -Elektrode der DHE stellt die Überspannung der Wasserstoffhalbzelle vs. DHE dar (Abbildung 17).

Aus der Zellspannung E , dem Halbzellpotenzial der Bromhalbzelle $\Delta\varphi(Br^-|Br_2)_\text{Halbzelle}$ vs. RE und dem Halbzellpotential der Wasserstoffhalbzelle $\Delta\varphi(H_2|H^+)_\text{Halbzelle}$ vs. DHE, jeweils auf die NHE als Referenzelektrode bezogen, kann ein sogenanntes Restpotential $\Delta E(\text{RES})$ der Zelle unter Last nach Gl. 34 berechnet werden, wobei angenommen wird, dass sowohl eine NHE als auch die DHE das gleiche Potential von 0,00 V vs. NHE einnehmen:

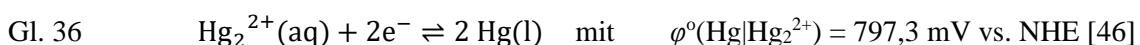
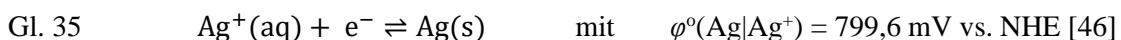
$$\text{Gl. 34} \quad \Delta E(\text{RES}) = E - (\Delta\varphi(Br^-|Br_2)_\text{Halbzelle} \text{ vs. NHE} - \Delta\varphi(H_2|H^+)_\text{Halbzelle} \text{ vs. DHE})$$

Das Restpotential $\Delta E(\text{RES})$ ist die Differenz aus der Zellspannung und den Halbzellspannungen. Es beschreibt näherungsweise die Überspannungen, die in der Zelle unter Last an der Membran und im Elektrolyten abfallen. Anhand des Auftretens und des Verlaufs von $\Delta E(\text{RES})$ kann festgestellt werden, ob Widerstände von Elektrolyt und Membran bzw. deren Leitfähigkeit während des Versuchs zu- oder abnehmen. Überspannungen durch die Halbzellkinetik in beiden Halbzellen, die thermodynamische Zellspannung, Materialwiderstände von Elektroden, Stromsammel, Kupferableiter, sowie Übergangswiderstände zwischen diesen und weitestgehend auch Massentransportlimitierungen vor der Elektrodenoberfläche werden anhand von Gl. 34 subtrahiert, sodass alleine die Summe aus Membran- und Elektrolytwiderstand und die Stromstärke den Wert von $\Delta E(\text{RES})$ beeinflussen.

Mit der Messanordnung aus Abbildung 17 können ebenfalls Impedanzspektren der negativen und positiven Halbzelle aufgenommen werden und wie gängige Zellimpedanzspektren behandelt werden. Hierzu werden die Potentialänderungen der beiden Halbzellen während der Messung über die zusätzlichen Voltmeterkanäle des Potentiostaten erfasst.

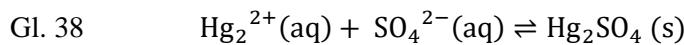
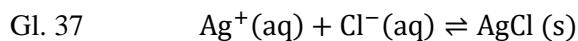
6.6 Einsatz von Referenzelektroden

Referenzelektroden sind Bezugselektroden, die sich aufgrund ihres Redoxpaars in Kombination mit weiteren vorgelagerten chemischen Gleichgewichten von mindestens einer Komponente des Redoxpaars durch ein möglichst konstantes Potential $\varphi(\text{RE})$ vs. NHE auszeichnen [236]. Sie geben feste Bezugspotentiale vor, um Redoxpotentiale des zu untersuchenden Redoxpaars zu erhalten. Es handelt sich in der Regel um Elektroden 2. Art [102], deren Potential nicht ausschließlich über die Konzentration von gelösten Ionen eines Redoxpaars z.B. für Ag^+/Ag (Silber) in Gl. 35 oder für Hg_2^{2+}/Hg (Quecksilber(I)) in Gl. 36, festgelegt ist.



Ein vorgelagertes Löslichkeitsgleichgewicht eines schwerlöslichen Salzes des Kations wie Silberchlorid $AgCl$ ($L = 0,19 \text{ mg pro 100 g H}_2\text{O}$ [237]) in Gl. 37 oder Quecksilber(I)sulfat $Hg_2\text{SO}_4$ in Gl. 38 mit

$L = 51 \text{ mg pro } 100 \text{ g H}_2\text{O}$ [237] bestimmt über die Konzentration des Gegenions das Potential der Elektrode nach Nernst nach Gl. 39 und Gl. 40 am Beispiel der Quecksilber(I)sulfatbezugselektrode:



$$\text{Gl. 39} \quad \varphi(\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})) = \varphi^0(\text{Hg}|\text{Hg}_2^{2+}) + \frac{RT}{2F} \ln(K_{\text{L},\text{Hg}_2\text{SO}_4}) - \frac{RT}{2F} \ln(c(\text{SO}_4^{2-}))$$

$$\text{Gl. 40} \quad \varphi(\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})) = \varphi^0(\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4) - \frac{RT}{2F} \ln(c(\text{SO}_4^{2-}))$$

Die Potentialänderung ist ausschließlich von der Konzentrationsänderung des Gegenions abhängig (Gl. 40). Gesättigte Kaliumchlorid oder –sulfatlösungen führen dazu, dass hohe Konzentrationen von Chlorid- und Sulfatanionen vorliegen. Kleine Konzentrationsänderungen durch eine Redoxreaktion des Silbers oder Quecksilbers führen zu keiner merklichen Potentialänderung. Für Versuche werden Silberchloridelektroden $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat})$ mit $\varphi^0(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{sat})) = 197 \text{ mV}$ vs. NHE [184] und Quecksilber(I)sulfatelektroden $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$ mit $\varphi^0(\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})) = 640 \text{ mV}$ vs. NHE [184] verwendet. Elektroden auf Basis von schwer löslichen Bromidsalzen wie Silberbromidelektroden AgBr [236] ($K_L = 5,35 \cdot 10^{-13} \text{ M}^2$) [205] oder Quecksilber(I)bromid Hg_2Br_2 ($K_L = 6,40 \cdot 10^{-23} \text{ M}^3$) [205] wären aufgrund der geringeren Löslichkeit der Bromidsalze und gleicher Wanderungsgeschwindigkeiten der Bromidionen wie im Elektrolyten von Vorteil gewesen. Zwar sind deren Potentiale ebenfalls absolut stabil [236,238], jedoch sind sie nicht kommerziell erhältlich und schwierig in der Herstellung durch die chemische Instabilität von Dichtungsmedien zwischen Referenzelektrode und HBr/Br_2 -Elektrolyt der Batterie.

TEIL III – ERGEBNISSE und DISKUSSION

7 Untersuchung des BCA-freien Brom/Bromid-Hochenergie-Elektrolyten

Zunächst werden die Eigenschaften eines reinen BCA-freien HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten ausführlich untersucht. Dabei stehen folgende Fragestellungen im Fokus:

- 1) **Welche Betriebsgrenzen treten für HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyte in der H₂/Br₂-RFB anhand zu untersuchender Elektrolyteigenschaften (Löslichkeit von Br₂ in HBr/H₂O, Elektrolytleitfähigkeit, Leitfähigkeit von PFSA-Membranen in Kontakt mit Elektrolyten und Redoxpotential des Bromelektrolyten) auf, während hohe nutzbare Energiedichten des Elektrolyten erreicht werden?**
- 2) **Welche Konzentrationsdefinition für HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyte kann auf Basis dieser Betriebsparameter und Betriebsgrenzen für einen nutzbaren Elektrolyten im Betrieb festgelegt werden?**
- 3) **Sind die bekannten Polybromidgleichgewichte (Gl. 7, Gl. 8, Gl. 9) aus der Literatur für Elektrolyte mit hohen Konzentrationen $0 \text{ M} \leq c(\text{HBr}) \leq 7,7 \text{ M}$ und $0 \text{ M} \leq c(\text{Br}_2) \leq 3,85 \text{ M}$ gültig und wie ist dabei die tatsächliche Zusammensetzung des HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten?**

Anhand von Zyklierversuchen (Abschnitt 7.1), der Mischbarkeit von Brom mit wässriger HBr-Lösung (Abschnitte 7.2 und 7.3), der Leitfähigkeit des Elektrolyten (Abschnitt 7.4), der Leitfähigkeit von Nafion™ 117-Membranen im Elektrolyten (Abschnitt 7.5) und dem Redoxpotential des Elektrolyten (Abschnitt 7.6) über einen breiten Konzentrationsbereich von HBr und Br₂ im Elektrolyten werden Konzentrationsgrenzen für HBr und Br₂ ermittelt, innerhalb derer ein Betrieb der H₂/Br₂-RFB in Form von Zyklierversuchen möglich ist. Dabei soll eine möglichst hohe Energiedichte auf Basis von kommerziell verfügbarer wässriger HBr 48 gew.-% Säure erreicht werden. Hierzu werden als Ergebnis die Konzentrationen von HBr und Br₂ in wässrigen Elektrolyten für Ladungszustände zwischen $0 \% \leq SoC \leq 100 \%$ in Abschnitt 7.7 definiert. Die Betriebskonzentrationen von HBr und Br₂ für den SoC-Bereich aus Abschnitt 7.7 werden ab Kapitel 8 beim Einsatz von BCA-haltigen Elektrolyten angewandt. Weiterführend wird erstmals die Verteilung von Br₂ auf die unterschiedlichen Polybromide mit Hilfe von Ramanspektroskopie in der wässrigen Phase untersucht und berechnet (Abschnitt 7.9). Aufbauend auf der Verteilung des Br₂ auf die Polybromide (Abschnitt 7.10) und den Polybromidkonzentrationen in der wässrigen Phase (Abschnitt 7.10) wird die Anwendbarkeit der Polybromidgleichgewichte nach Gl. 7 und Gl. 8 (Seite 14) aus der Literatur für Elektrolyte mit hohen Konzentrationen von $c(\text{HBr}) > 1 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) > 0,5 \text{ M}$ und bekannter Werte für K_3 und K_5 überprüft und alternative Polybromidgleichgewichte diskutiert (Abschnitt 7.8 und 7.11). Dabei steht die Anwendbarkeit der Polybromidgleichgewichte im Fokus (Abschnitt 7.11).

Der Einfluss der Polybromidverteilung auf die Elektrolytleitfähigkeit wird hinzukommend erläutert (Abschnitt 7.12). Die Vorgehensweise, die eingesetzten Messmethoden und die erreichten Ziele sind in Form von Piktogrammen in Tabelle 5 graphisch zusammengefasst.

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden überwiegend vorveröffentlicht in einer eigenen Arbeit [51] mit dem Titel „High Energy Density Electrolytes for H₂/Br₂-Redox Flow Batteries, their Polybromide Composition and Influence on Battery Cycling Limits“ im Journal „RSC Advances“ (2021).

Tabelle 5: Graphische Zusammenfassung (Untersuchte Parameter, zugehörige Messmethoden und erreichte Ziele) für die Untersuchung von wässrigen, BCA-freien HBr/Br₂-Elektrolyten

Untersuchte Parameter und verwendete Messmethoden	Erreichte Ziele
Betriebsgrenzen und Definition der Elektrolytkonzentrationen für hohe nutzbare Energiedichte	
Abschnitt 7.1	Zell-/Elektrolytperformance Lade-/Entladerversuche
Abschnitte 7.2 + 7.3	Löslichkeit Br ₂ Sichtprüfung
Abschnitt 7.4	Elektrolytleitfähigkeit Leitfähigkeitsmesszelle
	Betriebsparameter / -grenzen für Elektrolyt und Zelle
	Empirische Beschreibung Löslichkeit Br ₂
	Referenzdaten BCA-freier Elektrolyte
Abschnitt 7.5	Membranleitfähigkeit EIS der Membran in Zelle
Abschnitt 7.6	Zellspannung Redoxpotential
Abschnitt 7.7	Energiedichte Br ₂ -Konzentration
	Definition nutzbarer Elektrolytkonzentrationen
	Hohe Energiedichte des Bromelektrolyten
Abschnitt 7.7	
Elektrolytzusammensetzung und Polybromidgleichgewichte	
Abschnitte 7.9 + 7.10	Konzentration Br ₂ /Polybromid Raman-spektroskopie
Abschnitte 7.8 + 7.10	Validierung Messergebnis Simulation
Abschnitte 7.9+ 7.10	Komponenten der Elektrolyte Raman-spektroskopie
	Tatsächliche Zusammensetzung der Elektrolyte
	Validierung Polybromidgleichgewichte für Elektrolyte
	Abschnitt 7.10 + 7.11

7.1 Zykliversuch

Zunächst wird Elektrolyt mit einer Konzentration von 7,7 M HBr in wässriger Lösung in einem Zelltest in der Einzelzelle geladen und entladen, um dessen Zyklereigenschaften zu erfassen. Spannungs- und Potentialkurven werden qualitativ untersucht, um limitierende Eigenschaften zu ermitteln. Zellspannung, Halbzellpotentiale und Redoxpotential sind in Abbildung 18a über 2 Zyklen für einen konstanten Lade- und Entladestrom von $i = \pm 250 \text{ mA cm}^{-2}$ dargestellt.

Eine vollständige Ladung und Entladung der gesamten HBr-Konzentration von 7,7 M konnte bei $i = \pm 250 \text{ mA cm}^{-2}$ nicht erreicht werden. Durchschnittswerte der HBr-Konzentrationen nach dem Laden und Entladen bei verschiedenen Stromstärken (Abbildung 18b) zeigen, dass eine vollständige Umsetzung von 7,7 M HBr auf 3,85 M Br₂ während des Ladevorgangs nicht erreicht wird. Mit steigender Stromdichte nimmt die nutzbare Menge an $\Delta c(\text{HBr})$ ab (Abbildung 18b).

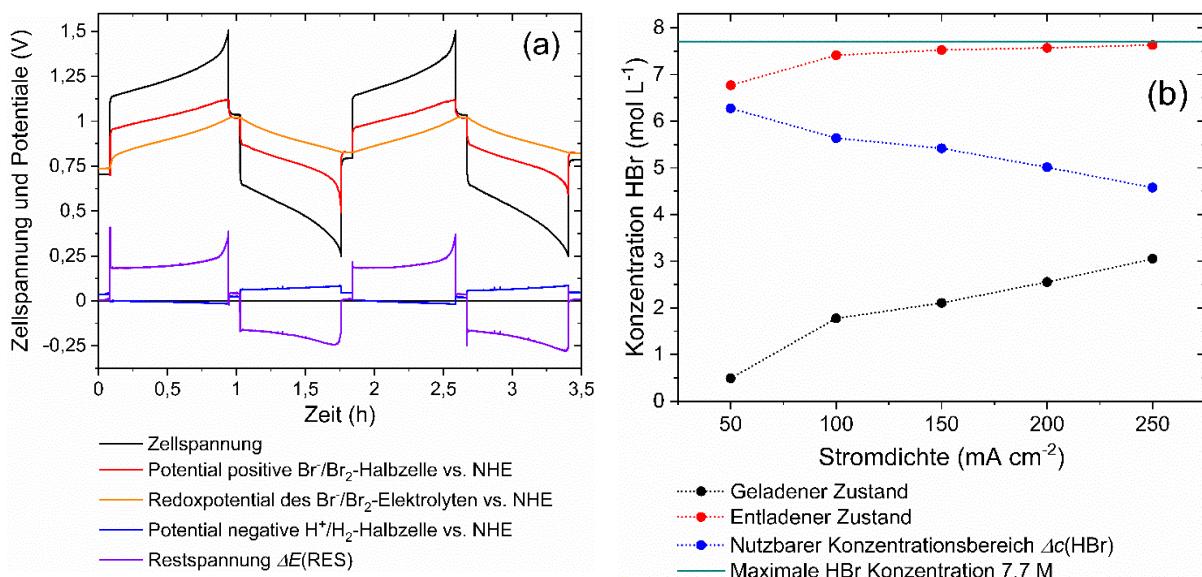


Abbildung 18: (a) Zellspannung und Potentiale eines galvanostatischen Zykliversuchs der 40 cm² H₂/Br₂-RFB-Einzelzelle mit $i = \pm 250 \text{ mA cm}^{-2}$ in Abhängigkeit von der Zeit: schwarz - Zellspannung; rot – Halbzellpotential der positiven Bromhalbzelle, orange – Redoxpotential des Bromelektrolyten, blau – Halbzellpotential der negativen Wasserstoffhalbzelle, violett – Restpotential $\Delta E(\text{RES})$ nach Gl. 34 und (b) Maximale Lade- und Entladekonzentration von HBr im wässrigen Elektrolyten $c(\text{HBr})$ nach Lade- und Entladevorgang und errechnete umgesetzte Konzentrationsdifferenz $\Delta c(\text{HBr})$ in Abhängigkeit von der gewählten Stromdichte. Die HBr Ausgangskonzentration $c(\text{HBr}, 0)$ liegt konstant für alle Zelltests bei 7,7 M HBr.

Für $i > +150 \text{ mA cm}^{-2}$ befinden sich nach dem Ladevorgang noch $c(\text{HBr}) > 2 \text{ M}$ in der Lösung (Abbildung 18b), während die HBr-Konzentration nach dem Entladen nur geringfügig von der Stromdichte abhängt. Kurz vor dem Ende der beiden Ladezyklen steigt die Zellspannung stark an (Abbildung 18a) und am Ende des Ladevorgangs fließen einzelne dunkelbraune Tropfen aus der positiven Bromhalbzelle zurück in den Tank. Es wird vermutet, dass sich in der positiven Halbzelle eine separate Phase aus Br₂ bildet, die nicht von Bromidionen zu Polybromiden komplexiert wird. Das Halbzellpotential der positiven Br⁻/Br₂-Halbzelle $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ vs. NHE bleibt konstant und folgt nicht der ansteigenden

Zellspannung E . Stattdessen verbleibt es in einer konstanten Differenz zum Redoxpotential $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ vs. NHE. Auch das Potential der negativen Wasserstoffhalbzelle $\Delta\varphi(\text{H}_2|\text{H}^+)_{\text{Halbzelle}}$ vs. DHE bleibt konstant. Durch das Verhalten der Potentiale ist eine Begrenzung des Massentransports durch Mangel an HBr in der positiven oder negativen Halbzelle am Ende des Ladevorgangs nicht vorhanden. Auch das vordefinierte Restpotential $\Delta E(\text{RES})$ nach Gl. 34, das vor allem ohmsche Widerstände in der Zelle anzeigt, steigt in diesem Bereich stark an. Der Anstieg der Zellspannung zum Ende des Ladevorgangs deutet deshalb auf einen zunehmenden ohmschen Widerstand $R(\text{ohm})$ in der Zelle hin. Es wird angenommen, dass sich teilweise auf der Oberfläche des Elektrodenfilzes und vor der Membran kaum leitfähiges Brom anreichert.

Am Ende des Entladevorgangs hingegen ist in beiden Zyklen der limitierende Prozess die Massentransportbegrenzung durch einen Mangel an Br_2 vor bzw. in der Filzelektrode (Abbildung 18a), was durch das abfallende Potential der positiven Halbzelle $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ vs. NHE belegt ist. Die Bromkonzentration nimmt während des Entladevorgangs ab und würde bei $SoC = 0\%$ theoretisch $c(\text{Br}_2) = 0\text{ M}$ Br_2 betragen. Nach der Entladung erreicht $c(\text{HBr})$ Werte von 7,45 M bis 7,62 M HBr für $i \leq -100\text{ mA cm}^{-2}$, wobei diese Werte nahe an der ursprünglichen Konzentration von 7,7 M HBr liegen. Für alle Stromdichten sind ähnliche Effekte für den Entladevorgang zu erkennen. Für die Stromdichte $i = +/-50\text{ mA cm}^{-2}$ ergibt sich eine nutzbare Kapazität im Bereich von 179,6 Ah L^{-1} und eine Entladeenergiedichte von $\Delta W = 131,8\text{ Wh L}^{-1}$ bei einer Energieeffizienz von $EE = 65,9\%$.

Der wichtigste limitierende Faktor für die Zelleistung scheint die Bildung von molekularem Br_2 zu sein, was zu einer höheren Überspannung führt und die Ladekapazität reduziert. Die Löslichkeit des Br_2 im Elektrolyten und die Leitfähigkeit des wässrigen Elektrolyten werden in den nachfolgenden Abschnitten betrachtet.

7.2 HBr/Br₂/H₂O-Elektrolytmischungen und Mischungslücke

Anhand der Beobachtung dunkler Tropfen, die am Ende des Ladevorgangs aus der positiven Halbzelle in den Tank fließen, wird die Mischbarkeit von Br_2 mit HBr-Lösungen ex situ für die theoretisch in der Zelle vorhandenen Elektrolytkonzentrationen untersucht (Abbildung 19). Die dafür hergestellten 24 Elektrolytproben bilden den gesamten Konzentrationsbereich für $0\text{ M} \leq c(\text{HBr}) \leq 7,7\text{ M}$ in Tabelle 6 ab. Die angesetzten Proben zeigen eine Farbvariation aufgrund steigender Bromkonzentration von einer transparenten 7,7 M HBr-Probe zu einer tiefbraunen Probe bei etwa $c(\text{HBr}) = 1,67\text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) = 3,02\text{ M}$ (Abbildung 19).

Für Werte $c(\text{HBr}) \leq 1,67\text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) \geq 3,02\text{ M}$ ist eine Auftrennung des Elektrolyten in zwei flüssige Phasen sichtbar. Die braune Farbintensität des Broms in der wässrigen Lösung nimmt ab, was auf eine abnehmende Bromkonzentration hinweist und in Abbildung 19 (rechte Seite) dargestellt ist. Die zweite schwere Phase ist Br_2 . Proben der schweren Phase werden mit Ramanspektroskopie untersucht. Die Proben zeigen einen einzelnen scharfen Peak bei einer Ramanverschiebung $\tilde{\nu} = 311\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 20).

Tabelle 6: Konzentrationen von HBr und Br₂ in wässriger Lösung in mol L⁻¹, die parallel in der Mischung mit der jeweiligen Probennummer in BCA-freien Elektrolyten vorliegen. Ausgehend von einem Elektrolyten mit $c(\text{HBr}) = 7,7 \text{ M}$ in H₂O im entladenen Zustand nehmen mit zunehmender Probennummer die Bromkonzentrationen $c(\text{Br}_2)$ zu und die Bromwasserstoffsäurekonzentrationen $c(\text{HBr})$ ab, wobei deren Konzentrationsentwicklung durch die Stöchiometrie der elektrochemischen Reaktion nach Gl. 3 (Seite 6) definiert ist.

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$c(\text{HBr})$	7,700	7,365	7,030	6,696	6,361	6,026	5,691	5,357	5,022	4,687	4,352	4,017
$c(\text{Br}_2)$	0,000	0,167	0,335	0,502	0,670	0,837	1,004	1,172	1,339	1,507	1,674	1,841
Probe	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
$c(\text{HBr})$	3,683	3,348	3,013	2,678	2,343	2,009	1,674	1,339	1,004	0,670	0,335	0,000
$c(\text{Br}_2)$	2,009	2,176	2,343	2,511	2,678	2,846	3,013	3,180	3,348	3,515	3,683	3,850

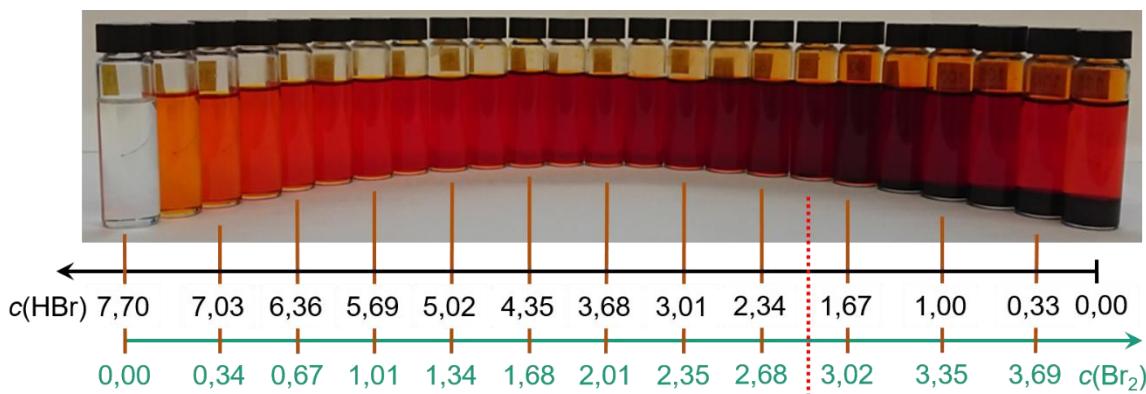


Abbildung 19: 24 Glasfläschchen mit verschiedenen HBr/Br₂-Gemischen in wässriger Lösung, die als Posolyt in der positiven Halbzelle der H₂/Br₂-RFB verwendet werden. Die Konzentrationsänderungen sind an den nummerierten Linien zu erkennen. Die rot gestrichelte Linie zeigt den Übergang zwischen dem einphasigen wässrigen Elektrolyten (linke Seite) und dem zweiphasigen Elektrolytsystem (rechte Seite). Rechts der roten Linie für $c(\text{HBr}) \leq 1,67 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) \geq 3,02 \text{ M}$ ist Brom teilweise separiert und liegt als zweite Phase parallel zur wässrigen Phase vor.

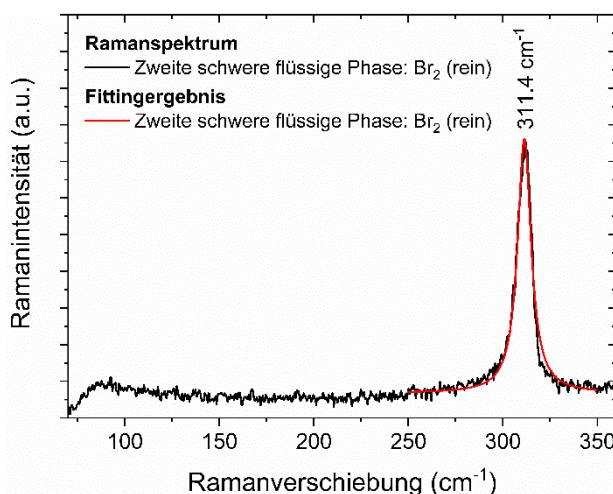


Abbildung 20: Ramanspektrum und Ramanfitting der zweiten, schweren Phase in wässriger HBr/Br₂-Elektrolyten für $c(\text{HBr}) \leq 1,67 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) \geq 3,02 \text{ M}$ mit einem einzelnen starken Signalpeak bei $\tilde{\nu} = 311,4 \text{ cm}^{-1}$.

Die sichtbare charakteristische Ramanverschiebung ist in der Literatur als Signal für reines molekulares Brom bekannt [118,207,209,239]. In den Bereichen mit Ramanverschiebungen bei $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ bis 3700 cm^{-1} werden keine weiteren Ramansignale ermittelt, welche auf eine Existenz von Wasser charakteristisch hinweisen. Die Ramanverschiebungen $\tilde{\nu}$ von Wasser und Wasser in HBr-Lösungen sind hinreichend in der Literatur bekannt [240–246]. Dies bedeutet, dass die zweite und schwere flüssige Phase wasserfreies, reines Brom Br_2 ist. Nimmt die Bromidkonzentration in der wässrigen Phase ab, während die Bromkonzentration zunimmt, was während des Ladevorgangs des Elektrolyten der Fall ist, stehen nicht mehr ausreichend Bromidionen $\text{Br}^-(\text{aq})$ zur Bildung von Polybromiden $\text{Br}_{2n+1}^-(\text{aq})$ zur Verfügung. Br_2 ist in der wässrigen Phase nicht mehr löslich und bildet eine nicht mischbare zweite Phase, die aus elementarem Br_2 besteht.

In der Bromhalbzelle der Testzelle ist der Ladevorgang durch die Bildung einer schlecht leitenden Bromphase selbst bei Konzentrationen von $c(\text{HBr})$, die etwas höher als $1,67 \text{ M}$ HBr sind, begrenzt. Elementares Br_2 wirkt als Isolator mit einer Leitfähigkeit von $\kappa(\text{Br}_2) = 9,6 \cdot 10^{-7} \text{ mS cm}^{-1}$ ($\vartheta = 0 \text{ }^\circ\text{C}$) [247] und reduziert damit die Elektrolytleitfähigkeit in der Zelle. Als unpolare Substanz haftet Br_2 in den Poren der Filzelektrode. Eine Spannungserhöhung im galvanostatischen Betrieb ist die Folge (Abbildung 18a). Durch die Oxidationsreaktion in der Bromhalbzelle während des Ladevorgangs treten lokal höhere Bromkonzentrationen im Vergleich zum Elektrolyten im Tank auf. Im Zelltest konnte eine Bildung von elementarem Br_2 bereits bei $i = +250 \text{ mA cm}^{-2}$ und Konzentrationen von $c(\text{HBr}) \leq 2,005 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) \geq 2,846 \text{ M}$ in der Zelle ermittelt werden. Je nach Stromdichte ist jedoch eine Aufladung bis zu $c(\text{HBr}) < 1 \text{ M}$ möglich, da flüssiges Br_2 aus der Zelle in den Tank fließt. Kosek et al. [43] schlägt in einer Arbeit aus dem Jahr 1984 vor, die Batterie mit einem Br_2 -gesättigten Elektrolyten zu betreiben, um eine möglichst geringe Massentransportlimitierung in der Batterie zu erreichen. Anhand der vorliegenden Ergebnisse ist dies nur für den Entladevorgang sinnvoll möglich, während im Ladevorgang unnötig hohe Überspannungen erreicht werden, wenn elementares Br_2 in der Zelle verbleibt.

7.3 Löslichkeitskurve und deren empirische Beschreibung

Um die genaue Überlagerung zwischen den sich stöchiometrisch durch die elektrochemische Reaktion ändernden Konzentrationen von HBr und Br_2 in der H_2/Br_2 -RFB und der Löslichkeitsgrenze von Br_2 in wässriger HBr Lösung zu bewerten, wird eine Löslichkeitskurve für Br_2 in HBr-Lösungen bestimmt und mit der Arbeitskurve (Gl. 41) des Elektrolyten in der Zelle verglichen:

$$\text{Gl. 41} \quad c(\text{Br}_2, \text{absolut}) = \frac{c(\text{HBr},0)}{2} \cdot \left(1 - \frac{c(\text{HBr,absolut})}{c(\text{HBr},0)} \right) = 3,85 \text{ M} \left(1 - \frac{c(\text{HBr,absolut})}{7,7 \text{ M}} \right)$$

In Wasser beträgt die Bromlöslichkeit $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und ist näherungsweise mit Werten aus der Literatur [96,103,105,106] übereinstimmend. Die Löslichkeit von Brom in HBr nimmt mit höherer HBr-Konzentration aufgrund der Bildung von Polybromiden zu und ist in Abbildung 21 dargestellt (schwarze Punkte).

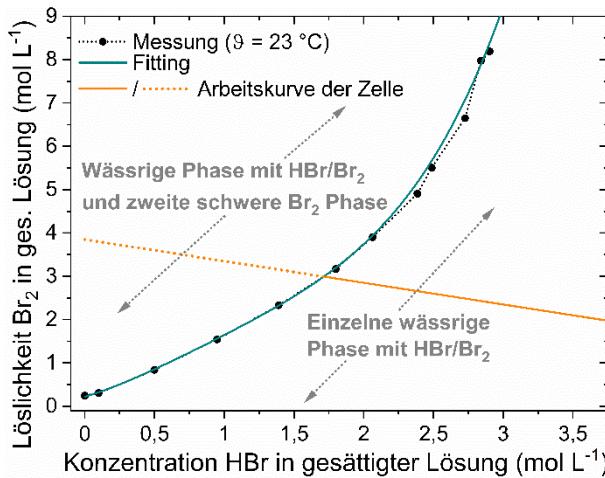


Abbildung 21: Löslichkeit von Br_2 in wässrigen HBr -Lösungen in Abhängigkeit von der HBr -Konzentration in der Lösung (schwarze Punkte und grüne Fittinglinie) für $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und Überlagerung mit der Betriebskurve (orange Linie) des Elektrolyten in der H_2/Br_2 -RFB bei stöchiometrischer Konzentrationsänderung. Beide Konzentrationen gelten für den Sättigungszustand des Elektrolyten.

Für Sättigungskonzentrationen bei $c(\text{HBr, sat}) < 1,5 \text{ M}$ steigt die Bromkonzentration etwa linear mit der Bromidkonzentration an. Für $c(\text{HBr, sat}) > 1,5 \text{ M}$ nimmt die Löslichkeit von Brom in zunehmender Bromidkonzentration zu. Es können mehr Brommoleküle pro Bromidion gelöst werden. Für $c(\text{HBr}) < 1,5 \text{ M}$ liegt ein Konzentrationsverhältnis zwischen $c(\text{Br}_2)$ und $c(\text{HBr})$ von $< 1,54$ vor. In diesem Bereich liegt Brom theoretisch zu etwa 50 mol% als Br_3^- und zu 50 mol% als Br_5^- vor. Für $c(\text{HBr}) \geq 2,31 \text{ M}$ ist dieses Konzentrationsverhältnis zwischen komplexiertem Brom und Bromid ≥ 2 und nimmt mit steigender Bromidkonzentration zu. Theoretisch liegen bei höheren Konzentrationen nur noch Br_5^- und Br_7^- vor. Die Löslichkeit von Br_2 in HBr wurde bereits in der Literatur untersucht [248], jedoch basierend auf der HBr -Ausgangskonzentration des Löslichkeitsversuchs. In der H_2/Br_2 -RFB liegen jedoch geringere tatsächliche Konzentrationen von HBr im Sättigungszustand mit $c(\text{Br}_2, \text{ sat})$ vor, weshalb die Konzentrationen in dieser Arbeit um die Massen- und Volumenänderung korrigiert werden. Abbildung 21 zeigt die Bromkonzentration im gesättigten Zustand $c(\text{Br}_2, \text{ sat})$ in Bezug auf die HBr -Konzentration, ebenfalls für den gesättigten Zustand $c(\text{HBr, sat})$. Diese Korrektur ist notwendig, um die Löslichkeit unter realen Konzentrationsverhältnissen der Elektrolyte in der Zelle zu erhalten. Um die Löslichkeit von Brom in wässrigen Lösungen von HBr empirisch für gesättigte Lösungen mit $c(\text{Br}_2, \text{ sat})$ und $c(\text{HBr, sat})$ zu beschreiben, wird eine Regression mit einer Polynomfunktion vierten Grades eingeführt:

$$\text{Gl. 42} \quad c(\text{Br}_2, \text{ sat}) = e \cdot c(\text{HBr, sat})^4 + d \cdot c(\text{HBr, sat})^3 + c \cdot c(\text{HBr, sat})^2 + b \cdot c(\text{HBr, sat}) + a$$

Die Konstanten in Gl. 42 haben folgende Werte: $a = 0,2206 \text{ mol L}^{-1}$, $b = 0,954$, $c = 0,8807 \text{ L mol}^{-1}$, $d = -0,5831 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ und $e = 0,1723 \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3}$. Diese Konstanten sind gültig bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen $0 \text{ M} \leq c(\text{HBr, sat}) \leq 2,9 \text{ M}$. Der Schnittpunkt zwischen der Arbeitskurve der Zelle, welche die Konzentrationen von HBr und Br_2 im Elektrolyten in der Zelle bzw. im Tank darstellt, aus Gl. 41 und der Löslichkeitskurve nach Gl. 42 ist somit der kritische Punkt, an dem eine mit Brom gesättigte Elektrolytlösung in der positiven Halbzelle vorliegt. In Abbildung 21 ist dieser Punkt durch den Schnittpunkt der grünen

und orangen Linie bei $c(\text{HBr, sat}) = 1,7 \text{ M}$ HBr und $c(\text{Br}_2, \text{ sat}) = 3 \text{ M}$ Br_2 dargestellt. Bei höheren Konzentrationen von Brom und niedrigeren Konzentrationen von Bromid ist zusätzlich zur wässrigen Phase eine zweite, reine Bromphase im Elektrolytgemisch vorhanden und die Bromkonzentration in der wässrigen Phase ist gemäß Gl. 42 definiert.

7.4 Leitfähigkeit von $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolytlösungen

Da aufgrund der schnellen Elektrodenkinetik [44] und der großen Reaktionsoberflächen in der verwendeten Filzelektrode hohe Stromdichten angestrebt werden, ist eine hohe Elektrolytleitfähigkeit über den gesamten Betriebsbereich eine notwendige Eigenschaft von H_2/Br_2 -RFB-Elektrolyten. Die Leitfähigkeiten reiner HBr-Lösungen sind aus der Literatur bekannt [46,95] und sollen mit denen selbst gemessener bromhaltiger Elektrolyte verglichen werden. Die beiden dargestellten Linien (Abbildung 22a - rote und orange Linie) in der Grafik stellen Leitfähigkeitswerte aus der verfügbaren Literatur [46,95] bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ dar.

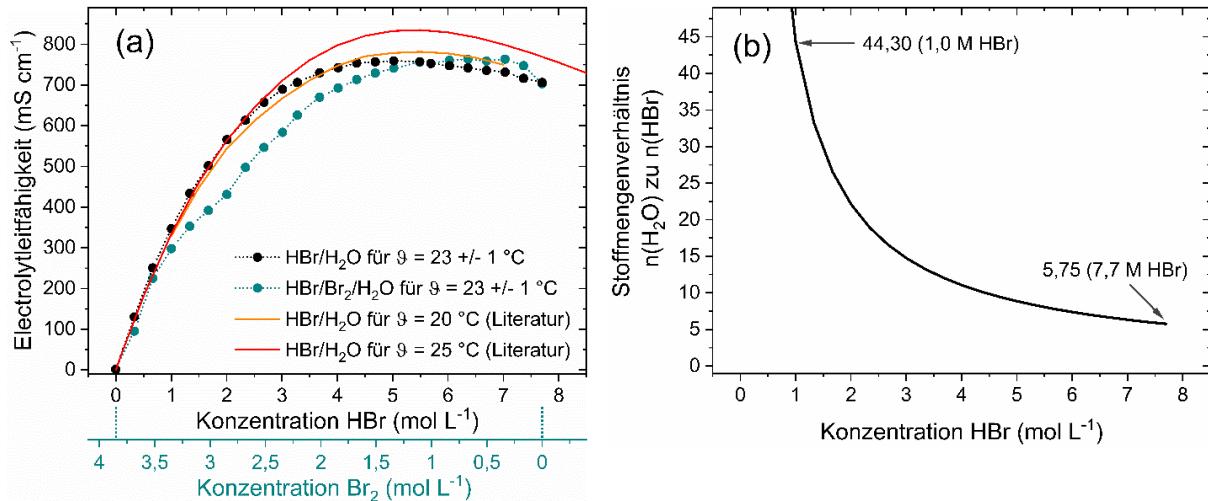


Abbildung 22: Elektrolytleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration $c(\text{HBr})$ in einer reinen HBr-Lösung (schwarze Punkte) und einer HBr/Br₂-Lösung (grüne Punkte) für eine Bromhalbzelle. Messungen sind als Punkte und Literaturwerte [46,95] als Linien dargestellt und (b) Stoffmengenverhältnis zwischen Wasser H₂O und HBr in den untersuchten Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration.

Mit zunehmender HBr-Konzentration steigt die gemessene elektrolytische Leitfähigkeit beider Elektrolyte bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ bis zu einer Maximalleitfähigkeit bei einer bestimmten HBr-Konzentration und fällt für hohe HBr-Konzentrationen langsam ab. Gemessene Leitfähigkeiten reiner HBr-Lösungen (Abbildung 22a - schwarze Punkte) sowie an HBr/Br₂-Elektrolyten (Abbildung 22a - grüne Punkte) folgen diesem Trend. Die gemessene Leitfähigkeit der HBr-Lösungen und die Referenzkurve aus Ref. [95] bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ stimmen grundsätzlich überein. Für Lösungen, die Br₂ enthalten, steigt die Leitfähigkeit langsamer an. Die Leitfähigkeiten sind bei Einsatz von Br₂ im Elektrolyten für $c(\text{HBr}) < 5,69 \text{ M}$ kleiner als im reinen HBr/H₂O-Elektrolyten. Für $c(\text{HBr}) \geq 1 \text{ M}$ (bzw. $c(\text{Br}_2) \leq 3,35 \text{ M}$) sind in beiden Elektrolyten hohe Leitfähigkeiten von $\kappa(\text{aq}) \geq 298 \text{ mS cm}^{-1}$ für den Betrieb der Elektrolyte in der Batterie relevant. Für $c(\text{HBr}) < 1 \text{ M}$ bzw. $c(\text{Br}_2) > 3,35 \text{ M}$ sinkt die elektrolytische Leitfähigkeit stark ab und erreicht eine

Leitfähigkeit nahe der von destilliertem Wasser. In diesem Bereich verbleibt Brom überwiegend in seiner eigenen, separaten Phase und hat wenig Einfluss auf die Leitfähigkeit der wässrigen Lösung.

Hohe Leitfähigkeiten bis $\kappa(\text{aq}) = 763,2 \text{ mS cm}^{-1}$ werden durch den Ladungstransport mittels des Grotthuß-Mechanismus in sauren wässrigen Lösungen erreicht [249,250]. Die Leitfähigkeitspeaks beider Elektrolyte ($c(\text{HBr}) = 5,02 \text{ M}$, $\kappa(\text{aq}) = 759,3 \text{ mS cm}^{-1}$ in $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten und $c(\text{HBr}) = 6,36 \text{ M}$, $\kappa(\text{aq}) = 763,2 \text{ mS cm}^{-1}$, in $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten) hängen von der Dissoziation des HBr ab. Für niedrige HBr -Konzentrationen wird angenommen, dass Bromwasserstoffsäure mit $pK_s = -9$ [94] in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vorliegt. Durch die Bildung einer Solvathülle aus Wasser um die entgegengesetzt geladenen Ionen H^+ und Br^- können diese keine starken ionischen Wechselwirkungen untereinander ausbilden. Das Stoffmengenverhältnis zwischen $n(\text{H}_2\text{O}, \text{absolut})$ und $n(\text{HBr}, \text{absolut})$ im Elektrolyten ist sehr groß und bis zu 44,3 in 1 M HBr -Lösung (Abbildung 22b). Bei höheren HBr -Konzentrationen im Bereich der Peaks ist der Dissoziationsgrad α begrenzt ($\alpha = 98\%$ bei $c(\text{HBr}) = 6,82 \text{ M}$; errechnet aus Ref. [251]). Die Menge der Wassermoleküle reicht im Verhältnis zu den vorhandenen HBr -Molekülen nicht mehr aus, um eine geschlossene Solvathülle für alle Bromidionen und Protonen zu bilden. Bei einer 7,7 M HBr Lösung sind theoretisch nur noch 5,75 Wassermoleküle vorhanden, um ein Proton und ein Bromidion zu solvatisieren (Abbildung 22b). Gegensätzlich geladene Ionen ziehen sich gegenseitig an und können sich aufgrund der fehlenden Solvatationshülle nicht frei im elektrischen Feld bewegen. Der Grotthuß-Mechanismus ist gehemmt. Dieser Zustand überwiegt im Bereich des Peaks und bei höheren HBr -Konzentrationen in bromhaltigen Elektrolyten, was zu leicht abnehmenden Elektrolytleitfähigkeiten führt.

Für $c(\text{HBr}) > 5,69 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) < 1 \text{ M}$ ($\kappa(\text{aq}) = 752,8 \text{ mS cm}^{-1}$ bei 5,59 M HBr) ist die Leitfähigkeit der bromhaltigen Elektrolyte höher als die Leitfähigkeit der bromfreien Elektrolyte. Da in der bromhaltigen Lösung verschiedene Polybromide in geringen Mengen vorhanden sind, ist eine regelmäßige Anordnung von schwach solvatisierten Protonen und Bromidionen in der hochkonzentrierten HBr -Lösung nicht mehr gegeben. Polybromide haben größere hydrodynamische Räume, einschließlich geringerer lokaler Ladungsdichten. Protonen und Bromidionen ziehen sich gegenseitig weniger stark an. Dadurch kommt es zu Unregelmäßigkeiten in der Anordnung der Protonen und Bromidionen in der Lösung zueinander. Der Grotthuß-Mechanismus kann einfacher ablaufen, da die benötigten Oxoniumionen und Wassermoleküle weniger starr und geordnet an einem festen Platz in der Lösung verbleiben. Die Verfügbarkeit von Br_2 im Bereich von $c(\text{HBr}) > 5,69 \text{ M}$ hat jedoch einen geringen Einfluss auf die allgemein hohe Leitfähigkeit dieser Elektrolyte.

Der Einfluss der Polybromide auf die Leitfähigkeit wird im Abschnitt 7.12 beschrieben, während die Polybromidzusammensetzung der Elektrolyte in den Unterabschnitten 7.10 und 7.11 der Elektrolytproben diskutiert wird. Die generell hohen Leitfähigkeiten zwischen $298 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{aq}) \leq 763,2 \text{ mS cm}^{-1}$ für den wässrigen HBr/Br_2 -Elektrolyten zwischen $1,0 \text{ M} \leq c(\text{HBr}) \leq 7,7 \text{ M}$ sind für eine Anwendung des Elektrolyten in der Batterie von Vorteil und ermöglichen geringere ohmsche Überspannungen im Betrieb.

7.5 Ionenleitfähigkeit der Nafion™ 117 Membran in HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten

Neben der Elektrolytleitfähigkeit ist eine hohe ionische Leitfähigkeit der verwendeten Nafion™ 117 Membran für eine hohe Leistungsfähigkeit der Zelle erforderlich. Hierbei weist eine in Wasser gequollene Membran mit $\kappa(\text{Membran}) = 90 \text{ mS cm}^{-1}$ ungefähr die gleiche Leitfähigkeit auf, wie eine in 1,0 M H₂SO₄ gequollene Membran [252]. Die spezifische Leitfähigkeit der Membran ist damit geringer als die Elektrolytleitfähigkeit von HBr-Elektrolyten mit $\kappa(\text{aq}) \geq 298 \text{ mS cm}^{-1}$. Hinzukommend erhöht sich die Elektrolytleitfähigkeit mit steigender HBr-Konzentration (Abschnitt 7.4). Um den Einfluss von Brom/Bromidelektrolyten auf die Membran zu untersuchen, werden Zellwiderstände einer Zelle mit Hilfe von EIS aufgenommen, in der eine in Reinstwasser gequollene (15 h) Nafion™ 117 Membran eingebaut ist. Zum einen wird diese Zelle mit 7,7 M HBr/H₂O und zum anderen mit einer Mischung aus 1,0 M HBr/3,35 M Br₂/H₂O-Lösung betrieben. Es wird im Versuch die Offset-Stromdichte verändert, wobei der geladene Elektrolyt ($c(\text{HBr, absolut}) = 1 \text{ M}$, $c(\text{Br}_2, \text{ absolut}) = 3,35 \text{ M}$) im Entlademodus mit negativen Stromdichten und der entladene Elektrolyt ($c(\text{HBr, absolut}) = 7,7 \text{ M}$, $c(\text{Br}_2, \text{ absolut}) = 0 \text{ M}$) im Lademodus mit positiven Stromdichten untersucht werden. Die ohmschen Widerstände $R(\text{ohm})$ der Zelle sind in Abbildung 23 dargestellt.

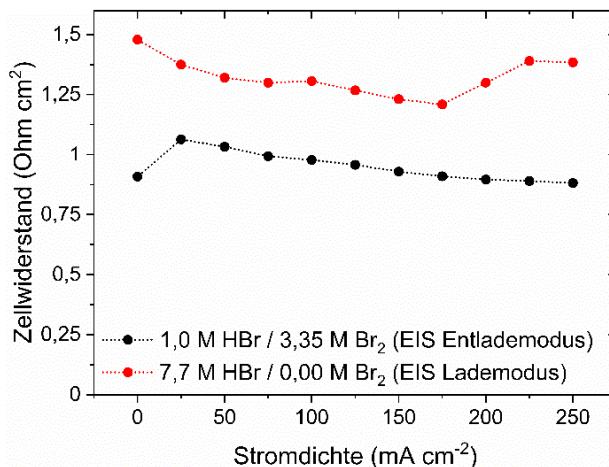


Abbildung 23: Ohmsche Widerstände $R(\text{ohm})$ der H₂/Br₂-RFB-Einzelzelle gemessen mit EIS für verschiedene konstante Offsetstromdichten mit Elektrolyten aus $c(\text{HBr, absolut}) = 7,7 \text{ M}$ im Lademodus (rot) und mit einem Elektrolyten aus $c(\text{HBr, absolut}) = 1,0 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2, \text{ absolut}) = 3,35 \text{ M}$ im Entlademodus (schwarz). Im Entlademodus sind Stromdichten i negativ.

Der durchschnittliche Zellwiderstand ist mit $R(\text{ohm}) = 1,32 \Omega \text{ cm}^2$ für eine Zelle, die entladene, Br₂-freie 7,7 M HBr/H₂O-Elektrolyte enthält, um 39,5 % höher als mit $R(\text{ohm}) = 0,95 \Omega \text{ cm}^2$ für einen 1 M HBr/3,35 M Br₂/H₂O-Elektrolyten, obwohl die Protonenkonzentration im 7,7 M HBr Elektrolyten um $\Delta c(\text{H}^+) = 6,7 \text{ M}$ größer ist. Dies steht im direkten Widerspruch zur Leitfähigkeit beider Elektrolyte mit $\kappa(\text{aq}) = 298,0 \text{ mS cm}^{-1}$ bei 1 M HBr/3,35 M Br₂/H₂O und $\kappa(\text{aq}) = 705,8 \text{ mS cm}^{-1}$ bei 7,7 M HBr/H₂O. Gleichzeitig wird davon ausgegangen, dass sich die ohmschen Widerstände der Elektroden, der Stromsammel und der Stromableiter, sowie deren Übergangswiderstände bei gleichem Zellaufbau nicht

ändern, wofür eine Änderung der Membranleitfähigkeit für die unterschiedlichen Zellwiderstände verantwortlich ist. Diese Tendenzen stimmen im Kern mit den Beobachtungen zu Membranuntersuchungen durch Yeo et al. [44] und Kosek et al. [43] überein.

Bei hohen Konzentrationen von HBr (7,7 M) in wässriger Lösung kommt es zur Erhöhung des Membranwiderstands durch eine Austrocknung der Nafion™ 117 Membran [43]. Nafion™ 117-Membranen bieten eine hohe Leitfähigkeit, wenn sie vollständig hydratisiert vorliegen [124], was einem Wassergehalt von mindestens 15 bis 16 Wassermolekülen je Sulfonatgruppe in der Membran entspricht [124,134]. Zum einen ist die verwendete Membran in Wasser gequollen und zum anderen kann ein Austausch von Wasser mit dem wässrigen HBr-Elektrolyten erfolgen. Während bei einer HBr Konzentration von $c(\text{HBr}) = 1 \text{ M}$ ein Dissoziationsgrad α von nahezu $\alpha = 100 \%$ im Elektrolyten vorliegt, nimmt dieser mit steigender HBr Konzentration ab. Bei einer 7,7 M HBr/H₂O Lösung liegen nur $\alpha = 83,0 \%$ des HBr dissoziiert vor, während bei einer 48 gew.-% HBr nur $\alpha = 67,3 \%$ der Moleküle dissoziiert vorliegen (Werte errechnet aus Marcus [251]). Mit steigender HBr-Konzentration in wässriger Lösung liegen nicht genügend Wassermoleküle in Lösung vor [43], um alle Protonen und Bromidionen ausreichend zu hydratisieren (Abbildung 22b). Gleichzeitig ist der absorbierte Elektrolytgehalt in der Membran bei hohen HBr-Konzentrationen stark begrenzt [44]. Bei einer 7,7 M HBr Lösung stehen nur 5 bis 6 Wassermoleküle für beide Ionen, ein Proton und ein Bromidion zur Hydratisierung zur Verfügung, was nicht ausreichend ist. Jedoch bevorzugt die HBr-Säure die Abgabe und Hydratisierung ihres Protons aufgrund ihres niedrigen pK_s -Wertes: $pK_s \approx -8,2$ bis -9 [94,251].

Sowohl Sulfonsäuregruppen ($pK_s \approx -3$ bis -6 [124,253,254]), als auch die nicht dissozierte HBr-Säure streben aufgrund ihrer pK_s -Werte die dissozierte Form ihrer Säuren in wässriger Lösung an. Bei einem Mangel an Wasser zur Hydratisierung von Protonen, Bromidionen und Sulfonaten liegt zwischen den Säuren des Elektrolyten und der Membran eine Konkurrenz um die Wassermoleküle vor. Da HBr aufgrund des niedrigeren pK_s -Wertes die stärkere Säure ist, bindet diese Wasser im Zuge der Hydratisierung stärker an sich. Der Membran wird dadurch Wasser entzogen, was zur Austrocknung einzelner Kanäle in der Nafion™-Struktur führt. Einbußen in der Membranleitfähigkeit sind bereits erkennbar, wenn je Sulfonatgruppe weniger als 10 Wassermoleküle vorhanden sind [134]. Da Nafion™ 117 Membranen nur eine hohe Leitfähigkeit besitzen, wenn die Sulfonatgruppen und Protonen in den Kanälen vollständig hydratisiert sind [124], und zusätzlich die einzelnen H₃O⁺/H₂O-Einheiten um die Sulfonatgruppen durch Wassermoleküle miteinander verbunden sind [134], nimmt die Membranleitfähigkeit bei einem Mangel an Wasser ab. Für hohe HBr-Konzentrationen ist dies der Fall. Anhand der Daten nach Marcus [251] liegt für eine Stoffmengenkonzentration von $c(\text{HBr}) \leq 6,82 \text{ M}$ ein Dissoziationsgrad $\alpha \geq 95 \%$ vor, wodurch dieser nachteilige Effekt mit abnehmender HBr-Konzentration überproportional stark abnimmt und somit überwiegend im Konzentrationsbereich zwischen $6,82 \text{ M} \leq c(\text{HBr}) \leq 7,7 \text{ M}$ auftritt.

7.6 Redoxpotential der Bromhalbzelle mit Br/Br₂-Elektrolyten

Um eine hohe Zellspannung für eine hohe Zellleistung während des Betriebs zu erreichen, ist eine hohe thermodynamische Ruhespannung $E(i=0)$ der Zelle Voraussetzung. Diese Ruhespannung basiert auf den Halbzellruhepotentialen $\Delta\varphi(\text{OCV})$ beider Elektroden. Für eine hohe Zellspannung E ist damit ein hohes Potential der positiven Brom-/Bromidhalbzelle erforderlich. Halbzellpotentiale von Zellen im Leerlauf bzw. Redoxpotentiale eines Redoxpaars sind nach Nernst, wie in Gl. 43 für das Br⁻/Br₂ Redoxpaar dargestellt definiert:

$$\text{Gl. 43 } \Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}} = \varphi^o(\text{Br}^-|\text{Br}_2) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Br}^-)^2}{a(\text{Br}_2)} = \varphi^o(\text{Br}^-|\text{Br}_2) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c(\text{Br}^-)^2 \cdot \gamma(\text{Br}^-)^2}{c(\text{Br}_2) \cdot \gamma(\text{Br}_2)}$$

Das Standardredoxpotential $\varphi^o = (\text{Br}^-|\text{Br}_2)$ beträgt 1,09 V [98]. Das Potential $\Delta\varphi = (\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ hängt von den Aktivitäten $a(\text{Br}_2)$ und $a(\text{Br}^-)$ des Redoxpaars ab, bzw. von den Konzentrationen $c(\text{HBr})$ und $c(\text{Br}_2)$ in Lösung und den zugehörigen Aktivitätskoeffizienten $\gamma(\text{HBr})$ und $\gamma(\text{Br}_2)$ ab. Redoxpotentiale des HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten werden an einer Glassy-Carbonelektrode ermittelt.

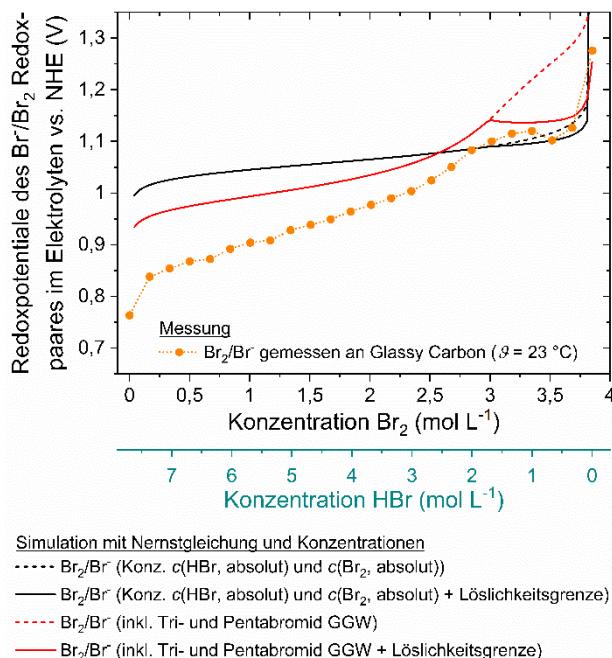


Abbildung 24: Redoxpotential des Br/Br₂-Redoxpaars in wässriger Lösung durch Messung (orange Punkte) im Vergleich zu simulierten Redoxpotentialen nach Nernst mit rein konzentrationsbezogenen Änderungen aus Gl. 43 (schwarze Linie) und zusätzlich unter Berücksichtigung der chemischen Polybromidgleichgewichte des Tribromids und Pentabromids (rote Linie).

In Abbildung 24 sind gemessene Redoxpotentiale des Brom/Bromid-Redoxpaars (orange Punkte) für $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ aufgetragen. Das Potential steigt für Elektrolytzusammensetzungen von $c(\text{HBr}) = 7,7\text{M}$ / $c(\text{Br}_2) = 0\text{M}$ mit $\Delta\varphi = (\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}} = 0,76\text{ V}$ bis $c(\text{HBr}) = 1\text{M}/c(\text{Br}_2) = 3,35\text{ M}$ mit $\Delta\varphi = (\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}} = 1,12\text{ V}$ an, fällt bei $c(\text{HBr}) = 0,67\text{ M}/c(\text{Br}_2) = 3,69\text{ M}$ leicht ab und steigt erneut stark an bis $c(\text{HBr}) = 0\text{M}/c(\text{Br}_2) = 3,85\text{ M}$. Der Potentialanstieg zwischen $0\text{M} \leq c(\text{Br}_2) \leq 3,35\text{ M}$ aufgrund ansteigender Br₂-Konzentrationen bei gleichzeitig abnehmender HBr-Konzentration, beruht auf deren Konzentrationsänderung durch die elektrochemische Reaktion des Redoxpaars in der Zelle. Der Abfall des

Potentials für $c(\text{Br}_2) \geq 3,02 \text{ M}$ basiert auf der geringeren Löslichkeit des Br_2 (Abschnitt 7.2), wodurch die Bromkonzentration in der wässrigen Lösung abnimmt und das Redoxpotential in der Folge nach Nernst abflacht bzw. abnimmt. Ab $c(\text{Br}_2) \geq 3,69 \text{ M}$ nimmt die HBr-Konzentration so stark ab ($c(\text{HBr}) \leq 0,67 \text{ M}$), dass die geringe Br_2 -Konzentration in wässriger Lösung ausreichend ist, um ein stark ansteigendes Potential auszulösen, wobei maximal eine reine Mischung aus Wasser und Br_2 ohne Bromid als Elektrolyt vorliegt ($c(\text{Br}_2) = 3,85 \text{ M}$).

Die schwarze Linie in Abbildung 24 zeigt das nach Gl. 43 simulierte Redoxpotential des Br^-/Br_2 -Redoxpaars rein basierend auf absoluten Konzentrationen von $c(\text{Br}^-$, absolut) und $c(\text{Br}_2$, absolut), wobei angenommen wird, dass die Aktivitäten und Konzentrationen gleiche Werte annehmen und für die Aktivitätskoeffizienten gilt: $\gamma(\text{HBr}) = \gamma(\text{Br}_2) = 1$. Das simulierte Potential ist im nutzbaren Konzentrationsbereich wesentlich höher als das gemessene Potential. Auch unter Berücksichtigung des Tri- und Pentabromidgleichgewichts bzw. der geringeren Konzentrationen an freiem Br_2 (Abbildung 24 – rote Linie) sind die simulierten Redoxpotentiale im gesamten Untersuchungsbereich wesentlich größer als die gemessenen Werte. Während in der Simulation ideal verdünnte Elektrolytlösungen angenommen werden, liegen in der Realität stark konzentrierte Elektrolyte vor und der Aktivitätskoeffizient der Bromwasserstoffsäure $\gamma(\text{HBr})$ kann nicht mehr vernachlässigt werden.

Bei hohen HBr Konzentrationen $c(\text{HBr}) > 1,2 \text{ M}$ sind Aktivitätskoeffizienten mit $\gamma(\text{HBr}) > 1$ vorhanden, wie aus [255] errechnet wurde. Zunehmend größere Aktivitäten $a(\text{HBr})$ liegen bei steigenden Konzentrationen $c(\text{HBr})$ und gleichzeitig steigenden $\gamma(\text{HBr})$ vor [255], wenn Gl. 44 in Betracht gezogen wird. Zunehmende Aktivitäten des HBr führen nach Nernst (Gl. 43) zu einem abnehmenden Redoxpotential.

$$\text{Gl. 44} \quad a(\text{HBr}) = c(\text{HBr}) \cdot \gamma(\text{HBr})$$

Włodarczyk et al. [122,256] zeigen, dass ansteigende Aktivitätskoeffizienten des HBr bei hohen Werten für $c(\text{HBr})$ zu einer starken Abnahme des Redoxpotentials des Bromelektrolyten an der Elektrode im Vergleich zu einer konzentrationsbasierten Kalkulation führen. Aktivitätskoeffizienten $\gamma(\text{Br}_2)$ des Br_2 spielen im gesamten Konzentrationsbereich eine zu vernachlässigende Rolle, da Br_2 eine neutrales Molekül darstellt, während die hohen Konzentrationen von H^+ und Br^- zu großen Werten von $\gamma(\text{HBr}) > 1$ führen [122]. Je höher die HBr-Konzentration, desto niedriger ist das Redoxpotential und damit die thermodynamische Zellspannung.

7.7 Definition des Betriebsbereiches für HBr/Br₂-Elektrolyte

Die Definition des Einsatzbereiches von HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten in Form von Grenzkonzentrationen wird durch die Definition von Konzentrationen für die jeweiligen Ladungszustände (*SoC*) festgelegt. Der Ladungszustand (*SoC*) gibt für die Bromhalbzelle an, wieviel Energie in der Batterie momentan gegenüber einem festgelegten Maximalwert an speicherbarer Energie [48] gespeichert ist und basiert auf Konzentrationen von HBr und Br₂ und deren Änderung während des Zyklievorgangs.

Diese Definition wird auf der Basis der Leitfähigkeit von Elektrolyt und Nafion™ 117 Membran (Abschnitte 7.4 und 7.5) und der Mischungslücke (Abschnitte 7.2 und 7.3) von HBr/Br₂-Elektrolyten bestimmt. $SoC = 0\%$ entspricht hierbei einem Elektrolytgemisch aus $c(\text{HBr, absolut}) = 7,7\text{ M}$ HBr und $c(\text{Br}_2, \text{ absolut}) = 0\text{ M}$ Br₂ in H₂O, mit einer Leitfähigkeit von $\kappa(\text{aq}) = 705,8\text{ mS cm}^{-1}$. Elektrolyt in technischer Reinheit ist mit $c(\text{HBr}) = 8,8\text{ M}$ (48 gew.-%) verfügbar, jedoch nehmen mit steigender HBr-Konzentration die Elektrolytleitfähigkeit und vor allem die Membranleitfähigkeit ab. Gleichzeitig ermöglicht die Anwendung einer 8,8 M HBr-Lösung die Mischung mit BCA-Salzen und Wasser, um eine 7,7 M HBr-Elektrolytlösung zu erreichen. Für $SoC = 100\%$ wird der Betriebspunkt mit $c(\text{HBr, absolut}) = 1\text{ M}$ und $c(\text{Br}_2, \text{ absolut}) = 3,35\text{ M}$ in wässriger Lösung gewählt. Ein Laden des Elektrolyten für geringere HBr-Konzentrationen $c(\text{HBr}) < 1\text{ M}$ ist wegen des starken Abfalls der elektrolytischen Leitfähigkeit mit $\kappa(\text{aq}) < 298,0\text{ mS cm}^{-1}$ nicht zielführend.

Darüber hinaus wird der Arbeitsbereich der positiven Bromhalbzelle ab $SoC > 89,40\%$ von der begrenzten Löslichkeit des Br₂ im wässrigen Elektrolyten überlagert. Die Bildung von Br₂ in der positiven Halbzelle führt zwar zu einer ohmschen Überspannung, ist aber stark vom Elektrodentyp sowie von der Stromdichte und dem Elektrolytdurchfluss abhängig. Eine geringe Überlappung von Betriebskurve und Bildung von elementarem Brom ist akzeptabel, um gleichzeitig eine hohe nutzbare Elektrolytkapazität zu erreichen. Die absoluten Konzentrationen von HBr und Br₂ als Funktion des SoC sind durch Gl. 45 und Gl. 46 definiert:

$$\text{Gl. 45} \quad c(\text{HBr, absolut}) = 6,7\text{ M} \cdot (1 - SoC) + 1\text{ M}$$

$$\text{Gl. 46} \quad c(\text{Br}_2, \text{ absolut}) = 3,35\text{ M} \cdot SoC$$

Zusammenfassend ist die Auswahl der Elektrolytkonzentrationen für den SoC -Bereich im Vergleich zu 8,84 M HBr-Lösung und 13,54 M HBr-Lösungen in Abbildung 25 dargestellt und erläutert.

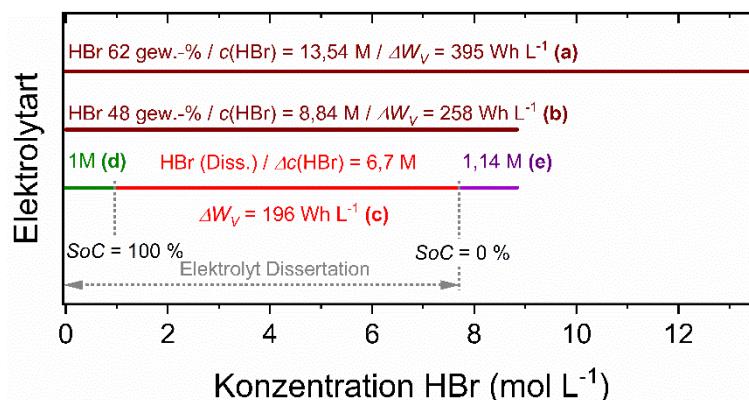


Abbildung 25: Nutzbare Konzentrationsbereiche wässriger HBr-Elektrolyte: (a) HBr 62 gew.-% mit einer Konzentration von $c(\text{HBr}) = 13,0\text{ M}$ und einer Siedetemperatur nahe $9_s = 25\text{ °C}$, (b) HBr 48 gew.-% mit einer 8,8 M HBr-Lösung. Es wird eine 7,7 M HBr Lösung (c+d) eingesetzt, sodass eine Verdünnung z.B. mit BCA-Salzen um 1,14 M HBr (e) erreicht werden kann. Durch die geringen Leitfähigkeiten der wässrigen HBr-Lösung für $c(\text{HBr}) < 1\text{ M}$ wird der Betriebsbereich für $c(\text{HBr}) < 1\text{ M}$ (d) nicht verwendet. Es ergibt sich ein nutzbarer Elektrolyt mit einer nutzbaren Konzentration von $\Delta c(\text{HBr}) = 6,7\text{ M}$. Eine maximale Ladung von 58150 As L⁻¹ und eine Energiedichte von 196 Wh L⁻¹ sind theoretisch umsetzbar (c).

In einigen der nachfolgenden Diagramme sind *SoC*-Werte bis zu 115 % dargestellt. In diesem Bereich sind Konzentrationswerte von $c(\text{HBr}) < 1 \text{ M}$ HBr angegeben. $\text{SoC} = 115 \%$ entspricht einer Mischung aus 0 M HBr / 3,85 M Br₂, also einer reinen Mischung aus Wasser und Brom. Somit ist der gesamte Konzentrationsbereich zwischen $0 \text{ M} \leq c(\text{HBr}) \leq 7,7 \text{ M}$ und $0 \text{ M} \leq c(\text{Br}_2) \leq 3,85 \text{ M}$ Br₂ dargestellt. Mit der Definition des *SoC* ist eine nutzbare HBr-Konzentration von $\Delta c(\text{HBr}) = 6,7 \text{ M}$ erreichbar, was einer volumetrischen Elektrolytkapazität von $179,57 \text{ Ah L}^{-1}$ entspricht. Theoretisch ergibt sich mit einer thermodynamischen Zellspannung von $E^\circ = 1,09 \text{ V}$ eine nutzbare volumetrische Energiedichte von 195,73 Wh L⁻¹.

7.8 Theoretische Konzentrationen und Polybromidgleichgewichte

Ausgehend von der Definition des *SoC*-Bereichs werden die Konzentrationen der Gesamtmenge an Brom $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$ und HBr $c(\text{HBr}, \text{absolut})$ nach Gl. 45 und Gl. 46 und unter Berücksichtigung der Löslichkeitsbeschränkung nach Gl. 42 berechnet. Unter Einbeziehung der Polybromidgleichgewichte für Br₃⁻ und Br₅⁻ werden deren Konzentrationen im Gleichgewicht für verschiedene *SoCs* unter Anwendung der Polybromidmassenwirkungsgesetze nach Gl. 7 bzw. Gl. 10 und Gl. 8 bzw. Gl. 11 ermittelt und dargestellt. Für den gesamten *SoC*-Bereich werden Werte von $K_3 = 16 \text{ mol}^{-1}$ und $K_5 = 37 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ aus Ref. [100,103] angesetzt. Basierend auf diesen Werten werden auch die Bromkonzentration $c(\text{Br}_2, \text{eq})$ und die HBr-Konzentration $c(\text{HBr}, \text{eq})$ im Gleichgewicht (eq) betrachtet. Die simulierten Konzentrationen sind in Abbildung 26 dargestellt.

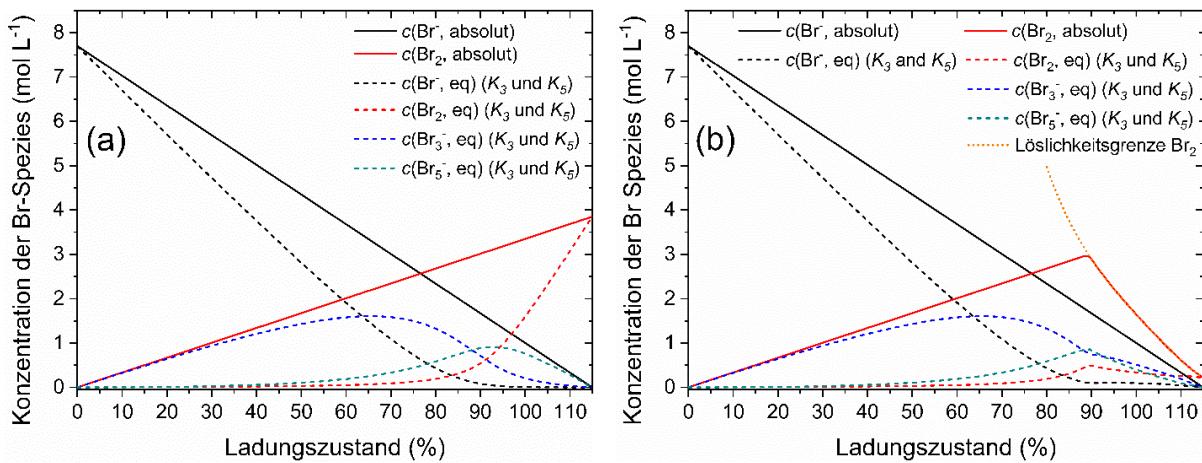


Abbildung 26: Diagramm der simulierten theoretischen Konzentration von $c(\text{HBr}, \text{absolut})$, $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$, $c(\text{Br}_3^-, \text{eq})$, $c(\text{Br}_5^-, \text{eq})$ unter Anwendung der Massenwirkungsgesetze nach Gl. 10 und Gl. 11 mit $K_3 = 16 \text{ L mol}^{-1}$ und $K_5 = 37 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ für (a) ohne Einbeziehung und (b) unter Einbeziehung der Löslichkeitsgrenze von Brom in HBr-Elektrolyten nach Gl. 42. Alle Werte sind in Abhängigkeit vom *SoC* dargestellt. Eine Erklärung für auftretende *SoC*-Werte zwischen $100 \% < \text{SoC} \leq 115 \%$ ist in Abschnitt 7.7 gegeben.

Da K_3 und $K_5 > 1$ sind, neigen beide Gleichgewichtsreaktionen zur überwiegenden Bildung von Polybromiden. Aufgrund des starken Überschusses an Bromid Br⁻ für kleine *SoCs* und der geringen Konzentrationen von Br₂ wird rein rechnerisch für $\text{SoC} < 60 \%$ fast die gesamte Menge an Br₂ zu Br₃⁻ umgesetzt (Abbildung 26a). Während $c(\text{HBr}, \text{eq})$ abnimmt und $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$ insgesamt zunimmt, wird zunehmend

Br_5^- gebildet. Ein maximaler Peak für $c(\text{Br}_3^-, \text{eq})$ bei $SoC = 65,51\%$ und ein Peak für $c(\text{Br}_5^-, \text{eq})$ bei $SoC = 89,4\%$ erscheinen während der SoC -Erhöhung in Abbildung 26. Ihre Lage beruht hauptsächlich auf den Gleichgewichten unter Einsatz des Massenwirkungsgesetzes gemäß Gl. 10 und Gl. 11, wobei die Bromkonzentration proportional bzw. quadratisch in die Berechnung eingeht und gleichzeitig für die Gleichgewichtskonstanten $K_3 < K_5$ gilt. Die vorhandene Konzentration an freien Bromidionen $c(\text{Br}^-, \text{eq})$ ist geringer als die absolute Konzentration $c(\text{Br}^-, \text{absolut})$, da ein Teil des Bromids in den Polybromiden gebunden ist. Die Menge an freiem Brom $c(\text{Br}_2, \text{eq})$ ist sehr gering im Vergleich zu den Polybromidkonzentrationen und nimmt erst für $SoC \geq 80\%$ zu (Abbildung 26a).

Heptabromide werden nicht in die Simulation einbezogen, da ihre Gleichgewichtskonstante in der Literatur nicht bekannt ist. Berücksichtigt man die Löslichkeitsgrenze von Br_2 nach Gl. 42 in wässrigen HBr-Lösungen, so sinkt die Konzentration von Br_2 in wässrigen HBr-Lösungen für $SoC > 89,40\%$ ($c(\text{HBr}) < 1,7\text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) > 3,0\text{ M}$) (Abbildung 26b). Infolgedessen wird weniger Br_5^- gebildet und mehr Br_3^- ist über einen größeren SoC -Bereich vorhanden. Die Bromkonzentration $c(\text{Br}_2, \text{eq})$ nimmt langsam bis zur gemessenen Löslichkeitsgrenze von $0,22\text{ mol L}^{-1}$ Br_2 in Wasser bei $SoC = 115\%$ ab. Die Simulation in Abbildung 26 dient zum Vergleich der simulierten Werte mit den real gemessenen Polybromidkonzentrationen in Abschnitt 7.10. Baldwin [39] hatte mit anderen SoC -Definitionen bereits die Konzentration der einzelnen Substanzen errechnet, jedoch das Gleichgewicht von Br_5^- nicht berücksichtigt und keine weitere Validierung der erhaltenen Werte vorgenommen. Der Verlauf von $c(\text{Br}_3^-, \text{eq})$ in Abbildung 26 ist ähnlich wie in Baldwin [39].

7.9 Ramananalyse der HBr/Br₂/H₂O-Elektrolytproben

Um die Gültigkeit der Polybromidgleichgewichte für hohe Konzentrationen von Br_2 und HBr zu überprüfen, werden die Konzentrationen der einzelnen Polybromide experimentell in dieser Arbeit erstmals bestimmt. Zur Beurteilung der Polybromidzusammensetzung der 24 wässrigen Lösungen (Tabelle 6/Seite 79) werden die Elektrolytproben mittels Ramanspektroskopie untersucht und zeigen Peaks bei einer Ramanverschiebung zwischen $\tilde{\nu} = 125\text{ cm}^{-1}$ und 325 cm^{-1} . Beispielhaft sind für $SoC = 40\%$ und $SoC = 80\%$ Ramanspektren der HBr/Br₂-Elektrolyte in Abbildung 27 dargestellt.

Die Ramanspektren aller 24 untersuchten Proben sind im Anhang einer eigenen Arbeit [51] dargestellt. In den Spektren sind zwei Hauptpeaks mit Ramanverschiebungen bei $\tilde{\nu} = 170\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 260\text{ cm}^{-1}$ auffällig, die in erster Linie der symmetrischen Stretschwiegung von Br_3^- ($\tilde{\nu} = 170\text{ cm}^{-1}$) und Br_5^- , überlagert von Br_7^- ($\tilde{\nu} = 260\text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden. Mit zunehmender Konzentration an Br_2 über den SoC -Bereich nimmt zunächst die Peakgröße bei Br_5^- mit $\tilde{\nu} = 258\text{ cm}^{-1}$ zu. Für $SoC > 60\%$ wird Brom zunehmend in Br_7^- auf Kosten von Br_5^- gespeichert. Die Br_5^- -Konzentration sinkt, während die Br_7^- -Konzentration steigt, was zu einer Verschiebung des Hauptpeaks zu höheren Ramanverschiebungen mit $\tilde{\nu} = 269\text{ cm}^{-1}$ führt (Abbildung 27). Das Vorhandensein von Br_7^- als höhermolares Polybromid bei hohen Bromkonzentrationen wird für diese Elektrolyte beobachtet. Um die Existenz von Br_7^- zu beschreiben,

wird ein zusätzliches Polybromidgleichgewicht benötigt und anhand Gl. 47 vorgeschlagen:

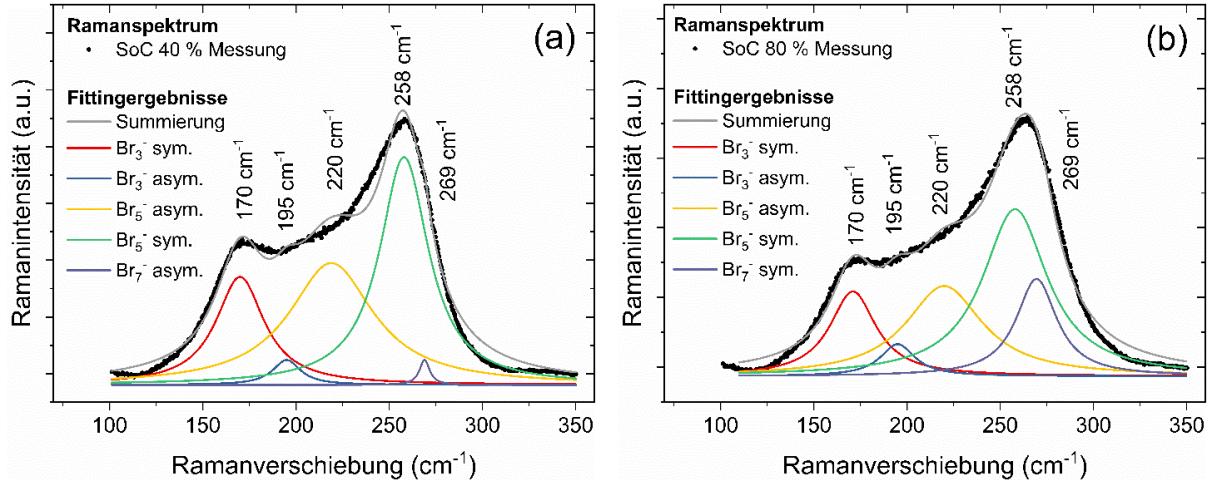
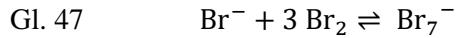


Abbildung 27: Ramanspektren wässriger Elektrolytlösungen mit (a) $c(\text{HBr}) = 5,02 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) = 1,34 \text{ M}$ ($\text{SoC} = 40\%$) und (b) $c(\text{HBr}) = 2,34 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) = 2,68 \text{ M}$ ($\text{SoC} = 80\%$) (schwarze Punkte) und zugehörige Fittingergebnisse der symmetrischen und asymmetrischen Stretschwingungen von Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- . Anteile an Br_2 gespeichert in den einzelnen Polybromiden werden qualitativ anhand der sich ändernden Flächen unterhalb der einzelnen Peaks deutlich.

Bei Proben mit $\text{SoC} > 100\%$ ist ein zusätzlicher Peak in Form einer schwachen Schulter sichtbar, welche das ausgeprägte Signal des Br_7^- -Peaks überlagert. Dieser Peak wird dem gelösten elementaren Br_2 bei $\tilde{\nu} = 311 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet und tritt nur auf, wenn eine Phasentrennung von reinem Brom und wässrigem Bromelektrolyt durch Entmischung vorliegt. Der Peak ist schwach ausgeprägt, was darauf hinweist, dass nur geringe Mengen an elementarem Br_2 vorhanden sind und wird deshalb nicht in den Fit einbezogen. Brom, das nicht als Polybromid in Lösung gehen kann, ist dort in geringen Mengen im wässrigen Elektrolyten vorhanden.

Die Br_2 -Verteilung auf die verschiedenen Polybromide $x(\text{Br}_{2n+1}^-)$ wurde nur aus den stark ausgeprägten Peaks der symmetrischen Stretschwingung der Polybromide durch Fitting berechnet und in Abbildung 28 dargestellt. Alle Fits erreichen ein Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,975 oder höher und sind im Anhang einer eigenen Veröffentlichung [51] dargestellt. Mit dieser Methode werden die Verteilung der Gesamt-bromkonzentration Br_2 auf die Polybromide und die Polybromidkonzentrationen in wässriger Lösung für den jeweiligen SoC bestimmt, sowie ihr Einfluss auf andere Leistungsparameter untersucht. Außerdem wird die Existenz von Polybromiden, die in hochkonzentrierten Bromelektrolytlösungen vorhanden sind, erstmals nachgewiesen.

7.10 Verteilung von Br_2 auf die Polybromide und Gültigkeit der Gleichgewichte

Um die Genauigkeit der simulierten Polybromidgleichgewichte und Polybromidkonzentrationen sowie die Anwendbarkeit ihrer Gleichgewichtskonstanten zu überprüfen, ist die Verteilung von Br_2 auf die drei Polybromidarten und die Konzentrationen der Polybromide in Abbildung 28 dargestellt.

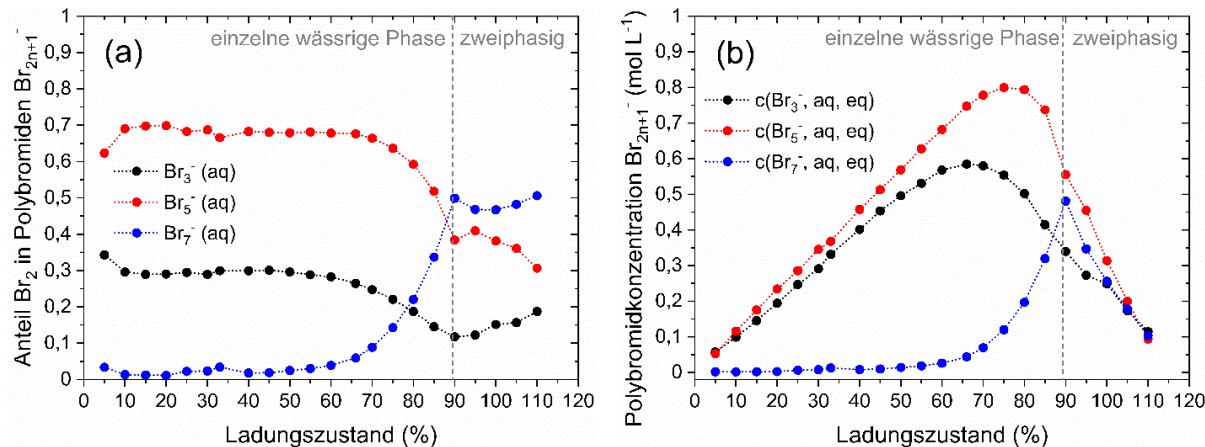


Abbildung 28: (a) Verteilung von Br_2 auf verschiedene Polybromide $x(\text{Br}_3^-)$, $x(\text{Br}_5^-)$ und $x(\text{Br}_7^-)$ für die untersuchten Elektrolytgemische in Abhängigkeit vom SoC und (b) Polybromidkonzentrationen $c(\text{Br}_3^-, \text{eq})$, $c(\text{Br}_5^-, \text{eq})$ und $c(\text{Br}_7^-, \text{eq})$ in Abhängigkeit des SoCs für die untersuchten Elektrolyte jeweils im Gleichgewicht.

Br_3^- und Br_5^- sind über den gesamten SoC-Bereich vorhanden (Abbildung 28a), wobei die Verteilung von Br_2 auf Br_5^- überwiegt. Br_7^- ist für $\text{SoC} < 60\%$ in geringen Mengen $x(\text{Br}_7^-) < 0,05$ vorhanden und steigt für höhere SoC-Werte an. Die Anteile des in Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- gespeicherten Broms sind für niedrige SoC-Werte mit $x(\text{Br}_3^-) = 0,288$ ($\text{SoC} \leq 45\%$), $x(\text{Br}_5^-) = 0,695$ ($\text{SoC} \leq 66\%$), $x(\text{Br}_7^-) = 0,011$ ($\text{SoC} \leq 45\%$) nahezu konstant und nahezu unabhängig vom SoC (Abbildung 28a). Es besteht in diesen Bereichen keine Abhängigkeit der Polybromidverteilung vom SoC und damit von der Gesamtbromkonzentration $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$ sowie den Konzentrationen der freien Bromidionen $c(\text{Br}^-, \text{eq})$. Für $\text{SoC} \leq 45\%$ führt die Bromverteilung zu einem annähernd linearen Anstieg der Konzentration der Polybromidionen in Abhängigkeit von $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$ (Abbildung 28b). Für $\text{SoC} > 45\%$ und 66% nimmt der Anteil von Br_2 in Br_3^- bzw. Br_5^- bis zum Erreichen der Löslichkeitsgrenze bei $\text{SoC} = 89,40\%$ ab, während der Anteil von Br_2 in Br_7^- in diesem Bereich kontinuierlich ansteigt. Alle Werte für die Verteilung von Br_2 auf die Polybromide und die Polybromidkonzentrationen sind in Tabelle S2/ESI in Ref. [51] tabellarisch aufgeführt.

Um die Gültigkeit der Polybromidgleichgewichte nach Gl. 7 und Gl. 8 und die Anwendbarkeit der Gleichgewichtskonstanten zu überprüfen, werden die gemessenen und berechneten Polybromidkonzentrationen in Abbildung 29 verglichen.

Aus Abbildung 29 geht eindeutig hervor, dass die gemessenen Polybromidkonzentrationen nicht mit den simulierten Werten übereinstimmen. Im gesamten SoC-Bereich werden deutlich niedrigere Konzentrationen von Br_3^- gemessen als in der Simulation berechnet. Parallel dazu sind die gemessenen Br_5^- Konzentrationen höher als die berechneten Werte in der Simulation. Ein Grund für diese Diskrepanz kann in

der Anwesenheit von Br_5^- ab $SoC = 0\%$ erfasst werden, obwohl Gl. 11 mit $K_5 = 37 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ in Kombination Gl. 10 ein Auftreten von Br_5^- nur bei hohen Gesamtkonzentrationen von Br_2 vorhersagen. Nach Gl. 11 muss also für diese Konzentrationen mit wesentlich höheren Werten für K_3 und K_5 gerechnet werden, oder das Gleichgewichtsmodell nach Gl. 8 ist im gewählten Konzentrationsbereich nicht gültig. Ab $SoC > 66\%$ ist der Gehalt an Br_7^- relevant und steigt an. Da Br_7^- die dreifache Menge an Brommolekülen im Vergleich zu Br_3^- besitzt, nimmt die Menge an Br_3^- und Br_5^- weiter ab (Abbildung 28b). Bezogen auf die Unterschiede zwischen Simulation und Messung und die konstante Bromverteilung gemäß Abbildung 29a für $SoC < 45\%$ wird angenommen, dass zusätzlich die Gleichgewichtskonzentrationen in diesen nicht idealen Lösungen stark von der Elektrolytzusammensetzung abhängig sind.

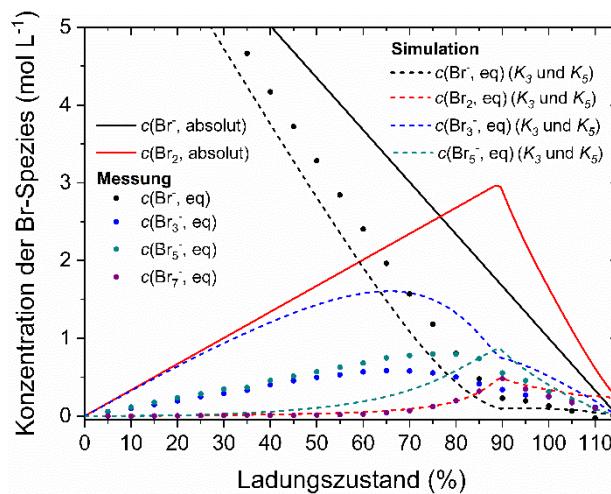


Abbildung 29: Gegenüberstellung von Polybromidkonzentrationen aus gemessenen Daten (einschl. Fitting) der Ramanspektren (Punkte) mit simulierten Werten basierend auf Polybromidgleichgewichten (gestrichelte Linie) und zusätzlich absolute Konzentrationen und Gleichgewichtskonzentrationen von Br_2 (rot - Linie und gestrichelte Linie) und HBr (schwarz - Linie, Punkte und gestrichelte Linie).

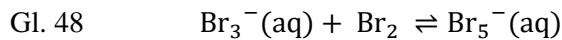
Die Gleichgewichtskonstanten $K_3 = 16 \text{ L mol}^{-1}$ und $K_5 = 37 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ und die zugehörigen Gleichgewichte Gl. 7 und Gl. 8 beschreiben die Verteilung von Br_2 auf die Polybromide für diese gewählten Elektrolytkonzentrationen in Abhängigkeit vom SoC nicht hinreichend. Das Br_7^- Gleichgewicht nach Gl. 47 ist zusätzlich zu berücksichtigen.

7.11 Diskussion der Polybromidverteilung in wässrigen Elektrolyten

Um die verschiedenen beteiligten Phänomene zu veranschaulichen, wird der SoC -Bereich in drei Teile aufgeteilt: Teil 1 mit $0\% \leq SoC \leq 45\%$, Teil 2 mit $45\% < SoC \leq 89,4\%$ und Teil 3 mit $89,4\% < SoC \leq 115\%$.

Im Bereich $0\% \leq SoC \leq 45\%$ (Teil 1) ist ein ausreichender Überschuss an HBr in der Lösung vorhanden (Abbildung 29) und alle vorhandenen Brommoleküle verbleiben als entsprechende Polybromide in Lösung, überwiegend in Form von Br_3^- und Br_5^- . Freies Bromid $c(\text{HBr}, \text{eq})$ ist hier im Überschuss vorhanden. Die linear ansteigenden Konzentrationen der Polybromide in Abbildung 28b sind eine Folge der

konstanten Verteilung von Br_2 auf die drei verschiedenen Polybromide und der linear ansteigenden Gesamtkonzentration von Br_2 mit steigendem SoC . Obwohl die gemessenen Konzentrationen von Br_3^- in Bereich niedriger sind als die simulierten Konzentrationen für Br_3^- , verhalten sich die Konzentrationen für $SoC < 80\%$ von simulierten und gemessenen Werten direkt proportional zueinander. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Tribromidgleichgewicht nach Gl. 7 und Gl. 10 gültig ist. Der direkt proportionale Zusammenhang zwischen den Konzentrationen von Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- deutet hingegen auf einen direkten Zusammenhang zwischen den Polybromiden hin. Im Bereich von $SoC \leq 45\%$ wird eine sequentielle Gleichgewichtsreihenfolge mit dem ursprünglichen Br_3^- -Gleichgewicht nach Gl. 7 und den folgenden Gleichgewichten nach Gl. 48 und Gl. 49 vorgeschlagen:



Duranti et al. [257] setzten ebenfalls eine sequentielle Speicherung von Br_2 bis Br_5^- nach Gl. 7 und Gl. 48 an, begründeten ihre Annahme aber nicht experimentell. Es scheint, dass Brommoleküle, die nicht als Polybromid gebunden sind, eine separate Phase bilden und dort wahrscheinlich nicht in das Massenwirkungsgesetz einbezogen werden. Infolgedessen werden sie im Massenwirkungsgesetz insofern berücksichtigt, dass eine formale Aktivität a des Broms von $a(\text{Br}_2) = 1$ verwendet wird.

Es zeigt sich jedoch, dass das Verhältnis zwischen $c(\text{Br}_3^-)$ und $c(\text{Br}_5^-)$ zwischen $0\% \leq SoC \leq 60\%$ nahezu konstant ist, weshalb das Massenwirkungsgesetz nach Gl. 11 durch Gl. 50 ersetzt wird:

$$\text{Gl. 50} \quad K_{3,5} = \frac{c(\text{Br}_5^-, \text{eq})}{c(\text{Br}_3^-, \text{eq})} \quad [K_{3,5}] = 1$$

Für Br_7^- wird die gleiche sequentielle Beziehung zu Br_5^- (Gl. 49) vorgeschlagen, was zu einem Massenwirkungsgesetz mit $a(\text{Br}_2) = 1$ nach Gl. 51 führt:

$$\text{Gl. 51} \quad K_{5,7} = \frac{c(\text{Br}_7^-, \text{eq})}{c(\text{Br}_5^-, \text{eq})} \quad [K_{5,7}] = 1$$

Im Bereich für $0\% \leq SoC \leq 45\%$ werden aus Gl. 10, Gl. 50 und Gl. 51 die Gleichgewichtskonstanten mit den folgenden Werten berechnet: $K_3 \approx 4,734 \text{ L mol}^{-1}$, $K_{3,5} = 1,163$ und $K_{5,7} = 1,89 \cdot 10^{-2}$.

Für $50\% < SoC \leq 89,40\%$ (Teil 2) steigen die Konzentrationen von Br_3^- ($SoC \geq 50\%$) und Br_5^- ($SoC \geq 70\%$) langsamer an (Abbildung 28b). Beide Konzentrationskurven erreichen einen Maximalwert und nehmen dann mit steigendem SoC ab. Für Br_3^- liegt der Maximalwert bei $SoC = 65\%$ mit $c(\text{Br}_3^-) = 0,585 \text{ M}$ und für Br_5^- bei $SoC = 75\%$ mit $c(\text{Br}_5^-) = 0,800 \text{ M}$. Die Konzentration von Br_7^- steigt in diesem Bereich stetig an. Bei $SoC = 89,40\%$ ergibt sich das Konzentrationsmaximum von Br_7^- bei $c(\text{Br}_7^-) = 0,481 \text{ M}$. Die Tendenz zur Bildung höhermolarer Polybromide steigt mit zunehmender Gesamt-bromkonzentration $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$ und gleichzeitig abnehmender Bromidkonzentration $c(\text{HBr, eq})$ ab $SoC \geq 50\%$. Die Menge des freien HBr in der Lösung reicht nicht aus, um das gesamte Br_2 als Polybromid aufzunehmen. Es wird weniger Br_3^- , aber mehr Br_7^- gebildet. Für $SoC \geq 66\%$ wird zunehmend Br_2 durch weitere Umwandlung des Br_3^- zu Br_5^- und weiter zu Br_7^- gespeichert. Für $SoC \geq 75\%$ nehmen die

Br_5^- und Br_3^- Konzentrationen durch Aufnahme von Br_2 und Bildung von Br_7^- weiter ab. Die gemeinsame Anwendung der Gleichgewichte nach Gl. 7, Gl. 8 und Gl. 47 ist in diesem Konzentrationsbereich jedoch bislang nicht gültig. Eine mathematische Beziehung für K_n -Werte in diesem Bereich ist nicht gefunden worden.

Im Teil 3 für $SoC > 89,4\%$ ist die Löslichkeit von Brom nach Gl. 42 begrenzt. Die Dominanz von Br_7^- im Vergleich zu Br_3^- zeigt sich in der Verteilung von Br_2 auf die Polybromide (Abbildung 28a). Für $SoC > 60\%$ nimmt die Menge an Br_2 in Br_7^- stark zu, während die Mengen an Br_2 in Br_5^- und Br_3^- abnehmen. Beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze für $SoC > 89,40\%$ nimmt die Menge an Brom in Br_3^- mit steigendem SoC von hohen zu niedrigen Konzentrationen von HBr langsam zu. Jones und Beckström [103] versuchten, diesen Effekt theoretisch aus den Löslichkeitsmessungen von Br_2 in KBr -Lösungen zu erklären, ohne Zugang zur Raman-Spektroskopie zu haben. Sie diskutierten, dass die Bildung von Br_3^- nicht ausreicht, um die steigende Löslichkeit von Br_2 in wässrigen Lösungen zu beschreiben, und stellten die Existenz von Br_5^- fest [103]. Es lässt sich sogar schlussfolgern, dass mit steigender Br^- -Konzentration die Tendenz zur Bildung von Br_7^- ausgeprägt ist und der größte Teil des Br_2 in diesem Bereich in Br_7^- gespeichert wird.

7.12 Einfluss der Polybromide auf die Elektrolytleitfähigkeit

Da die Polybromidverteilung und -konzentrationen für den gesamten SoC -Bereich bekannt sind, wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von diesen beiden Parametern betrachtet (Abbildung 22 - grüne Punkte). Zwischen $2,0 \text{ M} < c(\text{HBr}) < 5,69 \text{ M}$ ist die Leitfähigkeit der bromhaltigen Lösung geringer als die der bromfreien Reihe. Die Anwesenheit von Brom und insbesondere von Polybromiden verringert die Leitfähigkeit. Der Unterschied zwischen reinen $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen und $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen ist am meisten ausgeprägt bei $SoC = 14,9\%$ mit $c(\text{HBr, absolut}) = 2 \text{ M} / c(\text{Br}_2, \text{ absolut}) = 2,85 \text{ M}$ mit $\Delta\kappa = 132 \text{ mS cm}^{-1}$, mit der höchsten Brom- und Br_7^- -Konzentration in der wässrigen Lösung. Am relevantesten ist die Beeinträchtigung des Grotthuß-Mechanismus durch Polybromide in der Lösung mit den Oxoniumionen und Wassermolekülen. Aufgrund der größeren Molekülvolumina der solvatisierten Polybromide und der zunehmenden Konzentration der Polybromide in wässriger Lösung können die Ladungen nicht mehr auf direktem Weg im Elektrolyten durch den Grotthuß-Mechanismus übertragen werden, sondern müssen die größeren Polybromidionen umwandern. Neben dem Ladungstransport nach Grotthuß wird eine langsamere Wanderung der Polybromide im elektrischen Feld erwartet. Für größere Polybromide werden größere hydrodynamische Radien erwartet. Die Äquivalentleitfähigkeiten der Bromide und Polybromide mit $\lambda(\text{Br}^-) = 78,1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [46,109,258]; $\lambda(\text{Br}_3^-) = 43 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [103]; $\lambda(\text{Br}_5^-) = 15,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [258] oder $\lambda(\text{Br}_7^-) = 30 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [103] bestätigen den entsprechenden Trend. Für Br_7^- sind in der Literatur keine äquivalenten Leitfähigkeiten verfügbar.

Daraus kann gefolgert werden, dass höhermolare Polybromide wie Br_5^- oder Br_7^- zu niedrigeren Elektro-

lytische Leitfähigkeiten führen, deren Bildung jedoch mit einer hohen Bromkonzentration gegenüber einer geringen in Lösung verfügbaren Bromidkonzentration zusammenhängt. Im Allgemeinen sind die Leitfähigkeiten für HBr/Br₂/H₂O-Hochenergieelektrolyte sehr hoch, da der Grotthuß-Mechanismus von Protonen in Wasser den Transport von Ladungen im Elektrolyten dominiert.

8 Sichere Elektrolyte auf Basis von quartären Ammoniumverbindungen

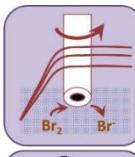
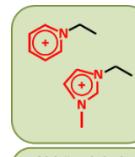
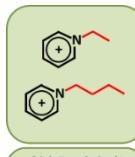
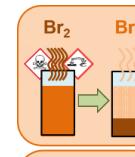
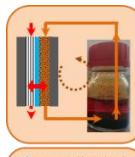
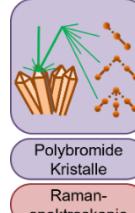
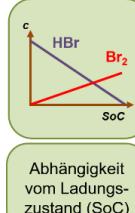
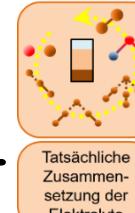
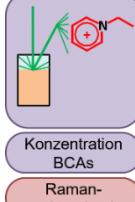
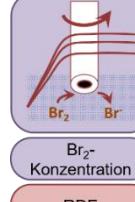
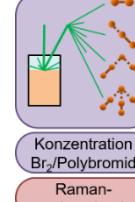
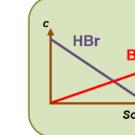
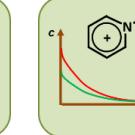
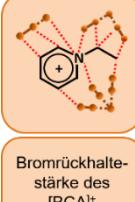
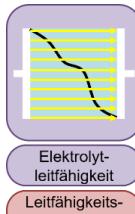
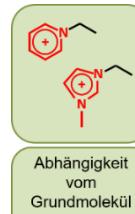
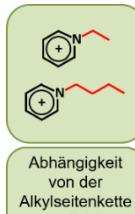
In Kapitel 7 wurden die Konzentrationsgrenzen des nutzbaren Elektrolytbereichs in Form eines *SoC*-Bereichs festgelegt, wobei sich eine theoretisch und praktisch nutzbare Kapazität von 179,6 Ah L⁻¹ ergibt. Im nächsten Schritt werden Bromkomplexierungsadditive eingeführt, um das Br₂ der wässrigen Phase aus in den HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten zu entziehen und in einer zweiten flüssigen Phase zu speichern. Um den Dampfdruck des Broms in der wässrigen Phase zu limitieren, soll eine niedrige Konzentration von Br₂(aq) erreicht werden, während für den Entladevorgang in der Bromhalbzelle jedoch Br₂ als Edukt der elektrochemischen Reaktion vorliegen muss. Es wird nachfolgend aus 38 BCAs durch Untersuchung und Auswahl ein [BCA]-Salz ausgewählt, das im weiteren Verlauf in Zelltests auf dessen Anwendbarkeit in der Zelle untersucht wird. Neben dem Erreichen einer moderaten Br₂(aq)-Konzentration, wird der Einfluss des [BCA]-Salzes auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten, das Redoxpotential des Br/Br₂ und die Verteilung von Br₂ auf die Polybromide innerhalb gesamten *SoC*-Bereichs im Elektrolyten erfasst. Die Salzschnmelze muss als zweite Phase für eine Anwendung über den gesamten *SoC*-Bereich als Flüssigkeit vorliegen. Für die Entwicklung der Elektrolyte ist dabei deren genaue Zusammensetzung zu untersuchen. Auf Basis dieser Zusammensetzung werden die einzelnen Effekte *ex situ* über den *SoC*-Bereich detailliert untersucht und diskutiert, um das Elektrolytsystem zu charakterisieren. Die graphische Zusammenfassung des Kapitels ist in Tabelle 7 dargestellt.

Folgende Fragestellungen werden in diesem Kapitel beantwortet:

- 1) Welches BCA oder welche BCA-Gruppe ist als Bromkomplexierungsmittel aufgrund ihrer Eigenschaften im Elektrolyten einsetzbar (Löslichkeit, Stabilität beider Flüssigphasen, Brombindungsstärke und Bromkonzentration in wässriger Lösung) und welchen Einfluss hat dabei das BCA-Grundmolekül und die Länge des Alkylrests am BCA?**
- 2) Unter welchen Voraussetzungen (Polybromidverteilung, BCA-Molekül) bildet die Salzschnmelze Kristalle? Für welche BCAs bleibt die Salzschnmelze für die Anwendung eine Flüssigkeit?**
- 3) Auf Basis der Auswahl von BCA-Gruppen: Welche Eigenschaften haben wässrige Elektrolyte mit BCAs unterschiedlicher Grundstruktur und unterschiedlicher Seitenketten über den gesamten Betriebsbereich (*SoC*-Bereich) und welche Folgen hat dies für die Anwendung?**
- 4) Welches BCA ist das aussichtsreichste BCA für die Anwendung in der Zelle und wie ist die Gesamtdefinition des BCA-haltigen Elektrolyten für Zelluntersuchungen?**

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden überwiegend in einer eigenen Arbeit [259] mit dem Titel „*Systematic Study of Quaternary Ammonium Cations for Bromine Sequestering Application in High Energy Density Electrolytes for Hydrogen Bromine Redox Flow Batteries*“ im Journal „*Molecules*“ (2021) vorveröffentlicht.

Tabelle 7: Graphische Zusammenfassung (Untersuchte Parameter, zugehörige Messmethoden und erreichte Ziele in Abhängigkeit von zusätzlichen Parametern) für die Untersuchung von wässrigen BCA-haltigen HBr/Br₂-Elektrolyten und BCA-Polybromidkristallen.

Untersuchung / Parameter	In Abhängigkeit von	Erreichte Ziele				
Systematische Auswahl von BCAs aus 38 verschiedenen Ammoniumverbindungen						
Abschnitt 8.2	Abschnitt 8.2	Abschnitt 8.2				
 <p>2-phasiger BCA-Elektrolyt Sichtprüfung / Volumen</p>	 <p>Br₂-Konzentration RDE</p>	 <p>Abhängigkeit vom Grundmolekül des BCAs</p>  <p>Abhängigkeit von der Alkylseitenkette des BCAs</p>	 <p>Br₂ Sichere Brom-elektrolyte</p>	 <p>Anwendbarkeit wässriger BCA-Elektrolyte in der Zelle</p>		
Kristallisationsverhalten BCA-Polybromid-Kristalle und Stabilitätskriterien der Salzschmelze						
Abschnitt 8.3	Abschnitt 8.3	Abschnitt 8.3				
 <p>Stabilität der Salzschmelze Sichtprüfung auf Kristalle</p>	 <p>Polybromide Kristalle Raman-spektroskopie</p>	 <p>Abhängigkeit von der Zusammensetzung</p>  <p>Abhängigkeit vom Ladungszustand (SoC)</p>	 <p>Tatsächliche Zusammensetzung der Elektrolyte</p>	 <p>Anwendbarkeit wässriger BCA-Elektrolyte in der Zelle</p>		
Evaluierung der Anwendung von BCAs im gesamten Konzentrationsbereich und Auswahl BCA						
Abschnitt 8.4	Abschnitt 8.5	Abschnitt 8.5				
 <p>Konzentration BCAs Raman-spektroskopie</p>	 <p>Br₂-Konzentration RDE</p>	 <p>Konzentration Br₂/Polybromid Raman-spektroskopie</p>	 <p>Abhängigkeit vom Ladungszustand (SoC)</p>	 <p>Abhängigkeit von der [BCA]⁺-Konzentration</p>	 <p>Bromrückhaltestärke des [BCA]⁺</p>	 <p>Tatsächliche Zusammensetzung der Elektrolyte</p>
Abschnitt 8.6	Abschnitt 8.7					
 <p>Elektrolyt-leitfähigkeit Leitfähigkeitsmesszelle</p>	 <p>Zellspannung Redoxpotential</p>	 <p>Abhängigkeit vom Grundmolekül des BCAs</p>  <p>Abhängigkeit von der Alkylseitenkette des BCAs</p>	 <p>Anwendbarkeit wässriger BCA-Elektrolyte in der Zelle</p>	 <p>Sichere Brom-elektrolyte</p>		Abschnitte 8.6 + 8.7
Abschluss			Abschnitt 8.5 + 8.1			

8.1 Definition und Erklärung der eingesetzten Konzentrationen des BCAs

In allen Elektrolyten beträgt die verwendete Konzentration des BCA-Salzes $c([BCA]Br) = 1,11 \text{ M}$ und entspricht dabei einem Drittel der Menge an Br_2 bei $SoC = 100 \%$, wodurch sich bei $SoC = 33 \%$, theoretisch ein äquivalentes Mengenverhältnis zwischen Br_2 und $[BCA]Br$ ergibt. Würde das BCA vorhandenes Br_2 komplett binden, würde bei $SoC = 33 \%$ BCA-Tribromid $[BCA]\text{Br}_3$ vorliegen. Für $SoC = 66 \%$ ist die vorhandene Brommenge doppelt so groß wie die Menge an $[BCA]Br$ und theoretisch liegt BCA-Pentabromid $[BCA]\text{Br}_5$ vor. Für $SoC = 100 \%$ liegt bei vollständiger Bindung des Br_2 durch das $[BCA]Br$ theoretisch BCA-Heptabromid $[BCA]\text{Br}_7$ vor. Die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Konzentrationen, dem SoC und dem Verhältnis zwischen den absoluten Mengen an Brom zu $[BCA]Br$ sind in Abbildung 30 dargestellt. Die absoluten Konzentrationen der Komponenten in den untersuchten Proben sind als Funktion des SoC in Gl. 45 für $c(\text{HBr}, \text{absolut})$, in Gl. 46 für $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$, und in Gl. 52 für $c([BCA]Br, \text{absolut})$ aufgeführt.

$$\text{Gl. 52} \quad c([BCA]Br, \text{absolut}) = 1,11 \text{ mol L}^{-1}$$

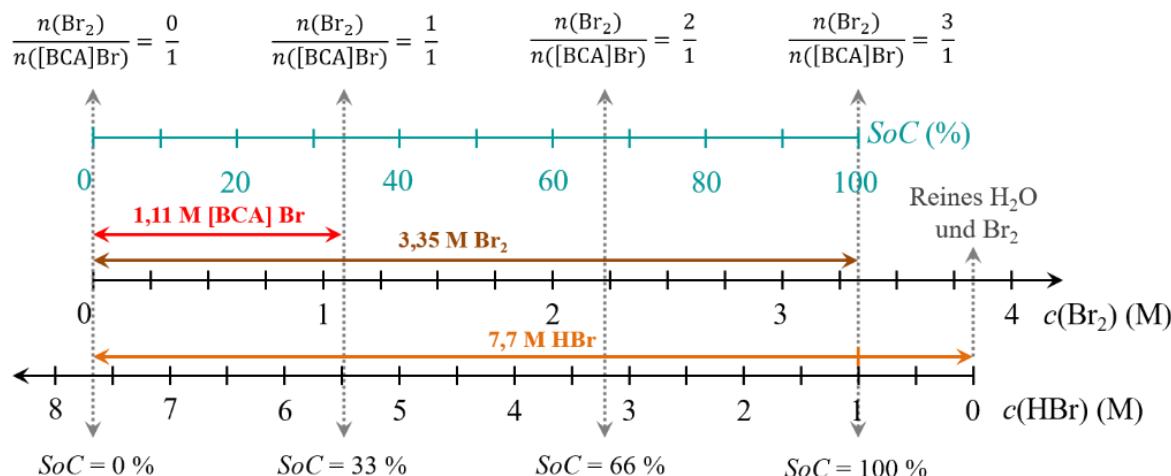


Abbildung 30: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Ladungszustand SoC , $c(\text{HBr})$ und $c(\text{Br}_2)$, sowie Darstellung der Konzentrationsauswahl von $c([BCA]Br)$ über das Verhältnis zwischen den absoluten Stoffmengen $n(\text{Br}_2)$ zu $n([BCA]Br)$. Bei $SoC = 33 \%$ liegen äquivalente Mengen an $[BCA]Br$ und Br_2 vor.

Die Auswahl der absoluten Konzentrationen an HBr und Br_2 basieren auf der SoC -Definition aus Abschnitt 7.6. Für die Herstellung sämtlicher Lösungen wurde zunächst $[BCA]Br$ -Salz eingewogen und HBr 48 gew.-%, und Wasser zugegeben. Nach vollständigem Auflösen des $[BCA]Br$ -Salzes, wird Brom aufgrund dessen Flüchtigkeit gravimetrisch zugegeben. Die Masse von Wasser wurde dabei unabhängig vom Ladungszustand konstant gehalten und damit dem theoretischen Betrieb der Zelle angepasst ($c(\text{H}_2\text{O}) = 44,29 \text{ M}$ in Posolyt bei $SoC = 0 \%$ bei $\rho = 1,42 \text{ g cm}^{-3}$ ohne $[BCA]Br$ im Vergleich zu $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,49 \text{ M}$ in H_2O). Konzentrationen für Mischungen bei verschiedenen $SoCs$ sind in Tabelle 8 dargestellt:

Tabelle 8: Absolute Konzentrationen von HBr, Br₂ und [BCA]X ($c(\text{HBr, absolut})$, $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$, $c([\text{BCA}]X, \text{absolut})$) in wässriger Lösung, die parallel in der Mischung für einen spezifischen SoC im Elektrolyten vorliegen.

$SoC / \%$	0	10	20	30	33	40	50	60	66	70	80	90	100
$c(\text{HBr}) / \text{M}$	7,70	7,03	6,36	5,69	5,37	5,02	4,35	3,68	3,35	3,23	2,34	1,67	1,00
$c(\text{Br}_2) / \text{M}$	0,00	0,34	0,67	1,00	1,12	1,34	1,67	2,01	2,23	2,33	2,68	3,01	3,35
$c([\text{BCA}]X) / \text{M}$	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11

8.2 Stabilität der Zweiphasenelektrolyte und Brombindungsfähigkeit der BCAs

Insgesamt werden 38 BCAs aus Tabelle 4 auf ihre Stabilität und Brombindungsstärke im wässrigen Elektrolyten untersucht. Dabei steht deren Löslichkeit im wässrigen HBr-Elektrolyten, die Bildung einer flüssigen Salzschmelze und die Brombindungsstärke des $[\text{BCA}]^+$ -Kations in der Salzschmelze im Mittelpunkt. Es werden nach einem Ausschlussprinzip BCAs, die nicht für die Anwendung geeignet sind, ausgeschlossen und die auftretenden Effekte erörtert.

8.2.1 Löslichkeit der [BCA]-Salze in wässrigen HBr-Lösungen

Für eine Anwendung in der H₂/Br₂-RFB müssen die Bromid- bzw. Chloridsalze der BCAs (Tabelle 4) in wässrigen, sauren Elektrolyten bei Raumtemperatur löslich sein. Dieses Verhalten wird durch einen Löslichkeitstest untersucht. Für alle untersuchten BCAs wird ein Löslichkeitstest in Elektrolytlösungen mit 1,11 M [BCA]X (X = Br⁻ oder Cl⁻) und $c(\text{HBr, absolut}) = 5,47 \text{ M}$ in H₂O bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, was einer HBr-Konzentration bei $SoC = 33 \text{ \%}$ entspricht. Die überwiegende Anzahl der untersuchten Substanzen ist im Elektrolyten löslich. Ausnahmen sind die drei BCAs [CTA]Br, [TOA]Br und [TOA]Cl. Diese Verbindungen sind aufgrund ihrer langen unpolaren Alkylseitenketten nicht oder nicht vollständig in der Mischung aus HBr und H₂O löslich. Deshalb kommen [CTA]Br, [TOA]Br und [TOA]Cl nicht als BCAs für eine Anwendung in einer Batterie in Betracht und werden in dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Alle anderen BCAs aus Tabelle 4 sind lösliche Bromid- oder Chloridsalze und werden auf ihre Brombindungsstärke, Bildungsfähigkeit einer Salzschmelze im Hinblick auf die Zugabe von Br₂ untersucht.

8.2.2 Stabilität der Zweiphasenelektrolyte und Brombindungsstärke der BCAs

Die löslichen Salze sollen in einem Bromelektrolyten bei Raumtemperatur flüssige Salzschmelzen bilden, da ein Auskristallisieren von BCA-Salzen in der Pumpe oder Zelle zu reduzierten Volumenströmen und steigenden Überdrücken im System führen würde. Für die 35 löslichen BCA-Salze wird ein Test zur Untersuchung der Komplexierungsfähigkeit der $[\text{BCA}]^+$ -Kationen in Elektrolytlösungen durch Zugabe von $c(\text{Br}_2, \text{absolut}) = 1,11 \text{ M}$ durchgeführt. Die Elektrolytmischung entspricht einer Mischung bei $SoC = 33 \text{ \%}$ (5,47 M HBr, 1,11 M Br₂, 1,11 M [BCA]X in H₂O) bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. In Gegenwart von Polybromiden in wässriger Lösung bilden BCA-Kationen und Polybromide entweder eine orange-braune

flüssige Salzschmelze oder kristallisieren in Form rotbrauner oder orangefarbener Kristalle aus. Gleichzeitig verbleibt ein Teil des Br_2 im wässrigen Elektrolyten, so dass je nach eingesetztem BCA eine gelb bis braun gefärbte wässrige Elektrolytphase vorliegt. Die Konzentrationen von Br_2 in der wässrigen Lösung und der Aggregatzustand der zweiten bromhaltigen, schweren Phase aller BCAs sind in Abbildung 31 dargestellt.

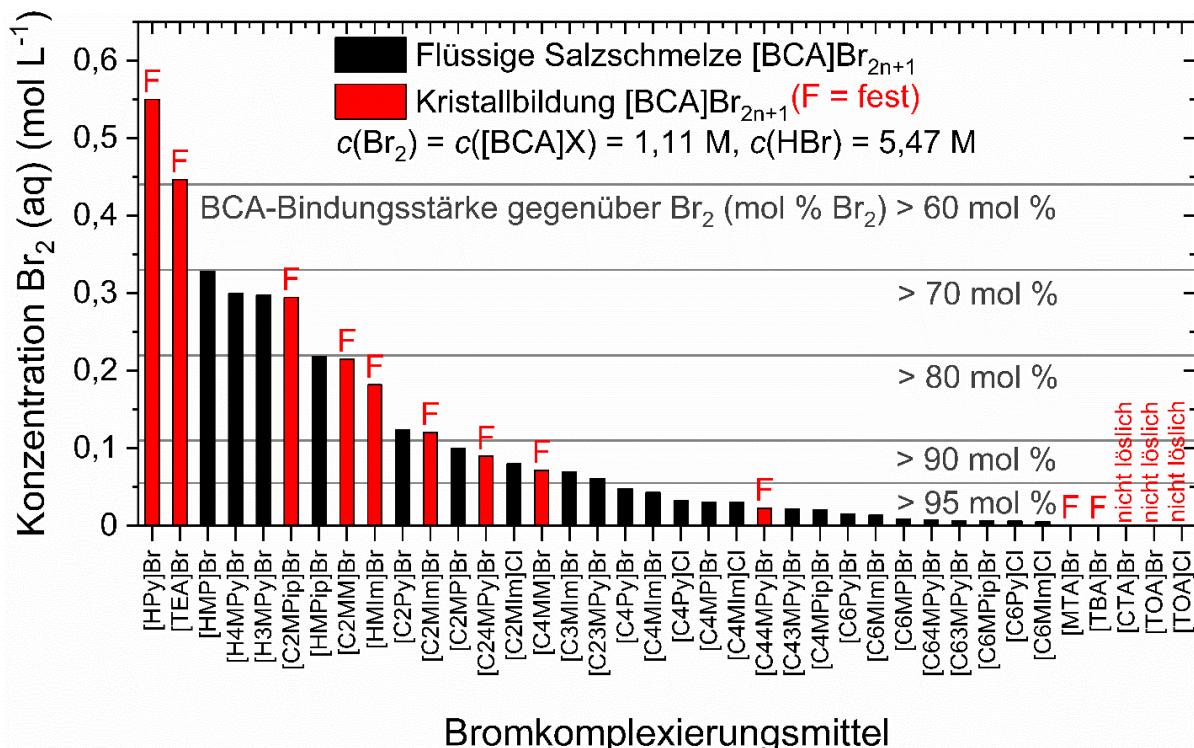


Abbildung 31: Konzentrationen von Br_2 in der wässrigen Elektrolytphase und Aggregatzustand der Salzschmelze (schwarze Balken = flüssig, rote Balken = fest) aller 38 in Tabelle 4 dargestellten BCAs für einen gewählten Ladungszustand $SoC = 33\%$ bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$. Die Sortierung erfolgt für steigende Brombindungsstärken (BCA-Komplexierungsstärke) in der Salzschmelze von links nach rechts. Nicht lösliche BCAs sind auf der rechten Seite dargestellt. Die Bindungsstärke (Text in grauer Farbe) des BCAs gibt den Anteil des Br_2 bezogen auf die absolute Konzentration von 1,11 M Br_2 an, der in der Salzschmelze bei $SoC = 33\%$ gebunden ist.

Die Ergebnisse sind unter Berücksichtigung einer abnehmenden Br_2 -Konzentration in der wässrigen Elektrolytlösung $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ sortiert, was die zunehmende Stärke des BCAs zur Bindung von Br_2 in der zweiten Phase wiederspiegelt. Die Brombindungsstärke des BCAs wird durch den molaren Anteil des in der Salzschmelze gespeicherten Br_2 im Vergleich zur Gesamtmenge an Br_2 in der Probe definiert. In Abbildung 31 nimmt die Brombindungsstärke des BCAs von links nach rechts zu. Gleichzeitig nimmt die Löslichkeit der $[\text{BCA}]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase in Gegenwart von Polybromiden Br_{2n+1}^- von links nach rechts ab. Salzschmelzen, die kristallisieren, sind als rote Balken dargestellt und mit "F" beschriftet, während stabile flüssige Phasen bei Raumtemperatur als schwarze Balken abgebildet sind. Abbildung 31 erlaubt eine Sortierung der BCAs hinsichtlich der Stabilität ihrer flüssigen Salzschmelze und ihrer Bindungsstärke gegenüber Br_2 .

Die Länge der Alkylseitenkette in *N*-Position der BCAs hat einen maßgebenden Einfluss auf die Löslichkeit des Kations in Gegenwart von Polybromidanionen Br_{2n+1}^- (aq) in der wässrigen Phase und auf die Stabilität der Salzschmelze. Mit zunehmender Länge der Alkylseitenkette nimmt die Bromkonzentration in der wässrigen Elektrolytphase $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ ab, was eine steigende Bindungsstärke des BCAs gegenüber Br_2 und Polybromiden Br_{2n+1}^- in der Salzschmelze zur Folge hat. Bereits für *n*-Propyl, *n*-Butylseitenketten und einige BCAs mit Ethylseitenketten in *N*-Position liegt eine Konzentration von $c(\text{Br}_2, \text{aq}) < 0,1 \text{ M}$ in der wässrigen Phase vor, wobei mehr als 91 mol% des Br_2 in die Salzschmelze überführt werden. Diese starke Bindung von Br_2 in der Salzschmelze erhöht die Sicherheit des Elektrolyten, führt jedoch zu geringeren Mengen an Br_2 im wässrigen Elektrolyten $c(\text{Br}_2, \text{aq})$. Dies kann zu Einschränkungen beim Massentransport während des Zellbetriebs im Entladevorgang führen.

Flüssige Schmelzsalze mit in *N*-Position protonierten BCAs $[\text{HMP}]^+$, $[\text{H4MPy}]^+$, $[\text{H3MPy}]^+$ und $[\text{HMPip}]^+$ zeigen eine geringere Brombindungsstärke mit Br_2 -Konzentrationen zwischen $0,22 \text{ M} \leq c(\text{Br}_2, \text{aq}) \leq 0,33 \text{ M}$, was einer Bindungsstärke von nur 70 mol% bis 80 mol% Br_2 in der Salzschmelze entspricht. Für die richtige Wahl des BCA ist ein Kompromiss zwischen der Sicherheit durch die starke Br_2 -Bindungseigenschaft des BCAs und der Verfügbarkeit von Polybromiden im wässrigen Elektrolyten an der Elektrode zu finden. Die wässrige Phase ist essentiell, da sie Bromid, Polybromide und Protonen transportiert, die allesamt für die elektrochemische Reaktion in der Zelle benötigt werden. Die Konzentrationswerte von Br_2 in den wässrigen Phasen der 35 Proben sind in Abbildung 77 im Anhang dargestellt. Aufgrund der Untersuchungen ist davon auszugehen, dass der elektronenschiebende induktive Effekt (+I-Effekt) den beobachteten Trend in Abbildung 31 beeinflusst. Der +I-Effekt nimmt mit steigender Alkylseitenkettenlänge zum Stickstoffatom des quartären Ammoniums hin zu und führt zu einer höheren Brombindungsstärke bei BCAs mit längeren Alkylseitenketten und einer geringeren $[\text{BCA}]\text{Br}_{2n+1}$ -Löslichkeit im wässrigen Elektrolyten. Im Detail wird aufgrund des +I-Effekts die Polarität des *N*-Atoms reduziert, wodurch das Atom mit zunehmender Kettenlänge zunehmend unpolar und weniger löslich in der polaren $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ -Umgebung wird. In diesen Fällen können stärkere Wechselwirkungen mit den Polybromiden gegeben sein, wobei aufgrund der reduzierten Polarität die Wechselwirkung mit Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- gegenüber polaren Br^- -Ionen bevorzugt wird. Zur weiteren Erklärung der Unterschiede in der Bromkomplexierung mit zunehmender Kettenlänge, insbesondere an *N*-Heteroaromaten, können frühere Untersuchungen zur Bromwechselwirkung mit quartären Ammoniumionen herangezogen werden. Easton et al. [118] haben die Wechselwirkung von Br_3^- und Br_5^- mit verschiedenen BCAs mittels DFT-Kalkulation berechnet und den Einfluss von Polybromiden auf die Wasserstoffatome im Bereich um das Stickstoffatom im BCA simultan mittels ^1H NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Protonen in den α -Positionen der Pyridin-1-ium-, Piperidin-1-ium- und Pyrrolidin-1-iumringe wechselwirken am intensivsten mit den Polybromidanionen [118], was auch von Lungwitz et al. [260] für die Anwendung von Polyiodiden gezeigt wurde.

8.2.3 Einfluss des Gegenions des BCAs auf die Brombindungsstärke

Wässrige Elektrolyte, die BCAs mit Chloridgegenionen (Cl^-) enthalten, haben eine erhöhte Brombindungsstärke im Vergleich zu den gleichen $[\text{BCA}]^+$ -Kationen mit Bromidgegenionen. Sie binden Brom in der Salzschnmelze zwischen 27,9 % bis 64,3 % stärker als das entsprechende $[\text{BCA}]^+$ -Kation mit Bromidanionen. Neben $[\text{C2MIm}]^+\text{Cl}^-$ erreichen alle weiteren $[\text{BCA}]^+\text{Cl}^-$ eine Brombindungsstärke von 93 mol% oder höher, was zu einer sehr geringen Br_2 -Konzentration im wässrigen Elektrolyten von $c(\text{Br}_2) \leq 77 \text{ mM}$ führt, wodurch ihre Anwendung in der RFB deutlich eingeschränkt wird. Aufgrund dieser Ergebnisse folgt, dass chloridbasierte BCAs Br_2 zu stark binden, wobei eine detaillierte Untersuchung der Ursache nicht Bestandteil dieser Arbeit ist. In der Literatur ist jedoch bekannt, dass Brom mit Chlorid Mischpolyhalogenide wie ClBr_2^- oder ClBr_4^- [208,261,262] bildet, die möglicherweise unterschiedliche Eigenschaften im Kontakt mit $[\text{BCA}]^+$ -Kationen aufweisen. Eine Bewertung der Unterschiede zwischen der Komplexierung von Polybromiden oder Polyhalogeniden für diese Elektrolyte erfordert eine Ausarbeitung einer weiteren Studie.

8.3 Kristallisierungsverhalten der Salzschnmelzen

8.3.1 Einfluss der Struktur des organischen $[\text{BCA}]^+$ -Kations auf die Kristallisation der Salzschnmelze

Um das Kristallisierungsverhalten der verschiedenen BCAs aus ihrer Salzschnmelze zu verstehen, wird die Struktur des BCA-Grundkörpers und die Länge der Alkylseitenkette in N-Position betrachtet. Die Kristallisation der Salzschnmelze von BCAs mit *n*-Hexylseitenketten tritt bei keinem untersuchten BCA und bei *n*-Butylseitenketten nur sporadisch auf. BCAs mit Ethylseitenketten ($[\text{C2MM}]^+$) und 4-Methylpyridin-1-iumverbindungen kristallisieren aufgrund geringerer sterischer Hinderung und symmetrischem Aufbau des BCA-Moleküls einfacher aus. Abgesehen von $[\text{C2MIm}]^+$, $[\text{C24MPy}]^+$ und $[\text{C44MPy}]^+$ bleibt die Salzschnmelze aller in N-Position alkylierten heteroaromatischen BCAs bei $SoC = 33 \text{ %}$ und Raumtemperatur flüssig. Die Stabilität ihrer flüssigen Phase bei Raumtemperatur wurde in der Literatur auch für Zn/Br_2 -RFB-Elektrolyte gezeigt, allerdings basierend auf einer anderen Elektrolytzusammensetzung [152,157,159,163]. Informationen über die Ausfällung von heteroaromatischen BCAs konnten in der Literatur bisher nicht gefunden werden. Die bereits erwähnten BCAs $[\text{C2MIm}]^+$, $[\text{C24MPy}]^+$ und $[\text{C44MPy}]^+$ weisen jedoch eine ausgeprägte Symmetrie und überwiegend kurze Alkylseitenketten auf. Protonierte heteroaromatische BCAs ($[\text{HPy}]^+\text{Br}^-$, $[\text{HMIm}]^+\text{Br}^-$) ohne zusätzliche Alkylgruppen am aromatischen Ring neigen ebenfalls zur Kristallisation, während in N-Position protonierte Picoline $[\text{H4MPy}]^+\text{Br}^-$ und $[\text{H3MPy}]^+\text{Br}^-$ eine flüssige Salzschnmelze bilden. Eine stabile flüssige Phase liegt für gesättigte zyklische BCAs $[\text{HMP}]^+$ und $[\text{HMPip}]^+$ Kationen vor. Die beiden letzteren bleiben flüssig, und alle stabilen, in N-Position protonierten BCAs haben vergleichsweise hohe Br_2 -Konzentrationen zwischen $0,22 \text{ M} < c(\text{Br}_2\text{aq}) < 0,33 \text{ M}$ in der wässrigen Lösung. Ihre Brombindungsstärke liegt zwischen 70 und 80 mol% (Abbildung 31). Alle untersuchten Tetraalkylammoniumbromide ($[\text{TEA}]^+\text{Br}^-$, $[\text{TBA}]^+\text{Br}^-$ und

[MTA]Br) sind in HBr/H₂O löslich, kristallisieren aber unter den gegebenen Bedingungen mit Polybromiden. Die Symmetrie dieser BCA-Moleküle führt zur Kristallisation in H₂/Br₂-RFB-Elektrolyten, was auch für diese Gruppe in Zn/Br₂-Elektrolyten mit einer anderen Elektrolytzusammensetzung berichtet wird [160].

Zusammenfassend wird festgestellt, dass organische BCA-Kationen mit einer hohen Symmetrie in der Struktur und/oder kurzen Alkylseitenketten dazu neigen, in Kontakt mit Polybromiden zu kristallisieren, während BCAs mit langen Alkylseitenketten und/oder einer unsymmetrischen BCA-Struktur flüssig bleiben, wenn sie eine Salzschmelze mit Polybromiden bilden.

8.3.2 Polybromidarten in [BCA]Br_{2n+1}-Kristallen

Neben der Struktur der BCAs finden sich auch Polybromide Br_{2n+1}⁻ in den Kristallen. Die Frage, ob einzelne Polybromide einen entscheidenden Einfluss auf die Kristallisationsneigung in Kontakt mit BCA-Kationen haben, wird anhand ihres Auftretens mit Hilfe von Ramanspektroskopie bestimmt. Um den Grund für die Kristallisation zu untersuchen, werden Ramanspektren von trockenen Kristallen untersucht und sind in Abbildung 32 für die meisten [BCA]Br_{2n+1}-Kristalle (außer für [TBA]Br und [CTA]Br) und in Abbildung 33a am Beispiel des BCAs [C2MIm]Br dargestellt.

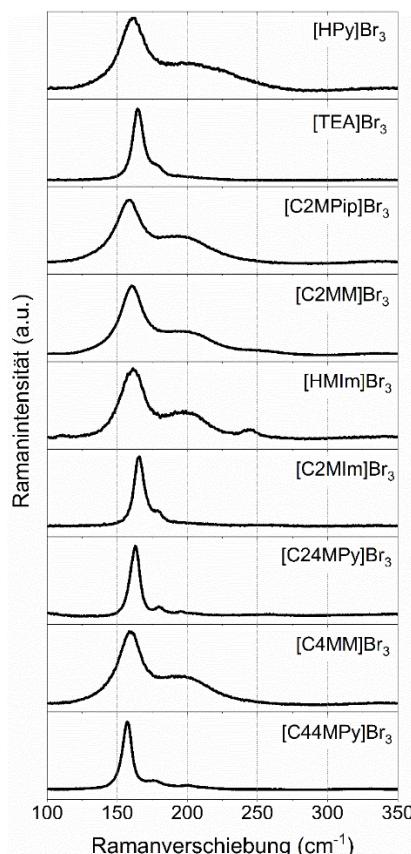


Abbildung 32: Ramanspektren der Kristalle sämtlicher aus Abbildung 31 erfasster Salzschmelzen, die keine stabile flüssige Phase bilden (mit Ausnahme von [TBA]Br und [CTA]Br). Kristalle wurden an Luft getrocknet und unter dem Ramanspektroskop vermessen, wobei Peaks für Ramanverschiebungen überwiegend bei $\tilde{\nu} = 165 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 180 \text{ cm}^{-1}$ auftreten.

Die Ramanspektren zeigen für alle BCAs die gleichen deutlichen Merkmale eines sehr starken Peaks im Ramanspektrum mit einer Ramanverschiebung zwischen $\tilde{\nu} = 158-167 \text{ cm}^{-1}$ und eines schwachen Peaks bei $\tilde{\nu} = 180-200 \text{ cm}^{-1}$, der eine benachbarte Schulter des starken Peaks ist, wie in Abbildung 32 zu sehen ist. Ein Beispiel für das Ramanspektrum von $[\text{C2MIm}]Br_3$ ist in Abbildung 33a dargestellt. Beide Peaks sind charakteristisch für Tribromidionen Br_3^- aufgrund deren symmetrischer ($\tilde{\nu} = 163 \text{ cm}^{-1}$) und antisymmetrischer ($\tilde{\nu} = 198 \text{ cm}^{-1}$) Stretschwungung, die aus Ref. [119,263,264] bekannt sind. Das Fehlen der für Wasser charakteristischen Ramanbanden, wie $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ und zwischen $3000 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 3800 \text{ cm}^{-1}$ [240–243], stellt sicher, dass trockene Kristalle untersucht wurden. Ramanverschiebungen höhermolaler Polybromide treten nach Chen et al. [119] normalerweise bei $\tilde{\nu} = 210 \text{ cm}^{-1}$ (Br_5^- , antisymmetrische Stretschwungung), $\tilde{\nu} = 253 \text{ cm}^{-1}$ (Br_5^- , symmetrische Stretschwungung) und $\tilde{\nu} = 270 \text{ cm}^{-1}$ (Br_7^- , symmetrische Stretschwungung) auf, werden aber hier in der Untersuchung von Kristallen nicht nachgewiesen. Höhermolare Polybromide, wie Br_5^- oder Br_7^- , sind in den Kristallen nicht vorhanden.

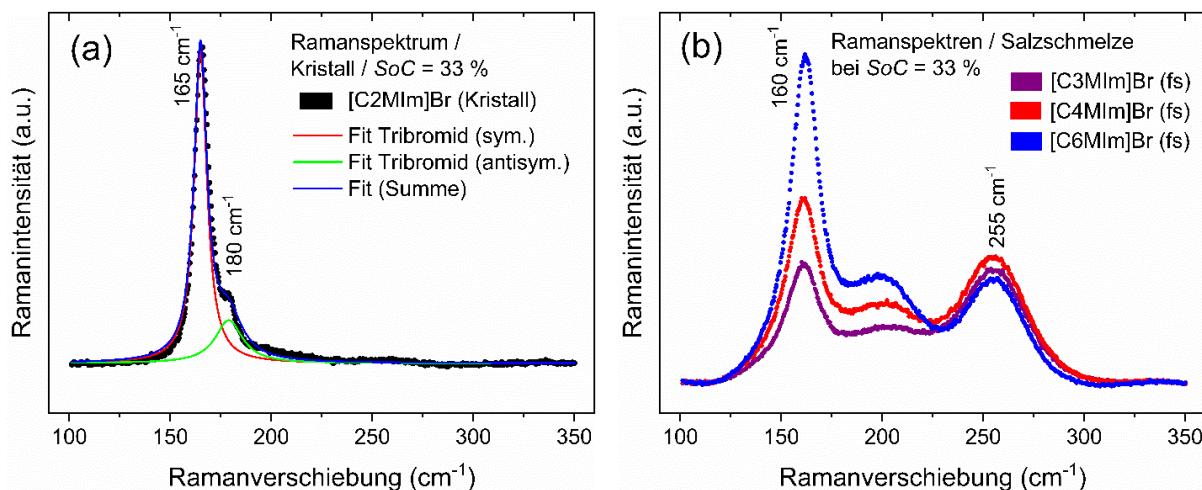


Abbildung 33: Ramanspektren der (a) trockenen Kristalle von $[\text{C2MIm}]Br_3$ einschließlich Peakfitting für Ramanverschiebungen bei $\tilde{\nu} = 165 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 180 \text{ cm}^{-1}$ und der (b) flüssigen Salzsäume von $[\text{C3MIm}]Br_{2n+1}$, $[\text{C4MIm}]Br_{2n+1}$ und $[\text{C6MIm}]Br_{2n+1}$ bei jeweils $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $SoC = 33\%$ ($c(\text{HBr, absolut}) = 5,47 \text{ M}$, $c(\text{Br}_2, \text{absolut}) = c([\text{BCA}]Br) = 1,11 \text{ M}$).

Allerdings scheinen höhermolare Polybromide in den flüssigen Schmelzsalzen gebunden zu sein. Die Spektren der Salzsäume von $[\text{C3MIm}]Br_{2n+1}$, $[\text{C4MIm}]Br_{2n+1}$ und $[\text{C6MIm}]Br_{2n+1}$ jeweils bei $SoC = 33\%$ sind in Abbildung 33b dargestellt, wobei die Anwesenheit von Pentabromid und vermutlich Heptabromid durch das Auftreten eines Peaks bei $\tilde{\nu} = 255 \text{ cm}^{-1}$ belegt wird. Abbildung 33b zeigt ebenfalls eine Zunahme der Peakintensität bei $\tilde{\nu} = 160 \text{ cm}^{-1}$ (Br_3^-) mit zunehmender Alkylseitenkettenlänge des BCA, während der identifizierte Peak bei $\tilde{\nu} = 255 \text{ cm}^{-1}$ (Br_5^-/Br_7^-) konstant bleibt. Im Allgemeinen ähneln die Ramanverschiebungen der Ramanpeaks der Kristallproben denen der Salzsäume durch Vergleich mit der Literatur [264]. Mit zunehmender Seitenkettenlänge bei $SoC = 33\%$ wird Brom bevorzugt als Br_3^- -Ionen angelagert.

Das bedeutet, dass BCAs mit längeren Seitenketten bevorzugt eine Salzsäume bilden, in der Br_3^- als

Gegenion zum $[BCA]^+$ -Kation fungiert, die aber aufgrund der sterischen Hinderung durch die lange Alkylseitenkette nicht kristallisiert. Die Verteilung von Br_2 in den Polybromiden hängt vom BCA und den spezifischen Wechselwirkungen zwischen BCA und den Polybromiden ab und wird in Kapitel 9 diskutiert.

Haller et al. [265] gehen davon aus, dass höhermolare Polybromide weniger stark als niedermolare Polybromide oder Bromidionen durch BCAs gebunden sind.

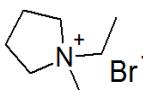
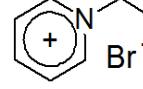
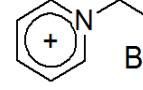
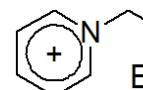
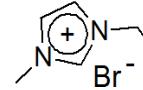
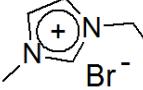
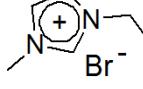
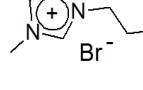
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass symmetrische und kleine BCAs aufgrund ihrer höheren Ladungsdichte und geringeren sterischen Hinderung dazu neigen, bei Raumtemperatur mit Br_3^- -Ionen zu kristallisieren. Sowohl lange Seitenketten von heteroaromatischen BCAs als auch große Polybromide verhindern eine Kristallisation der Salzschmelze bei Raumtemperatur. Eine Ausnahme ist $[C2Py]Br$, das auch bei Raumtemperatur flüssig bleibt.

Für die weitere Betrachtung und Anwendung sind daher insbesondere N-alkylierte Pyridin-1-ium-Verbindungen und 1-N-alkylierte 3-Methylimidazol-1-iumverbindungen von Interesse. Mit den Alkylseitenketten Ethyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl und *n*-Hexyl weisen sie alle eine Brombindungsstärke von mehr als 80 mol% bei $SoC = 33\%$ auf, was zu einem reduzierten Dampfdruck in der wässrigen Elektrolytlösung führt. Um ihre Eigenschaften mit standardmäßig untersuchten BCAs wie $[C2MP]Br$ und $[C2MM]Br$ vergleichen zu können, werden diese beiden BCA-Gruppen in weitere Experimente einbezogen. In dieser ersten Analyse (Abschnitt 8.2 bis Abschnitt 8.3.2) wurde der Fokus auf die Elektrolytmischung mit einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 von $n(Br_2)$ zu $n([BCA]Br)$ bei $SoC = 33\%$ gelegt. Elektrolyte mit $SoC = 33\%$ geben jedoch nur einen limitierten Einblick in das Elektrolytsystem einer Flowbatterie. Im Folgenden werden die Eigenschaften der Elektrolyte über den gesamten Kapazitätsbereich in Abhängigkeit vom SoC untersucht.

8.3.3 Stabilität der flüssigen Salzschmelze im gesamten SoC-Bereich

In der ersten Vorauswahl zeigen vor allem die heteroaromatischen 1-Alkylpyridin-1-ium- und 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromide stabile flüssige Salzschmelzen bei Raumtemperatur. Dies wurde für eine festgelegte Elektrolytmischung aus 1,11 M $[BCA]Br$, 5,47 M HBr und 1,11 M Br_2 untersucht. Für den Betrieb der Batterie mit Elektrolyten, die BCAs enthalten, ist eine Elektrolytstabilität über den gesamten SoC -Bereich zwischen $SoC = 0\%$ (7,7 M HBr, 1,11 M $[BCA]Br$ und H_2O) und $SoC = 100\%$ (1 M HBr; 1,11 M $[BCA]Br$, 3,35 M Br_2 und H_2O) erforderlich. Tabelle 9 listet die untersuchten BCAs auf: $[C2Py]Br$, $[C4Py]Br$, $[C6Py]Br$, $[C2MIm]Br$, $[C3MIm]Br$, $[C4MIm]Br$ und $[C6MIm]Br$, sowie $[C2MM]Br$ (bekannt als $[MEM]Br$) und $[C2MP]Br$ (bekannt als $[MEP]Br$), und gibt deren nutzbaren SoC -Bereich für $\vartheta = 23 \pm 1^\circ C$ an.

Tabelle 9: Bromkomplexierungsadditive (Struktur/Name/Abkürzung) untersucht für den kompletten *SoC*-Bereich von $SoC = 0\%$ bis $SoC = 100\%$ auf Stabilität der Salzschmelze, Ramanaktivität der organischen Kationen und der Polybromide. Bereiche in der Ramanverschiebung (2 rechte Spalten) sind von $SoC = 0\%$ bis $SoC = 100\%$ sortiert, wobei in der Salzschmelze Ramanverschiebungen teilweise über den *SoC*-Bereich absteigend ist.

Struktur/Name/Abkürzung	Imin/Amin		Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ für BCA Raman Peaks / cm ⁻¹	Raman-versch. $\tilde{\nu}$ der Polybromide in wässriger Phase / cm ⁻¹	Raman-versch. $\tilde{\nu}$ der Polybromide in Salzphase / cm ⁻¹
	Salzschmelze flüssig in <i>SoC</i> -Bereich / %	<i>SoC</i> ≥ 30 %			
	Amin		899, 1452, 2954, 2964, 2989	$\tilde{\nu}_s(\text{Br}_3^-)$ 165-169 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_5^-)$ 255 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_7^-)$ 269	161-159 254-253 267
1-Ethyl-1-methylmorpholin-1-iumbromid [C2MM]Br			685, 701, 2888, 2946, 2985	$\tilde{\nu}_s(\text{Br}_3^-)$ 165-167 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_5^-)$ 254 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_7^-)$ 267	160-159 253
	Imin		647, 1029 , 1177, 2883, 2919, 2945, 2988, 3098	$\tilde{\nu}_s(\text{Br}_3^-)$ 165-167 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_5^-)$ 253-254 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_7^-)$ 269	165-159 253-254 267
1-Ethylpyridin-1-iumbromid, [C2Py]Br		0 % ≤ <i>SoC</i> ≤ 100 %			
	Imin		651, 1030 , 1179, 2880, 2914, 2943, 2976, 3097	$\tilde{\nu}_s(\text{Br}_3^-)$ 167-170 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_5^-)$ 254-257 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_7^-)$ 269	163-161 254 267
1-n-Butylpyridin-1-iumbromid, [C4Py]Br		0 % ≤ <i>SoC</i> ≤ 100 %			
	Imin		649, 1029 , 2869, 2910, 2939, 2973, 3097	$\tilde{\nu}_s(\text{Br}_3^-)$ 164-169 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_5^-)$ 255-256 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_7^-)$ 269	162-160 252-254 267
1-n-Hexylpyridin-1-iumbromid, [C6Py]Br		0 % ≤ <i>SoC</i> ≤ 100 %			
	Imin		598, 1024, 1339, 1419 , 2961	$\tilde{\nu}_s(\text{Br}_3^-)$ 165-168 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_5^-)$ 253-254 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_7^-)$ 269	160-159 254 267
1-Ethyl-3-methylimidazol-1-iumbromid, [C2MIm]Br		<i>SoC</i> ≥ 50 %			
	Imin		1023, 1337, 1417 , 2961	$\tilde{\nu}_s(\text{Br}_3^-)$ 167-170 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_5^-)$ 254 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_7^-)$ 269	162-160 254 267
1-n-Propyl-3-methylimidazol-1-iumbromid, [C3MIm]Br		0 % ≤ <i>SoC</i> ≤ 100 %			
	Imin		1024, 1339, 1419 , 2963	$\tilde{\nu}_s(\text{Br}_3^-)$ 165-170 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_5^-)$ 254-255 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_7^-)$ 269	161-160 253 267
1-n-Butyl-3-methylimidazol-1-iumbromid, [C4MIm]Br		0 % ≤ <i>SoC</i> ≤ 100 %			
	Imin		1025, 1122, 1341 , 1418 , 2961	$\tilde{\nu}_s(\text{Br}_3^-)$ 164-167 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_5^-)$ 253 $\tilde{\nu}_s(\text{Br}_7^-)$ 269	162-160 254 267
1-n-Hexyl-3-methylimidazol-1-iumbromid, [C6MIm]Br		0 % ≤ <i>SoC</i> ≤ 100 %			

Für verschiedene Mischungen wird gezeigt, dass alle BCAs eine zweite Phase über den gesamten *SoC*-Bereich bilden, außer bei *SoC* = 0 %. Wird der wässrigen Lösung Br_2 zugesetzt, bildet sich sofort eine separate Salzschorle. Bei allen untersuchten 1-Alkylpyridin-1-iumverbindungen bleiben alle Salzschorlen für den gesamten *SoC*-Bereich bei Raumtemperatur über mehr als drei Jahre flüssig. Mit Ausnahme von $[\text{C2MIm}]\text{Br}$ bilden alle untersuchten 3-Methyl-imidazoliumverbindungen im gesamten *SoC*-Bereich bei Raumtemperatur eine flüssige Salzschorle. Elektrolytproben mit wässriger Phase und Salzphase sind für den gesamten *SoC*-Bereich für $[\text{C2MIm}]\text{Br}$, $[\text{C2Py}]\text{Br}$ und $[\text{C6Py}]\text{Br}$ in Abbildung 34 dargestellt.

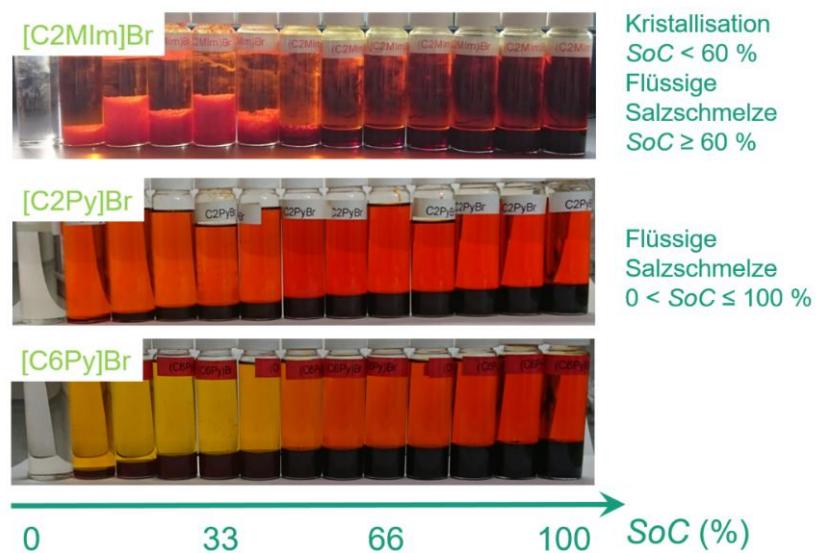


Abbildung 34: Fotos von Elektrolytproben mit verschiedenen BCAs $[\text{C2MIm}]\text{Br}$, $[\text{C2Py}]\text{Br}$ und $[\text{C6Py}]\text{Br}$ in Abhängigkeit vom *SoC* (für *SoC*-Werte von 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 66; 70; 80; 90 und 100 %). Für Elektrolyte mit $[\text{C2MIm}]\text{Br}$ zeigt sich zwischen $0\% < \text{SoC} < 60\%$, dass die zweite Elektrolytphase ausfällt und Kristalle bildet. Für $[\text{C2MIm}]\text{Br}$ bei $\text{SoC} \geq 60\%$, $[\text{C2Py}]\text{Br}$, sowie $[\text{C6Py}]\text{Br}$ im gesamten *SoC*-Bereich, erfolgt die Bildung einer flüssigen Salzschorle bei Raumtemperatur. Mit steigendem *SoC* nehmen die Volumina der Salzschorlen zu. Insbesondere bei der Anwendung von $[\text{C6Py}]\text{Br}$ zeigt die Färbung der wässrigen Phase von gelb nach braun, dass die Bromkonzentrationen mit steigendem *SoC* zunehmen. Darüber hinaus wird der *SoC*-Bereich durch Gesamtkonzentrationen für $0\% \leq \text{SoC} \leq 100\%$ angegeben.

$[\text{C2MP}]\text{Br}$, $[\text{C2MM}]\text{Br}$ und $[\text{C2MIm}]\text{Br}$ bilden eine feste kristalline Phase mit Polybromiden im unteren *SoC*-Bereich (Tabelle 9). Mit diesen drei BCAs können bei Raumtemperatur maximal 40 % bis 70 % des Kapazitätsbereichs ($71,8 \text{ Ah L}^{-1}$ bis $125,7 \text{ Ah L}^{-1}$) genutzt werden, da eine Kristallisation der Salzschorle während des Betriebs in der Batterie nicht akzeptiert werden kann. Für $[\text{C2MM}]\text{Br}$, $[\text{C2MP}]\text{Br}$ und $[\text{C2MIm}]\text{Br}$ werden wiederum trockene Kristalle der zweiten Phase im unteren *SoC*-Bereich mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Im *SoC*-Bereich, in dem die Salzschorlen zur Kristallbildung neigen, werden neben den charakteristischen Peaks für das jeweilige organische Kation nur Tribromidsalze der BCAs identifiziert (Tabelle 9).

In früheren Studien wurden $[\text{C2MM}]\text{Br}$ und $[\text{C2MP}]\text{Br}$ einzeln oder in Mischungen in Elektrolyten für Zn/Br_2 -RFB eingesetzt [87,101,152,160,162,165,167,169]. Während die flüssigen Salzschorlen der Zn/Br_2 -Elektrolyte bei Raumtemperatur stabil sind, bilden diese BCAs in H_2/Br_2 -RFB-Elektrolyten für

die gewählten, sauren Konzentrationen bei verschiedenen *SoCs* Kristalle. $[\text{C2MIm}] \text{Br}$, $[\text{C2MM}] \text{Br}$ und $[\text{C2MP}] \text{Br}$ sind daher für den Einsatz bei Raumtemperatur und tieferen Temperaturen in H_2/Br_2 -RFB ausgeschlossen, da die Bildung von Kristallen in der Zelle oder im Betrieb zu starkem Überdruck im System führen kann. $[\text{C2MM}] \text{Br}$ und $[\text{C2MP}] \text{Br}$ als BCAs werden in dieser Studie ab hier nicht weiter untersucht. Dagegen wird $[\text{C2MIm}] \text{Br}$ in den nächsten Experimenten weiterhin betrachtet, um dessen Eigenschaften mit denen der anderen Derivate mit längeren Alkylseitenketten, wie $[\text{C3MIm}] \text{Br}$, $[\text{C4MIm}] \text{Br}$ und $[\text{C6MIm}] \text{Br}$, zu vergleichen.

8.4 Brombindungsstärke der $[\text{BCA}]^+$ (aq)-Kationen in Abhängigkeit vom Ladungszustand

Die Brombindungsstärke der einzelnen BCAs wurde anhand der Konzentration $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ in der wässrigen Elektrolytlösung im Vergleich zur gesamten Br_2 -Konzentration $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$ bei $SoC = 33\%$ für die 35 ausgewählten BCAs in Abbildung 31 bestimmt. Nun wird die Änderung der $[\text{BCA}]^+$ -Konzentration über den *SoC*-Bereich betrachtet, um ihren Einfluss auf die Löslichkeit und die Brombindungs-eigenschaften für die sieben BCAs aus Tabelle 9 auf Basis der 1-Alkyl-1-pyridin-1-iumbromide und der 1-Alkyl-3-methyl-imidazol-1-iumbromide im gesamten *SoC*-Bereich zu untersuchen. Zur Messung der BCA-Konzentration in wässriger Lösung $c([\text{BCA}]^+, \text{aq})$ wird die Intensität von charakteristischen Peaks dieser $[\text{BCA}]^+$ -Kationen bei entsprechenden Ramanverschiebungen untersucht. Die für die Auswertung ausgewählten Ramanpeaks haben Ramanverschiebungen, die in Tabelle 9 „fett“ hervorgehoben sind. Die angegebenen Ramanverschiebungen für die untersuchten BCAs sind in Übereinstimmung mit der Literatur [211]. Die Konzentrationen der $[\text{BCA}]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase sind in Abbildung 35 dargestellt.

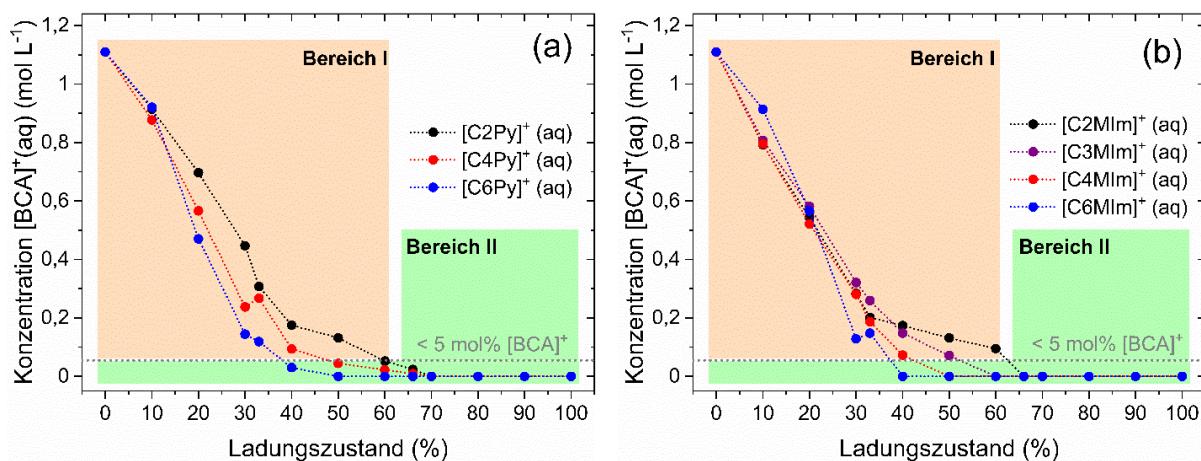


Abbildung 35: Konzentration der $[\text{BCA}]^+$ -Kationen in der wässrigen Elektrolytphase $c([\text{BCA}]^+, \text{aq})$, für (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromide und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromide als BCAs mit unterschiedlichen Alkylresten in N-Position, in Abhängigkeit vom *SoC*. Bereich I gilt für $[\text{BCA}]^+$ -Konzentrationen mit einem Molanteil $> 5\text{ mol\%}$ und Bereich II gilt für einen Molanteil $\leq 5\text{ mol\%}$, wobei die absolute Konzentration von 1,11 M $[\text{BCA}]^+$ bei $SoC = 0\%$ als Referenz gilt. *SoC*-Werte, bei denen das BCA nicht mehr nachweisbar ist, liegen in Bereich II.

Bei Zugabe des BCAs zur Polybromidlösung führt das Löslichkeitsgleichgewicht (Gl. 12) zu einer Abtrennung der $[BCA]Br_{2n+1}$ -Salze durch Bildung einer Salzschmelze oder, wie im Fall von $[C2MIm]Br$, zur Bildung von Kristallen. Die Phasentrennung führt zu einer Abnahme der Konzentration von $[BCA]^+(aq)$ unabhängig von der Art des $[BCA]^+$ -Kations, wie in Abbildung 35 dargestellt. Die Konzentrationsabhängigkeit der $[BCA]^+$ -Kationen vom SoC ist für sämtliche BCAs ähnlich. Bei $SoC = 0\%$ und damit $c(Br_2, \text{absolut}) = 0\text{ M}$ liegt eine Konzentration von $c([BCA]^+, aq) = 1,11\text{ M}$ vor, die für alle BCAs und für $SoC > 0\%$ abnimmt. Insbesondere für 3-Methylimidazol-1-iumderivate ist ein linearer und BCA-unabhängiger Abfall der $[BCA]^+$ -Konzentration zwischen $0\% \leq SoC \leq 20\%$ zu beobachten (Abbildung 35b).

Zwischen $20\% < SoC < 66\%$ nimmt die BCA-Konzentration für beide Stoffgruppen weiter ab, wobei diese Änderungen mit steigendem SoC kleiner werden. In diesem Bereich werden die unterschiedlichen Brombindungsstärken und Löslichkeiten der $[BCA]^+$ -Kationen in Bezug auf die Polybromidspezies sichtbar. $[C6Py]Br$ und $[C6MIm]Br$ zeigen eine deutlich geringere Konzentration in wässriger Lösung und damit eine geringere Löslichkeit bzw. ihre Eigenschaft, Brom stärker in der Salzschmelze zu binden, als BCAs mit kürzeren Alkylseitenketten. Die organischen Kationen von $[C6Py]Br$ und $[C6MIm]Br$ sind bereits bei $SoCs$ von 50 % bzw. 40 % nicht mehr in der Lösung nachweisbar (Tabelle 10). $[C4Py]Br$, $[C4MIm]Br$ und $[C3MIm]Br$ folgen diesem Trend bei höheren $SoCs$. $[C2Py]Br$ und $[C2MIm]Br$ zeigen die geringste Brombindungsstärke gegenüber Polybromiden. Somit verbleiben bei höherem SoC höhere Konzentrationen von $[C2Py]^+$ und $[C2MIm]^+$ in wässrigen Elektrolyten. Ab $SoC \geq 70\%$ sind $[C2Py]^+$ und $[C2MIm]^+$ im Ramanspektrum nicht mehr nachweisbar. Experimentell ermittelte Nachweisgrenzen für $[BCA]^+$ -Kationen in wässriger Lösung sind in Tabelle 10/Zeile 1 aufgeführt. Aufgrund der mit steigendem SoC zunehmenden Br_2 -Gesamtkonzentration $c(Br_2, \text{absolut})$ werden die $[BCA]^+$ -Kationen allmählich in die Salzschmelze überführt. Der SoC -Bereich lässt sich prinzipiell in zwei Abschnitte unterteilen: Je nach $[BCA]^+$ -Kation gibt es einen Bereich für niedrigere SoC -Werte, in dem $[BCA]^+$ -Kationen in der wässrigen Lösung vorhanden sind (Abbildung 35/Bereich I). In einem weiteren Bereich für höhere SoC -Werte, sind keine oder nur geringen Mengen an $[BCA]^+$ -Kationen in der wässrigen Lösung vorhanden. Die $[BCA]^+$ -Kationen sind nahezu vollständig in die Salzschmelze überführt (Abbildung 35/Bereich II).

Tabelle 10: Nachweisgrenzen und Nachweisbereich für $[BCA]^+$ -Kationen in der wässrigen Elektrolytphase, maximale Anteile von Br_2 in der wässrigen Phase im Vergleich zur Absolutkonzentration und $c(Br_2, aq)$ für einen $SoC = 33\%$.

$[BCA]^+$ -Kation	$[C2Py]^+$	$[C4Py]^+$	$[C6Py]^+$	$[C2MIm]^+$	$[C3MIm]^+$	$[C4MIm]^+$	$[C6MIm]^+$
Nachweisbereich des $[BCA]^+$ Kations als $SoC / \%$ ^[a]	≤ 70	≤ 66	≤ 40	≤ 60	≤ 50	≤ 40	≤ 33
$c(Br_2)(aq)/c(Br_2, \text{absolut}) / \%$ ^[b]	$\leq 10,1$	$\leq 10,3$	$\leq 8,5$	$\leq 10,4$	$\leq 10,0$	$\leq 10,6$	$\leq 9,5$
$c(Br_2)(aq)$ für $SoC = 30\% / \text{mM}$	121	51	9	105	63	34	8

[a] Der SoC -Wert entspricht dem höchsten SoC , bei dem noch $[BCA]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase nachgewiesen werden.

[b] Höchstes Verhältnis der Br_2 -Konzentration in der wässrigen Phase $c(Br_2, aq)$ zur gesamten Br_2 -Konzentration $c(Br_2, \text{absolut})$ in der Probe, die bei $SoC = 90\%$ oder 100% ermittelt wird.

Die individuelle BCA-abhängige Brombindungsstärke wird aus den $[BCA]^+(aq)$ -Konzentrationen im Bereich von $20\% \leq SoC \leq 60\%$ bestimmt und ist zur Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens der BCA anwendbar. Die BCAs können in diesem SoC -Bereich nach ihrer Konzentration in der wässrigen Phase sortiert werden. Niedrige Konzentrationen von $[BCA]^+(aq)$ in der wässrigen Phase beschreiben eine größere Brombindungsstärke. Die Brombindungsstärke ergibt sich in der folgenden Reihenfolge: $[C6MIm]^+ \geq [C6Py]^+ > [C4MIm]^+ > [C4Py]^+ > [C3MIm]^+ > [C2MIm]^+ > [C2Py]^+$. Dementsprechend nimmt die Löslichkeit von $[BCA]Br_{2n+1}$ im wässrigen Elektrolyten für die 1-Alkylpyridin-1-ium-Polybromide und für die 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-ium-Polybromide mit zunehmender Länge der Alkylseitenkette ab. Die Nachweisgrenzen der $[BCA]^+$ -Kationen in Tabelle 10 zeigen, dass 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-ium eine leicht stärker brombindende BCA-Gruppe als 1-Alkylpyridin-1-ium ist, wenn beide mit der gleichen Alkylgruppe in der N-Position des Basismoleküls verbunden sind. Wie bereits erwähnt, kann die Brombindungsstärke nicht das einzige Kriterium für die Auswahl eines BCAs sein. Moderate Br_2 -Konzentrationen in der wässrigen Phase über den gesamten SoC -Bereich sind eine Voraussetzung für die Funktionsfähigkeit der Zelle.

8.5 Einfluss des Löslichkeitsgleichgewichts auf die $Br_2(aq)$ -Konzentration

Br_2 wird als Bestandteil der wässrigen Lösung aus dem Tank in die RFB-Halbzelle transportiert. Moderate Br_2 -Konzentrationen $c(Br_2, aq)$, in Form von Polybromidionen, die in der wässrigen Elektrolytphase gelöst sind, sind eine Voraussetzung für einen zuverlässigen und sicheren Zellbetrieb. Bromkonzentrationen in der wässrigen Phase der Elektrolyte $c(Br_2, aq)$ für die untersuchten BCAs sind in Abbildung 36 aufgetragen.

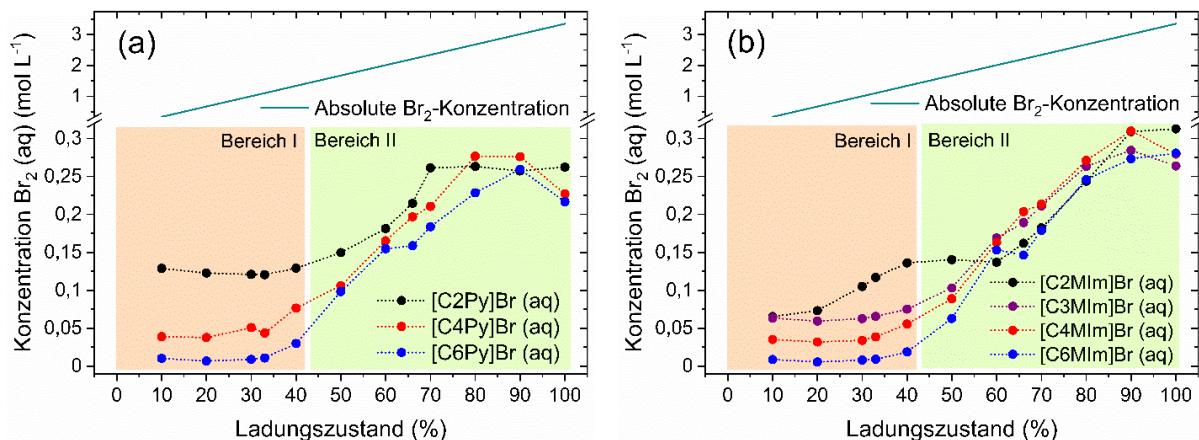


Abbildung 36: Konzentrationen von Br_2 gelöst in Form von Polybromidionen in der wässrigen Elektrolytphase in Abhängigkeit vom SoC für die untersuchten BCAs: (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromide und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromide als BCAs mit unterschiedlichen Alkylseitenketten in N-Position bei $\theta = 23 \pm 1$ °C. Bereich I zeigt eine starke Abhängigkeit der Br_2 -Konzentration in der wässrigen Phase von der Alkylkettenlänge des BCAs, während in Bereich II die Br_2 -Konzentration zunehmend unabhängig von der Alkylkettenlänge ist. Die absolute Br_2 -Konzentration $c(Br_2, \text{absolut})$ (grüne Linie) in den Proben erlaubt einen direkten Vergleich der Br_2 -Konzentration in der Probe $c(Br_2, \text{absolut})$ und der wässrigen Phase $c(Br_2, aq)$ für $10\% \leq SoC \leq 100\%$.

8.5.1 Einfluss der Anwendung von BCAs auf die Br₂-Konzentration in wässriger Lösung

Aufgrund der relativ geringen Löslichkeit des BCA-Polybromidsalzes ist die Br₂-Konzentration in der wässrigen Lösung $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ im Gleichgewicht gering im Vergleich zur absoluten Br₂-Konzentration $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$, die durch die absolute Konzentration in Abbildung 36 dargestellt wird. Während die Gesamtkonzentration von Br₂ entlang des SoC-Bereichs linear zwischen $c(\text{Br}_2, \text{absolut}) = 0,335 \text{ M}$ bei SoC = 10 % und $c(\text{Br}_2, \text{absolut}) = 3,35 \text{ M}$ bei SoC = 100 % (Abbildung 36) zunimmt, führt das Löslichkeitsgleichgewicht der BCAs (Gl. 12) mit den Polybromiden zu einer deutlich geringeren Konzentration von Brom ($c(\text{Br}_2, \text{aq}) < 0,35 \text{ M}$) im gesamten SoC-Bereich für alle untersuchten BCAs. Darüber hinaus wird kein linearer Zusammenhang zwischen $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ und SoC beobachtet. Der maximale Anteil von Br₂ in der wässrigen Phase im Vergleich zur gesamten Br₂-Konzentration liegt für SoC > 80 % vor und ist in Tabelle 10/Zeile 2 dargestellt. In der wässrigen Lösung ist ein maximaler Anteil von 11 mol% Br₂ vorhanden, während in der Salzschnelze ein Anteil von mehr als 89 mol% Br₂ gebunden ist. Obwohl die Dampfdrücke in dieser Arbeit nicht gemessen werden, erhöht sich die Sicherheit der Elektrolyte durch die niedrigen Br₂-Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ und die dadurch verringerte Ausgasung von Br₂ aus dem wässrigen Elektrolyten enorm.

8.5.2 Einzelne Konzentrationsverläufe von Br₂ für verschiedene [BCA]⁺-Kationen

Für BCAs auf Basis von 1-Alkylpyridin-1-ium und 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-ium ergeben sich charakteristische Konzentrationsverläufe für $c(\text{Br}_2, \text{aq})$, wobei die beiden Diagramme in Abbildung 36 in zwei Abschnitte unterteilt werden können:

Im ersten Abschnitt (Bereich I) sind die Br₂-Konzentrationen in der wässrigen Lösung $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ zwischen 0 % < SoC ≤ 40 % für jedes BCA unterschiedlich, aber annähernd unabhängig vom SoC und für einen SoC = 30 % auch in Tabelle 10/Zeile 3 aufgeführt. Eine Ausnahme ist der Trend von [C2MIm]Br, der im Absatz unterhalb erklärt wird. Bei SoC = 30 % zeigt sich für die eingesetzten BCAs ein deutlicher Trend der Br₂-Konzentrationen in der wässrigen Phase $c(\text{Br}_2, \text{aq})$, der dem Trend der BCA-Konzentrationen in Abschnitt 8.4 folgt: $c(\text{Br}_2, \text{aq}, [\text{C6MIm}]Br) < c(\text{Br}_2, \text{aq}, [\text{C6Py}]Br) < c(\text{Br}_2, \text{aq}, [\text{C4MIm}]Br) < c(\text{Br}_2, \text{aq}, [\text{C4Py}]Br) < c(\text{Br}_2, \text{aq}, [\text{C3MIm}]Br) << c(\text{Br}_2, \text{aq}, [\text{C2MIm}]Br) < c(\text{Br}_2, \text{aq}, [\text{C2Py}]Br)$. In diesem Bereich ist die Brombindungsstärke des [BCA]⁺-Kations wieder deutlich sichtbar und entspricht den in Abschnitt 8.4 genannten Trends: $[\text{C6MIm}]^+(\text{aq}) > [\text{C6Py}]^+(\text{aq}) > [\text{C4MIm}]^+(\text{aq}) > [\text{C4Py}]^+(\text{aq}) > [\text{C3MIm}]^+(\text{aq}) > [\text{C2MIm}]^+(\text{aq}) > [\text{C2Py}]^+(\text{aq})$. Die Alkylseitenkettenlänge in der N-Position ist bei allen BCAs für die Unterschiede in der Komplexierungsstärke verantwortlich, die wiederum ein praktischer Indikator für die Löslichkeit des [BCA]Br_{2n+1} in der Elektrolytlösung ist. Je länger die Seitenkette, desto geringer ist die Löslichkeit des [BCA]Br_{2n+1} in der wässrigen Lösung. Eine weitere Erkenntnis ist, dass die 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumverbindungen im Allgemeinen stärkere BCAs sind, verglichen mit dem 1-Alkylpyridin-1-ium, wenn die gleichen Alkylseitenketten eingeführt werden. Die Konzentrationen

des Br_2 und der $[\text{BCA}]^+$ -Kationen in der wässrigen Lösung zeigen beide den gleichen Trend (Abschnitte 8.4 und 8.5).

Für die Br_2 -Konzentrationen von $[\text{C2MIm}]\text{Br}$ zwischen $10\% \leq \text{SoC} \leq 50\%$ zeigt sich in Abbildung 36b ein Konzentrationsplateau, das sich von den $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ -Verläufen für $[\text{C3MIm}]\text{Br}$, $[\text{C4MIm}]\text{Br}$ und $[\text{C6MIm}]\text{Br}$ unterscheidet. Wie bereits erwähnt, ist die zweite Phase von $[\text{C2MIm}]\text{Br}$ innerhalb des beschriebenen SoC -Bereichs kristallin und besteht ausschließlich aus Tribromidanionen und den Kationen: $[\text{C2MIm}]\text{Br}_3$. Folglich ist das Verhältnis von Brom zu BCA-Kation auf 1:1 festgelegt, und es können keine höhermolaren Polybromide in der zweiten schweren Phase gespeichert werden. Dies führt zu steigenden Br_2 -Konzentrationen in der wässrigen Phase, bis sich die zweite Phase bei $\text{SoC} \geq 50\%$ wieder verflüssigt, wie in Abbildung 34 dargestellt ist.

Der zweite Abschnitt (Bereich II) in Abbildung 36a und b beginnt ab $\text{SoC} > 40\%$ (Bereich II). Hier steigt die Br_2 -Konzentration für alle BCAs merklich an, wobei die Abhängigkeit der Br_2 -Konzentration von der Wahl des $[\text{BCA}]^+$ -Kations mit zunehmendem SoC abnimmt. Für die beiden Kationengruppen 1-Alkylpyridin-1-ium und 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-ium als BCAs nimmt die Br_2 -Konzentration für $\text{SoC} \geq 60\%$ zu, wobei für jeden untersuchten SoC -Wert annähernd gleiche Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ in der wässrigen Lösung vorhanden sind. In diesem Abschnitt scheint die Länge der Alkylseitenkette an der N-Position des BCA keinen Einfluss auf die Bindungsstärke von Br_2 der zweiten Phase in Lösung zu haben. Allerdings binden 1-Alkylpyridin-1-iumbromide Brom im Bereich II stärker und neigen bei $\text{SoC} > 60\%$ zu einer geringeren Löslichkeit in Gegenwart von Polybromiden, da geringere Br_2 -Konzentrationen in der wässrigen Phase vorliegen (Abbildung 36). Im Allgemeinen steigen für $\text{SoC} \geq 80\%$ die Br_2 -Konzentrationen nur langsam an oder bilden ein Plateau. In diesem Bereich ist die Löslichkeit von Br_2 in der wässrigen Lösung durch einen Mangel an Bromidionen zur Bildung von Polybromiden, wie sie von BCA-freien Elektrolyten bekannt sind (Abschnitt 7.2), begrenzt.

Es fällt über den gesamten Bereich auf, dass für kleine Mengen Br_2 bei $\text{SoC} \leq 40\%$ die Komplexierungsstärke der einzelnen BCA-Typen einen großen Einfluss auf die Bromkonzentration in der wässrigen Phase hat, bei $\text{SoC} \geq 60\%$ jedoch weder der Typ der BCA-Grundstruktur noch die Länge der Alkylseitenkette eine nennenswerte Rolle zu spielen scheinen, wobei alle BCAs in ähnlichem Maße Polybromide binden. Gleichzeitig findet über den gesamten SoC -Bereich ein Transfer von Br_2 aus der wässrigen Phase in die Salzschmelze statt. Aber da oberhalb gezeigt wurde, dass bei höheren SoCs keine BCA-Kationen in der wässrigen Lösung vorhanden sind, erfolgt der Transfer nicht mehr nach Gl. 12. Ein zusätzlicher Mechanismus wird genauer in Kapitel 12 diskutiert.

8.5.3 Theoretischer Vergleich von Br₂-Konzentrationen und Stromdichten in der H₂/Br₂-RFB-Zelle

Generell handelt es sich bei den Konzentrationen von $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ und $c(\text{Br}_2, \text{fs})$ um Br₂-Konzentrationen im chemischen Gleichgewicht für beide Phasen, die im Betrieb nur dann vorliegen, wenn der Stoffübergang von Br₂ aus der Salzschnmelze in die wässrige Elektrolytphase ohne Stoffübergangslimitierungen erfolgt, d.h. der Gleichgewichtszustand während des Entladevorgangs erhalten bleibt. Unter dieser theoretischen Annahme wären in einer Zelle mit einer geometrisch aktiven Elektroden- bzw. Membranfläche von $A(\text{geo}) = 40 \text{ cm}^2$ und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 30 \text{ mL min}^{-1}$ die Stromdichten $|i| = 723 \text{ mA cm}^{-2}$ für $c(\text{Br}_2) = 0,3 \text{ M}$, $|i| = 482 \text{ mA cm}^{-2}$ für $c(\text{Br}_2) = 0,2 \text{ M}$ und $|i| = 241 \text{ mA cm}^{-2}$ für $c(\text{Br}_2) = 0,1 \text{ M}$ im Entladevorgang möglich. Für Elektrolyte mit niedrigeren Konzentrationen würden die möglichen Entladestromdichten weiter abnehmen. Nur [C2Py]Br bildet über den gesamten SoC-Bereich eine flüssige Salzschnmelze und hat Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{aq}) \geq 0,121 \text{ M}$ im Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen. In der Realität sind geringere Konzentrationen in der wässrigen Lösung $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ aufgrund von Stofftransporthemmung zu erwarten. Daher ist auch für Elektrolyte mit [C2Py]Br eine Stromdichte $|i| < 250 \text{ mA cm}^{-2}$ für das galvanostatische Laden und Entladen zu erwarten. Da [H4MPy]Br, [H3MPy]Br und [HMPip]Br auf den ersten Blick wässrige Br₂-Konzentrationen zwischen $0,20 \text{ M} \leq c(\text{Br}_2, \text{aq}) \leq 0,33 \text{ M}$ bei $\text{SoC} = 33\%$ in Abbildung 31 aufweisen, scheinen sie für einen effektiven Zellbetrieb besser geeignet zu sein. Aus Abbildung 36 ist zu erkennen, dass im Bereich eines $\text{SoC} = 33\%$ die Br₂-Konzentrationen in den wässrigen Lösungen am geringsten sind. Für die protonierten Formen ist daher zu erwarten, dass bei höheren SoCs wesentlich größere Br₂-Konzentrationen vorliegen und die Elektrolyte nicht mehr als "sichere" Elektrolyte eingestuft werden können. Aus den Ergebnissen in diesem Abschnitt wird erwartet, dass die Konzentrationen für einen höheren SoC ansteigen und zu einer größeren Flüchtigkeit von Br₂ führen können. [C2Py]Br ist tendenziell das BCA der Wahl, um die Leistungsfähigkeit und Sicherheit von Br₂/Br⁻-Elektrolyten zu erreichen.

8.5.4 Verteilung von Br₂ auf Polybromide in der wässrigen Phase

Wie im vorherigen Abschnitt dargestellt, definiert die Br₂-Konzentration $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ die Leistungsfähigkeit der Zelle während des Entladevorgangs. Für ein tieferes Verständnis des Komplexierungsverhaltens der verschiedenen BCAs wurden Ramanspektren der wässrigen Phase hinsichtlich der Verteilung des Broms auf die verschiedenen Polybromiden analysiert. Die Verteilung von Br₂ auf Br₃⁻, Br₅⁻ und Br₇⁻ ist in Abbildung 37 dargestellt. Die Ramanspektren aller untersuchten Proben sind im Anhang einer eigenen Veröffentlichung [259] dargestellt.

Eine Analyse der Verteilung von Br₂ auf die Polybromide Br₃⁻, Br₅⁻ und Br₇⁻ in der wässrigen Phase zeigt grundsätzlich ähnliche Ergebnisse für beide BCA-Gruppen, wie in Abbildung 37a und b dargestellt. Für alle untersuchten BCAs überwiegt die Speicherung von Br₂ im wässrigen Elektrolyten in Form von Br₅⁻

, gefolgt von der Speicherung in Br_3^- und schließlich der Speicherung in Br_7^- . Dies stimmt mit Untersuchungen an reinen BCA-freien $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten bei geringen Bromkonzentrationen überein (Abschnitt 7.10) und führt zum Ergebnis, dass die Wahl des $[\text{BCA}]^+$ -Kations nur einen geringen Einfluss auf die Anteile von Br_2 in den verschiedenen Polybromidspezies in der wässrigen Lösung nimmt. Für $SoC < 40\%$ haben die BCAs mit *n*-Hexylseitenketten $[\text{C6Py}] \text{Br}$ und $[\text{C6MIm}] \text{Br}$ einen leicht erhöhten Br_2 -Gehalt in Br_3^- . Dies bedeutet, dass weniger Br_2 auf die Br_5^- und Br_7^- -Anionen verteilt ist. In diesem Bereich sind die Kationen von $[\text{C6Py}]^+$ und $[\text{C6MIm}]^+$ in der wässrigen Lösung verfügbar und treten in Wechselwirkung bevorzugt mit Br_3^- im Vergleich zu Br_5^- und Br_7^- . Dies steht im Einklang mit der Zusammensetzung ihrer Salzschmelzen, wie in Abschnitt 8.3 diskutiert wurde. Für $SoC < 40\%$ haben BCAs mit *n*-Butyl-, *n*-Propyl- und Ethylseitenketten eine konstante, vom BCA unabhängige Br_2 -Verteilung.

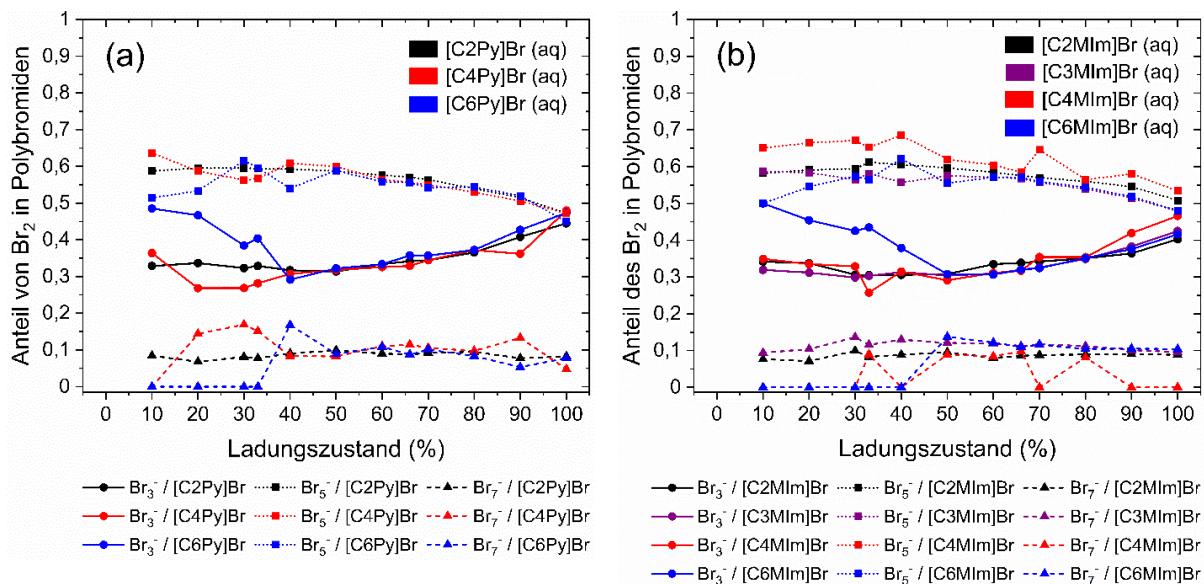


Abbildung 37: Verteilung von Br_2 in der wässrigen Elektrolytphase auf die vorhandenen Polybromide Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- , in Abhängigkeit vom SoC mit verschiedenen BCAs bei unterschiedlichen Alkylseitenketten in N-Position für (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromide und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromide als BCAs bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$.

Für $SoC \geq 40\%$ gibt es keine Abhängigkeit der Br_2 -Verteilung in der wässrigen Phase von der Länge des in der N-Position des BCAs vorhandenen Alkylrests. Die Verteilung ist unabhängig von der Wahl des BCA-Grundkörpers Pyridin oder 3-Methylimidazol. Innerhalb dieses SoC -Bereichs steigt der Anteil des als Br_3^- gespeicherten Br_2 von 30,7 % auf 41,6 % bis 47,3 %, während proportional weniger Br_2 in Br_5^- gespeichert wird und die Kurve von 60 % auf 46 % bis 50 % abfällt. Br_2 bleibt in Br_7^- über den gesamten SoC -Bereich relativ konstant bis zu einem Maximum von 13,5 % verteilt. Vermutlich liegt eine bessere Solvatisierung des stabileren Br_3^- im Vergleich zu Br_5^- vor. Dieser Effekt wird auch für BCA-freie $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{Br}$ Lösungen erhalten (Abschnitt 7.10). Da die Br_2 -Konzentration von $c(\text{Br}_2, \text{aq}) < 0,35 \text{ M}$ und die Verteilung von Br_2 auf die Polybromide im gesamten Bereich relativ konstant ist, ist kein spezifischer Einfluss dieser Verteilung auf das Verhalten oder einzelne Parameter gegeben und wird daher nicht weiter diskutiert.

8.6 Einfluss der BCAs auf die Elektrolytleitfähigkeit der wässrigen Phase

Sowohl für Flow-by- als auch für Flow-through-Elektroden in RFBs ist ein niedriger ohmscher Zellwiderstand R (ohm) erforderlich, um eine hohe Zell- oder Stackleistung zu erreichen. In RFBs hängt dies stark von der Elektrolytzusammensetzung bei verschiedenen SoC s ab, wobei normalerweise eine maximale Elektrolytleitfähigkeit der wässrigen Elektrolytphase $\kappa(aq)$ angestrebt wird.

Die Elektrolytleitfähigkeiten der wässrigen Phasen der sieben in Tabelle 9 zusammengefassten [BCA]/Br₂-Elektrolyte sind in Abbildung 38 dargestellt. Zusätzlich sind in Abbildung 38 die Referenzleitfähigkeitskurven eines BCA-freien HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten (aus Abschnitt 7.4) und einer reinen HBr/H₂O-Säurelösung im SoC -Bereich dargestellt. Die Werte für reine HBr/H₂O-Säure bei $\vartheta = 20$ °C sind aus den molaren Leitfähigkeiten aus [95] berechnet.

Die elektrolytischen Leitfähigkeiten in der wässrigen Phase hängen in erster Linie von der hohen Protonenkonzentration $c(H^+, aq)$ ab und sind im gesamten SoC -Bereich größer als 300 mS cm⁻¹, wobei der Grotthuß-Mechanismus [249,250] für den besonders schnellen Ladungstransport durch die Lösung auch unter Einsatz von BCAs verantwortlich ist. Der Ladungstransport nach dem Vehikel-Mechanismus [249] ist dem Grotthuß-Mechanismus in wässrigen HBr-Elektrolytlösungen mit BCAs untergeordnet. Mit Leitfähigkeiten zwischen 324,8 mS cm⁻¹ $\leq \kappa(aq) \leq$ 745,0 mS cm⁻¹ haben alle BCA-haltigen wässrigen Elektrolyte hohe Elektrolytleitfähigkeiten und sind für den Einsatz im H₂/Br₂-RFB geeignet. Teilweise werden Leitfähigkeiten erreicht, die denen wässriger BCA-freier HBr-Lösungen entsprechen.

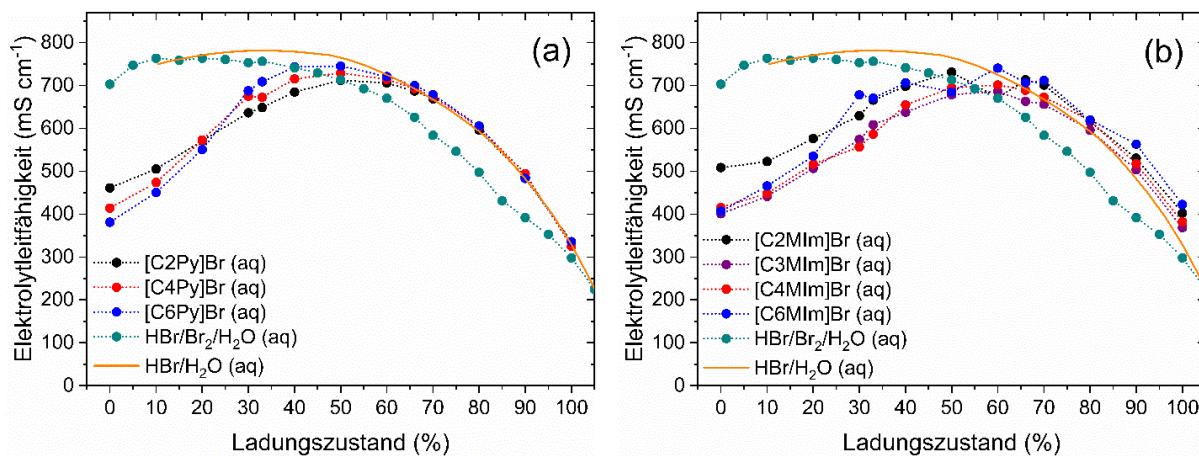


Abbildung 38: Spezifische Elektrolytleitfähigkeit $\kappa(aq)$ der wässrigen Elektrolytphase, die (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromide und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromide als BCAs mit unterschiedlichen Alkylseitenketten in N-Position enthält, in Abhängigkeit vom SoC bei $\vartheta = 23 \pm 1$ °C. Zusätzlich sind Elektrolytleitfähigkeiten von BCA-freien HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten (grüne Punkte) aus Abschnitt 7.4 und von reinen HBr/H₂O-Lösungen (orange Linie) aus [95] bei $\vartheta = 20$ °C mit gleichen HBr- bzw. Br₂-Gesamtkonzentrationen als Referenzkurven dargestellt.

Die [BCA]⁺-Kationen in der Elektrolytmischung beeinflussen die Elektrolytleitfähigkeit im gesamten SoC -Bereich im Vergleich zu BCA-freien HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten, wie in Abbildung 38 dargestellt. Für $0\% \leq SoC \leq 60\%$ steigt $\kappa(aq)$ sowohl für die 1-Alkylpyridin-1-iumelektrolyte als auch für die 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumelektrolyte bei $SoC = 0\%$ von $368,9 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(aq) \leq 478,0 \text{ mS cm}^{-1}$

an, um zwischen $50\% \leq SoC \leq 60\%$ ein Maximum bei $\kappa(aq) = 643,1 \text{ mS cm}^{-1}$ bis $681,8 \text{ mS cm}^{-1}$ zu erreichen. Innerhalb dieses Bereichs gibt es einen Unterschied zu den beiden Referenzkurven in Abhängigkeit von den Konzentrationen des $[\text{BCA}]^+$ -Kations in Lösung, wie in Abbildung 38 gezeigt ist. Zunächst verringert der organische Charakter des $[\text{BCA}]^+$ -Kations die Leitfähigkeit. Organische $[\text{BCA}]^+$ -Kationen mit längeren Alkylseitenketten führen aufgrund ihrer zunehmenden Größe zu einer geringeren Leitfähigkeit in der wässrigen Phase. Zum einen wird ihre Wanderung im elektrischen Feld verlangsamt und zum anderen wird der Ionentransport durch den Grotthuß-Mechanismus eingeschränkt. Der Ladungstransport nach Grotthuß auf direktem Weg zwischen den Elektroden wird behindert und ist gezwungen, die großen organischen Kationen zu umgehen. Mit zunehmendem SoC steigt jedoch die Leitfähigkeit des wässrigen Elektrolyten, wie in Abbildung 38 gezeigt, an. Diese Beobachtung kann direkt mit den in Abbildung 35 dargestellten Ergebnissen in Verbindung gebracht werden. Demnach nimmt die $[\text{BCA}]^+$ -Konzentration der untersuchten BCAs im wässrigen Elektrolyten mit dem SoC ab, was darauf hindeutet, dass die Kationen nun in der Salzschmelze gebunden sind und die wässrige Elektrolytphase verlassen haben. Basierend auf diesen Ergebnissen führt die Abnahme der $[\text{BCA}]^+$ -Konzentration im wässrigen Elektrolyten zu einem Anstieg der Leitfähigkeit des Elektrolyten, der in Abbildung 38 zwischen $0\% \leq SoC \leq 60\%$ zu erkennen ist.

Für Elektrolyte mit 1-Alkylpyridin-1-iumbromid als BCA lässt sich in Abbildung 38a die Komplexierungsstärke in Abhängigkeit von der Seitenkette ablesen. Da $[\text{C}_6\text{Py}]^+(aq)$ mit den Polybromiden Br_{2n+1}^- in der wässrigen Phase weniger löslich als $[\text{C}_2\text{Py}]^+(aq)$ ist, nimmt deren Konzentration im Vergleich zu $[\text{C}_2\text{Py}]^+(aq)$ schneller ab. Entsprechend schneller steigt die Leitfähigkeit der Lösung in Abbildung 38a im Vergleich zu Elektrolyten mit $[\text{C}_4\text{Py}]^+$ oder $[\text{C}_2\text{Py}]^+$ -Kationen an.

Im zweiten Bereich für $60\% < SoC \leq 100\%$ sind, wie in Abschnitt 8.4 dargestellt, kaum noch $[\text{BCA}]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase vorhanden. In diesem Bereich ergibt sich keine direkte Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Alkylseitenkette in N-Position des $[\text{BCA}]^+$ -Kations. Elektrolyte mit BCAs zeigen annähernd gleiche Leitfähigkeiten. Mit zunehmendem SoC nimmt die Protonenkonzentration ab, und die Leitfähigkeit der Lösung sinkt in der Folge. Allerdings erreichen BCA-haltige Elektrolyte im Vergleich zu BCA-freien $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten (grüne Punkte, in Abbildung 38) für $SoC \geq 50\%$ höhere Leitfähigkeiten. Aufgrund des Übergangs von Br_2 durch den Einsatz des BCAs aus der wässrigen Phase in die Salzschmelze liegen in wässrigen Elektrolyten nur Konzentrationen von $c(\text{Br}_2, aq) < 0,35 \text{ M}$ gegenüber der maximalen Gesamtkonzentration von $2,99 \text{ M}$ Br_2 im BCA-freien $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten (berechnet aus Werten in [51]) vor. Da die Br_2 -Konzentration in den wässrigen Elektrolyten mit BCA wesentlich geringer ist, während die Protonenkonzentration in beiden Lösungen als gleich angenommen wird, ist die Leitfähigkeit bei Verwendung von BCAs höher und vergleichbar mit reinen $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen, wie in Abbildung 38 dargestellt. Der Grotthuß-Mechanismus findet auf direktem Weg zwischen den Elektroden statt und muss nicht, wie in BCA-freien $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten, größere Polybromide

umgehen (Abschnitt 7.4). Für $SoCs > 60\%$ sind die $[BCA]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase nicht verfügbar und die Leitfähigkeit der resultierenden Elektrolyte ist in diesem Bereich nachweislich höher als in BCA-freien $HBr/Br_2/H_2O$ -Elektrolyten.

Insgesamt ergeben sich im gesamten SoC -Bereich Leitfähigkeiten zwischen minimal $\kappa(aq) = 324,8 \text{ mS cm}^{-1}$ ($SoC = 100\%$) und maximal $\kappa(aq) = 712,0\text{--}745,0 \text{ mS cm}^{-1}$ ($SoC = 50\%$, abhängig vom $[BCA]^+$ -Kation), die im Vergleich zu wässrigen Elektrolyten von Zn/Br_2 -RFB anhand des Beispiels von Eustace [155] mit Leitfähigkeiten zwischen $44,4 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(aq) \leq 128,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ($\vartheta = 23^\circ C$) wesentlich höher sind. Reine wässrige Lösungen der vergleichbaren BCAs $[C2MIm]Cl$, $[C4MIm]Cl$ und $[C6MIm]Cl$ ermöglichen Leitfähigkeiten von $\kappa(aq) \leq 82 \text{ mS cm}^{-1}$ bei $\vartheta = 25^\circ C$ [266], wobei eine deutliche Abhängigkeit vom Alkylrest in N-Position des 3-Methylimidazol-1-ioms aus [266] mit $\kappa([C2MIm]Cl, aq) > \kappa([C4MIm]Cl, aq) > \kappa([C6MIm]Cl, aq)$ vorliegt. In dieser Arbeit entsprechen die erreichten Leitfähigkeiten denen einer reinen HBr/H_2O -Lösung, was bei $SoC \geq 60\%$ eine Erhöhung der Leitfähigkeit gegenüber $HBr/Br_2/H_2O$ -Elektrolyten bedeutet und sich positiv auf die Zellleistung auswirkt. Der Einfluss der BCAs ist für $SoC < 60\%$ direkt und für $SoC \geq 60\%$ indirekt gegeben. Diese hohen Leitfähigkeiten erlauben es, je nach Aufbau der Halbzelle, hohe Stromdichten bei einer geringen zu erwartenden Elektrolytüberspannung zu erhalten.

8.7 Vergleich Redoxpotential von BCA-freien und BCA-haltigen Elektrolyten

Das Redoxpotential $\Delta\varphi(Br^-|Br_2)_{redox}$ des Br^-/Br_2 -Redoxpaars nimmt Einfluss auf die Zellspannung und damit auf die Zellleistung, wie in Abschnitt 7.6 für BCA-freie $HBr/Br_2/H_2O$ -Elektrolyte diskutiert wurde. Durch die Zugabe von BCAs werden Brommoleküle aus der wässrigen Phase entzogen. Der Einfluss von BCAs auf das Redoxpotential wird bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ C$ untersucht und ist in Abbildung 39 dargestellt.

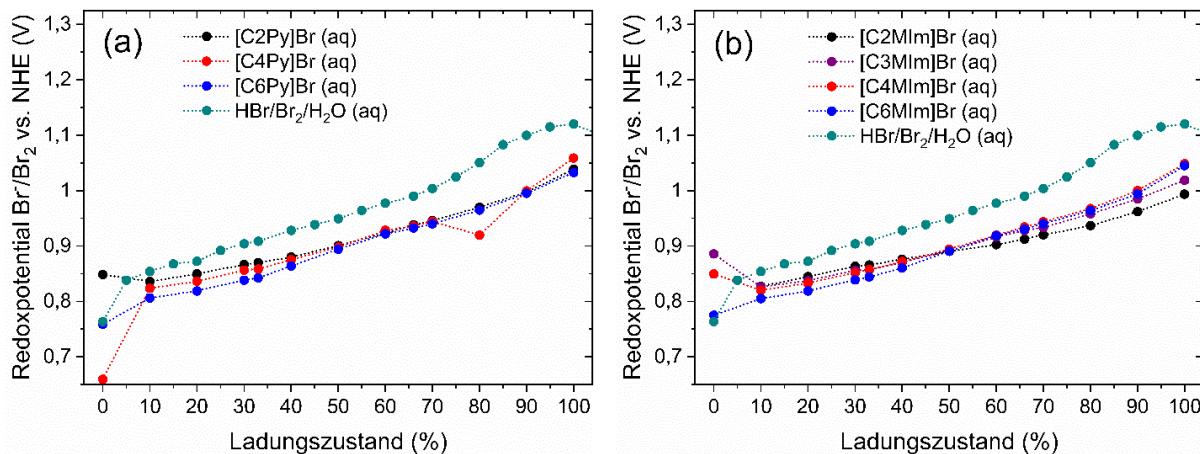


Abbildung 39: Redoxpotentiale $\Delta\varphi(Br^-|Br_2)_{redox}$ des Redoxpaars Br^-/Br_2 in wässrigem Posolyten vs. NHE als Funktion des Ladungszustandes SoC gemessen an einer Glaskohlenstoffelektrode ohne $[BCA]Br$ und mit (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromiden und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromiden als BCAs mit unterschiedlichen Alkylseitenkettengruppen in der N-Position des BCAs bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ C$. Das gemessene Redoxpotential von BCA-freien HBr/Br_2 -Elektrolyten ist zum Vergleich in Form grüner Punkte dargestellt und wurde in Abschnitt 7.6 diskutiert.

Grundsätzlich ist das Redoxpotential der wässrigen Elektrolytlösung $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ bei Verwendung von $[\text{BCA}]\text{Br}$ in Gegenwart von Br_2 im gesamten SoC -Bereich niedriger als bei BCA-freien $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten (Abbildung 39). Durch den Transfer von Br_2 in die Salzschmelze verringert sich die Bromkonzentration in der wässrigen Lösung $c(\text{Br}_2, \text{aq})$, während gleichzeitig die HBr -Konzentrationen $c(\text{HBr}, \text{aq})$ im Vergleich zu BCA-freien $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten nahezu konstant bleiben. Daher ist das Redoxpotential der $[\text{BCA}]\text{Br}$ -Elektrolyte gemäß der Nernstgleichung nach Gl. 43 niedriger als das der BCA-freien $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyte. Für $SoC < 50\%$ ist die Löslichkeit des jeweiligen $[\text{BCA}]^+$ Kations für den in Abbildung 39 beobachteten Trend verantwortlich. In Übereinstimmung mit niedrigeren Bromkonzentrationen im Elektrolyten bei zunehmender n -Alkyl-Seitenkettenlänge (Abbildung 36) werden bei den BCA-Elektrolyten mit größerer n -Alkylkette niedrigere Redoxpotentiale $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ beobachtet. Für $SoC > 50\%$ wird der Unterschied zwischen den Redoxpotentialen $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ des reinen $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten und den BCA-haltigen Elektrolyten immer größer. Absolut betrachtet, steigt die Br_2 -Konzentration stark an, was sich im Potential des BCA-freien $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten zeigt. Gleichzeitig wird aber der größte Teil des Br_2 in den Lösungen mit BCAs in die Salzschmelze überführt. Die Redoxpotentiale $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ der Elektrolyte mit BCAs steigen mit zunehmendem SoC langsamer an.

Der Einsatz von $[\text{BCA}]\text{Br}$ führt zu einer Abnahme des Redoxpotentials der positiven Halbzelle $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ und der Zellspannung ΔE um $32 \text{ mV} \leq \Delta E \leq 114 \text{ mV}$ für alle BCAs über den gesamten SoC -Bereich im Vergleich zu reinen $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten. Die Leistung der Zelle wird durch diesen Effekt reduziert, während sie bereits durch hohe Aktivitätskoeffizienten a von HBr gesenkt wird [122,255,256]. Fabjan et al. [101] beschrieben für Zn/Br_2 -RFB-Elektrolyte, dass Lösungen von $[\text{C2MM}]\text{Br}$ und $[\text{C2MP}]\text{Br}$ die Konzentration von Br_2 in der wässrigen Phase auf $c(\text{Br}_2, \text{aq}) \approx 0,01 \text{ M}$ reduzieren und das Redoxpotential charakteristischerweise um 50 mV bis 70 mV abnimmt. Dies gilt für unsere Elektrolyte und beide BCA-Reihen in Abbildung 39 für den Bereich $30\% \leq SoC \leq 70\%$. Eine geringere Zellspannung durch den Einsatz von BCAs ist als Kompromiss für die Begrenzung der Br_2 -Konzentration in der wässrigen Lösung zu akzeptieren. Dieser Effekt addiert sich zur Limitierung des Halbzellpotentials aufgrund der hohen Aktivitätskoeffizienten a der HBr -Säure, der in Abschnitt 7.6 ausführlich diskutiert wurde.

9 Eigenschaften der [BCA]-Polybromid Salzschorze

Für eine Anwendung des Elektrolyten in der H_2/Br_2 -RFB ist der Einsatz von wässriger Elektrolytlösung unerlässlich, da dort sowohl Brom in Form von Polybromiden, Bromid und Protonen für die Zellreaktion in die Zelle transportiert werden bzw. aus der Zelle in den Speicher transportiert werden. Für den Entladevorgang jedoch sind hohe Br_2 -Konzentrationen an der Elektrode von Vorteil, um hohe Entladestromdichten zu erreichen. Das Einbringen von Salzschorze (fs) mit hochkonzentriertem Brom in die positive Halbzelle und dessen Freisetzung aus der Salzschorze vor Ort könnte hohe Stromdichten ermöglichen. Die Salzschorze sollte dabei mit der wässrigen Phase in die Zelle gepumpt werden. Um die Möglichkeit der Anwendung von Salzschorze in der Zelle beurteilen zu können, werden die Eigenschaften von [BCA]-Polybromidsalzschorzen untersucht und für die Anwendung diskutiert. Die Salzschorzen der BCAs $[C_2Py]Br$, $[C_4Py]Br$, $[C_6Py]Br$, $[C_2MIm]Br$, $[C_3MIm]Br$, $[C_4MIm]Br$ und $[C_6MIm]Br$ aus Tabelle 9 wurden untersucht und verglichen, wobei Zusammensetzung, elektrolytische Leitfähigkeit und Viskosität der Salzschorzen im Mittelpunkt stehen. Es geben sich hierbei konkret folgende Fragestellungen, welche zusätzlich in Tabelle 11 graphisch zusammengefasst wurden:

- 1) Welche Zusammensetzung hat eine brombasierte flüssige Salzschorze und wie groß ist der darauf basierte Energiegehalt der Salzschorze?
- 2) Ist die flüssige Salzschorze aufgrund ihrer Eigenschaften (Leitfähigkeit, Viskosität) in der Bromhalbzelle der H_2/Br_2 -RFB im Betrieb anwendbar? Wie nimmt die Zusammensetzung (SoC, Alkylseitengruppe und Grundmolekül des BCAs) der Salzschorze Einfluss auf diese Eigenschaften?

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind parallel in einer eigenen Arbeit [267] mit dem Titel „Properties of Bromine Fused Salts based on Quaternary Ammonium Molecules and their Relevance for use in a Hydrogen Bromine Redox Flow Battery“ im Journal „Chemistry – A European Journal“ (2022) vorab veröffentlicht.

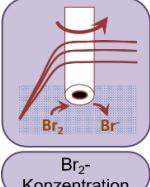
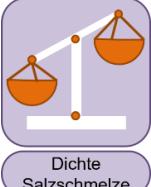
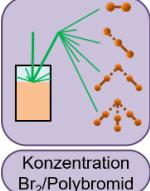
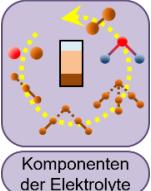
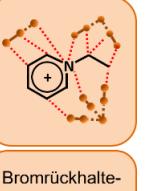
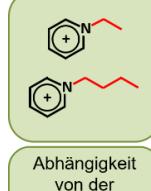
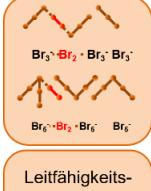
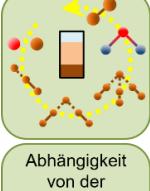
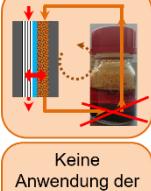
9.1 Konzentrationen von Br_2 in der Salzschorze

9.1.1 Br_2 -Konzentration und Energiegehalt der Salzschorze

Hohe Konzentrationen von Br_2 in Salzschorzen $c(Br_2, fs)$ sind für deren Einsatz in der positiven Halbzelle während der Entladung von Bedeutung, wenn Br_2 zu Br^- reduziert wird. Sie verringern Massentransportlimitierungen von Br_2 vor der Elektrode und führen zu erhöhten Entladestromdichten und Leistungsdichten. Dieses Prinzip wurde bereits von Fabjan et al. beschrieben [101]. Es wird erwartet, dass durch den Einsatz der Salzschorze in der positiven Halbzelle höhere Bromkonzentrationen in der wässrigen Lösung $c(Br_2, aq)$, durch Freisetzung von Br_2 aus der Salzschorze vor Ort, vorliegen. Dadurch wird der Konzentrationsgradient von Br_2 vor der Elektrode in der Diffusionsschicht verkleinert und es wird ein Mangel an Br_2 unterbunden. Aus Abschnitt 8.5 ist bekannt, dass die Br_2 -Konzentrationen in der

wässrigen Phase $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ relativ gering sind und dort maximal 11 mol% des Br_2 gespeichert werden. Die Konzentrationen von Br_2 in der Salzsäume $c(\text{Br}_2, \text{fs})$ sind in Abbildung 40 dargestellt. Wie in Abschnitt 8.5 festgestellt, werden mindestens 89 mol% des Br_2 auf Basis des Löslichkeitsgleichgewichts nach Gl. 12 in die Salzsäume überführt, wo es kompakt in relativ kleinen Volumina gespeichert wird. Br_2 wird hauptsächlich in einer rötlich, braunen, flüssigen und schweren zweiten Phase gespeichert.

Tabelle 11: Graphische Zusammenfassung (Untersuchte Parameter, zugehörige Messmethoden und erreichte Ziele) für die Untersuchung von flüssigen BCA-Polybromidsalzsäume und deren Aussicht auf Anwendung in der Zelle.

Untersuchung / Parameter	In Abhängigkeit von	Erreichte Ziele
Energiegehalt und Zusammensetzung der Salzsäume		
Abschnitt 9.1  Br ₂ -Konzentration RDE/Volumina/Berechnung	 Dichte Salzsäume Masse/Volumen	 Sehr hohe Energiedichte der Salzsäume
Abschnitt 9.1  Konzentration Br ₂ /Polybromid Raman-spektroskopie	 Komponenten der Elektrolyte Raman-spektroskopie	 Zusammensetzung der Salzsäume
Abschnitt 9.2  Konzentration Br ₂ /Polybromid Raman-spektroskopie	 Komponenten der Elektrolyte Raman-spektroskopie	 Bromrückhaltestärke des [BCA] ⁺
Anwendbarkeit der Salzsäume in der RFB-Zelle aufgrund von Leitfähigkeit und Viskosität		
Abschnitt 9.3  Leitfähigkeit der Salzsäume Leitfähigkeitsmesszelle	 Abhängigkeit von der Alkylseitenkette des BCAs	 Leitfähigkeitsmodell für Salzsäume
Abschnitt 9.5  Viskosität Rheometer	 Abhängigkeit vom Grundmolekül des BCAs	 Keine Anwendung der Salzsäume in der Zelle
Abschnitt 9.4		
Abschnitt 9.6		

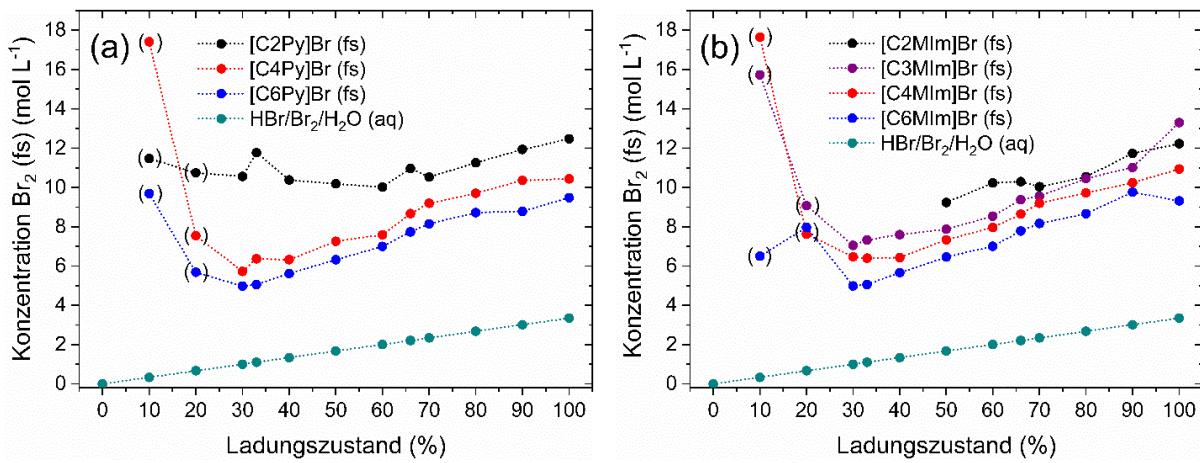


Abbildung 40: Konzentrationen von Br_2 in flüssigen Salzschorf $c(\text{Br}_2, \text{fs})$ in Abhängigkeit vom Ladungszustand SoC und den untersuchten BCAs mit (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromiden und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromiden als BCAs mit unterschiedlichen Alkylseitenketten in der N-Position und Vergleich mit der absoluten Br_2 -Konzentration (grün) in den Zweiphasenelektrolytproben.

Für $SoC < 30\%$ sind die gemessenen Volumina der Schmelzsalze kleiner als 2 mL, wodurch es zu Fehlern bei der Bestimmung der Volumina und Br_2 -Konzentrationen kommt. Werte werden in Abbildung 40 nur in Klammern dargestellt. Dieser Bereich wird in der Betrachtung nicht berücksichtigt. Die Volumenanteile der Salzschorf im Elektrolyten liegen im Bereich zwischen 1,4 vol% ($SoC = 10\%$) und 27,7 vol% ($SoC = 100\%$), und steigen innerhalb des $SoCs$ an, wie im Anhang der eigenen Arbeit [267] dargestellt. Br_2 -Konzentrationen in der Salzschorf $c(\text{Br}_2, \text{fs})$ sind mit $4,98 \text{ M} \leq c(\text{Br}_2, \text{fs}) \leq 13,62 \text{ M}$ signifikant größer als die absolute, theoretische Konzentration von Br_2 in der Elektrolytmischung $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$ (grüne Linie/Punkte in Abbildung 40a und b) mit einem Maximum von 3,35 M Br_2 bei $SoC = 100\%$. Im Vergleich zu den Br_2 -Konzentrationen in der wässrigen Phase für die gleichen Proben mit $c(\text{Br}_2, \text{aq}) < 0,35 \text{ M}$ aus Abschnitt 8.5 zeigt sich, dass ein großer Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Phasen vorliegt, der die ausgeprägte Brombindungsstärke der $[\text{BCA}]^+$ -Kationen in Kontakt mit Polybromiden in der Salzschorf bestätigt. Das Löslichkeitsgleichgewicht (Gl. 12) ist stark zu Gunsten des Aussalzens von $[\text{BCA}]Br_{2n+1}(\text{fs})$ in die Salzschorf verschoben.

Betrachtet man nur die in der Salzschorf gespeicherte Br_2 -Menge, so ergibt sich eine Speicherkapazität zwischen 266,9 Ah L^{-1} und 730,0 Ah L^{-1} rein für die Salzschorf. Die Salzschorf stellt einen dichten komprimierten chemischen Energiespeicher für die positive Halbzelle der H_2/Br_2 -RFB dar. Obwohl der Volumenanteil der Salzschorf am Gesamtelektrolyten mit steigendem SoC durch die Aufnahme von Br_2 und $[\text{BCA}]Br$ zunimmt, steigt die Konzentration von Br_2 in der Salzschorf $c(\text{Br}_2, \text{fs})$ zwischen $30\% \leq SoC \leq 100\%$. Brom reichert sich in dieser Phase zunehmend an, wodurch zunehmend Energie aus der positiven Halbzelle in einem kleineren Phasenvolumen in der Salzschorf gespeichert wird.

Dass mit zunehmendem SoC immer mehr Br_2 in der Salzschorf in einem kleineren Volumen gespeichert wird, ist durch die in Abbildung 41 dargestellten steigenden Dichten $\rho(\text{fs})$ der Salzschorf bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ nachgewiesen. Die Dichte $\rho(\text{fs})$ der Salzschorf ist ein unabhängig ermittelter Parameter

und bestätigt die Zunahme der Konzentration von Br_2 in der Salzschorze. Die Dichten $\rho(\text{fs})$ der Salzschorze haben für alle untersuchten Proben hohe Werte zwischen $1,63 \text{ g cm}^{-3} \leq \rho(\text{fs}) \leq 2,28 \text{ g cm}^{-3}$. Im Vergleich dazu hat molekulares Brom bei Raumtemperatur eine Dichte von $\rho(\text{Br}_2) = 3,12 \text{ g cm}^{-3}$ [234,268]. Die Dichte $\rho(\text{fs})$ der Salzschorze steigt mit zunehmender Brombeladung über den *SoC*-Bereich an und hängt stark vom *SoC* bzw. von der Zusammensetzung der Salzschorze und gleichzeitig stark vom vorhandenen $[\text{BCA}]^+$ -Kation ab.

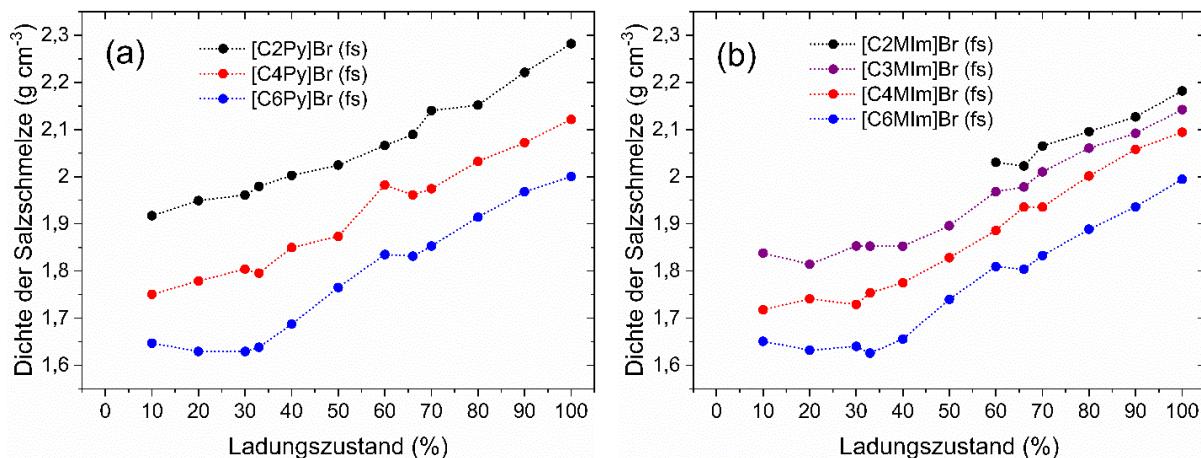


Abbildung 41: Dichten der Salzschorze $\rho(\text{fs})$ in Abhängigkeit vom *SoC* des Elektrolyten und des gewählten $[\text{BCA}]^+$ -Kations mit unterschiedlicher Alkylseitenkettenlänge mit (a) 1-Alkylpyridin-1-ium-Kationen und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-ium als BCAs in der Salzschorze bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Da Salzschorzen des $[\text{C2MIm}]^+$ -Kations für $\text{SoC} < 60 \text{ \%}$ auskristallisieren, wurden keine Dichtewerte $\rho(\text{fs})$ für $\text{SoC} < 60 \text{ \%}$ bestimmt (vergleiche Abschnitte 8.3.2 und 8.3.3).

Aufgrund der hohen Bromkonzentrationen wäre die Salzschorze ideal für den Einsatz in der Zelle während des Entladevorgangs geeignet. Basierend auf den Ergebnissen in Abbildung 40 und Abbildung 41 ist $[\text{C2Py}]^+$ das aussichtsreichste BCA für den Einsatz in der Zelle. Die Salzschorze des $[\text{C2Py}]^+$ bleibt über den gesamten *SoC*-Bereich als Flüssigkeit stabil und verfügt über eine hohe und gleichzeitig stabile Konzentration in der Salzschorze zwischen $11,47 \text{ M} \leq c(\text{Br}_2, \text{ fs}) \leq 12,47 \text{ M}$, was einer theoretischen Kapazität zwischen 605 Ah L^{-1} und 730 Ah L^{-1} in der reinen Salzschorze entspricht. Darüber hinaus ist auch die wässrige Phase von $[\text{C2Py}]^+$ aufgrund der hohen Leitfähigkeiten, der moderaten Brombindung [163] und der geringen Polarisation der Zelle [159] vielversprechend für die Anwendung. Die Dichte $\rho(\text{fs})$ der Salzschorze von $[\text{C2Py}]^+$ ist im direkten Vergleich zu den anderen $[\text{BCA}]^+$ -Kationen im untersuchten *SoC*-Bereich mit $1,92 \text{ g cm}^{-3} \leq \rho(\text{fs}) \leq 2,28 \text{ g cm}^{-3}$ am größten.

9.1.2 Einfluss des BCA-Grundmoleküls und der Alkylseitenkettenlänge auf die Br_2 -Konzentration der Salzschorze

Die Br_2 -Konzentration in der Salzschorze $c(\text{Br}_2, \text{ fs})$ ist vom gewählten BCA abhängig. Eine kürzere Alkylseitenkettenlänge des BCAs führt zu steigenden Br_2 -Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{ fs})$ in der Salzschorze (Abbildung 40). Kleinere organische $[\text{BCA}]^+$ -Kationen führen zu höheren Konzentrationen von Br_2 in der Salzschorze $c(\text{Br}_2, \text{ fs})$. Die Größe der organischen $[\text{BCA}]^+$ -Moleküle steigt mit zunehmender

Kettenlänge ihrer Alkylseitengruppe. Sie nehmen daher ein größeres Volumen in der Salzschorze ein. Eine Volumenzunahme der Salzschorze aufgrund zunehmender $[BCA]^+$ -Molekülgröße führt daher zu geringeren molaren Konzentrationen von Br_2 in der Salzschorze $c(Br_2, fs)$. Die Konzentrationsunterschiede von Br_2 bei gleichen $SoCs$ für BCAs, sind weitgehend unabhängig vom gewählten SoC . Aus Abschnitt 8.2.2 ist bekannt, dass BCAs mit gleichem Grundmolekül (z.B. Pyridin oder 3-Methylimidazol) bei langen Alkylseitenketten eine deutlich höhere Bindungsstärke gegenüber Br_2 als BCAs mit kurzen Alkylseitenketten haben. Dennoch wird die Br_2 -Konzentration in der Salzschorze durch den Effekt des $[BCA]^+$ -Kationenvolumens in umgekehrter Richtung dominiert. Parallel nimmt die Größe des $[BCA]^+$ -Kations durch den gleichen Effekt Einfluss auf die Dichte der Salzschorze (Abbildung 41). $[BCA]^+$ -Kationen mit langer Seitenkette führen zu niedrigeren Dichten der Salzschorze im Vergleich zu $[BCA]^+$ -Kationen mit kurzer Seitenkette.

Die Bromkonzentrationen $c(Br_2, fs)$ sind jedoch weitgehend unabhängig von der gewählten Grundstruktur der BCA-Moleküls (Pyridin, 3-Methylimidazol). Salzschorzen der beiden Gruppen mit gleicher Länge der Alkylseitenkette führen zu näherungsweise gleichen Bromkonzentrationen $c(Br_2, fs)$ (Abbildung 40). Die Länge der Alkylseitenkette ist ausschlaggebend. Die Dichten der Salzschorze sind stattdessen für die verwendeten 1-Alkylpyridinium-BCAs um $0,01 \text{ g cm}^{-3} \leq \Delta\rho(fs) \leq 0,1 \text{ g cm}^{-3}$ größer als für 1-Alkyl-3-methylimidazolium-BCAs. Am geringsten sind die Unterschiede zwischen $[C_6Py]Br$ und $[C_6MIm]Br$ Salzschorzen, während sie für $[C_2Py]Br$ und $[C_2MIm]Br$ am größten sind. Für $[C_2Py]Br$ und $[C_2MIm]Br$ wird der Unterschied in der Dichte der Salzschorze $\Delta\rho(fs)$ dadurch verursacht, dass in $[C_2Py]Br$ eine Ethylseitenkette vorhanden ist, während in $[C_2MIm]Br$ eine Ethyl- und eine Methylseitenkette vorhanden sind, was zu größeren Molekülvolumen und damit zu einer geringeren Dichte $\rho(fs)$ der Salzschorze im Vergleich zur Salzschorze von $[C_2Py]Br$ führt.

Innerhalb des SoC -Bereichs steigen die Konzentrationen von Br_2 in der Salzschorze $c(Br_2, fs)$ von $SoC = 30\%$ auf 100% . Gleichzeitig steigt die Gesamtbromkonzentration $c(Br_2, \text{absolut})$ aufgrund der Oxidationsreaktion von Bromid zu Brom im Elektrolyten ebenfalls linear von 0 M bei $SoC = 0\%$ auf $3,35 \text{ M}$ bei $SoC = 100\%$ an. Da auch das Volumen der Salzschorze zunimmt, bedeutet ein Konzentrationsanstieg in der Salzschorze, dass in diesem Fall die Speicherform von Br_2 zunehmend kompakter vorliegt. Die in Abbildung 41 dargestellten Messungen der Dichte der Salzschorze $\rho(fs)$ bestätigen die Konzentrationsmessungen und die kompaktere Speicherung von $[BCA]Br_{2n+1}(fs)$. Dies wird im Detail durch die Untersuchung der Verteilung von Br_2 auf die verschiedenen Polybromide im nachfolgenden Abschnitt 9.2 ermittelt und diskutiert.

9.2 Zusammensetzung der Salzschorze und Brombindungsstärke des BCAs

Die Abhängigkeit der Bromkonzentration $c(\text{Br}_2, \text{fs})$ und der Dichte $\rho(\text{fs})$ der Salzschorze vom SoC weist auf eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Salzschorze einschließlich der vorhandenen Polybromide hin. Über die Zusammensetzung der Salzschorze sind in der Literatur jedoch kaum Informationen vorhanden. Um die Zusammensetzung der Salzschorze zu erhalten, werden Ramanspektren der Salzschorzen zwischen einer Ramanverschiebung von $100 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Kenntnis der Zusammensetzung der Salzschorze ermöglicht ein Verständnis der Br_2 -Spezereigenschaften der Salzschorze unter Anwendung des Löslichkeitsgleichgewichts Gl. 12, sowie der Leitfähigkeit und Viskosität der Salzschorze in den nachfolgenden Abschnitten 9.3 und 9.5.

9.2.1 Vorhandene Komponenten in der Salzschorze

Umfassende Informationen über die Zusammensetzung der Salzschorze können aus den Ramanspektren dieser Proben ermittelt werden. Die Salzschorze ist eine reine und wasserfreie ionische Flüssigkeit auf Basis von $[\text{BCA}]^+$ -Kationen und Polybromidanionen Br_{2n+1}^- für alle untersuchten $[\text{BCA}]^+$ -Kationen und im gesamten SoC -Bereich der Elektrolyte in dieser Studie. Die in der Salzschorze vorhandenen Polybromidanionen sind Tribromid Br_3^- , Pentabromid Br_5^- und Heptabromid Br_7^- . In Abschnitt 8.3 wurde dieses Ergebnis qualitativ für Salzschorzen von $[\text{C3MIm}]^+$, $[\text{C4MIm}]^+$ und $[\text{C6MIm}]^+$ -Kationen für Mischungen bei $SoC = 33\%$ gezeigt. Das Auftreten dieser Polybromide ist unabhängig vom SoC oder dem gewählten $[\text{BCA}]^+$ -Kation. Darüber hinaus sind die Salzschorzen frei von reinen Br_2 -Molekülen, wodurch die Löslichkeitschemie nach Gl. 12 bestätigt wird.

Um nachzuweisen, dass die Salzschorzen frei von Wasser sind, wurden Ramanspektren auf charakteristische Peaks untersucht, die von Schwingungen der Wassermoleküle verursacht werden. Ramanverschiebungen von Wasser in wässrigen HBr -Lösungen treten bei $\tilde{\nu} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ und zwischen $\tilde{\nu} \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ und 3800 cm^{-1} auf [240–243]. Für die Salzschorzen wurden in diesen Bereichen keine charakteristischen Peaks der Ramanverschiebungen des Wassers nachgewiesen. Die Salzschorze ist für alle BCAs im gesamten SoC -Bereich frei von Wasser. Skyllas-Kazacos et al. [34] beschreiben die Salzschorze als ölige Phase und erwähnen bereits, dass die ionischen Flüssigkeiten wasserfrei sind, was in dieser Arbeit nachgewiesen wird. Wasser verbleibt vollständig in der wässrigen Elektrolytphase. Darüber hinaus ergaben Ramanuntersuchungen keinen Hinweis auf freies molekulares Br_2 in den Salzschorzen. Ein scharfes, klar abgetrenntes Peaksignal oder eine Schulter im Spektrum mit einer Ramanverschiebung zwischen $300 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 320 \text{ cm}^{-1}$ [206,207,209,210] würde die Ramanaktivität reiner Br_2 -Moleküle kennzeichnen, wie in Abschnitt 7.2 diskutiert, ist aber unabhängig vom gewählten BCA in der Salzschorze, oder für sämtliche $SoCs$ nicht nachweisbar. Entsprechende Ramanspektren sind in Abbildung 42 als Beispiel gezeigt und für alle BCAs und $SoCs$ im Anhang einer eigenen Veröffentlichung [267] aufgelistet und bestätigen die Abwesenheit von reinem Br_2 .

Während die untersuchten wässrigen Elektrolyte eine Gesamtkonzentration von $c([BCA]Br) = 1,11\text{ M}$ aufweisen, sind in wässrigen Lösungen am Beispiel von $[C2Py]Br$ deutlich höhere maximale Löslichkeiten möglich. In Wasser wird eine maximale Löslichkeit von $c([C2Py]Br) = 6,57\text{ M}$ bei $\vartheta = 23 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht, während in HBr 48 gew.-% (8,8 M) noch $c([C2Py]Br) = 5,68\text{ M}$ löslich sind. Die Löslichkeit von Bromid überwiegt in Form von $[BCA]Br(aq)$ und auch Bromwasserstoffsäure neigt aufgrund ihres $pK_s \approx -8,2$ bis -9 [94,251] dazu, in wässriger Lösung dissoziert zu bleiben, während Polybromide in Kontakt mit $[BCA]^{+}$ -Kationen in der wässrigen Phase kaum löslich sind. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der hervorragenden Löslichkeit von $[BCA]Br$ und HBr in wässriger Lösung beide Substanzen in der wässrigen Phase solvatisiert bleiben und nicht in die Salzschmelze überreten.

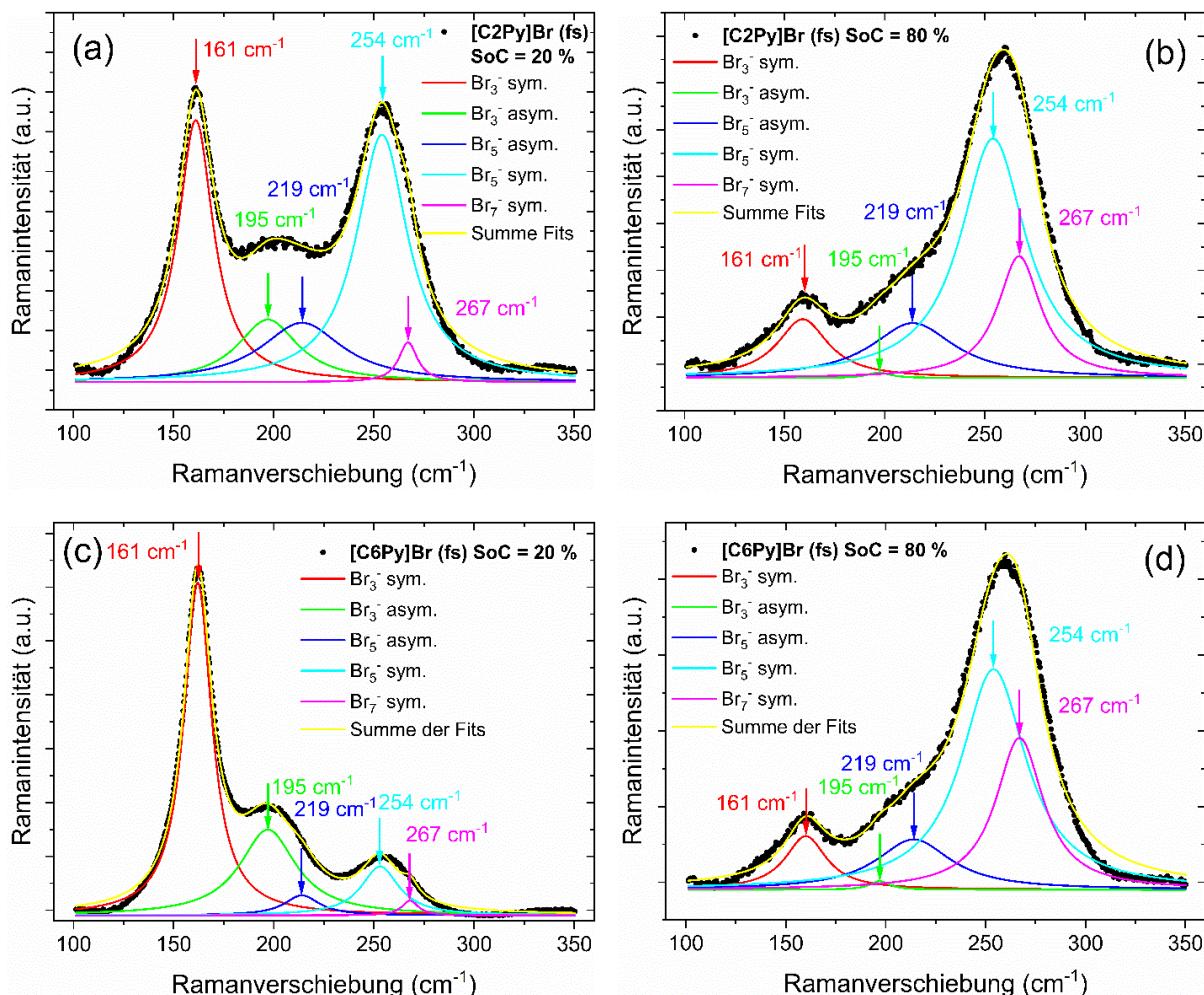


Abbildung 42: Ramanspektren verschiedener Salzschmelzen (schwarze Punkte), und Fittingergebnisse für die symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingungen von Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- , sowie die Summe aller Raman-Fits: Salzschmelze mit (a) $[C2Py]^{+}$ -Kationen bei $SoC = 20\text{ \%}$, (b) $[C2Py]^{+}$ -Kationen bei $SoC = 80\text{ \%}$, (c) $[C6Py]^{+}$ -Kationen bei $SoC = 20\text{ \%}$ und (d) $[C6Py]^{+}$ -Kationen bei $SoC = 80\text{ \%}$.

Die Ramanaktivität der Polybromide Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- , wird mittels Ramanspektroskopie im Wellenzahlbereich zwischen $100\text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 350\text{ cm}^{-1}$ untersucht. Beispiele für Ramanspektren von Salzschmelzen sind in Abbildung 42 dargestellt, einschließlich der Fittingergebnisse für die verschiedenen Streckschwingungen der Polybromide. Alle Ramanspektren sind im Anhang einer eigenen Veröffentlichung

[267] für alle untersuchten Salzschmelzen und *SoCs* zu finden. Charakteristische Ramansignale bei Ramanverschiebungen $\tilde{\nu}$ der Polybromide in wässriger Lösung aus der Literatur werden zur Bestimmung der Polybromide in den Salzschmelzen herangezogen und belegen die Anwesenheit von Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- in der Salzschmelze: $\tilde{\nu}(\text{Br}_3^-, \text{sym.}) \approx 164\text{-}170 \text{ cm}^{-1}$ [118,119,208], $\tilde{\nu}(\text{Br}_3^-, \text{antisym.}) \approx 190\text{-}198 \text{ cm}^{-1}$ [118,119,209], $\tilde{\nu}(\text{Br}_5^-, \text{antisym.}) \approx 210 \text{ cm}^{-1}$ [118,119], $\tilde{\nu}(\text{Br}_5^-, \text{sym.}) \approx 253\text{-}255 \text{ cm}^{-1}$ [118,119,207,209,210], $\tilde{\nu}(\text{Br}_7^-, \text{sym.}) \approx 269 \text{ cm}^{-1}$ [119,207]. Die Ramanverschiebungen der Streckschwingungen der Polybromide sind in den Salzschmelzen im Vergleich zur wässrigen Phase geringer ($\Delta\tilde{\nu} \leq 5 \text{ cm}^{-1}$) und sind in Tabelle 9 (Abschnitt 8.3.3) tabellarisch dargestellt. Der Unterschied zwischen den Wellenzahlen der wässrigen Phase und der Salzschmelze könnte auf das Fehlen von Wassermolekülen in der Salzschmelze im Vergleich zu wässrigen Phasen zurückzuführen sein. Die Polybromidmoleküle in der Salzschmelze sind nicht von einer Solvathülle umgeben.

In Abbildung 42 wird ein Vergleich von zwei BCAs mit unterschiedlichen Längen der Alkylseitenkette ($[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ und $[\text{C}6\text{Py}]\text{Br}$) sowie für zwei verschiedene *SoCs* (20 % und 80 %) durchgeführt. Während für $\text{SoC} = 20\%$ die Peaks der Br_3^- Streckschwingung in der Salzschmelze von $[\text{C}6\text{Py}]\text{Br}$ gegenüber den Peaks der höhermolaren Polybromide Br_5^- und Br_7^- stark dominieren, sind für die Salzschmelze von $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ die Peaks von Br_3^- und Br_5^- in ähnlichen Anteilen vorhanden. Für $\text{SoC} = 80\%$ hingegen unterscheiden sich die Peakhöhen für Br_3^- und Br_5^- zunächst kaum zwischen den beiden BCAs, aber eine Speicherung von Br_2 in Form von Br_7^- scheint in der Salzschmelze von $[\text{C}6\text{Py}]\text{Br}$ stärker als in der Salzschmelze von $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ ausgeprägt zu sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Salzschmelze rein aus $[\text{BCA}]^+$ -Kationen und verschiedenen Polybromiden Br_{2n+1}^- besteht, wobei die Anwesenheit der einzelnen Polybromide vom *SoC* abhängt. Es liegt eine wasserfreie und ionische Flüssigkeit vor, die ebenfalls frei von elementarem Brom ist. In der Salzschmelze ist pro Polybromidanion Br_{2n+1}^- ein organisches $[\text{BCA}]^+$ -Kation vorhanden.

9.2.2 Verteilung von Br_2 auf die verschiedenen Polybromide in der Salzschmelze

Um die Verteilung des Br_2 auf die verschiedenen Polybromide in den Salzschmelzen in Abhängigkeit vom *SoC* und des $[\text{BCA}]^+$ -Kations zu erhalten, werden die für den jeweiligen *SoC* vorhandenen Anteile des Br_2 in den Polybromiden $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_3^-)$, $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_5^-)$ und $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_7^-)$ auf Basis der Ergebnisse der Ramanspektren berechnet. Als Ergebnis ist in Abbildung 43 die Verteilung des in der Salzschmelze vorhandenen Br_2 auf die Polybromide Br_{2n+1}^- für die eingesetzten BCAs 1-Alkylpyridin-1-iumbromid und 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromid dargestellt.

Für $\text{SoC} < 50\%$ wird bei allen Salzschmelzen ein Anteil von 80 mol% bis 90 mol% des Br_2 in Br_3^- und Br_5^- gespeichert. Darüber hinaus besteht eine starke Abhängigkeit der Verteilung von Br_2 in Br_3^- und Br_5^- vom BCA und *SoC*. Für $\text{SoC} \leq 33\%$ bilden alle BCAs in diesem Bereich in der Salzschmelze bevorzugt Tribromidsalze des BCAs $[\text{BCA}]\text{Br}_3(\text{fs})$ und nicht Pentabromidsalze des BCAs $[\text{BCA}]\text{Br}_5(\text{fs})$. Das in Br_7^- gebundene Br_2 ist bei geringen *SoCs* mit $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_7^-) < 11 \text{ mol\%}$ kaum vorhanden. Die Bindung von

Br_2 in bestimmten Polybromiden in der Salzschmelze hängt stark von der Länge der Alkylseitenkette in N-Position der BCA-Moleküle ab. BCAs mit zunehmender Länge der Alkylseitenkette bilden bevorzugt Salzschmelzen auf Basis von Br_3^- -Anionen, während BCAs mit kürzerer Alkylseitenkette in diesem *SoC*-Bereich Salzschmelzen auf Basis einer Mischung von Br_3^- und Br_5^- bilden. Br_2 und Br^- in Kontakt mit $[\text{C6MIm}]^+$ und $[\text{C6Py}]^+$ formen Salzschmelzen aus $[\text{C6MIm}] \text{Br}_3$ und $[\text{C6Py}] \text{Br}_3$ mit einem Anteil zwischen $69,5 \text{ mol\%} \leq x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_3^-) \leq 87,2 \text{ mol\%}$ für $SoC \leq 33 \text{ \%}$. Für $[\text{C4MIm}]^+$, $[\text{C4Py}]^+$ und $[\text{C2Py}]^+$ und $[\text{C3MIm}]^+$ werden in Salzschmelzen noch überwiegende Anteile des Br_2 mit $41,4 \text{ mol\%} \leq x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_3^-) \leq 69,2 \text{ mol\%}$ in $[\text{BCA}] \text{Br}_3$ gespeichert, aber der Anteil des in $[\text{BCA}] \text{Br}_5$ gespeicherten Br_2 steigt mit $27,7 \text{ mol\%} \leq x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_5^-) \leq 49,2 \text{ mol\%}$.

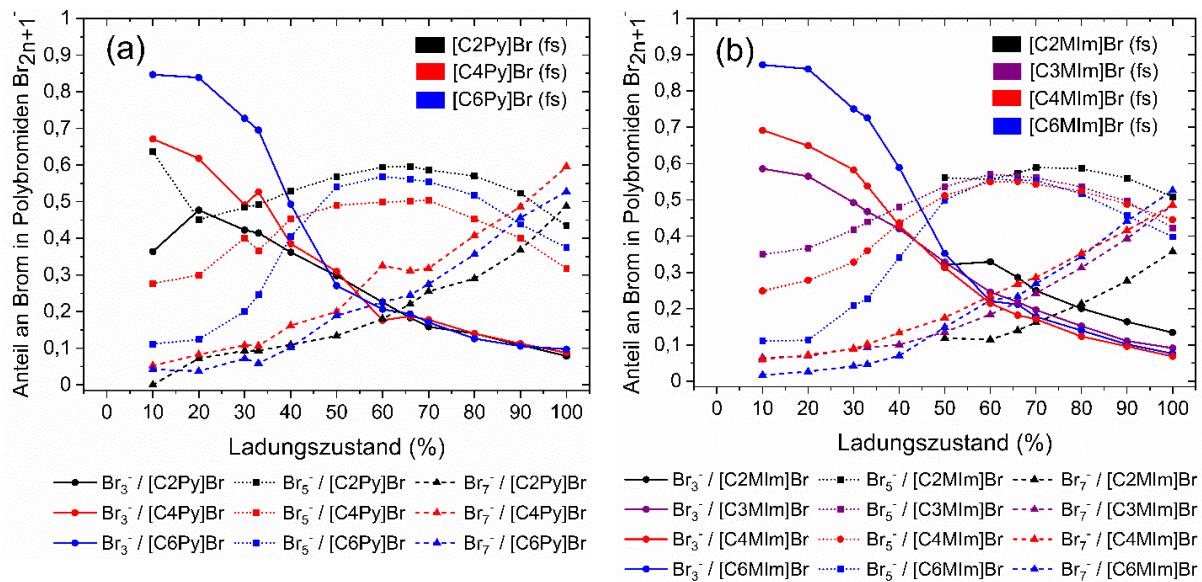


Abbildung 43: Verteilung von Br_2 in der Salzschmelze auf die Polybromide Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- mit unterschiedlichen Alkylseitenketten (Ethyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl und *n*-Hexyl) in N-Position des BCAs für (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromiden und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromiden als BCAs bei $\theta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Für $SoC \geq 50 \text{ \%}$ nimmt der Anteil von Br_2 in Br_3^- weiter von $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_3^-) \approx 31 \text{ mol\%}$ bei $SoC = 50 \text{ \%}$ auf $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_3^-) \approx 9 \text{ mol\%}$ bei $SoC = 100 \text{ \%}$ ab, während der Anteil von Br_2 in Br_5^- bis zu $SoC = 66 \text{ \%}$ auf $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_5^-) \approx 50 - 60 \text{ mol\%}$ zunimmt. Für $SoC > 66 \text{ \%}$ nimmt der Anteil von Br_2 in Br_5^- ab, wie in Abbildung 43 dargestellt. Der Anteil an Br_2 , gespeichert in Heptabromid Br_7^- , steigt dagegen für $SoC \geq 50 \text{ \%}$ auf $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_7^-) \approx 48,6 \text{ mol\%}$ bis $59,6 \text{ mol\%}$ bei $SoC = 100 \text{ \%}$ an, außer für $[\text{C2MIm}] \text{Br}$ mit 35,7 mol%. Für $SoC \geq 50 \text{ \%}$ wird Br_2 vermehrt in Pentabromid und noch häufiger in Heptabromid gespeichert. Im Gegensatz zum Bereich für $SoC < 50 \text{ \%}$ gibt es für $SoC \geq 50 \text{ \%}$ zwischen den verschiedenen BCAs mit unterschiedlichen Alkylseitenketten keine nennenswerten Unterschiede in der Verteilung von Br_2 auf die Polybromide. Dieses Verhalten tritt bereits bei Bromkonzentrationen in wässriger Lösung in Abschnitt 8.5 auf. Die Verteilung ist für alle Salzschmelzen mit unterschiedlichen BCAs im Bereich $SoC \geq 50 \text{ \%}$ vergleichbar.

9.2.3 Brombindungsstärke des BCAs auf Basis der Polybromidzusammensetzung ($SoC < 50\%$)

Während die Konzentration von Br_2 in der Salzschorze nicht mit der Bindungsstärke zwischen den $[BCA]^+$ -Kationen und den Polybromidanionen Br_{2n+1}^- zusammenhängen scheint, ist die Verteilung von Br_2 auf die verschiedenen Polybromide in der Salzschorze von besonderer Bedeutung im Hinblick auf die Stabilität der flüssigen Salzschorzen und ihren Einfluss auf das Löslichkeitsgleichgewicht (Gl. 12). BCAs mit zunehmender Alkylseitenkettenlänge in der N-Position der $[BCA]^+$ -Kationen speichern Br_2 mit einem zunehmend höheren Anteil in Br_3^- , wie in Abbildung 43 für $SoC < 50\%$ gezeigt ist. Die Wechselwirkung zwischen den $[BCA]^+$ -Kationen ist mit Br_3^- intensiver im Vergleich zu Br_5^- und Br_7^- . Dies wird verstärkt, wenn *n*-Butyl- oder *n*-Hexylgruppen an den BCA-Grundmolekülen Pyridin oder 3-Methylimidazol vorhanden sind. Evans et al. [209] beschreiben, dass Ammoniumkationen mit langen Seitenketten die Anlagerung von Polybromiden in ihrer energieärmsten Form ermöglichen, was für Br_3^- der Fall wäre. Je länger der Alkylrest in N-Position ist, desto geringer ist die Löslichkeit des $[BCA]Br_3^-$ -Salzes. Die Wechselwirkung der positiv geladenen $[C_6Py]^+$ - und $[C_6MIm]^+$ -Kationen mit dem negativ geladenen Br_3^- ist extrem stark. Es verbleibt kaum Br_2 in der wässrigen Phase. Bei $SoC < 33\%$ werden mehr als 98 mol% des Br_2 in die Salzschorze überführt. Easton et al. [118] weisen mit Hilfe von DFT-Berechnungen auf die Wechselwirkung zwischen Wasserstoffatomen der Seitenketten C-H und der heteroaromatischen Grundstruktur der BCAs mit den Polybromidanionen hin. Diese Wechselwirkungen sind für Br_3^- am stärksten [118]. Die Dominanz von Br_3^- für $SoC \leq 33\%$ überschneidet sich genau mit der starken Br_2 -Bindungsstärke, die in den Abschnitten 8.4 und 8.5 gezeigt wird. Die starke Br_2 -Bindungsstärke in diesem SoC -Bereich führt zu niedrigen Konzentrationen von Br_2 in der wässrigen Phase. Für alle BCAs kann die Brombindungsstärke in diesem Bereich bestimmt werden. Das BCA wechselt bevorzugt mit Br_3^- und beide Ionen werden aufgrund geringer Löslichkeit in die Salzschorze überführt. Das ist bei $[C_6Py]Br$ und $[C_6MIm]Br$ der Fall. Je höher der Anteil von Br_2 in Br_3^- in der Salzschorze ist, desto stärker bindet das gewählte $[BCA]^+$ -Kation Br_2 in der Salzschorze.

9.2.4 Unabhängigkeit der Polybromidverteilung vom BCA und Speicherung von Br_2 in höhermolaren Polybromiden ($SoC \geq 50\%$)

Im SoC -Bereich von $SoC \geq 50\%$ ist der überwiegende Anteil der $[BCA]^+$ -Kationen aus der wässrigen Phase in die Salzschorze überführt (Abbildung 35 in Abschnitt 8.4). Für $SoC > 70\%$ werden $[BCA]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase nicht mehr nachgewiesen (Abbildung 35 in Abschnitt 8.4). Die Gesamt-bromkonzentration der Elektrolytprobe $c(Br_2, \text{absolut})$ und die Konzentration von Br_2 der Salzschorze $c(Br_2, \text{fs})$ steigen jedoch weiter an. Brom wird nicht in Form von Mizellen aus der Salzschorze in die schwere Phase der Salzschorze überführt, sondern wird an der Phasengrenzfläche von der Salzschorze absorbiert. Niedermolare Polybromide der Salzschorze wie Br_3^- und Br_5^- nehmen Br_2 -Moleküle auf und bilden Br_5^- und Br_7^- . Ein vorhandenes Br_3^- -Anion wird mit Br_2 zu Br_5^- und in einem weiteren Schritt mit

Br_2 zu Br_7^- beladen. Die Anteile von Br_2 in Br_7^- steigen, wie in Abbildung 43 dargestellt. Die Anzahl der Moleküle in der Salzschorze bleibt konstant, da jedem $[\text{BCA}]^+$ -Kation ein Polybromidanion gegenübersteht, um die Ladungsneutralität der Salzschorze aufrechtzuhalten. Obwohl Heptabromide größer als Tribromide sind, ist das spezifische Volumen pro Brommolekül im Heptabromid geringer als in den beiden Polybromiden Br_3^- und Br_5^- . Br_2 wird in höhermolaren Polybromiden kompakt gespeichert, während die Br_2 -Konzentration in der Salzschorze und die Dichte der Salzschorze steigen.

Die Wechselwirkung zwischen höhermolaren Polybromiden $\text{Br}_5^-/\text{Br}_7^-$ und $[\text{BCA}]^+$ -Kationen ist weiterhin ausgeprägt. Allerdings ist für dieses Verhalten nur die Anwesenheit der $[\text{BCA}]^+$ -Kationen und nicht die Länge des Alkylrests entscheidend. Die allgemeine Entwicklung der Bromverteilung ist für alle in der Salzschorze eingesetzten BCAs bei $SoC \geq 50\%$ ähnlich. Easton et al. [118] beschreiben mit Hilfe von DFT-Berechnungen, dass höhermolare Polybromide (Br_5^- , Br_7^-) weniger stark mit den BCAs wechselwirken als Br_3^- . Auch Haller et al. [207] beschreiben eine abnehmende Wechselwirkung zwischen Br^- und Br_9^- -Anionen mit $[\text{BCA}]^+$ Kationen. Dies ist der Grund, warum für $SoC \geq 50\%$ die Bindungsstärke nahezu unabhängig vom BCA und von dessen Alkylseitenkette ist, da hauptsächlich Br_5^- - und Br_7^- -Anionen vorhanden sind. Wie in Abbildung 36 in Abschnitt 8.5 gezeigt wurde, liegen auch in der wässrigen Phase für BCAs mit unterschiedlichen Alkylseitengruppen ähnliche Br_2 -Konzentrationen unabhängig vom gewählten BCA für 1-Alkylpyridin-1-ium und 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-ium für $SoC \geq 50\%$ vor. Der Effekt in der wässrigen Phase beruht auf der $\text{Br}_5^-/\text{Br}_7^-$ -Zusammensetzung der Salzschorze.

9.3 Leitfähigkeiten der Salzschorze

Da die Salzschorze als Teil einer Emulsion mit der wässrigen Phase oder in Form größerer Tröpfchen in der Zelle und bei Entmischung als Film auf der Elektrodenoberfläche vorliegen kann, ist eine hohe Leitfähigkeit der Salzschorze Voraussetzung für ihren Einsatz in der H_2/Br_2 -RFB-Zelle. Eine hohe Ionenleitfähigkeit der Salzschorze soll eine hohe Zellleistung bei Einsatz von Salzschorze ermöglichen. Elektrolytische Leitfähigkeiten der untersuchten Salzschorzen $\kappa(\text{fs})$ sind in Abbildung 44 bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom SoC dargestellt.

Alle Salzschorzen haben im Wesentlichen Leitfähigkeiten $\kappa(\text{fs})$ zwischen $6,89 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{fs}) \leq 89,73 \text{ mS cm}^{-1}$ bei $\vartheta = 23 \pm 1^\circ\text{C}$, wie in Abbildung 44 dargestellt, während die zweiphasigen Elektrolytproben im Gleichgewicht sind. Im Vergleich hierzu erreichen die elektrolytischen Leitfähigkeiten der wässrigen Phasen Werte zwischen $324,78 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{aq}) \leq 745,00 \text{ mS cm}^{-1}$ wie aus Abschnitt 8.6 bekannt. Die Leitfähigkeit der wässrigen Phasen $\kappa(\text{aq})$ der Elektrolyte ist 3,6 bis 108 mal höher als die Leitfähigkeit der Salzschorze $\kappa(\text{fs})$, was vor allem durch den Grotthuß-Mechanismus [249,250] zwischen den Oxoniumionen und Wasser in der wässrigen Lösung, die durch Bromwasserstoffsäure im Elektrolyten entstehen, verursacht wird. Dies ist in den Abschnitten 7.4 und 8.6 ausführlich beschrieben. Eine enorme Differenz zwischen den Leitfähigkeiten der beiden Elektrolytphasen

ist gegeben. Konsequenzen für die Anwendung in der positiven Halbzelle werden in Abschnitt 9.6 diskutiert.

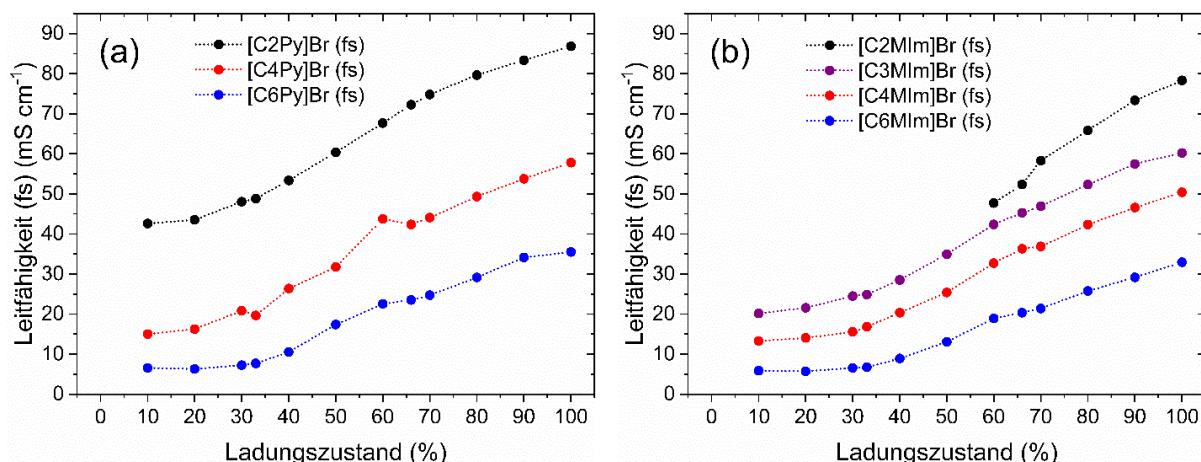


Abbildung 44: Elektrolytische Leitfähigkeit $\kappa(\text{fs})$ der $[\text{BCA}]\text{Br}_{2n+1}$ Salzschemelzen in Abhängigkeit vom Ladungszustand SoC für (a) 1-Alkylpyridin-1-iumbromide und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-iumbromide als BCAs mit verschiedenen Alkylresten (Ethyl, n-Propyl, n-Butyl und n-Hexyl) in N-Position bei $\theta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Im Allgemeinen sind die Ionenleitfähigkeiten von Salzschemelzen mit denen wässriger Lösungen anorganischer und organischer Salze vergleichbar. In diesen wässrigen Lösungen von Salzen erfolgt der Ladungs- und Massentransport im elektrischen Feld durch den Transport der solvatisierten Ionen im elektrischen Feld, dem Vehikelmechanismus [249]. Leitfähigkeiten wässriger Kaliumchloridlösungen ($\kappa(1 \text{ M KCl}) = 108,62 \text{ mS cm}^{-1}$ und $\kappa(0,1 \text{ M KCl}) = 12,824 \text{ mS cm}^{-1}$) bei $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ [269] oder wässriger ZnBr_2 -Lösungen ($\kappa(\text{aq}) < 120 \text{ mS cm}^{-1}$ im Löslichkeitsbereich von ZnBr_2) [63] liegen im Bereich der gemessenen Leitfähigkeiten der Salzschemelzen. Papancea et al. [266] bestimmten die Leitfähigkeiten von wässrigen Lösungen von $[\text{C2MIm}]\text{Cl}$, $[\text{C4MIm}]\text{Cl}$ und $[\text{C6MIm}]\text{Cl}$ bei $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und erhielten Werte zwischen $5 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{aq}) \leq 85 \text{ mS cm}^{-1}$ in Abhängigkeit vom Massenanteil des $[\text{BCA}]\text{Cl}$ -Salzes. Auch wässrige Lösungen von $1,0 \text{ M } [\text{C2MM}]\text{Br}$ in $3,0 \text{ M } \text{ZnBr}_2$ -Elektrolyten für Zn/Br-RFB besitzen Leitfähigkeiten von $\kappa(\text{aq}) = 44,4 \text{ mS cm}^{-1}$ (berechnet aus [155]) im Bereich der untersuchten Salzschemelzen. In wässrigen Elektrolyten von ZnBr_2/BCA erhöhen weitere Elektrolytsalze wie Zinksulfat, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid oder Ammoniumbromid die Leitfähigkeit auf bis zu $\kappa(\text{aq}) = 128,2 \text{ mS cm}^{-1}$ (berechnet aus [155]).

Alternativ müsste, abweichend von den Messergebnissen, mit einer noch geringeren Ionenleitfähigkeit der Salzschemelze gerechnet werden. Reine Bromidsalzschemelzen bieten nur geringe Leitfähigkeiten wie z.B. für $[\text{TBA}]\text{Br}$ bei $\theta = 410 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $\kappa(\text{fs}) = 3,293 \text{ mS cm}^{-1}$ [270] und $[\text{C6MIm}]\text{Br}$ bei $\theta = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $\kappa(\text{fs}) = 54,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ [265]. In dieser Arbeit sind jedoch Polybromide in der Salzschemelze vorhanden. Ohne Berücksichtigung dieser Tatsache zeigen die Salzschemelzen $[\text{C2MM}]\text{Br}$ in einem Zn/Br_2 -RFB-Elektrolyten mit $13,7 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{fs}) \leq 50 \text{ mS cm}^{-1}$ bei $\theta = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ [155] und $[\text{C6MIm}]\text{Br}_9$ mit $\kappa(\text{fs}) = 52,1 \text{ mS cm}^{-1}$ für $\theta = 25,6 \text{ }^\circ\text{C}$ [265] Leitfähigkeiten, welche die Ergebnisse in dieser Arbeit bestätigen.

9.3.1 Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Salzschorze vom gewählten SoC

Die Leitfähigkeitskurven der Salzschorze im *SoC*-Bereich in Abbildung 44 zeigen in Übereinstimmung mit Abbildung 40, dass die Leitfähigkeit $\kappa(\text{fs})$ mit zunehmender Br_2 -Konzentration $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$ im Elektrolyten ansteigt. Diese Tendenz wird in der Literatur [101,155] erwähnt und ergibt sich aus Messwerten, wurde aber bisher nicht im Detail diskutiert. Ein Vergleich der Leitfähigkeiten $\kappa(\text{fs})$ mit der Polybromidzusammensetzung in Abbildung 43 zeigt eine starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Polybromidzusammensetzung der Salzschorze. Während für kleine *SoC*-Werte die Leitfähigkeiten eher gering sind, wobei Br_2 überwiegend in Br_3^- gebunden ist, steigen sie mit zunehmendem *SoC* an, wenn ein Gemisch aus Br_3^- und Br_5^- vorhanden ist. Bei hohen *SoCs* mit einer Mischung aus Br_5^- und Br_7^- werden maximale Leitfähigkeiten für jede [BCA]-Salzschorze erreicht. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Anwesenheit hohermolarer Polybromide Br_5^- und Br_7^- und einer gleichzeitigen Erhöhung der Leitfähigkeit. Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wurde der Mechanismus des Ladungs- und Massentransports in der Salzschorze untersucht und im nachfolgenden Abschnitt 9.4 anhand von Mechanismen aus der Literatur diskutiert.

9.3.2 Einfluss der Grundstruktur und Alkylseitenkettenlänge der BCAs auf die Leitfähigkeit der Salzschorze

Parallel zur Verteilung der Polybromide in der Salzschorze zeigt Abbildung 44 einen deutlichen Unterschied in den Leitfähigkeiten $\kappa(\text{fs})$ für verschiedene BCAs, wobei der Einfluss der Länge der Alkylseitenkette und der Grundstruktur des BCAs auf die Leitfähigkeit $\kappa(\text{fs})$ weiter betrachtet werden soll.

Die Länge der Alkylseitenkette in N-Position des BCAs führt zu einer annernden Parallelverschiebung der Leitfähigkeitskurven von BCAs im Diagramm (Abbildung 44) entlang der Leitfahigkeitsachse. Je länger der Alkylrest in N-Position ist, desto geringer ist die Leitfähigkeit $\kappa(\text{fs})$ für jeden einzelnen *SoC*-Wert. Mit zunehmender Länge der Alkylseitenkette nimmt der hydrodynamische Radius der $[\text{BCA}]^+$ -Kationen zu. Übertragen auf den Vehikelmechanismus können sich $[\text{BCA}]^+$ -Kationen mit *n*-Hexylseitenketten aufgrund ihres größeren Volumens nur langsamer in der Salzschorze innerhalb des angelegten elektrischen Feldes bewegen. Stegemann et al. [271] und Rubinstein et al. [258] haben jedoch einen Ladungstransport durch einen Hopping-Mechanismus zwischen den Polybromiden vorgeschlagen. Hierbei müssen die größeren $[\text{BCA}]^+$ -Kationen mit langen Alkylseitenketten durch den Hopping-Mechanismus zwischen den Polybromidanionen umgangen werden. Die Umgehung der größeren $[\text{BCA}]^+$ -Kationen führt zu längeren Wegen für den Transport von Ladungen und Br_2 in der Salzschorze, was zu geringeren Leitfähigkeiten führt. Gleichzeitig neigen BCAs mit langen Seitenketten dazu, Br_3^- stärker zu binden und schränken damit die Möglichkeiten eines einfachen Ladungstransports im Vergleich zu entsprechenden Polybromidmischungen aus Br_3^- und Br_5^- ein (Abbildung 43). Die Leitfähigkeit $\kappa(\text{fs})$ steigt und der Leitfahigkeitsunterschied zwischen den verschiedenen BCA-Salzschorzen wird größer. Der Transportmechanismus von Ladungen bzw. Br_2 in Polybromiden wird im nachfolgenden Abschnitt 9.4

detailliert betrachtet. Leitfähigkeiten von Salzschorzen mit BCAs mit gleicher Alkylseitenkette, aber unterschiedlicher Grundstruktur (1-Alkylpyridin-1-ium und 1-Alkyl-3-methylpyridin-1-ium) des BCAs, führen kaum zu Unterschieden in der Leitfähigkeit κ (fs). Höhere Leitfähigkeiten der 1-Alkylpyridin-1-ium-Salzschorzen im Vergleich zu den 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Salzschorzen lassen sich auf die zusätzliche Methylgruppe in den Imidazoliumverbindungen zurückführen. Die Leitfähigkeit der $[C2MIm]Br_{2n+1}$ Salzschorze nimmt stärker ab und die Phase bildet für $SoC < 60\%$ Kristalle, was bereits in Abschnitt 8.3 ausführlich beschrieben wurde. Die Größe der Basismoleküle (Pyridin und 1-Methylimidazol) ist ähnlich und beeinflusst daher den Ladungstransport in ähnlicher Weise.

9.4 Mechanismus des Ladungstransports und des Bromtransports in der Salzschorze

Obwohl die Ionenleitfähigkeit der Salzschorze im Leitfähigkeitsbereich wässriger KCl-Lösungen liegt, ist davon auszugehen, dass der Mechanismus für den Ladungs- und Stofftransport in der Salzschorze kein Vehikelmechanismus ist. Stattdessen wird ein Ladungstransport durch einen Hopping-Mechanismus zwischen den Polybromiden vorgeschlagen und hier im Detail diskutiert.

9.4.1 Vergleich bestehender Ladungs- und Massentransportmodelle

In wässrigen Lösungen von KCl und $[BCA]Cl$ oder $[C2MM]Br/ZnBr_2$ sind Salze vollständig oder teilweise in wässriger Lösung gelöst und eine Solvathülle um die Ionen, aufgebaut aus Wassermolekülen, schützt diese vor elektrostatischen Wechselwirkungen untereinander. Durch die gegenseitige Abschirmung ihrer Ladungen können sich die Ionen im elektrischen Feld bewegen. Der Ladungstransport und der Molekültransport anhand des Vehikelmechanismus wird von Kreuer et al. [249] beschrieben und hängt stark von den hydrodynamischen Radien der Ionen ab. Wie in Abschnitt 9.2.1 beschrieben, besteht die flüssige Salzschorze rein aus $[BCA]^+$ -Kationen und Polybromiden Br_{2n+1}^- . Br_2 und H_2O sind nicht nachweisbar und Bromid ist ausschließlich in der Salzschorze zu erwarten. Die beiden geladenen Ionengruppen sind nicht von einer Hülle aus Wassermolekülen umgeben. Die Ladungen der $[BCA]^+$ -Kationen und Polybromidanionen Br_{2n+1}^- können bei der Bewegung im elektrischen Feld nicht gegen ihre elektrostatischen Wechselwirkungen abgeschirmt werden. Da die Leitfähigkeit der Salzschorze jedoch mit der von wässrigen Salzlösungen vergleichbar ist, wird angenommen, dass ein Hopping-Mechanismus zwischen den Polybromiden existiert. Für hohe Leitfähigkeiten in Lösungen und ionischen Flüssigkeiten bei Polyhalogeniden beschreiben Stegemann et al. [271] am Beispiel von Triiodid I_3^- und Iod I_2 den Grotthuß-Mechanismus, wobei im Übergangszustand Pentaiodid I_5^- gebildet wird und der Ladungstransport durch den Austausch von I_2 mit dem I_3^- -Anion erfolgt. Rubinstein et al. [258] schlagen den gleichen Hopping-Mechanismus für Br_3^-/Br_2 vor. Elektronen werden in der Salzschorze durch Bindungsumlagerung zwischen Br_2 und Br_3^- übertragen (Abbildung 45).

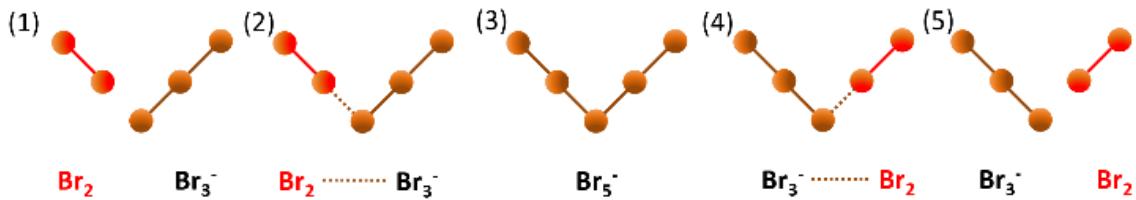


Abbildung 45: Hopping-Mechanismus zwischen Brom und Tribromid für den Ladungstransport in der Salzschorze nach Stegemann et al. [271] und Rubinstein et al. [258]: Bildung einer Additionsbindung (2) zwischen Br_3^- und Br_2 . Br_5^- (3) ist als Übergangszustand vorhanden.

Die gebildete Bindung ist eine lockere Additionsbindung. Die Bindungslängen in den Polybromiden wurden in Abbildung 3 auf Seite 14 dargestellt. In Pentabromid Br_5^- ist Br_2 aufgrund der längeren Additionsbindungen [118] schwächer gebunden [119] und wird leichter freigesetzt. Es wird davon ausgegangen, dass Br_5^- in diesem Modell im Übergangszustand vorhanden ist [119,258].

Es wird davon ausgegangen, dass ein Hopping-Mechanismus auch für die hohe Leitfähigkeit der Salzschorzen $\kappa(\text{fs})$ verantwortlich ist, obwohl in dieser Arbeit gezeigt wurde, dass reines Br_2 in der Salzschorze nicht vorhanden ist und nur als Übergangszustand beim Übergang zwischen zwei Polybromiden existieren könnte. Da in den Ramanspektren der Salzschorzen kein reines Br_2 nachgewiesen wird, ist das Auftreten des Grotthuß-Mechanismus nach Stegemann und Rubinstein für diese Arbeit nur bedingt relevant, da beide Autoren von der Anwesenheit von freiem Br_2 ausgehen und die Existenz von Br_5^- nur als Übergangszustand vorschlagen. Die Anwesenheit von Tribromid, Pentabromid und wurde jedoch durch Ramanspektroskopie nachgewiesen (Abbildung 42). Der Mechanismus nach Abbildung 45 ist in den untersuchten Salzschorzen nicht vorhanden.

9.4.2 Ladungs- und Massentransportmechanismus von Br_2 durch Hopping-Mechanismus für $\text{SoC} < 50\%$ im $\text{Br}_3^-/\text{Br}_5^-$ -Polybromidregime

Es liegt ein Hopping-Mechanismus zwischen den Polybromiden vor. Da Pentabromid in der Salzschorze reichlich vorhanden ist, wird nicht Pentabromid im Übergangszustand angenommen, sondern Br_2 als Verbindung im Übergangszustand angenommen, wie in Abbildung 46a dargestellt. Bei Pentabromid wird eine interne Additionsbindung zu einem Brommolekül aufgelöst, während ein benachbartes Tribromidanion eine neue Additionsbindung zum Br_2 -Molekül bildet. Die Additionsbindung von Br_2 zu Br_5^- ist schwächer als von Br_2 in Br_3^- . Diese Additionsbindung von einem Br_2 -Molekül in Br_5^- wird aufgelöst, während Br_3^- in der Nachbarschaft dieses Br_2 -Moleküls unter Ausbildung einer neuen Additionsbindung aufnimmt. Der vorgeschlagene Hopping-Mechanismus in der Salzschorze für $\text{Br}_3^-/\text{Br}_5^-$ -Polybromidgemische ist in Abbildung 46a dargestellt. Für $\text{SoC} \leq 50\%$ sind mehr als 80 mol% des Br_2 in Br_3^- und Br_5^- gebunden, wobei in diesem Bereich überwiegend der Mechanismus nach Abbildung 46a vorliegt.

Für diesen Bereich $\text{SoC} < 50\%$ sind die Leitfähigkeiten geringer als für höhere SoCs . Da Br_3^- das kleinste in der Salzschorze vorhandene Polybromid ist, muss es sich mit einem Br_2 -Molekül von Br_5^- in direkter

Nachbarschaft verbinden. Je weniger Br_5^- Moleküle in der Salzschorze vorhanden sind, desto weniger mögliche Br_2 -Moleküle werden von Br_5^- freigesetzt und desto weniger Br_2 -Moleküle können folglich von Br_3^- gebunden werden. Für Salzschorze von $[\text{C}_6\text{MIm}]\text{Br}$ und $[\text{C}_6\text{Py}]\text{Br}$ werden bei $SoC = 10\%$ mehr als 85 mol% des Br_2 in Br_3^- gebunden, während die Leitfähigkeiten kleiner als $\kappa(\text{fs}) \leq 6,6 \text{ mS cm}^{-1}$ sind. Auch für Salzschorze auf Basis von BCAs mit *n*-Propyl- und *n*-Butylseitenketten sind die Leitfähigkeiten zwischen $0\% < SoC \leq 33\%$ kleiner als $\kappa(\text{fs}) < 24,9 \text{ mS cm}^{-1}$. In diesem Bereich liegen weiterhin mehr als 40 mol% Br_2 in Br_3^- vor. Für $[\text{C}_2\text{Py}]\text{Br}_{2n+1}$ sind die Mengen an Br_3^- und Br_5^- annähernd äquivalent und die Leitfähigkeiten sind mit $42,6 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{fs}) \leq 60,4 \text{ mS cm}^{-1}$ für $SoC \leq 50\%$ hoch.

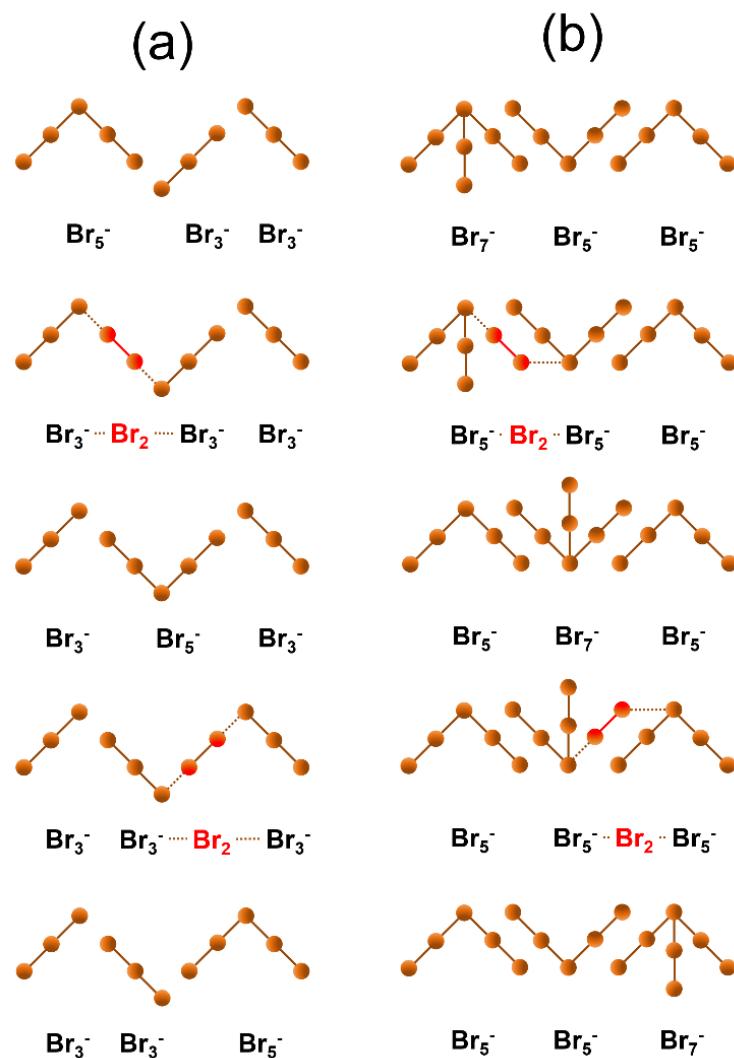


Abbildung 46: Hopping-Mechanismus für den Ladungstransport in $[\text{BCA}]\text{Br}_{2n+1}$ -Salzschorze (fs) für (a) Mischungen aus Tribromid und Pentabromid und (b) für Mischungen aus Pentabromid und Heptabromid. Die durchgehenden Linien zeigen die kovalenten Bindungen und die Additionsbindungen zwischen den Bromatomen in den Polybromiden. Gepunktete Linien zeigen den Prozess der Bindungsumlagerung der Additionsverbindungen während des Ladungstransports.

Die Hypothese der Anwendung einer reinen Salzschorze, die nur aus $[BCA]^+$ -Kationen und Br_3^- besteht, würde zu noch niedrigeren Leitfähigkeiten der Salzschorze bei Raumtemperatur führen. Der Hopping-Mechanismus würde nicht stattfinden, da aufgrund des fehlenden Br_5^- kein Br_2 auf das Br_3^- übertragen werden kann, was aber essentiell für diesen Mechanismus ist. Der Ladungstransport könnte ausschließlich über den Vehikelmechanismus erfolgen, wäre aber durch die starken elektrostatischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen den nicht solvatisierten Ionen stark eingeschränkt.

9.4.3 Ladungs- und Massentransportmechanismus von Br_2 für $SoC > 50\%$ innerhalb des Br_5^-/Br_7^- Polybromidregimes

Steigende SoC -Werte ausgehend von $SoC > 50\%$ führen zu Salzschorzen, in denen hauptsächlich Br_5^- und Br_7^- vorhanden sind. Mehr als 65 mol% des Br_2 sind bei $SoC \geq 50\%$ in Br_5^- und Br_7^- gebunden - mit steigender Tendenz für höhere $SoCs$ und mehr als 80 mol% Br_2 bei $SoC \geq 80\%$. Mit steigendem SoC nimmt auch die Leitfähigkeit der Salzschorze zu. Fabjan et al. [101] erwähnen, dass die Leitfähigkeit mit steigendem Bromgehalt zunimmt, beschreiben jedoch diesen Effekt aber nicht weiter. Vielmehr ist davon auszugehen, dass höhermolare Polybromide eine Schlüsselrolle beim Ladungstransport einnehmen, wobei Br_2 ausgetauscht wird und Bindungen umgelagert werden. Dies geschieht durch Umlagerung von Br_2 von einem höhermolaren Polybromid Br_7^- zu einem niedermolaren Polybromid Br_5^- , wie in Abbildung 46b für Heptabromid und Pentabromid dargestellt.

Ohne freies Brom und ohne Bromidionen in der Salzschorze beruht der Hopping-Mechanismus auf der Anwesenheit von Br_5^- in der Salzschorze, zum Transfer von Br_2 -Molekülen durch Bindungsumlagerung. Haller et al [265] bestätigen die Möglichkeit des Hopping-Mechanismus in diesen Phasen am Beispiel von $[C6MIm]Br_{2n+1}$, gehen aber von einem Ladungstransport zwischen Nonabromid Br_9^- und Br^- aus. Gegen das Auftreten von Br^- spricht, dass eine Ionenpaarung zwischen Bromid und den $[BCA]^+$ -Kationen in der Salzschorze generell energetisch ungünstiger als eine Ionenpaarung von Br_2 mit Br_3^- oder Br_5^- mit dem $[BCA]^+$ -Kation ist, wie Easton et al. [118] anhand der freien Gibbsenergie für diesen Prozess durch DFT-Berechnungen an verschiedenen $[BCA]^+$ -Kationen ermittelt haben. Auch die Bromidanionen der BCA-Bromidsalze sind in der wässrigen Lösung löslich und verbleiben dort. Bei den Bindungen, die geöffnet werden, muss es sich um die Bindungen zwischen dem inneren Bromidion der Polybromide und den gebundenen Br_2 -Molekülen handeln (Abbildung 3 auf Seite 14). Die Bindungslängen zwischen Br^- und Br_2 in Br_5^- und Br_7^- sind länger als die Bindung des angehängten Br_2 -Moleküls, wie in Chen et al. [119] gezeigt wurde. Zunächst werden die Additionsbindungen zwischen dem inneren Bromidion und den äußeren Brommolekülen schwächer, so dass sich die Additionsbindung leichter auflösen und wieder eine Additionsbindung mit einem niedermolaren Polybromid bilden kann. Je länger diese Additionsbindung ist, desto leichter kann sie sich auflösen. Br_2 -Moleküle und Ladungen werden dadurch in Br_5^-/Br_7^- -Gemischen leichter transportiert.

9.5 Viskosität von Salzsäume in Abhängigkeit von BCA und SoC

Zusätzlich ist die Viskosität $\eta(\text{fs})$ der Salzsäume ein maßgebender Parameter für deren Einsatz in der positiven Halbzelle der H_2/Br_2 -RFB. Werden Salzsäume umgepumpt, beeinflusst die Viskosität $\eta(\text{fs})$ die Auslegung von Leitungen, Pumpen und Prozessführung in RFB-Anlagen. Die Viskosität $\eta(\text{fs})$ beeinflusst die Entscheidung, ob und in welchem Volumenverhältnis zwischen Salzsäume und wässriger Phase die Salzsäume in der Zelle eingesetzt werden soll, und ob dies in Form fein verteilter Salzsäumezöpfchen in der Emulsion erfolgen soll. Daher werden die dynamischen Viskositäten der Salzsäume der einzelnen BCAs mit unterschiedlichen Alkylseitenketten bei $\vartheta = 23 \pm 1$ °C ermittelt und in Abbildung 47 dargestellt. Der Einfluss der vorhandenen Polybromidzusammensetzung auf die Viskosität $\eta(\text{fs})$ in der Salzsäume wird für die jeweiligen SoCs ermittelt und diskutiert.

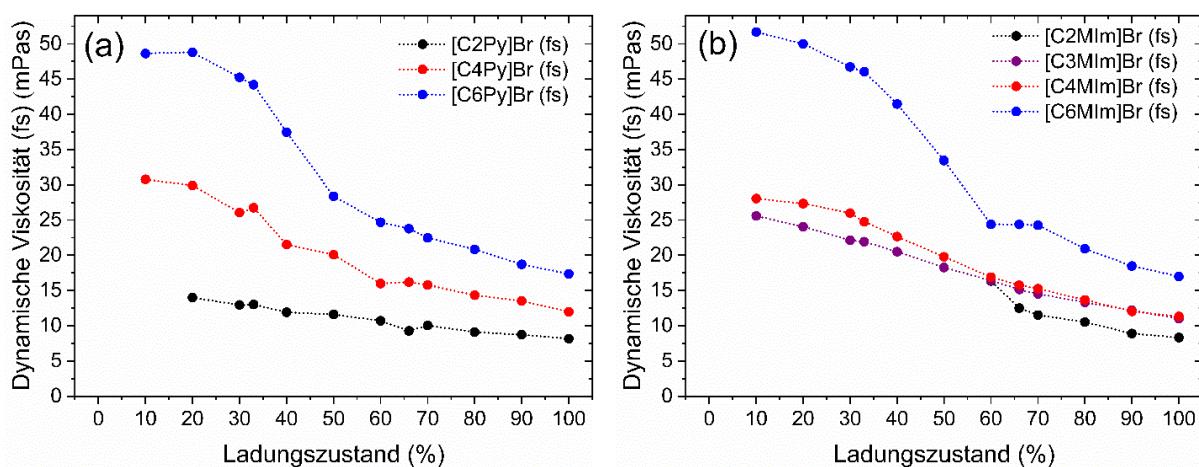


Abbildung 47: Dynamische Viskosität $\eta(\text{fs})$ der untersuchten Salzsäume zusammengesetzt aus den Polybromiden Br_{2n+1}^- und (a) 1-Alkylpyridin-1-ium und (b) 1-Alkyl-3-methylimidazol-1-ium als BCAs mit unterschiedlichen Alkylresten in N-Position des BCA bei $\vartheta = 23 \pm 1$ °C.

Bei den Viskositätsmessungen zeigen alle Salzsäume für die untersuchten Scherraten ein newtonsches Fließverhalten. Für alle Salzsäume konnte unabhängig vom SoC ein linearer Zusammenhang zwischen Schergeschwindigkeit und der zur Scherung der Salzsäume erforderlichen Kraft ermittelt werden. Für $\vartheta = 23 \pm 1$ °C haben alle Salzsäume dynamische Viskositäten (Abbildung 47) zwischen $8,16 \text{ mPas} < \eta(\text{fs}) < 51,70 \text{ mPas}$ und damit 8 bis 51 mal höhere Viskositäten als die Viskosität von Wasser ($\eta(\text{H}_2\text{O}) = 1,02 \text{ mPas}$ bei $\vartheta = 20$ °C [272]). Für Viskositätsmessungen steht $[\text{C}2\text{MIm}]\text{Br}$ im flüssigen Aggregatzustand nur ab $\text{SoC} \geq 60$ % zur Verfügung, wie bereits in Abschnitt 8.3 untersucht und diskutiert.

9.5.1 Einfluss der BCAs und deren Alkylseitenkettenlänge auf die Viskosität von Salzsäume

Die dynamische Viskosität hängt vom gewählten $[\text{BCA}]^+$ -Kation und noch stärker von der Länge der Alkylseitenkette in der 1-N-Position sowie vom SoC ab. Die Wahl des BCAs und die Polybromidzusam-

mensetzung der Salzschorze beeinflussen die Viskosität $\eta(fs)$ im Wesentlichen. Lange Alkylseitenketten führen zu höheren Viskositäten über den gesamten *SoC*-Bereich. BCAs sind über den gesamten *SoC*-Bereich von höheren zu niedrigeren durchschnittlichen Viskositäten sortiert: $\eta([C_6MIm]Br_{2n+1}, fs) > \eta([C_6Py]Br_{2n+1}, fs) >> \eta([C_4Py]Br_{2n+1}, fs) \approx \eta([C_4MIm]Br_{2n+1}, fs) > \eta([C_3MIm]Br_{2n+1}, fs) > \eta([C_2MIm]Br_{2n+1}, fs) > \eta([C_2Py]Br_{2n+1}, fs)$. Größere [BCA]⁺-Kationen mit größerem hydrodynamischen Radius haben einen höheren Widerstand gegen die erzwungene Verschiebung im Experiment, wobei Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylgruppen vermehrt auftreten. Der direkte Vergleich zwischen Pyridin-1-ium- und 3-Methylimidazol-1-ium-Derivaten zeigt keine grundlegenden Unterschiede. Entscheidend ist erneut die Länge der Alkylseitenkette in 1-N-Position. Die niedrigste Viskosität $\eta(fs)$ liegt für Salzschorzen von [C2Py]Br zwischen 8,16 mPas $\leq \eta(fs) \leq$ 14,00 mPas vor. Die niedrige Viskosität und die Stabilität der flüssigen Salzschorze von [C2Py]Br_{2n+1} machen es im Vergleich zu den anderen Salzschorzen zum vielversprechendsten für die Anwendung in der Zelle.

9.5.2 Einfluss der Zusammensetzung von Salzschorzen auf deren Viskosität

Die Viskositätsänderung über den gesamten *SoC*-Bereich (Abbildung 47) ist abhängig von der Polybromidverteilung in der Salzschorze. Alle Viskositäten $\eta(fs)$ hängen vom *SoC* ab und nehmen mit steigendem *SoC* ab. Besonders deutlich ist dieser Effekt bei [C6MIm]Br, [C6Py]Br und [C4Py]Br für $SoC < 60\%$. Zwischen $30\% \leq SoC \leq 60\%$ wird in Abbildung 47 ein starker Abfall der Viskosität $\eta(fs)$ für die Salzschorzen dieser drei zuvor genannten BCAs festgestellt. Der Trend der abnehmenden Viskosität $\eta(fs)$ deckt sich mit dem Trend des abnehmenden und in Br₃⁻ gebundenen Br₂-Gehalts (Abbildung 43). Je höher der Anteil des in Tribromid gespeicherten Br₂ in der Salzschorze ist, desto höher ist die analysierte Viskosität der Salzschorze. Wenn die Menge an Br₃⁻ abnimmt, während mehr Br₅⁻/Br₇⁻ vorhanden ist, nimmt die dynamische Viskosität $\eta(fs)$ ab. Wie bereits erwähnt, hängt die Verteilung von Br₂ in den Polybromiden Br₃⁻, Br₅⁻ und Br₇⁻ stark von der Länge der Alkylseitenkette des gewählten BCA ab. Während für die Salzschorzen von [C6Py]Br und [C6MIm]Br der Anteil von Br₂ in Br₃⁻ $x(Br_2 \text{ in } Br_3^-) > 69\text{ mol\%}$ bei $SoC \leq 33\%$ ist, sind ihre Viskositäten $\eta(fs)$ größer als 44 mPas. Für die Salzschorzen von [C4Py]Br und [C4MIm]Br ergibt sich der molare Anteil von 49 mol% $< x(Br_2 \text{ in } Br_3^-) < 69\text{ mol\%}$ für $SoC \leq 33\%$ und die Werte der Viskositäten liegen zwischen 24,8 mPas $\leq \eta(fs) \leq$ 30,8 mPas. Für [C2Py]Br liegt annähernd ein Mischungsverhältnis von $x(Br_2 \text{ in } Br_3^-) \approx x(Br_2 \text{ in } Br_5^-) \approx 50\text{ mol\%}$ des in Br₃⁻ und Br₅⁻ gebundenen Br₂ vor und eine Viskosität $\eta(fs)$ von 13 mPas bis 14 mPas wird erreicht.

Für alle BCAs nimmt die Viskosität für $SoC \geq 50\%$ ab, aber mit steigendem *SoC* in geringerem Maße. Mischungen von Br₅⁻/Br₇⁻ bei hohem $SoC > 50\%$ führen zu Viskositäten zwischen 8,16 mPas $\leq \eta(fs) < 33,5\text{ mPas}$ in der Salzschorze. Für $SoC > 50\%$ beträgt der Anteil von Br₂ in Br₃⁻ $x(Br_2 \text{ in } Br_3^-) \leq 35\text{ mol\%}$ und nimmt mit steigendem *SoC* ab, während die Werte nahezu unabhängig vom BCA und dessen Alkylseitenkettenlänge sind. In diesem *SoC*-Bereich steigt $x(Br_2 \text{ in } Br_7^-)$ von etwa 10 mol% auf etwa 50 mol% an, während Br₅⁻ zwischen 31 mol% $\leq x(Br_2 \text{ in } Br_7^-) \leq 60\text{ mol\%}$ Br₂ enthält.

Es liegen einerseits einzelne positiv geladene organische $[BCA]^+$ -Kationen und andererseits unterschiedliche, aber einzelne negativ geladene Polybromidanionen Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- vor. Beide Ionenarten sind nicht gegen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Ionen abgeschirmt. Die Verschiebung der einzelnen Ionen gegeneinander unterliegt somit einem höheren Widerstand. Während entgegengesetzt geladene Ionen durch anziehende Kräfte nicht verschoben werden können, werden Ionen mit gleicher Ladung durch gegensätzliche Kräfte abgestoßen. In Br_7^- ist die Ladungsdichte aufgrund des größeren hydrodynamischen Radius geringer als in Br_3^- . Die Wechselwirkungen zwischen den Polybromiden und den einzelnen $[BCA]^+$ -Kationen sind stark speziesabhängig und bei höhermolaren Polybromiden wie Br_5^- und Br_7^- schwächer als beim stark wechselwirkenden Br_3^- . Haller et al. [50] stellten anhand von 1H NMR-Analysen fest, dass das Nonabromid Br_9^- wesentlich schwächere Wechselwirkungen mit $[C_6MIm]^+$ als das Bromid Br^- eingeht. Auch Easton et al. [42] berechneten, dass es eine starke Ionenpaarung zwischen Br_3^- und $[BCA]^+$ gibt, während die Tendenz zur Ionenpaarung zwischen Br_5^- und $[BCA]^+$ schwächer ist. Die Zugabe von Br_2 mit steigendem SoC führt zur Bildung höhermolaler Polybromide von Br^- zu Br_7^- , wobei sich die Eigenschaft von einer starken Wechselwirkung mit dem Kation zu einer schwachen Wechselwirkung ändert. Bei den untersuchten Salzschorzen wechselwirken die Polybromide Br_{2n+1}^- mit zunehmender Br_2 -Beladung weniger stark mit dem $[BCA]^+$ -Kation. Sie können in der Salzschorze leichter durch eine äußere Kraft bewegt werden, was eine höhere Scherrate ermöglicht. Die Viskosität $\eta(fs)$ der Salzschorze nimmt für höhermolare Polybromide ab. In diesem Fall neigen BCAs mit längeren Alkylseitenketten dazu, sehr stark mit dem Tribromid Br_3^- zu wechselwirken, was zu hohen Viskositäten $\eta(fs)$ in der Salzschorze führt.

9.6 Anwendbarkeit der Salzschorze in der Zelle

Der Einsatz der Salzschorze ist für den Entladeprozess aufgrund von Bromkonzentrationen $c(Br_2, fs) > 4 \text{ M}$ vorteilhaft, da hohe Entladungsstromdichten aufgrund der hohen Bromkonzentrationen zu erwarten sind. Allerdings ist die Leitfähigkeit der Salzschorze $\kappa(fs)$ im Vergleich zur wässrigen Elektrolytlösung in Elektrolyten nicht ausreichend für eine Anwendung in H_2/Br_2 -RFB in Kombination mit wässriger Elektrolytlösung. Für die Anwendung besteht ein deutlicher Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten der wässrigen Phase mit $\kappa(aq) > 298 \text{ mS cm}^{-1}$ und der Salzschorze mit $\kappa(fs) < 89,7 \text{ mS cm}^{-1}$, die mit abnehmendem SoC ebenfalls abnimmt, wie in Abschnitt 9.3 verdeutlicht ist. Die Möglichkeit, hohe Stromdichten zu erzielen, wird durch die geringe Leitfähigkeit der Salzschorze im Vergleich zur wässrigen Phase eingeschränkt.

Ein Vergleich der Überspannungen $\Delta\eta$ zwischen der wässrigen Phase und der Salzschorze zeigt deutlich die Unterschiede. Unter der Annahme, dass sich die Salzschorze mit einer Schichtdicke $d = 250 \mu\text{m}$ vor der Elektrodenoberfläche befindet und die Zelle mit einer Stromdichte von $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ geladen bzw. entladen wird (Abbildung 48), ergeben sich für die Salzschorze in Abhängigkeit vom SoC und dem

[BCA]⁺-Kation mitunter hohe ohmsche Überspannungen $\Delta\eta$, die auf ihre geringe Leitfähigkeit $\kappa(fs)$ zurückzuführen sind, wie in Tabelle 12 dargestellt ist. Wässrige Elektrolytlösungen der gleichen Schichtdicke d zeigen Überspannungen im einstelligen mV-Bereich, während die Salzschorf in einem breiten Überspannungsbereich von 30 mV bis 395 mV bei gleichen Bedingungen liegen, wie ebenfalls in Tabelle 12 dargestellt.

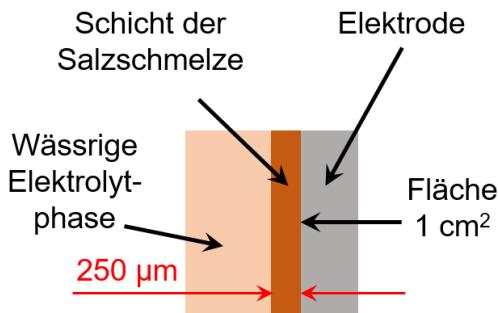


Abbildung 48: Skizze einer Salzschorfeschicht mit einer konstanten Dicke von $d = 250 \mu\text{m}$ vor der Elektrodenoberfläche zur Veranschaulichung der Berechnung von Leitfähigkeitsüberspannungen $\Delta\eta$, die in dieser Schicht auftreten.

Tabelle 12: Überspannungen einer $d = 250 \mu\text{m}$ dicken Schicht aus Salzschorf oder wässriger Elektrolytlösung mit [C2Py]Br, [C4Py]Br und [C6Py]Br als BCAs bei $SoC = 20\%$ und $SoC = 90\%$ für eine Stromdichte von $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$.

[BCA]Br	[CxPy]Br _{2n+1} Salzschorf		[CxPy]Br _{2n+1} wässrige Phase	
	SoC = 20 %	SoC = 90 %	SoC = 50 % ($\kappa(\text{max})$)	SoC = 100 % ($\kappa(\text{min})$)
[C2Py]Br	57,4 mV	29,9 mV	3,51 mV	7,46 mV
[C4Py]Br	153,7 mV	46,5 mV	3,43 mV	7,70 mV
[C6Py]Br	395,4 mV	73,2 mV	3,36 mV	7,45 mV

Eine flächendeckende Schicht der Salzschorf auf der Elektrodenoberfläche ist für die Anwendung in H_2/Br_2 nicht praktikabel. Letztlich ist die Anwendung von Salzschorf stark von der Konfiguration der Elektrode abhängig. Während dichte Filzelektroden eine hohe spezifische Oberfläche für die Reaktion anbieten, ermöglichen sie auch eine bessere Möglichkeit der Anhaftung von Salzschorf mit geringer Leitfähigkeit an der Elektrodenoberfläche.

Dies unterscheidet die H_2/Br_2 -RFB von der Zn/Br_2 -RFB, da dort kleine Stromdichten mit dem Ziel der dendritenfreien Zinkabscheidung eingesetzt werden und sich die Leitfähigkeiten der wässrigen Zinkelektrolyte $\kappa(\text{aq})$ und der Schmelzsalze $\kappa(\text{fs})$ einander annähern [63], wie am Beispiel von Eustace [79] zu sehen ist: Für die wässrige Phase: $44,4 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{aq}) \leq 128,2 \text{ mS cm}^{-1}$ und für die Salzschorf Salzschorf: $13,7 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{fs}) \leq 50 \text{ mS cm}^{-1}$.

Für die praktische Anwendung ist das Umpumpen einer reinen Salzschorf nicht geeignet. Da die zum

Pumpen benötigte Energie direkt proportional zur dynamischen Viskosität η (fs) ansteigt, wäre der Energieverbrauch der Pumpe 8 bis 51 Mal höher als für das Umpumpen von Wasser. Die großen Schwankungen der Viskosität der Salzschmelze η (fs) beeinflussen außerdem die Wahl der Pumpen. Wird die Salzschmelze in Form von Tropfen in der wässrigen Phase, z.B. in einer Emulsion, transportiert, ohne die Wände der Elektrolytleitungen zu berühren, verringert sich der Strömungswiderstand erheblich. In jedem Fall wäre die Entladung der reinen Salzschmelze in der Zelle nicht möglich, wenn es keine wässrige Phase zur Aufnahme der Protonen gäbe. Anwendungen von bromreichen Salzschmelzen in anderen Batteriesystemen sind denkbar und könnten in der Zukunft weiterverfolgt werden.

10 Anwendung von BCA-Elektrolyten in der Einzelzelle

In den vorherigen Kapiteln 7, 8 und 9 werden die Konzentrationen des *SoC*-Bereich definiert und die Eigenschaften von Elektrolyten, welche [BCA]Br-Salze als Bromkomplexierungsadditive enthalten, untersucht. Im nächsten Schritt werden aufbauend auf diesen Erkenntnissen Zelltests mit dem ausgewählten BCA [C2Py]Br durchgeführt. [C2Py]Br wird basierend auf den Ergebnissen in Kapitel 8 als vielversprechendes BCA ausgewählt und mit Elektrolyten, deren Zusammensetzung in Kapitel 7 definiert wird, für Zelltests verwendet. Der Einfluss des BCAs auf die Zellleistung im Betrieb wird dabei detailliert untersucht, wobei sich folgende Fragestellungen ergeben:

- 1) Welchen Einfluss haben BCA-Elektrolyte in der Zelle auf das Zylierverhalten bzw. die Leistungscharakteristik der Zelle und welche Bedeutung hat dies für die Anwendbarkeit der Elektrolyte?**
- 2) Welche Abweichungen für die Zellspannung treten gegenüber dem Betrieb mit BCA-freien Elektrolyten auf? Welche Ursachen liegen dafür konkret vor? Welchen Einfluss hat dabei die Elektrolytzusammensetzung?**

Ein Überblick über das Kapitel ist in Tabelle 13 graphisch zusammengefasst.

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden überwiegend in einer eigenen Arbeit [273] mit dem Titel „Cycle behaviour of hydrogen bromine redox flow battery cells with bromine complexing agents“ im Journal „Journal of Power Sources“ (2021) vorab veröffentlicht.

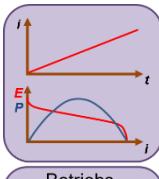
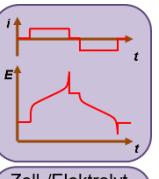
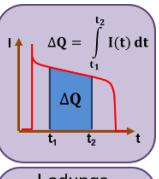
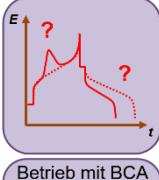
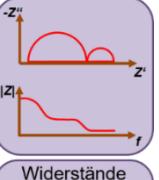
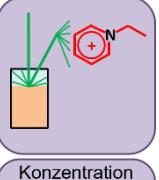
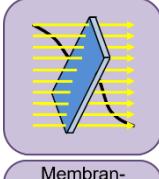
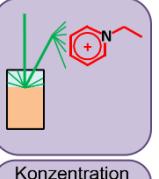
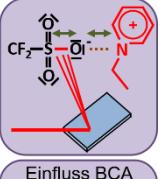
10.1 Grundlegende Eigenschaften des Elektrolyten für den Zelltest

Die Schwierigkeit beim Betrieb einer H₂/Br₂-RFB-Einzelzelle mit einem BCA-haltigen Elektrolyten beginnt während des ersten Ladevorgangs des Elektrolyten. Der Elektrolyt, der 1,11 M [C2Py]Br enthält, lässt sich ausgehend von einem gewählten *SoC* = 0 % (*c*(HBr, absolut) = 7,7 M, *c*(Br₂, absolut) = 0 M) nicht aufladen. Aufgrund eines stark ansteigenden ohmschen Zellwiderstandes *R*(ohm) werden die Spannungsgrenzen *E*(max) und *E*(min) innerhalb weniger Minuten nach Ladebeginn erreicht, wenn [C2Py]Br als BCA im Elektrolyten gelöst ist. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Anwendung von [C2MP]Br beschrieben [52]. Da dieses Phänomen nur bei der Anwendung von BCAs in Lösung auftritt [52], während der Ladevorgang von BCA-freien Elektrolyten möglich ist (Kapitel 7 und Ref. [35,74]), wird ein starker Einfluss der [C2MP]⁺- und [C2Py]⁺- Kationen auf die Leistungsfähigkeit der H₂/Br₂-RFB angenommen.

Um diese Problematik zu untersuchen, wird zunächst der Zusammenhang zwischen diesem Phänomen und den Elektrolyteigenschaften (ex situ) untersucht. Dabei steht die Zusammensetzung des Elektrolyten mit [C2Py]Br aus Kapitel 8 bei ausgewählten *SoCs* im Mittelpunkt. Die Gesamtkonzentrationen von Br₂(absolut), die Bromkonzentrationen im Gleichgewicht in der wässrigen Phase Br₂(aq, eq) [C2Py]⁺(aq,

eq) und die elektrolytische Leitfähigkeit der wässrigen Elektrolytlösung $\kappa(aq)$ sind in Tabelle 14 in Abhängigkeit vom SoC erneut dargestellt, um die Phänomene in der Zelle mit der Elektrolytzusammensetzung zu vergleichen. Die Daten werden aus den Ergebnissen in Kapitel 8 zusammengefasst. Während die absolute Konzentration des Br_2 (absolut) im Elektrolyten linear mit dem SoC ansteigt und Werte bis zu $c(Br_2, \text{absolut}) = 3,35 \text{ M}$ erreicht, verringert sich die Konzentration von $Br_2(aq, \text{eq})$ bei Verwendung von $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ als BCA. Daher stehen in der positiven Halbzelle geringere Mengen an Br_2 für den Entladebetrieb zur Verfügung.

Tabelle 13: Graphische Zusammenfassung für die Untersuchung des Einflusses von BCA-haltigen Elektrolyten auf das Zyklierverhalten bzw. die Leistungscharakteristik der Zelle (Untersuchte Parameter, Messmethoden in Abhängigkeit der Elektrolyteigenschaften und erreichte Ziele aus diesen Untersuchungen).

Untersuchung / Parameter	In Abhängigkeit von	Erreichte Ziele
Einfluss des BCA-Elektrolyten auf das Zyklierverhalten bzw. die Leistungscharakteristik der Zelle		
 Betriebsparameter Chrono-potentiometrie		
 Zell-/Elektrolytperformance Lade-/Entladevereuche		
 Ladungszustand (SoC) Coulometrie		
Abschnitt 10.2	Abschnitt 10.3	Abschnitt 10.3
 Betrieb mit BCA (Anomalien) Lade-/Entladevereuche	 Widerstände und deren Art EIS	 Konzentration BCAs Raman-spektroskopie
Abschnitt 10.3 + 10.4 + 10.5	Abschnitt 10.3 + 10.5	Abschnitt 10.4 + 10.5
Wechselwirkung Membran / Elektrolyte und Auswirkung auf Energie und Leistung der Zelle		
 Membranleitfähigkeit EIS der Membran in Zelle	 Konzentration BCAs Raman-spektroskopie	 Einfluss BCA auf Membran FTIR an Membranen
Abschnitt 10.5	Abschnitt 10.5	Abschnitt 10.5

Gleichzeitig sinkt die Konzentration von $[C2Py]^+(aq)$ ausgehend von $c([C2Py]^+) = 1,11 \text{ M}$ bei $SoC = 0 \%$, da diese Ionen in Gegenwart von Polybromiden in die Salzschorze gemäß Gl. 12 überführt werden. Für $SoC \geq 70 \%$ wird bei Elektrolytlösungen im Gleichgewicht kein $[C2Py]^+(aq, eq)$ in der wässrigen Phase nachgewiesen. Die Leitfähigkeit des wässrigen Elektrolyten $\kappa(aq)$ (Tabelle 14) nimmt zwischen $0 \% \leq SoC \leq 66 \%$ zu. Für $SoC \geq 66 \%$ nimmt sie aufgrund der abnehmenden Protonenkonzentration stark ab. Protonen werden während des Ladevorgangs durch die Zellreaktion nach Gl. 2 verbraucht. Auf die Ergebnisse in Tabelle 14 wird im Laufe dieses Kapitels zurückgegriffen, um Phänomene im Zellversuch zu diskutieren.

Tabelle 14: Elektrolyteigenschaften der untersuchten Elektrolytmischungen bei bestimmten $SoCs$ für Elektrolyte mit $[C2Py]Br$ als Additiv. Deren Zusammensetzung beruht auf der Definition der Konzentrationen für den SoC -Bereich nach Abschnitt 7.6.

Ladungs- zustand $SoC / \%$	Gesamt- elektrolyt	Wässrige Phase (aq)			Salzschorze (fs)
		Absolute Kon- zentration $c(Br_2,$ absolut) / M [a]	Konzentration im Gleichge- wicht $c(Br_2, aq,$ eq) / M [b]	Konzentration im Gleichge- wicht $c([C2Py]^+,$ aq, eq) / M [b]	
0	0	0	1,110	471,3	-
33	1,12	0,117	0,307	652,8	51,6
60	2,01	0,203	0,052	710,2	76,9
66	2,23	0,208	0,023	694,0	79,2
70	2,34	0,222	0 [c]	686,4	82,8
80	2,68	0,264	0 [c]	619,8	86,9
90	3,11 [d]	0,259	0 [c]	514,1	91,8
100	3,35 [d]	0,237	0 [c]	363,4	93,9

[a] berechnet, [b] gemessen, [c] Werte unterhalb der Nachweisgrenze und [d] Gesamtkonzentration von Br_2 in der Probe, während für $SoC = 90 \%$ und $SoC = 100 \%$ in BCA-freien $HBr/Br_2/H_2O$ Elektrolyten parallel reines Br_2 als separate Phase vorliegt.

10.2 E-I-Kennlinien der H_2/Br_2 -RFB-Einzelzelle (lineare Chronoamperometrie)

Da Elektrolyte ausgehend von $SoC = 0 \%$ nicht geladen werden können (Abschnitt 10.1), werden $E-I$ -Kennlinien der H_2/Br_2 -RFB-Einzelzelle für Elektrolyte ($HBr/Br_2/[C2Py]Br/H_2O$) bei unterschiedlichen $SoCs$ gemessen. Aus den $E-I$ -Kennlinien werden makrokinetische Effekte und Grenzen der Elektrolyte für die entsprechenden $SoCs$ ausgewertet. $E-I$ -Kennlinien werden bei den verschiedenen $SoCs = 0; 33; 66$ und 100% für Elektrolytproben mit und ohne $[C2Py]Br$ für Lade- und Entladevorgänge aufgenommen und sind in Abbildung 49 dargestellt.

Bei Entladeversuchen sind alle $E-I$ -Kennlinien im Allgemeinen durch eine Stofftransportlimitierung, verursacht durch einen Mangel an Br_2 vor der Elektrode, begrenzt. BCA-freie HBr/Br_2 -Lösung bei $SoC = 100 \%$, wie in Abbildung 49a gezeigt wird, weisen keine Stofftransportlimitierung an Br_2 von der

Elektrode auf und sind durch den Betriebsbereich des Potentiostaten/Booster limitiert. Geringere Konzentrationen an Br_2 in wässrigen Elektrolyten $c(\text{Br}_2, \text{aq}, \text{eq})$ mit $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ führen zu geringeren möglichen Entladestromdichten i gegenüber der Anwendung von reinen $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten. Die maximalen Entladestromdichten $i(\text{max})$ und Leistungsdichten $p(\text{max})$ hängen stark vom *SoC* sowie von der Br_2 -Konzentration in der wässrigen Phase $c(\text{Br}_2, \text{aq}, \text{eq})$ ab. Sowohl für Lade- als auch für Entladetests sind hauptsächlich ohmsche Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ als Limitierung der Zelleistung für die meisten Stromdichten i ausschlaggebend.

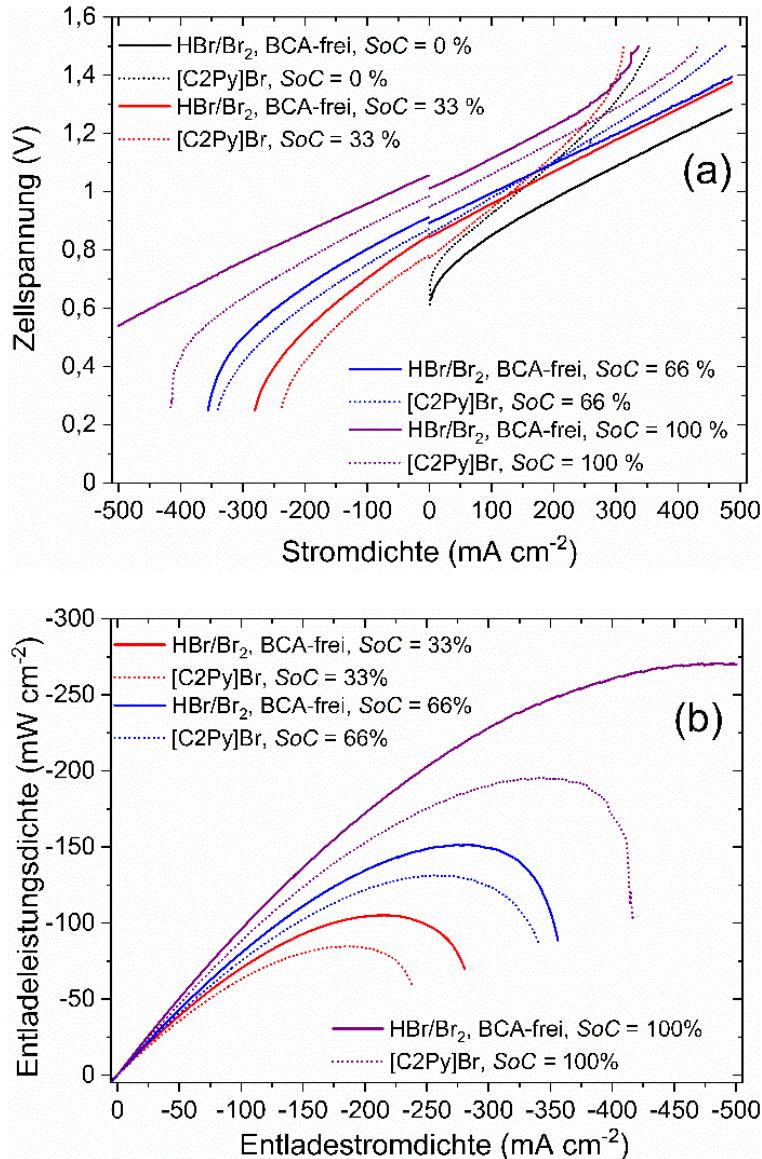


Abbildung 49: Zelleistung für Elektrolyte mit $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ und reine $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyte bei $\text{SoC} = 0; 33; 66; 100 \%$ als (a) E - I -Kennlinien im Lade- und Entladebetrieb und (b) Entladeleistungsdichte als Funktion der Stromdichte. Bei den E - I -Kennlinien (a) ergeben sich für gleiche Elektrolyte Sprünge bei $i = 0 \text{ mA cm}^{-2}$, die darauf zurückzuführen, dass zuerst die Ladekurve ($i > 0 \text{ mA cm}^{-2}$) aufgenommen wurde, wodurch sich die Konzentrationen und damit auch die Zellspannung leicht erhöht. Anschließend wurde ausgehend von einer höheren Zellspannung die Entladekurve ($i < 0 \text{ mA cm}^{-2}$) ermittelt.

Die Verwendung von Elektrolyten, die $[C_2Py]Br$ beinhalten, führt zu niedrigeren Entladeleistungsdichten im Vergleich zu BCA-freien $HBr/Br_2/H_2O$ -Elektrolyten (Abbildung 49b), die in Tabelle 15 aufgeführt sind. Die Unterschiede zwischen den Elektrolyten mit und ohne BCA sind jedoch geringer als die starke Abhängigkeit der Leistungsdichte von der Elektrolytzusammensetzung für den jeweiligen SoC . Die Entladestrukturgrenze von $E(min) = 0,25$ V wird hauptsächlich durch die Stofftransportlimitierung des Br_2 in der positiven Bromhalbzelle erreicht, da für alle Stromdichten in der negativen Halbzelle der stöchiometrische Faktor $\lambda(H_2) > 1$ für Wasserstoff vorliegt. Die begrenzenden Entladestrome für Elektrolyte ohne $[C_2Py]Br$ sind im Allgemeinen höher als für Elektrolyte mit BCA. Ausschlaggebend sind niedrige Br_2 -Konzentrationen in der wässrigen Phase des Elektrolyten bei Verwendung von $[C_2Py]Br$ im Vergleich zu BCA-freien Elektrolyten, wie für die untersuchten $SoCs$ in Tabelle 14 gezeigt wird. Eine genauere Betrachtung der Konzentrationswerte in Tabelle 14 zeigt jedoch, dass $[C_2Py]Br$ ein starkes BCA ist und nur maximal $c(Br_2, aq, eq) = 0,264$ M Br_2 in wässriger Lösung verbleibt, während in Elektrolyten ohne BCA die Konzentrationen bereits $c(Br_2, aq) \geq 1$ M Br_2 für $SoC = 33\%$ sind. Die limitierenden Entladestromdichten im Experiment sind nicht proportional zu den Konzentrationen von Br_2 in der wässrigen Lösung im Gleichgewicht $c(Br_2, aq, eq)$.

Tabelle 15: Maximale Zellleistungsdichten aus E - I -Kennlinien (Abbildung 49) für Brom-Elektrolyte mit und ohne $[C_2Py]Br$ und Vergleich durch Angabe des prozentualen Verlusts der maximalen Leistungsdichte von Elektrolyten mit $[C_2Py]Br$ zu BCA-freien $HBr/Br_2/H_2O$ -Elektrolyten.

Elektrolytmischung bei bestimmtem Ladungszustand SoC	Maximale Leistungsdichte von BCA-freien Elektrolyten $p(max) / mW cm^{-2}$	Maximale Leistungsdichte von $[C_2Py]Br$ -Elektrolyten $p(max) / mW cm^{-2}$	Prozentualer Leistungsverlust [a] / %
$SoC = 33\%$	105,1	84,6	19,5
$SoC = 66\%$	151,2	131,4	13,1
$SoC = 100\%$	270,5	195,6	27,7

[a] Vergleich der maximalen Leistungsdichte von BCA-haltigen Elektrolyten im Vergleich zu BCA-freien Elektrolyten.

Bei E - I -Kurven überwiegen im Ladevorgang die ohmschen Zellwiderstände bezüglich der Limitierung der Leistungsfähigkeit der Zelle. Elektrolyte mit $SoC = 100\%$ enthalten nicht genügend Bromid in Lösung, was zu einer Begrenzung durch Stofftransportlimitierung bei Erreichen der oberen Spannungsgrenze $E(max)$ führt. Die Zellspannung E steigt in diesem Bereich stark an (Abbildung 49a). Allerdings gibt es Unterschiede im ohmschen Zellwiderstand $R(ohm)$ zwischen den untersuchten Elektrolyttarten und dem SoC . Für Elektrolytmischungen mit $[C_2Py]Br$ bei $SoC = 0$ und 33% steigen die E - I -Kurven während des Ladevorgangs stark an. Die ohmschen Widerstände der Zelle $R(ohm)$ während des Ladevorgangs sind in Tabelle 16 dargestellt. Während die ohmschen Zellwiderstände $R(ohm)$ für alle Elektrolyte ohne $[C_2Py]Br$ unabhängig vom SoC annähernd konstant sind, zeigen Elektrolyte mit $[C_2Py]Br$ einen erhöhten ohmschen Zellwiderstand $R(ohm)$ in Abhängigkeit vom SoC , der bei $SoC = 0$ und 33% stark ausgeprägt ist. In Abwesenheit von $[C_2Py]^+(aq)$ bleiben die ohmschen Zellwiderstände $R(ohm)$ unterhalb eines Werts von $R(ohm) = 1,13 \Omega cm^2$. Im Gegensatz dazu weisen Elektrolyte mit

[C2Py]⁺(aq)-Kationen in wässriger Lösung einen hohen Widerstand von bis zu $R(\text{ohm}) = 1,92 \Omega \text{ cm}^2$ auf. Obwohl dieses Experiment keine Aussage über den zugrundeliegenden Mechanismus dieses Phänomens liefert, zeigt sich eine Korrelation zwischen dem erhöhten ohmschen Zellwiderstand $R(\text{ohm})$ und der Konzentration von [C2Py]⁺(aq) in der wässrigen Elektrolytlösung aus Tabelle 14 für den jeweiligen *SoC*. Hintergründe zum Lade- und Entladebetrieb werden im folgenden Abschnitt weiter untersucht.

Tabelle 16: Aus *E-I*-Kurven ermittelte ohmsche Zellwiderstände der H₂/Br₂-Einzelzelle während des Ladevorgangs in Abhängigkeit von der Wahl des Elektrolyten und des *SoC*.

Elektrolytart	Ohmscher Zellwiderstand $R(\text{ohm}) / \Omega \text{ cm}^2$			
	<i>SoC</i> = 0 %	<i>SoC</i> = 33 %	<i>SoC</i> = 66 %	<i>SoC</i> = 100 %
[C2Py]Br	1,92	1,89	1,31	1,13
BCA-frei	1,08	1,10	1,02	1,01

10.3 Schrittweises Zyklieren der H₂/Br₂-RFB Einzelzelle

Da ein Ladebetrieb ausgehend von *SoC* = 0 % nicht möglich ist (Abschnitt 10.1), wird ein alternativer Ansatz zur Untersuchung des Zyklierverhaltens der Zelle gewählt: Die Zelle wird in kleineren *SoC*-Schritten zykliert, beginnend mit einem galvanostatischen Entladebetrieb von *SoC* = 100 %, wobei die *SoC*-Schrittänge ΔSoC jeweils um 10 % erhöht wird. Für *SoC* = 100 % ist ein Entladebetrieb mit BCA-freien Elektrolyten möglich. Zwischen diesen aufeinanderfolgenden *SoC*-Stufen werden jeweils drei galvanostatische Zyklen mit konstanten Lade-/Entladzeiten mit einer Stromdichte von $i = +/- 50 \text{ mA cm}^{-2}$ betrieben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 50 dargestellt.

In Abbildung 50 ist die Zellspannung *E* (schwarz) parallel zum Halbzellpotential der positiven Bromhalbzelle $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ vs. NHE (rot) über die Zeit aufgetragen. Das Halbzellpotential der negativen Wasserstoffhalbzelle $\Delta\varphi(\text{H}_2|\text{H}^+)_{\text{Halbzelle}}$ vs. DHE (blau) bleibt im Vergleich zur Zellspannung *E* für alle Zyklen *N* näherungsweise stabil und nahezu unabhängig von Lade- und Entladestrom. Potentialänderungen können hier durch Mischpotentiale am Platinkatalysator in der Wasserstoffhalbzelle aufgrund von Bromübertritt oder Bromidbeladung oder durch eine instabile dynamische Wasserstoffreferenzelektrode DHE verursacht werden [60,81,192].

Während der ersten sechs Zyklen gibt es keine besonderen Unregelmäßigkeiten im Spannungs- und Potentialverlauf und die Zelle kann zwischen *SoC* 100-80 % zykliert werden: Das Potential der positiven Bromhalbzelle $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ vs. NHE folgt im Wesentlichen der Zellspannung *E*. Differenzen zwischen Zellspannung *E* und Potential der positiven Halbzelle $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ resultieren aus dem ohmschen Widerstand der Zelle $R(\text{ohm})$. Die Potentialänderung der positiven Halbzelle $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ vs. NHE hängt in erster Linie von der Änderung des Redoxpotentials $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ vs. NHE des Elektrolyten ab, sodass sich in Abbildung 50a ein paralleler bzw. nahezu identischer Verlauf zwischen roter und orangefarbiger Kurve ergibt. Die Überspannung der Redoxreaktion des Brom/Bromidredoxpaars trägt einen annähernd konstanten und kleinen Anteil zur Zellenüberspannung $\Delta\eta$ während des Betriebszeitraums durch den galvanostatischen Zellbetrieb bei. Während des Entlade- und Ladebetriebs

wird für alle dargestellten Zyklen keine Stofftransportlimitierung von Bromid und Br_2 in der positiven Halbzelle beobachtet.

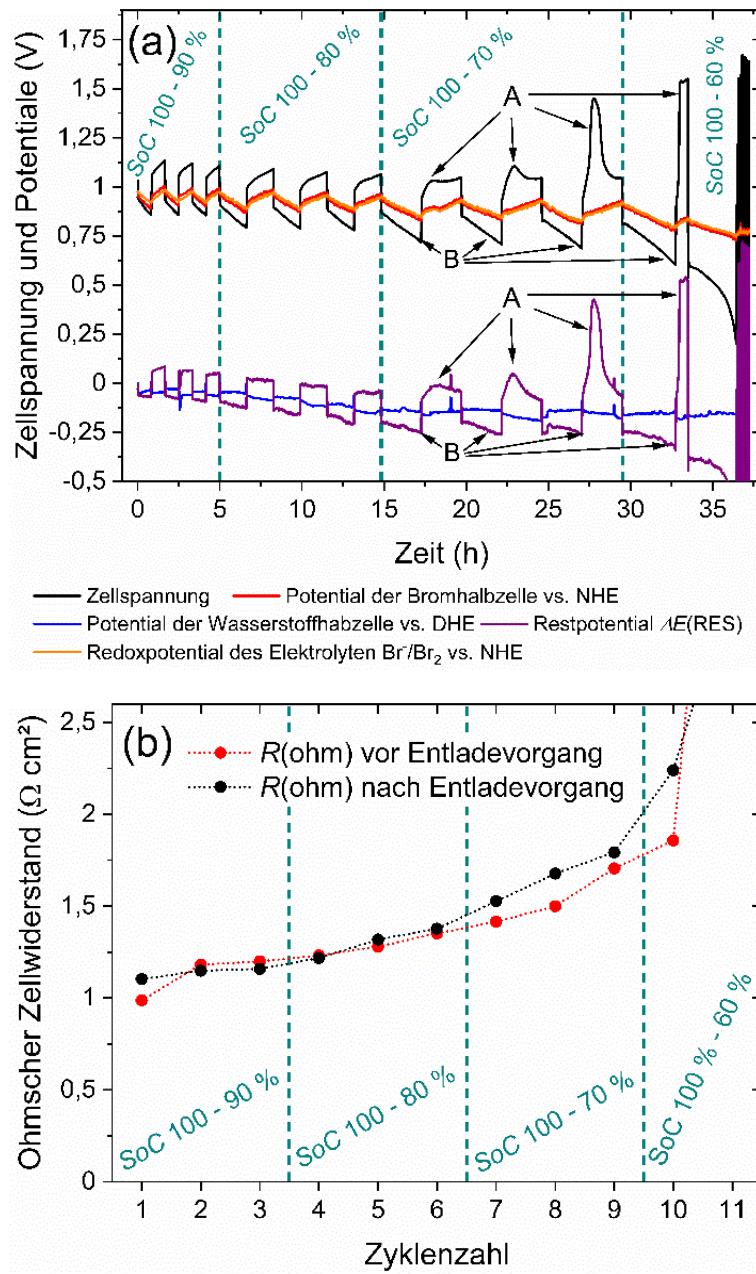


Abbildung 50: Zyklerversuche mit einer Stromdichte von $i = +/- 50 \text{ mA cm}^{-2}$ mit zunehmender Entladetiefe zwischen $\text{SoC} 100\text{-}90\%$, sowie $\text{SoC} 100\text{-}80\%$, $\text{SoC} 100\text{-}70\%$ und $\text{SoC} 100\text{-}60\%$ mit jeweils drei Zyklen pro SoC -Bereich: (a) Zellspannung (schwarz), Potential der positiven Bromhalbzelle vs. NHE (rot), Potential der negativen Wasserstoffhalbzelle vs. NHE (blau), Redoxpotential des Elektrolyten an Glassy Carbon vs. NHE (orange) und Restpotential $\Delta E(\text{RES})$ (violett) als Funktion der Zeit, sowie (b) zugehörige ohmsche Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ vor und nach dem Entladevorgang als Funktion der Zyklenzahl N . In (a) zeigen die Buchstaben "A" und "B" Anomalien für die Zellspannung an, die mit der Verwendung des BCA im Elektrolyten in Verbindung stehen und in den nachfolgenden Abschnitten weiter evaluiert werden. Hinweis zu (a) rote und orangefarbige Kurve überlagern sich stark und sind deshalb im Diagramm kaum zu unterscheiden.

Ab Zyklus $N = 7$ (SoC 100-70 %) wird die Leistungsfähigkeit der Zelle schwächer. Die Zellspannung E sinkt während des Entladevorgangs weiter ab (Abbildung 50a - dargestellt durch "B"). Gleichzeitig wird zu Beginn jedes Ladevorgangs ein ansteigender Peak der Zellspannung E beobachtet (Abbildung 50a - dargestellt durch "A"). Keines der beiden Halbzellpotentiale $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ vs. NHE und $\Delta\varphi(\text{H}_2|\text{H}^+)_{\text{Halbzelle}}$ vs. DHE folgt diesem Verhalten der Zellenspannung E . Das Halbzellpotential der positiven Halbzelle $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ vs. NHE folgt weiterhin dem Redoxpotential des Br^-/Br_2 -Elektrolyten $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ vs. NHE. Das Halbzellenpotential der Wasserstoffelektrode $\Delta\varphi(\text{H}_2|\text{H}^+)_{\text{Halbzelle}}$ vs. DHE bleibt annähernd konstant. Parallel dazu wird ab Zyklus $N = 9$ beobachtet, dass während des Ladevorgangs, nachdem die Zellspannung den Scheitelpunkt "A" erreicht hat, mit einer Zeitverzögerung von $\Delta t \approx 0,5$ h, einzelne rotbraune Tropfen der Salzschnmelze aus der positiven Halbzelle fließen. Es wird vermutet, dass $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen in Kontakt mit Polybromiden die Bildung von Salzschnmelze verursachen ("A") und beim Entladen ("B") zusätzlich zu einem höheren Zellwiderstand führen. Beide Effekte werden in Abschnitt 10.4. und 10.5.1 näher erläutert.

In Zyklus 10 (für SoC 100-60 %) ist der vollständige Entladevorgang noch möglich, aber beim Laden wird die obere Spannungsgrenze von $E(\text{max})$ 1,55 V erreicht, wodurch der Ladevorgang unterbrochen wird und ein weiterer Entladevorgang folgt. Ab Zyklus $N = 11$ ist ein Laden und Entladen nicht mehr möglich, da die obere und untere Spannungsgrenze $E(\text{max})$ und $E(\text{min})$ jeweils erreicht werden. Auch hier ist ein Einfluss von $[\text{C}2\text{Py}]^+$ aufgrund seiner Existenz im Elektrolyten gegeben wie in Tabelle 14 dargestellt.

Die Entlade- und Ladeversuche werden durch eine zunehmende Überspannung $\Delta\eta$ in der Zelle begrenzt. Diese kann nicht auf Elektronentransferwiderstände $R(\text{CT})$ der elektrochemischen Reaktion und auf die Widerstände der leitfähigen Materialien (Stromsammel, Stromableiter, usw.) oder die thermodynamische Änderung der Zellspannung E (Redoxpotential Br_2/Br^-) zurückgeführt werden. Da auch eine Stofftransportlimitierung an den Elektroden anhand Abbildung 50a ausgeschlossen werden kann, sind mögliche Überspannungen auf die ohmschen Widerstände $R(\text{ohm})$ zurückzuführen, welche dem Elektrolytwiderstand $R(\text{Elektrolyt})$ und dem Membranwiderstand $R(\text{Membran})$ zugeordnet werden. Erkennbar ist dies am Restpotential $\Delta E(\text{RES})$, das primär eine Anomalie der Zellspannung anzeigt und näherungsweise die Summe der Überspannungen des Elektrolyt- und Membranwiderstands darstellt (Gl. 34).

Eine weitere Entladung für $SoC \leq 60\%$ ist nicht möglich, was zu einem maximal nutzbaren Kapazitätsbereich von 53,9 Ah L⁻¹ führt, welcher nur 30 % der angestrebten Elektrolytkapazität von 179,6 Ah L⁻¹ entspricht. Der mögliche Betriebsbereich für die Zelle scheint auf den SoC -Bereich zwischen $100 \geq SoC \geq 70\%$ begrenzt zu sein. Die Zelle kann bei Erreichen niedrigerer $SoCs$ nicht mehr geladen werden. Dies stimmt mit dem Ergebnis überein, dass ein Zyklus ab $SoC = 0\%$ nicht durchführbar ist (Abschnitt 10.1).

Während des Experiments steigt der ohmsche Zellwiderstand R (ohm) (Abbildung 50b) mit zunehmender Zyklenzahl N und Entladetiefe ΔSoC an, beginnend bei R (ohm) = 0,98 Ω cm², mit ähnlichen Widerstandswerten für die ersten sechs Zyklen, gemessen vor und nach dem Entladevorgang (SoC 100-80 %). Ab Zyklus $N = 7$ (SoC 100-70 %) sind die ohmschen Zellwiderstände R (ohm) nach der Entladung leicht erhöht im Vergleich zu den Werten vor der Entladung. Ab Zyklus $N = 10$ steigen die ohmschen Widerstände R (ohm) stark an. Da der anfängliche Spannungspeak während des Ladevorgangs (Abbildung 50a - dargestellt durch "A") reversibel auftritt, ist ein Anstieg des Zellwiderstands durch Wechselwirkung von $[C2Py]^+(aq)$ in der wässrigen Lösung mit der Membran anzunehmen.

Um beide Phänomene im Detail zu untersuchen, wurden die Lade- und Entladevorgänge durch Untersuchung von Elektrolytproben und Analyse von Membranproben getrennt betrachtet.

10.4 Untersuchung der Anomalie im Spannungsverhalten der Zelle im Ladevorgang

Um die Phänomene in der positiven Halbzelle während des Ladevorgangs zu untersuchen, wurde ein weiterer Zelltest zwischen SoC 100-60 % durchgeführt (Abbildung 51a). Für den Ladevorgang ab $SoC = 60$ % wurden zu verschiedenen Zeitpunkten t_x (Abbildung 51a) Proben der wässrigen Bulklösung entnommen und die Konzentration von $[C2Py]^+(aq)$ mittels Raman-Spektroskopie bestimmt. Es wurden Raman-Spektren von $[C2Py]^+(aq)$ mit einem starken, einzelnen Peak bei $\tilde{\nu} = 1030,2$ cm⁻¹ erhalten (Abbildung 51b). Die daraus errechnete Konzentration $c([C2Py]^+(aq))$ in der wässrigen Phase nimmt von 168 mM zu Beginn des Ladevorgangs ab und $[C2Py]^+(aq)$ ist nach $\Delta t = 105$ Minuten nicht mehr nachweisbar, wie in Abbildung 51c gezeigt ist. Hinzukommend zu den ermittelten Konzentrationen während des Zelltests sind zum Vergleich die $[C2Py]^+(aq)$ -Konzentrationen in wässrigen Elektrolytproben im Gleichgewicht $c([C2Py]^+, aq, eq)$ zwischen den Phasen in Abbildung 51c dargestellt. Da während des Zellbetriebs zu jedem Zeitpunkt t ein bestimmter SoC des Elektrolyten vorhanden ist, ist es möglich, die Konzentrationen $c([C2Py]^+, aq, eq)$ im Gleichgewicht und während des Betriebs in der Zelle zu vergleichen. Es ist ersichtlich, dass die $[C2Py]^+(aq)$ -Konzentrationen der ex situ untersuchten Proben im Gleichgewicht aus Tabelle 14 wesentlich geringer als während des realen Entladevorgangs sind.

Gemäß den oben genannten Zyklierexperimenten kann der Ladevorgang in drei Prozesse aufgegliedert werden: (i) Zu Beginn des Ladevorgangs steigt die Zellspannung E in Form einer ohmschen Überspannung $\Delta\eta$ (ohm) stark an und kehrt nach einer gewissen Zeitspanne Δt auf die erwarteten Spannungswerte E zurück. Gleichzeitig (ii) zeigen die Ramanmessungen, dass zu Beginn des Ladevorgangs $[C2Py]^+(aq)$ -Kationen in der wässrigen Elektrolytlösung vorhanden sind und ihre Konzentration $c([C2Py]^+, aq)$ mit der Zeit Δt abnimmt. Hinzukommend (iii) konnte beobachtet werden, dass mit einer gewissen Zeitverzögerung dunkelbraune Salzschnelze aus dem Zellenausgang der Halbzelle in den Tank in Form von separaten, zähflüssigen Tropfen fließt. Dies bestätigt eine Bildung von Salzschnelze innerhalb der Zelle während des Ladevorgangs.

Die Spannungsspitze während des Ladevorgangs kann daher der Bildung und Anreicherung von Salzschmelze $[C_2Py]Br_{2n+1}$ in der positiven Halbzelle zugeordnet werden und tritt nur während des Ladevorgangs auf. Voraussetzung für die Bildung von Salzschmelze ist die Anwesenheit von gelösten $[C_2Py]^+(aq)$ -Kationen in der wässrigen Phase und gleichzeitig die Bildung von Brom in der positiven Halbzelle. Während des vorangehenden Entladevorgangs werden $[C_2Py]^+$ -Kationen aus der Salzschmelze im Tank in die wässrige Elektrolytphase nach Gl. 12 freigesetzt und liegen im zehntelmolaren Größenbereich vor, wie es in (Abbildung 51b und c) bei $t_1 = 0$ min mit $c([C_2Py]^+, aq) = 168$ mM zu erkennen ist. Auch bei Elektrolyten im Gleichgewicht sind für $SoC < 70\%$ gelöste $[C_2Py]^+(aq)$ Kationen in der wässrigen Phase vorhanden, wie in Tabelle 14 dargestellt.

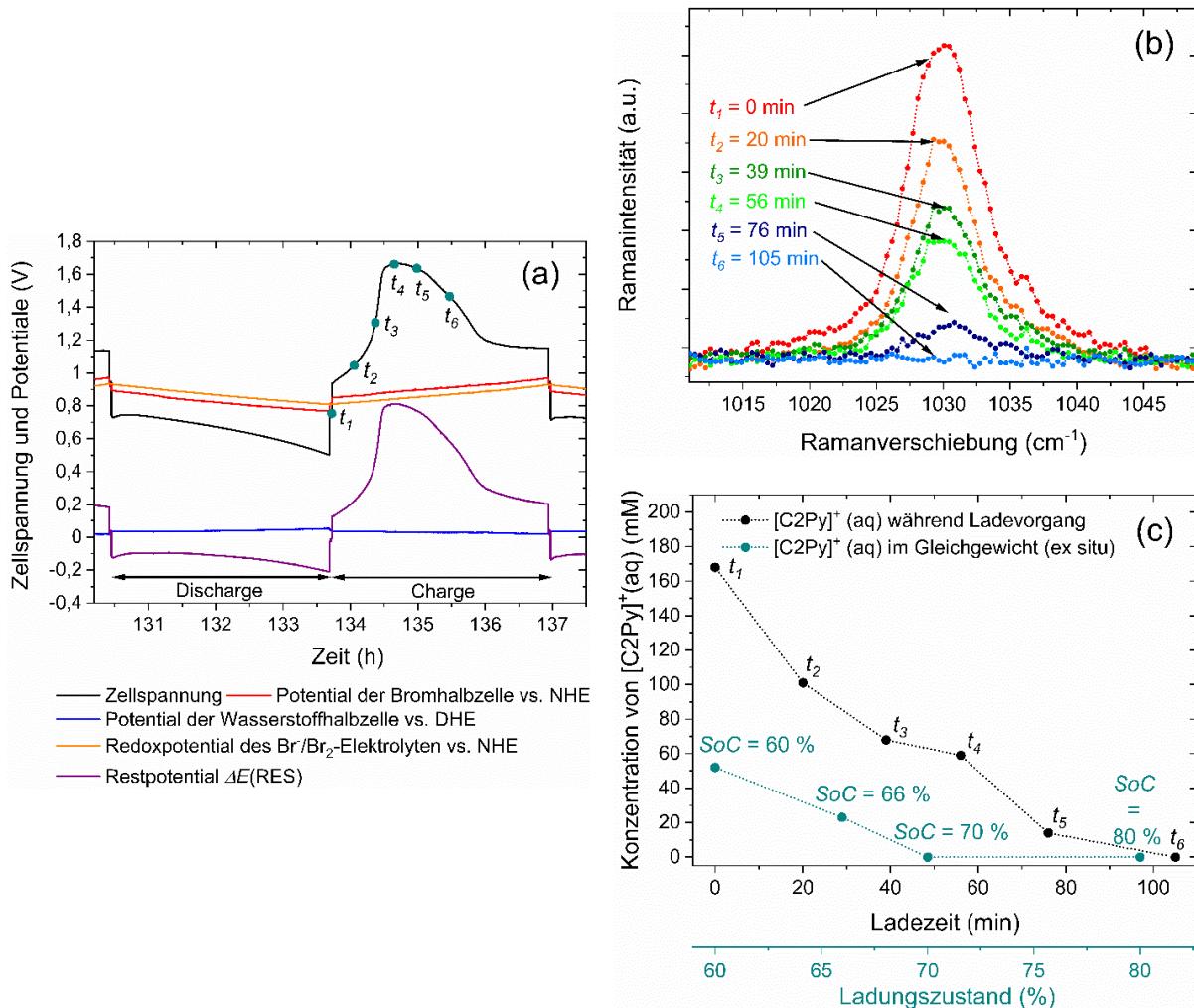


Abbildung 51: Untersuchung der Vorgänge in der Bromhalbzelle während des Ladevorgangs bei (a) auftretender Spannungsspitze während des Zyklierens zwischen $SoC = 100\%$ und 60% durch Probenahme von wässrigem Elektrolytproben zu den Zeitpunkten t_1 bis t_6 . Die Proben werden mittels (b) Ramanspektroskopie auf das Vorhandensein von $[C_2Py]^+$ -Kationen in wässriger Lösung bei $\tilde{\nu} = 1030,2 \text{ cm}^{-1}$ untersucht und (c) die vorliegenden $[C_2Py]^+(aq)$ -Konzentrationen (schwarze Punkte und Linie) in Abhängigkeit der Zeit t aufgetragen und mit den $[C_2Py]^+(aq)$ -Konzentrationen aus Elektrolyten im Gleichgewicht auf der Zeitskala verglichen. Die $[C_2Py]^+(aq)$ -Konzentrationen im Gleichgewicht in (c, grüne Punkte/Linie) werden aus Tabelle 14 übernommen und ihre Position im Diagramm auf die Zeitskala umgerechnet, da der Elektrolyt für jede einzelne Zeit einen bestimmten SoC aufweist.

Da die beiden Halbzellpotentiale $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ vs. NHE und $\Delta\varphi(\text{H}_2|\text{H}^+)_{\text{Halbzelle}}$ vs. DHE dem Anstieg der Zellspannung E nicht folgen, gibt es keine zunehmende makrokinetische Hemmung in den positiven und negativen Halbzellen (siehe Abbildung 51a). Während des Ladevorgangs wird Bromid an der Elektrodenoberfläche der positiven Halbzelle oxidiert und in Form von Polybromiden $\text{Br}_{2n+1}^-(\text{aq})$ an den wässrigen Elektrolyten abgegeben. Sind jedoch $[\text{C}2\text{Py}]^+(\text{aq})$ Kationen vorhanden, bilden die entstehenden schwerlöslichen Polybromide die flüssige Salzschnmelze $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}_{2n+1}(\text{fs})$, welche den porösen Filz zusetzt. Elektrolytische Leitfähigkeiten $\kappa(\text{fs})$ der Salzschnmelze wurden untersucht, in Tabelle 14 bzw. Abschnitt 9.3 dargestellt und mit den Leitfähigkeiten der wässrigen Elektrolytlösungen $\kappa(\text{aq})$ verglichen. Die Leitfähigkeiten $\kappa(\text{fs})$ der Salzschnmelze von $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}_{2n+1}(\text{fs})$ über den gesamten SoC-Bereich zwischen 33 % und 100 % ergeben Werte im Bereich von $51,6 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{fs}) \leq 93,9 \text{ mS cm}^{-1}$, während Leitfähigkeiten in der wässrigen Lösung zwischen $363,4 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{aq}) \leq 694,0 \text{ mS cm}^{-1}$ erzielt werden (Tabelle 14). Die Leitfähigkeiten sind bei der wässrigen Lösung 3,9 bis 6,6-mal größer als jene der Salzschnmelze. Die niedrige Elektrolytleitfähigkeit der Salzschnmelze führt zu hohen Überspannungen $\Delta\eta$ in der positiven Halbzelle im Vergleich zur Anwendung der rein wässrigen Phase, wodurch der ohmsche Zellwiderstand $R(\text{ohm})$ ansteigt.

Während des Ladevorgangs wird durch die galvanostatische Aufladung mit $i = +50 \text{ mA cm}^{-2}$ ständig Br_2 mit einer Stoffmengenbildungsgeschwindigkeit von $+0,037 \text{ mol s}^{-1}$ an der Filzelektrode erzeugt, was anhand des Faraday'schen Gesetzes (Tabelle 3) berechnet wurde. Die $[\text{C}2\text{Py}]^+(\text{aq})$ -Kationen sind in begrenztem Umfang in der Lösung vorhanden und ihre Konzentration nimmt mit fortschreitender Aufladung ab (Abbildung 51c). Infolgedessen wird weniger Salzschnmelze bis zur vollständigen Verarmung an $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen in der wässrigen Lösung gebildet. Parallel dazu sinkt die Zellspannung aufgrund des langsamen Abflusses der Salzschnmelze aus der Zelle, während sich die zugesetzten Poren in der Filzelektrode wieder mit wässrigem Elektrolyt füllen. Die Überspannung in der Zelle $\Delta\eta$ stagniert, was einen Peak hervorruft, und nimmt dann ab, bis die Zellspannung E in den erwarteten Verlauf für eine H_2/Br_2 -RFB mit BCA-freien Elektrolyten übergeht. Die Bildung der Salzschnmelze während des Ladevorgangs ist ein reversibler Vorgang.

10.5 Wechselwirkung zwischen Elektrolyt und Membran während des Entladevorgangs

10.5.1 Zunahme des ohmschen Zellwiderstands während des Entladevorgangs

Nachdem die während des Ladevorgangs auftretende Anomalie untersucht wurde, folgt die Untersuchung der steigenden Überspannung $\Delta\eta$ während des Entladevorgangs, die in Abschnitt 10.3 beschrieben wurde. Die ohmschen Zellwiderstände vor und nach dem Entladen $R(\text{ohm})$ nehmen mit zunehmender Zyklenzahl N und Entladetiefe zu (Abbildung 49b). Ab Zyklus $N = 5$ ist der Zellwiderstand nach dem Entladen leicht erhöht gegenüber dem Wert des Zellwiderstands vor dem Entladen $R(\text{ohm})$. Verschiedene Effekte

wie Elektrolytleitfähigkeit $\kappa(\text{aq})$, Membranleitfähigkeit $\kappa(\text{Membran})$ und Leitfähigkeit von festen Zellbestandteilen (Elektrode, Stromsampler, Stromableiter) nehmen Einfluss auf den Zellwiderstand $R(\text{ohm})$ und anhand der bekannten Parameter wird nachfolgend erörtert, welcher Effekt zu einer Erhöhung von $R(\text{ohm})$ führt:

Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten $\kappa(\text{aq})$ (Tabelle 14 und Abbildung 38) ist für dieses Phänomen nicht verantwortlich, da während des Entladevorgangs von $SoC = 100\%$ zu $SoC = 60\%$ die Leitfähigkeit von $\kappa(\text{aq}) = 363,4$ auf $\kappa(\text{aq}) = 710,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ansteigt (Abschnitt 8.6). Die während des Entladevorgangs freigesetzten Protonen im Elektrolyten erhöhen die Leitfähigkeit $\kappa(\text{aq})$, sodass bei $SoC = 60\%$ eine näherungsweise maximale Leitfähigkeit des Elektrolyten vorliegt.

Gleichzeitig ist davon auszugehen, dass die ohmschen Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ der Stromsammler, des Elektrodenfilzes in der wässrigen Brom/Bromid-Lösung, der Kupferstromableiter und die ohmschen Übergangswiderstände zwischen diesen Materialien während der Zykliertests konstant sind. Von ihnen geht keine Erhöhung des ohmschen Widerstands $R(\text{ohm})$ mit zunehmender Zyklenzahl N aus.

Hinzukommend ist die Erhöhung des Zellwiderstands $R(\text{ohm})$ durch die Bildung von gering leitfähiger Salzschnmelze (fs) in der Bromhalbzelle auf den Zeitraum des Ladevorgangs beschränkt und reversibel (Abschnitt 10.4), sodass nach Abschluss des Ladevorgangs keine Salzschnmelze in den Filzporen vorhanden ist, die eine Erhöhung des Zellwiderstands $R(\text{ohm})$ erklären würde. Sollte Salzschnmelze im Filz zurückbleiben, würde diese während der ersten Minuten des Entladevorgangs durch die Bromreduktion in der Halbzelle abgebaut werden.

In Abschnitt 2.4.2 wird beschrieben, dass die NafionTM-Membran bei hohen Konzentrationen von HBr eine abnehmende Membranleitfähigkeit aufweist. Für Konzentrationen von $c(\text{HBr}) > 3 \text{ M}$ nimmt die Membranleitfähigkeit in NafionTM-Membranen stark ab. Dieser Effekt kann hier auftreten, ist jedoch reversibel, sodass zwischen den Zellwiderständen $R(\text{ohm})$ nach dem Entladen und vor dem Entladen bei den entsprechenden $SoCs$ stark abweichende Werte für $R(\text{Ohm})$ in Abbildung 50b erwartet werden sollten, die jedoch mit steigender Zyklenzahl N nicht zunehmend sind. Jedoch müsste die Leitfähigkeit der Membran bei $SoC = 60\%$ ($c(\text{HBr}) = 3,68 \text{ M}$) und bei $SoC = 70\%$ ($c(\text{HBr}) = 3,01 \text{ M}$) höher sein, als für $SoC = 100\%$ ($c(\text{HBr}) = 1 \text{ M}$). In der Membran sollte dann näherungsweise eine Konzentration von $c(\text{HBr}) \approx 3 \text{ M}$ zu hohen Membranleitfähigkeiten führen. Es wird davon ausgegangen, dass auch dieser Einfluss der HBr-Konzentration auf die Membran nicht zu zunehmenden Zellwiderständen $R(\text{ohm})$ führt.

Auf Basis der ausgeschlossenen Effekte von (i) Leitfähigkeit des wässrigen Elektrolyten, (ii) konstanter ohmscher Widerstände von Elektrodenmaterialien, (iii) nicht auftretender gering leitfähiger Salzschnmelze und (iv) des positiven Einflusses der HBr-Konzentration auf die Membranleitfähigkeit, ist die Erhöhung des Zellwiderstands $R(\text{ohm})$ auf Effekte der Membran bzw. einen zunehmendem Membranwiderstand $R(\text{Membran})$ in Kombination mit vorhandenen $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen in der wässrigen Elektrolytphase zurückzuführen. Der Einfluss des BCA-haltigen Elektrolyten auf die NafionTM-Membran wird nachfolgend näher untersucht.

10.5.2 Nachweis von organischen $[C_2Py]^+$ -Kationen in NafionTM-Membranen

Die Leitfähigkeit von PFSA-Membranen hängt von deren Sättigung mit Wasser und dem Vorhandensein anderer Ionen ab. 16 Wassermoleküle pro Sulfonatgruppe in der Membran führen zu einer maximalen Membranleitfähigkeit [124]. Um den Einfluss der $[C_2Py]^+(aq)$ -Ionen auf die Membranperformance zu bestimmen, werden Membranstücke in wässrigen Elektrolyten mit und ohne $[C_2Py]^+(aq)$ -Kationen bei $SoC = 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 33; 40; 50; 60; 70; 80; 90$ und 100% ex situ vorbehandelt, getrocknet und mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. FTIR-Ergebnisse für $SoC = 0; 33; 40; 60; 70; 80; 90$ und 100% sind in Abbildung 52 dargestellt.

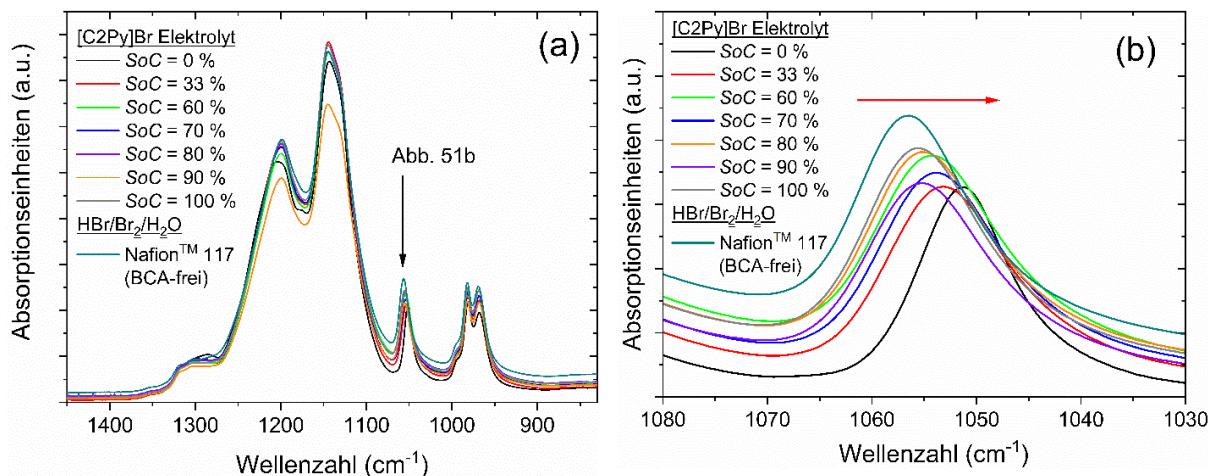


Abbildung 52: FTIR-Spektren an NafionTM 117-Membranen, die in wässrigen Elektrolytproben mit und ohne $[C_2Py]Br$ bei $SoC = 100; 90; 80; 70; 60; 33$ und 0% vorbehandelt werden. Membranen, die in BCA-freien $HBr/Br_2/H_2O$ -Elektrolyten ohne $[C_2Py]^+(aq)$ behandelt wurden, werden als Referenzmembranen (N117) bezeichnet: In (a) sind Spektren im Wellenzahlbereich zwischen $1450 \geq \tilde{\nu} \geq 830 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. In (b) ist die Verschiebung des FTIR-Peaks für die symmetrische Strettschwingung S-O der Sulfonatgruppe bei $\tilde{\nu} = 1056 \text{ cm}^{-1}$ hervorgehoben. Der rote Pfeil zeigt die Peakverschiebung ausgehend von NafionTM 117 ohne $[C_2Py]^+$ -Elektrolytbehandlung über Elektrolyte mit $[C_2Py]^+(aq)$ bei $SoC = 100\%$ zu $SoC = 0\%$ mit abnehmenden Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ an: $SoC = 0; 33; 60; 70; 80; 90, 100\%$

FTIR-Messungen in Abbildung 52 zeigen Infrarotabsorptionsbanden von NafionTM mit zugeordneten Wellenzahlen bei $\tilde{\nu} = 1198 \text{ cm}^{-1}$ für die symmetrische CF_2 -Strettschwingung [126,274,275] und $\tilde{\nu} = 1143 \text{ cm}^{-1}$ für die antisymmetrische CF_2 -Strettschwingung [126,274,276,277] der Polytetrafluroethylenkette (PTFE) in der NafionTM 117 Membran [274,278,279], deren Struktur in Abbildung 4/Seite 16 dargestellt ist. Bei $\tilde{\nu} = 1302 \text{ cm}^{-1}$ ist die C-C-Strettschwingung des Grundgerüsts sichtbar [126]. Bei $\tilde{\nu} \approx 1120 \text{ cm}^{-1}$ zeigt sich eine zusätzliche Flanke, die in der Literatur als asymmetrische Strettschwingung der S=O Doppelbindung im SO_3^- gekennzeichnet wird [126] und durch eine weitere Schulter bei $\tilde{\nu} \approx 1130 \text{ cm}^{-1}$ der C-C Vibration des PTFE-Rückgrats überlagert ist [126]. Diese Banden werden nicht durch den Kontakt mit unterschiedlichen Elektrolytzusammensetzungen beeinflusst.

Charakteristische Peaks der Seitenkette sind bei $\tilde{\nu} = 982 \text{ cm}^{-1}$ für die symmetrische C-F-Streckschwingung in der $\text{CF}_2\text{-CF-R-}\text{CF}_3$ -Gruppe [126,127,133,229,276] und bei $\tilde{\nu} = 969 \text{ cm}^{-1}$ für die C-O-C-Streckschwingung [126,133,229,276] sichtbar. Bei $\tilde{\nu} = 992 \text{ cm}^{-1}$ wurde eine weitere Schulter ermittelt, die der Wippschwingung der CF_2 -Gruppen zugeordnet wird [126]. Alle Peaks sind aus der Literatur bekannt und zeigen bis auf einen Peak bei $\tilde{\nu} = 1056 \text{ cm}^{-1}$ konstante Wellenzahlen des Peaks $\tilde{\nu}$, auch bei Behandlung mit verschiedenen Elektrolyten. Der Peak mit einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 1056\text{-}1060 \text{ cm}^{-1}$ zeigt die symmetrische Streckschwingung des S-O Gruppe in der Sulfonatgruppe (SO_3^-) in der Seitenkette in der PFSA-Membran [127,133,275].

Die einzelne Bande bei $\tilde{\nu} = 1056,33 \text{ cm}^{-1}$ für unbehandeltes NafionTM 117 beschreibt die symmetrische Streckschwingung des S-O in der Sulfonatgruppe SO_3^- der Seitenkette, was in der Literatur hinreichend bestätigt wurde [127,128,132,133,228,229]. Für Elektrolyte mit $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen in wässriger Lösung nimmt die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ab (Tabelle 17). Die Membranen enthalten nach dem Trocknen noch Wasser, da Banden bei $\tilde{\nu} = 920 \text{ cm}^{-1}$ eine Streckschwingung der S-O Bindung in der wasserfreien Membran mit undissoziierter $-\text{SO}_2\text{OH}$ Gruppe darstellen [133] und in den durchgeführten Messungen nicht aufgetreten sind. Trotz des Trocknungsprozesses liegen Sulfonsäuregruppen hier in undissoziierter Form vor, was in der Literatur mehrfach bestätigt wird [133,229]. Die antisymmetrische Streckschwingung $\tilde{\nu}(\text{S-O})$ der $-\text{SO}_3^-$ Gruppe ist nicht sichtbar, da sie laut Literatur bei $\tilde{\nu} = 1200 \text{ cm}^{-1}$ auftritt und in diesem Wellenzahlbereich durch die sehr starken Banden des PTFE-Rückgrats überlagert wird [132,133,229].

In Abhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung für verschiedene *SoCs* nimmt die Peakwellenzahl bei $\tilde{\nu} = 1056\text{-}1060 \text{ cm}^{-1}$ mit abnehmendem *SoC* ab, wie in Abbildung 52/rechts oben mit Hilfe eines roten Pfeils gezeigt ist. Die Verschiebung dieses Peaks in Tabelle 17 im Vergleich zum Peak einer BCA-freien $\text{HBr/Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten behandelten Membran korreliert identisch mit den steigenden Konzentrationen von $[\text{C2Py}]^+(\text{aq})$ in der wässrigen Elektrolytlösung aus Tabelle 14. Dieser Trend ist von der Konzentration von $[\text{C2Py}]^+(\text{aq})$ abhängig. Hugo et al. [78] beschreiben steigende Membranwiderstände $R(\text{Membran})$ bei ex-situ-Untersuchungen von Membranen, ohne jedoch einen quantitativen Zusammenhang zwischen Membranwiderstand und tatsächlicher $[\text{BCA}]^+$ -Konzentration zu zeigen.

Es wird deshalb davon ausgegangen, dass eine Wechselwirkung zwischen der negativ geladenen Sulfonatgruppe der Membran mit dem positiv geladenen $[\text{C2Py}]^+$ -Kation im Elektrolyten einen Einfluss auf die FTIR-Antwort der S-O-Bindung im Sulfonat auslöst. Bei der Wechselwirkung des Kations mit der Sulfonatgruppe handelt es sich um eine Kationenaustauschreaktion [280].

Tabelle 17: FTIR Verschiebung des Peaks $\tilde{\nu}(\text{S-O})$ der SO_3^- -Gruppe der FTIR Absorption von NafionTM 117, vorbehandelt in verschiedenen wässrigen Elektrolyten mit und ohne $[\text{C2Py}]^{\text{Br}}$.

	$\text{HBr/Br}_2/\text{H}_2\text{O mit}[\text{C2Py}]^{\text{Br}}$							$\text{HBr/Br}_2/\text{H}_2\text{O}$
<i>SoC</i> / %	0 %	33 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	alle <i>SoCs</i>
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	1051,27	1053,20	1054,17	1053,92	1055,13	1055,37	1055,61	1055,61

10.5.3 Wechselwirkung des BCAs in/mit der Nafion™ 117 Membran

Um den Einfluss des $[C2Py]^+$ -Kations auf die Leistungsfähigkeit der Membran weiter zu betrachten, sind die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ des Peaks der symmetrischen S-O-Streckschwingung aller untersuchten Membranstücke in Abhängigkeit vom *SoC* in Abbildung 53 dargestellt.

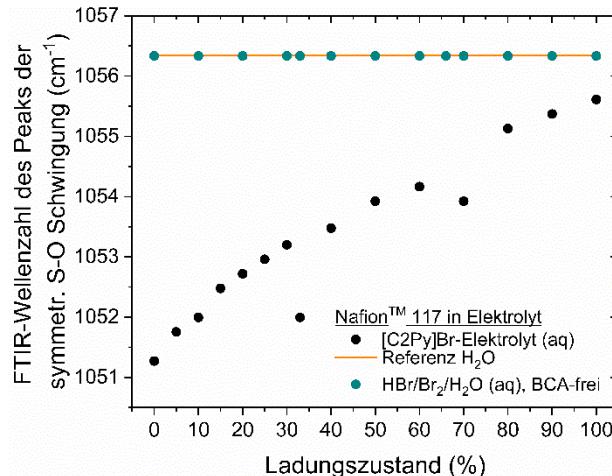


Abbildung 53: Wellenzahl $\tilde{\nu}$ des Peaks der symmetrischen S-O Streckschwingung ($\tilde{\nu} \approx 1056,3 \text{ cm}^{-1}$) von Nafion™ 117 Membranen in Abhängigkeit vom *SoC*. Als Referenzmessung wird Nafion™ 117-Membran in Wasser vorbehandelt (orange Linie) und in BCA-freien-HBr/Br₂ Elektrolyten vorbehandelt (grüne Punkte). Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der Elektrolyte mit [C2Py]Br als BCA sind abweichend von den Referenzdaten dargestellt (schwarz).

Die Lage der Bande bei $\tilde{\nu} = 1056,33 \text{ cm}^{-1}$ in BCA-freien HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten ist unabhängig vom Ladungszustand *SoC* und entspricht der Lage der Bande von in Wasser vorbehandeltem Nafion™ 117 als Referenzmaterial (Abbildung 53). Die Anwesenheit von $[C2Py]^+$ -Kationen hingegen führt zu einer Verschiebung der $\tilde{\nu}(\text{S-O})$ Bande zu niedrigeren Wellenzahlen bis zu $\tilde{\nu} = 1051,27 \text{ cm}^{-1}$ bei *SoC* = 0 %. Eine Übereinstimmung der Tendenz der Bandenverschiebung mit der zunehmenden Konzentration des $[C2Py]^+$ (Abbildung 35/Seite 111) bei abnehmendem *SoC* ist gegeben. Je mehr $[C2Py]^+(aq)$ -Kationen in wässriger Lösung vorhanden sind, desto größer ist die Abweichung der Wellenzahl $\tilde{\nu}(\text{S-O})$ von den in BCA-freien Elektrolyten behandelten Nafion™ 117-Membranen.

Die Verschiebung der Wellenzahlen $\tilde{\nu}(\text{S-O})$ für die symmetrische Streckschwingung S-O Bindung in der Sulfonatgruppe hängt stark von den die Sulfonatgruppe umgebenden Ionen ab. Während ähnliche Untersuchungen in der Literatur mit Li^+ , Na^+ , K^+ und Cs^+ [132,228] als Gegenion der SO_3^- -Gruppe an Nafion™117 zu einem Anstieg der Wellenzahl $\tilde{\nu}(\text{S-O})$ dieser Bande bei einer Wasserabsorption von < 5 mol H₂O je mol SO_3^- führten [132,228], liegt für $[C2Py]^+$ -Kationen eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen $\tilde{\nu}(\text{S-O})$ auch in näherungsweise getrocknetem Zustand der Membran vor (Abbildung 53). Die nicht solvatisierten Ionen der Alkalimetalle mit ihrer geringen Größe führen durch ihr stärkeres elektrostatisches Feld zu einer stärkeren Polarisierung des S-O-Dipols [228]. Bei hohem Wassergehalt liegen diese Kationen solvatisiert vor und die Wirkung ihres elektrostatischen Feldes auf den S-O-Dipol ist geschwächt. Es findet eine Verschiebung der Wellenzahl $\tilde{\nu}(\text{S-O})$ statt [228]. Die von angelagerten

[C2Py]⁺-Kationen induzierte Polarisierung des S-O Dipols wird durch das eher schwächere elektrostatische Feld des [C2Py]⁺-Kations geringer als für solvatisierte Protonen oder andere solvatisierte Alkalimetallkationen. Grund hierfür ist die geringere Ladungsdichte der positiven Ladung im wesentlich größeren [C2Py]⁺-Kation. Die Verschiebung der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (S-O) tendiert zu abnehmenden Werten gegenüber einer mit Protonen und Wasser gequollenen Membran.

Lowry und Mauritz [132] haben dabei vier Zustände beschrieben und festgestellt, dass bei ausreichender Hydratisierung die Lage der Bande unabhängig vom Gegenion der Sulfonatgruppe ist. Im getrockneten oder wenig hydratisierten Zustand wird angenommen, dass zwischen der Sulfonatgruppe und dem Gegenion eine Bindung oder eine Koordinationsverbindung vorliegt, da weder die Sulfonatgruppe noch das Kation über eine ausreichend abschirmende Hydrathülle verfügen [132]. Da alle Proben getrocknet wurden und ein vergleichbar niedriger Wassergehalt in der Membran angenommen wird, kann dieser Zustand angenommen werden. Die [BCA]⁺-Kationen sind somit in diesem Zustand nicht Teil eines frei beweglichen Elektrolyten, da dieser durch den Trocknungsprozess weitestgehend entfernt wurde, sondern sind Gegenionen der Sulfonatgruppe während der FTIR-Messung. Zwar gelten die FTIR-Ergebnisse für näherungsweise getrocknete Membranen, jedoch liegen vermutlich auch im gequollenen Zustand [C2Py]⁺-Ionen in der Membran vor und bilden Koordinationsverbindungen zu den Sulfonaten aus [170].

Mit Hilfe von FTIR-Spektroskopie ist indirekt nachgewiesen, dass [C2Py]⁺-Kationen an der Oberfläche der Membran mit Sulfonatgruppen wechselwirken. Zusätzlich dringen sie in die Membran ein [170]. Mazur et. al. [281] beschreiben den Einfluss des BCAs in der H₂/Br₂-RFB (genaue Auswahl des BCAs unbekannt) durch direkten Nachweis des BCAs an der NafionTM-Oberfläche mittels FTIR und begründen damit den Anstieg des Membranwiderstands, wobei sie den direkten Einfluss und die Wechselwirkung mit der Sulfonatgruppe vernachlässigen. Ähnliche Ergebnisse wie in Abbildung 53 mit gleichem Einfluss des BCAs wurden für die Untersuchung von NafionTM 115 in Bromelektrolyten mit [C2MP]Br erhalten [282]. Hinzukommend sind [C2Py]⁺-Kationen in der gequollenen Membran beweglich genug, um diese in Richtung der Wasserstoffhalbzelle zu passieren [170]. Ein Eindringen der organischen Kationen in die Membran und eine Wechselwirkung mit den vorhandenen Sulfonaten ist damit nachgewiesen.

In Hochtemperaturbrennstoffzellen basierend auf Phosphorsäure als Elektrolyt wurden sulfonierte Polyetheretherketonmembranen (SPEEK) und NafionTM 115 mit ionischen Liquiden [C4MIm]Cl und [C4MIm]BF₄ als ionisches Liquid dotiert, um hohe Leitfähigkeiten der Membranen bei $\vartheta > 110$ °C zu erreichen [275,283,284], wobei auch hier starke Wechselwirkungen zwischen dem organischen Kation und der Sulfonatgruppe beschrieben werden, die zu einer Verringerung der Wellenzahl der symmetrischen Stretschwung $\tilde{\nu}$ (S-O) führen. Während es an SPEEK nicht möglich war [C4MIm]⁺ mit Hilfe von Wasser auszuspülen, konnten in NafionTM 50 – 80 % des [C4MIm]⁺ auf diese Weise entfernt werden [275,283]. Dennoch wurde auch hier die starke Wechselwirkung und Affinität zwischen dem Kation und der Sulfonatgruppe verdeutlicht. Das Salz stellte in NafionTM das Gegenion zur Sulfonatgruppe und agierte als Lösungsmittel.

Doyle et. al. [284] weisen darauf hin, dass das ionische Liquid [C4MIm]BF₄ (beide Ionen) vom Polymer stark absorbiert wird und es zu keinem Austausch des Gegenions kommt. Schäfer et. al. [280] hingegen haben für verschiedene ionische Liquide [C4MIm]X nachgewiesen, dass sich kein Gegenion X⁻ in der Membran nachweisen lässt, sodass die ionischen Liquide nicht als Lösungsmittel in der Membran, sondern Protonen gegen [BCA]⁺-Kationen an den Sulfonaten ausgetauscht werden, wie in Abbildung 54 und dargestellt:

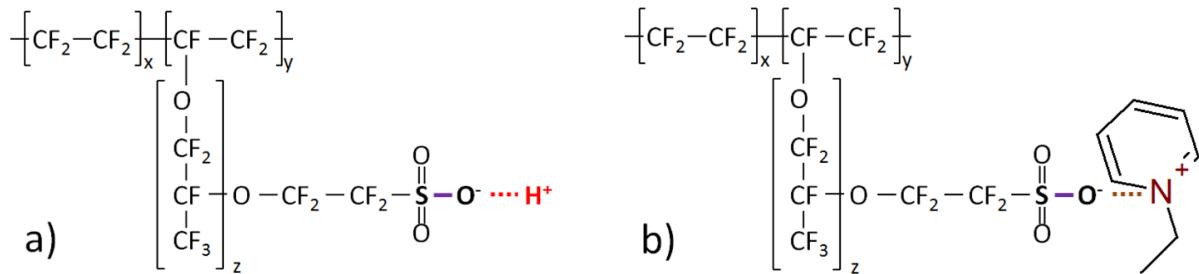


Abbildung 54: (a) Darstellung Nafion™ nach [130] in protonierter Form, sowie Darstellung der bei $\tilde{\nu} = 1056,33 \text{ cm}^{-1}$ aktiven symmetrischen S-O Strettschwingung (violett) und (b) Darstellung von Nafion™ mit [C2Py]⁺ als Gegenion der Sulfonsäuregruppe.

Inwieweit die Wechselwirkung zwischen [BCA]⁺-Kationen und der Membran umkehrbar ist, ist schlecht zu beurteilen. Mazur et. al. [281] schlagen das Ausspülen der [BCA]⁺-Kationen mit starken Säuren wie konzentrierter HBr vor. Während es an SPEEK nicht möglich war [C4MIm]⁺ mit Hilfe von Wasser auszuspülen, konnten in Nafion™ 50 – 80 % des [C4MIm]⁺ auf diese Weise entfernt werden [275,283]. Dennoch wurde auch hier die starke Wechselwirkung und Affinität zwischen dem Kation und der Sulfongruppe verdeutlicht. Das Salz stellte in Nafion™ das Gegenion zur Sulfonatgruppe und agierte als Lösungsmittel. Dies ist insofern kritisch zu betrachten, als dass in den untersuchten Lösungen bereits stark konzentrierte HBr-Elektrolyte $c(HBr, \text{max}) = 7,7 \text{ M}$ HBr eingesetzt werden und konzentrierte HBr-Säure selbst dehydrierend auf die Membran wirkt, wie in dieser Arbeit in Abschnitt 7.5 ermittelt wird. Eine Reversibilität der Wechselwirkung zwischen BCA-Kation und der Membran wird im nachfolgenden Kapitel 11 überprüft.

Das organische Kation [C2Py]⁺ bildet mit dem Sulfonat ein Kontaktionenpaar, wobei [C2Py]⁺ einen großen Radius im Vergleich zu Protonen hat und der hydrophobe Charakter des Kations die Polarität der Umgebung reduziert. Die Verschiebung des Peaks zu niedrigeren FTIR-Verschiebungen $\tilde{\nu}$ ist ein Effekt des schwächeren Ionenpaardipols der S-O-Gruppe durch das Kontaktionenpaar $SO_3^- - [C2Py]^+$ [128]. Wasser wird aus der Membran verdrängt, was zu einer Austrocknung der Membran führt [128,129] und den Transport von Protonen durch die Membran begrenzt. Die Leitfähigkeit der Membran sinkt, was durch den höheren Membranwiderstand zu höheren Überspannungen während des Entladevorgangs führt. Abhängig vom SoC führt eine steigende Konzentration von [C2Py]^{+(aq)}-Kationen zu einem steigenden Membranwiderstand $R(\text{Membran})$ und eine höhere ohmsche Überspannung $\Delta\eta(\text{ohm})$ wird sichtbar.

10.5.4 Entwicklung des Membranwiderstands über die Kontaktzeit mit BCA-Elektrolyten

Um den Einfluss von $[C2Py]^+$ auf die Zellperformance zu untersuchen, wurden Änderungen des Zellwiderstands $\Delta R(\text{ohm})$ bzw. Membranwiderstands $\Delta R(\text{Membran})$ über die Zeit t in einer Zelle ermittelt. Ab Zeitpunkt $t = 0$ min, wenn die NafionTM 117-Membran in Kontakt mit dem Posolyten mit unterschiedlichen $[C2Py]^+$ Konzentrationen bei unterschiedlichen SoC s steht, werden ohmsche Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ mittels EIS gemessen. Um die Änderung des Membranwiderstands $\Delta R(\text{Membran})$ zu erhalten, wird der aktuelle Widerstand um den ersten gemessenen Widerstandswert bei $t = 0$ min korrigiert. In den ersten 15 min bis 20 min zeigt sich für alle Elektrolyte ein starker, relativer Anstieg des Zellwiderstands in Abbildung 55a, wobei diese im weiteren zeitlichen Verlauf einen stabilen Wert annehmen bzw. nur noch leicht ansteigen.

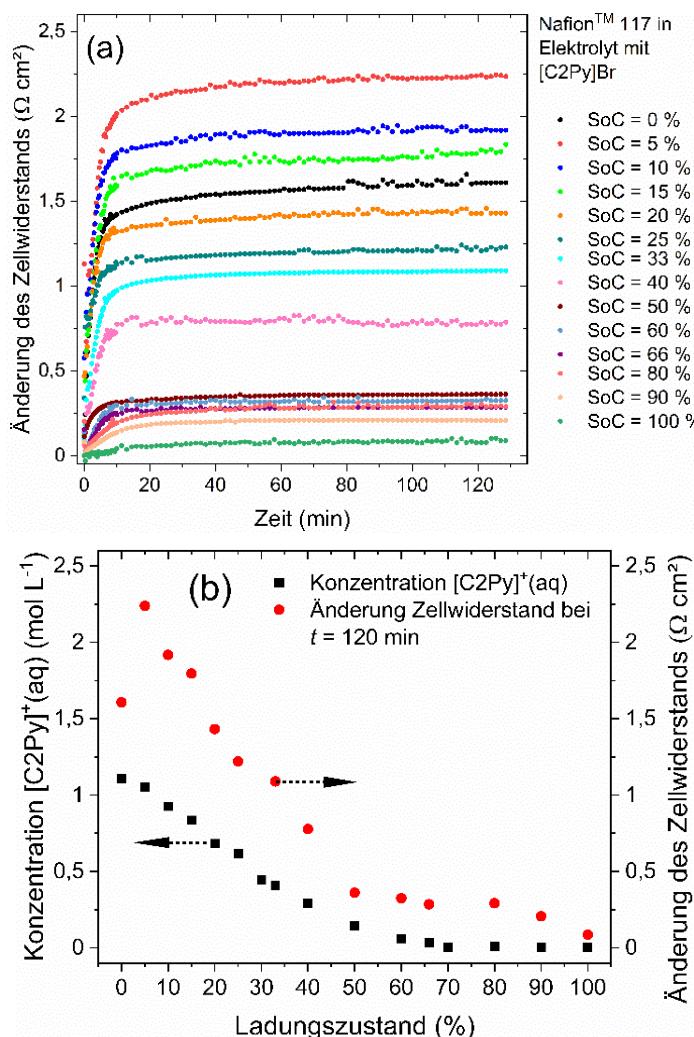


Abbildung 55: (a) Änderung des Zellwiderstands $\Delta R(\text{ohm})$ der Testzelle ($A(\text{geo}) = 40 \text{ cm}^2$) über die Zeit t für Elektrolyte basierend auf $[C2Py]Br$ als BCA bei unterschiedlichen Ladungszuständen SoC und (b) Abhängigkeit der Änderung des Zellwiderstands $\Delta R(\text{ohm})$ vom SoC , bzw. der Konzentration von $[C2Py]^+(aq)$ ermittelt für $t = 120$ min aus Abbildung 55a.

Insbesondere für Elektrolyte zwischen $0 \% \leq SoC \leq 40 \%$ ist eine ausgeprägte Abhängigkeit der Änderung des Zellwiderstands vom SoC und damit den sich ändernden $[C2Py]^+$ -Konzentrationen gegeben. Für geringe Ladungszustände liegen sehr hohe Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ vor, bzw. ist eine starke Zunahme des Zellwiderstands $R(\text{ohm})$ erkennbar. Nach einer Zeit $t = 20 \text{ min}$ steigen die Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ nur gering an. Auch hier zeigt sich eine direkte Abhängigkeit der Zunahme des Zellwiderstands $\Delta R(\text{ohm})$ mit der vorhandenen Konzentration $c([C2Py]^+, \text{aq})$ in der wässrigen Phase (Abbildung 55b). Bei steigender Konzentration $c([C2Py]^+, \text{aq})$ in der Lösung ergibt sich eine Zunahme der Änderung des Zellwiderstands $\Delta R(\text{ohm})$.

Die unterschiedlichen und näherungsweise konstanten Niveaus des Zellwiderstands nach einer Zeit $t > 100 \text{ min}$, im Zusammenspiel mit den $[C2Py]^+$ Konzentrationen (Abbildung 55a), weisen auf ein Adsorptions- oder Sorptionsverhalten in/an der Membran hin. Aufgrund des fehlenden elektrischen Feldes während es Experimentes mit $i = 0 \text{ mA cm}^{-2}$ (ausgenommen der EIS-Anregung) und fehlenden Konzentrationsgradienten zwischen beiden Halbzellen aufgrund gleicher Elektrolytzusammensetzung laufen diese Vorgänge freiwillig ab, wobei es prinzipiell zum Austausch des Gegenions der Sulfonsäuregruppe nach

Gl. 53 kommt, wie prinzipiell durch Schäfer et. al. [280] beschrieben wurde.

Da die Sulfonsäuregruppe als starke Säure ($pK_s = -2,8$ [285]) den dissoziierten Zustand in wässriger Umgebung bevorzugt, wobei beide Ionenpaare vollständig hydratisiert vorliegen, liegt hingegen eine starke Wechselwirkung zwischen der Sulfonsäuregruppe SO_3^- und dem $[C2Py]^+$ -Kation vor. Je höher die Konzentration des $[C2Py]^+$ -Kations ist, desto stärker zeigt sich dies in der Verschiebung des entsprechenden Peaks der SO-Gruppe im FTIR. Je mehr Kationen an der Oberfläche der Membran und in den Kanälen der Membran adsorbiert sind, desto hydrophober ist die Umgebung der Sulfonatgruppen, wodurch Wasser aus der Membran verdrängt wird.

Während der Zyklierversuche führt der beschriebene Einfluss zu steigenden ohmschen Widerständen für $SoC \leq 60 \%$, was sich ebenfalls in Polarisationskurven und EIS-Untersuchungen zeigt. Da während des Ladens keine Massentransportlimitierung bei der Aufnahme von Polarisationskurven (hohe Stromdichten) und der Aufnahme von EIS für $f < 10 \text{ Hz}$ durch Diffusion an der negativen Halbzelle festgestellt werden konnte, ist der Transport von Protonen und Ladungen über die Membran ausreichend möglich, allerdings gehemmt.

11 Zyklieverhalten und Belastbarkeit der Zelle über 30 Zyklen

In den vorherigen Zelltests (Kapitel 10) werden für jeden Zyklusbereich nur drei Zyklen durchgeführt. Dies führt zu einer Momentaufnahme für jeden *SoC*-Bereich, um den Einfluss von $[C2Py]^+$ -Elektrolyten auf die Zykliefähigkeit der Zelle zu zeigen. Basierend auf den Ergebnissen des vorangegangenen Zelltests werden im vorliegenden Abschnitt Zyklerversuche mit 30 Zyklen pro Untersuchungsbereich für *SoC* 100-80 %, *SoC* 100-70 % und *SoC* 100-60 % dargestellt, um das Langzeitverhalten der Zelle zu untersuchen. Alle Tests werden beginnend mit einem Entladevorgang eines Elektrolyten ausgehend von $SoC = 100\%$ durchgeführt. Die Zelle wird galvanostatisch bei $i = +/-50\text{ mA cm}^{-2}$ mit einem Elektrolytvolumen $V = 90\text{ mL}$ betrieben.

Folgende Fragestellungen ergeben sich dabei:

- 1) Wie verändert sich die Zellleistung über die Anzahl der Zyklen für die untersuchten Betriebsbereiche und welche Effekte treten langfristig auf (Elektrolytverlust, Anomalien im Spannungsverlauf der Zelle)?**
- 2) Welchen Einfluss hat ein Übertritt von Elektrolyt aus der Bromhalbzelle in die Wasserstoffhalbzelle auf die Zellspannung und damit auf die Entwicklung der Energieeffizienz in Abhängigkeit von der Zyklenzahl und wie hängt dies mit den untersuchten Betriebsbereichen/-konzentrationen zusammen?**

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden überwiegend in einer eigenen Arbeit [273] mit dem Titel „Cycle behaviour of hydrogen bromine redox flow battery cells with bromine complexing agents“ im Journal „Journal of Power Sources“ (2021) vorab veröffentlicht.

Ein Überblick über das Kapitel ist in Tabelle 18 graphisch zusammengefasst.

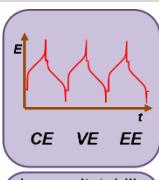
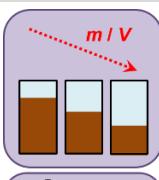
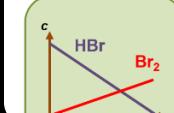
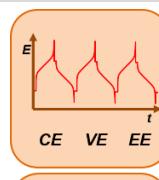
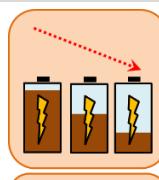
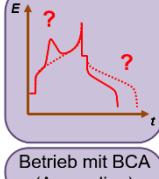
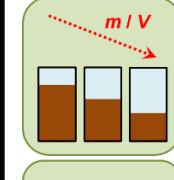
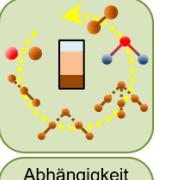
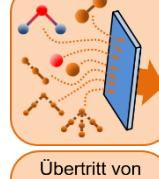
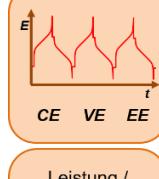
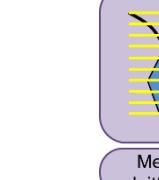
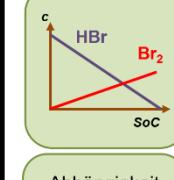
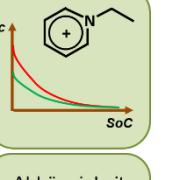
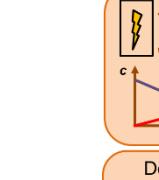
11.1 Spannungsverlauf und Auftreten des BCA-Einflusses

Zellspannungen E und Massenverluste Δm des Elektrolyten werden über die Anzahl der Zyklen N für Tests zwischen *SoC* 100-80 %, *SoC* 100-70 % und *SoC* 100-60 % ermittelt und sind in Abbildung 56 dargestellt. Für den Zyklus zwischen *SoC* 100-80 % zeigt Abbildung 56a eine charakteristische Zellspannung E ohne Ausreißer der Zellspannung E . Weder zusätzliche Peaks beim Laden, noch eine erhöhte ohmschen Überspannung $\Delta\eta$ beim Entladevorgang treten auf. Die Zellspannung neigt dazu, leicht abzufallen. Ein ähnliches Verhalten ist für den Test zwischen *SoC* 100-70 % in Abbildung 56b zu beobachten. Für den Zyklertest zwischen *SoC* 100-60 % (Abbildung 56c) hingegen (i) bildet sich die in Abschnitt 10.4 beschriebene Spannungsspitze ab Zyklus $N = 16$ während des Ladevorgangs und (ii) gegen Ende des Entladevorgangs nehmen die Zellspannungen sukzessive ab (wie in Kapitel 10 beschrieben). Während für die ersten 15 Zyklen nur ein geringer Einfluss von $[C2Py]^+$ -Kationen auf die Zelleistung zu erkennen ist, führen ab Zyklus $N = 16$ $[C2Py]^+$ -Kationen im wässrigen Elektrolyten zu Leistungseinbußen. Auswirkungen und Abhängigkeiten von der Zyklenzahl N werden in den folgenden Unterkapiteln

diskutiert.

Während im ersten Versuch (Kapitel 10) ein Zyklus zwischen SoC 100-60 % aufgrund von Überspannungen nicht möglich war, ist hier ein Zyklus ohne große Überspannungen $\Delta\eta$ während der ersten 15 Zyklen möglich. Während beim Experiment hier in Kapitel 11 die Salzschmelze in dem Glasgefäß ruht, wurde beim schrittweisen Zyklieren in Kapitel 10 das Gemisch aus Salzschmelze und wässriger Phase geringfügig gerührt. Durch das Rühren werden, wie im Experiment in Abschnitt 10.4 gezeigt, höhere Mengen an $[C_2Py]^+$ in die wässrige Phase überführt, wodurch die Zelleistung sinkt.

Tabelle 18: Graphische Zusammenfassung für die Untersuchung des Langzeitverhaltens der Zelle mit BCA-haltigen Elektrolyten und Evaluierung von Herausforderungen und Entwicklung mit zunehmender Zyklenzahl.

Untersuchung / Parameter	In Abhängigkeit von	Erreichte Ziele			
Langzeitstabilität der Lade-/Entladezyklen und Elektrolytverlust					
 Langzeitstabilität / Effizienzen Zykliertest und andere Analytik	 Crossover Elektrolyt Waage	  Abhängigkeit vom Ladungszustand (SoC) Abhängigkeit von der $[BCA]^{+}$ -Konzentration	 Leistung / Effizienzen / Zyklustabilität	 Masseverlust / Energieverlust des Elektrolyten	Abschnitt 11.1 + 11.3 + 11.4 + 11.6
Abschnitt 11.1	Abschnitt 11.2	Abschnitt 11.2			
Einfluss von Elektrolytverlust auf Zellspannung und Definition des nutzbaren Elektrolyten					
 Zellspannung Redoxpotential	 Betrieb mit BCA (Anomalien) Lade-/Entladeversuche	  Masseverlust / Elektrolytverlust Abhängigkeit von der Zusammensetzung	 Übertritt von Stoffen über die Membran (qualitativ)	 Leistung / Effizienzen / Zyklustabilität	Abschnitt 11.2 + 11.3 + 11.4
Abschnitt 11.3 + 11.4	Abschnitt 11.1 + 11.3 + 11.4	Abschnitt 11.6			
 Membranleitfähigkeit EIS der Membran in Zelle	 Abhängigkeit vom Ladungszustand (SoC)	 Abhängigkeit von der $[BCA]^{+}$ -Konzentration	 Definition nutzbarer Elektrolytkonzentrationen	Abschnitt 11.6	
Abschnitt 11.5					

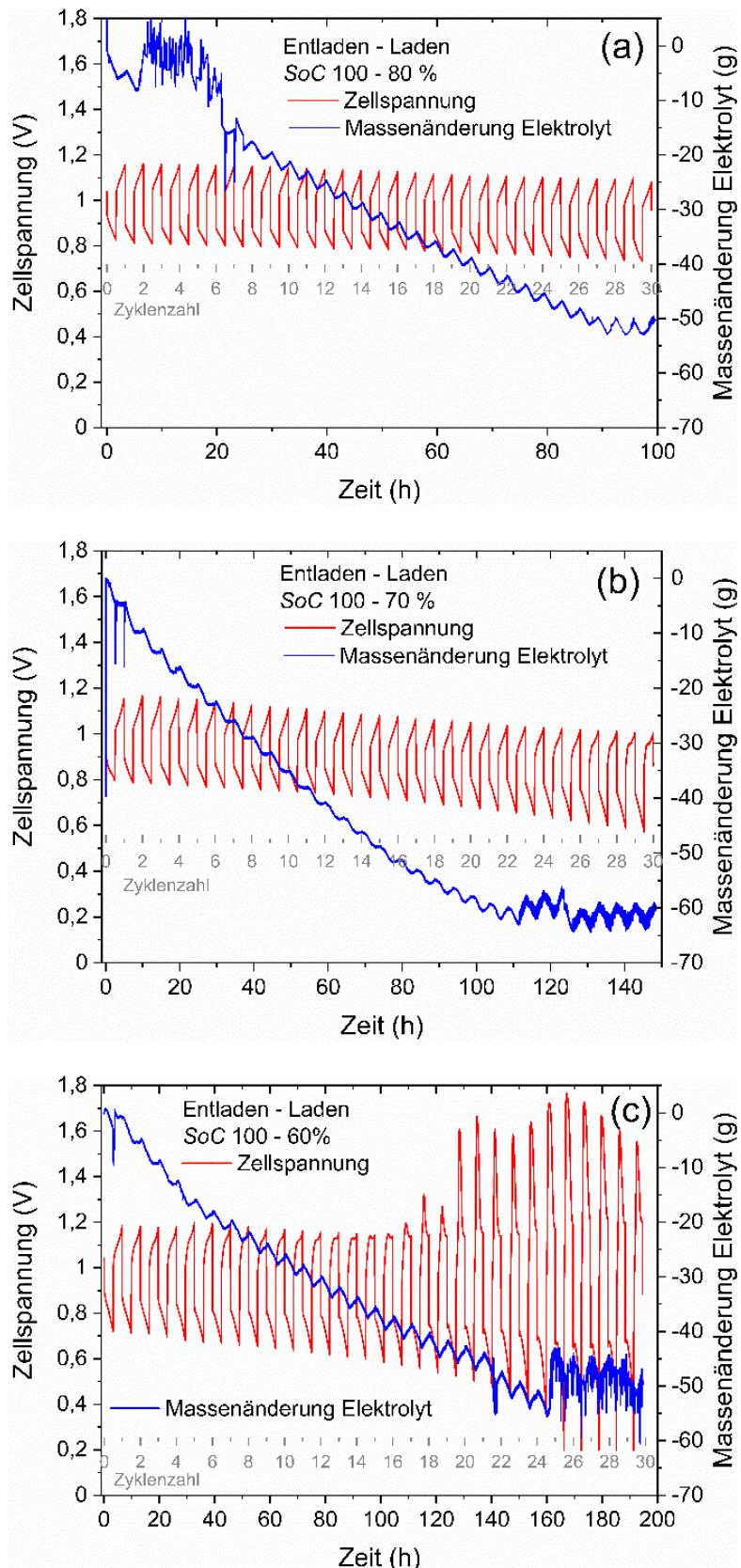


Abbildung 56: Zellspannungen E während des Zykliertests und Massenänderungen des Bromelektrolyten Δm während galvanostatischer Zykliertests mit $i = +/-50 \text{ mA cm}^{-2}$ in Abhängigkeit von der Versuchsdauer für Zyklen zwischen (a) SoC 100-80 %, (b) SoC 100-70 % und (c) SoC 100-60 % für jeweils 30 Zyklen. Die Nummerierung in grauer Farbe zeigt die Anzahl der abgeschlossenen Zyklen an.

11.2 Charakteristik des Posolyt-Massenverlustes bei Übertritt durch die Membran

Ein Übertritt des Elektrolyten über die Membran wird durch die Massenänderung Δm des Posolyten im Tank gemessen und ist in Abbildung 56 dargestellt. Die Posolytmasse m nimmt bei allen Tests über die Zyklenzahl N stark ab. Für Zyklen zwischen SoC 100-80 % wird ein Posolyt-Massenverlust Δm von etwa 50 g (- 33,9 gew.-%) innerhalb von 100 h, für SoC 100-70 % ein Verlust Δm von 60 g (- 40,6 gew.-%) innerhalb von 148 h und für SoC 100-60 % ein Massenverlust Δm von etwa 52 g (-35,3 gew.-%) innerhalb von 180 h gemessen.

In einer mit H_2O gefüllten Waschflasche am Ausgang der Wasserstoffhalbzelle, die vom Wasserstoffgas aus der negativen Halbzelle durchströmt wird, wird bei jedem Versuch eine klare, aber stark saure Flüssigkeit aufgefangen. Dies deutet auf einen starken Übertritt von Wasser, HBr und Br_2 von der positiven zur negativen Halbzelle während des Zelltests hin. Da Br_2 an den Platinpartikeln des Katalysators der Wasserstoffhalbzelle durch eine elektrochemische katalytische Reaktion [35] mit H_2 zu HBr reduziert wird, ist eine Unterscheidung zwischen übertretendem HBr und Br_2 aus der Lösung in der Waschflasche nicht möglich.

Das sägezahnförmige Profil der Massenänderung Δm hängt mit der Speicherung von Br_2 in der Salzschmelze zusammen. Während des Ladevorgangs wird Br_2 von der schweren Salzschmelze im Tank aufgenommen und die Elektrolytmasse im Tank steigt an. Parallel dazu wird die leichtere, wässrige Phase durch die Zelle gepumpt. Beim Entladenvorgang tritt Br_2 aus der Salzschmelze in die wässrige Phase über und wird nach der Reaktion als HBr in der wässrigen Phase gespeichert, während die Salzschmelze abgebaut wird. Die Masse m des Posolyten nimmt ab.

11.3 Einfluss des Elektrolytübertritts auf die Zellspannung innerhalb von 30 Zyklen

Der Übertritt von Edukten und Wasser beeinflusst die Zellspannung E während des Betriebs, sowie die Leerlaufspannung $E(OCV)$. Die durchschnittlichen Lade- und Entladezellspannungen \bar{E} der Zyklieverweise werden aus den Zellspannungen berechnet (Tabelle 3/Seite 47) und in Kombination mit der Leerlaufspannung $E(OCV)$ in Abbildung 57 dargestellt, um den Fokus auf die Betriebsfähigkeit der Zellspannungen E in Kombination mit dem Elektrolytübertritt zu legen. Die durchschnittlichen Zellspannungen für den Zyklusbereich SoC 100-80 % nehmen während des Ladevorgangs von $E = 1,10$ V zu $E = 1,02$ V und beim Entladenvorgang von $E = 0,87$ V zu $E = 0,78$ V leicht ab. Dieser Trend zeigt sich verstärkt im Zyklusbereich SoC 100-70 % während des Ladens von $E = 1,09$ V zu $E = 0,95$ V und insbesondere beim Entladenvorgang von $E = 0,85$ V zu $E = 0,66$ V. Bei Versuchen im Bereich von SoC 100-60 % ist ein Einfluss von $[C2Py]^+$ -Kationen offensichtlich. Zellspannungen dieses Versuchs werden in Abschnitt 11.3 diskutiert.

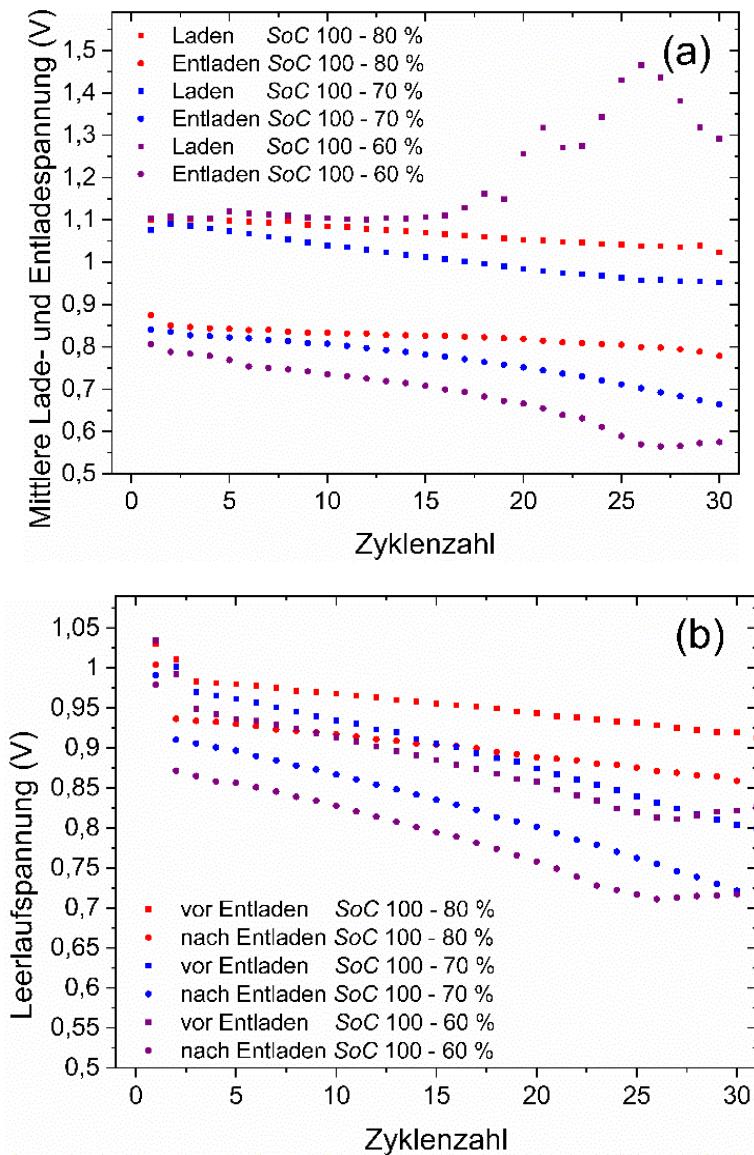


Abbildung 57: Mittlere Zellspannungen \bar{E} in Abhängigkeit von der Betriebsart: (a) Mittlere Ladespannungen (Quadrate) und Entladespannungen (Punkte) je Zyklus N aus den Zyklertests für die untersuchten SoC-Bereiche (SoC 100-80 % - rot, SoC 100-70 % - blau, SoC 100-60 % - violett) bei galvanostatischer Betriebsweise mit $i = +/- 50 \text{ mA cm}^{-2}$, sowie (b) Leerlaufspannung $E(\text{OCV})$ vor dem Entladevorgang (Quadrate) und nach dem Entladevorgang (Punkte) je Zyklus für die untersuchten SoC-Bereiche (SoC 100-80 % - rot, SoC 100-70 % - blau, SoC 100-60 % - violett).

Lade- und Entladespannungen \bar{E} , Leerlaufspannungen $E(\text{OCV})$ in Abbildung 57 sowie die Masse m des Posolyten nehmen mit steigender Zyklenzahl N ab. Alle Veränderungen deuten auf eine Änderung der Elektrolytzusammensetzung hin. Es wird angenommen, dass die Menge an Br_2 im Verhältnis zur Menge an HBr im Elektrolyten während des Zyklierens geringer wird. Dies führt zu einem abnehmenden Redoxpotential $\Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ vs. NHE des Posolyten gemäß der Nernstgleichung, das auf den Konzentrationsänderungen des Redoxpaars Δc basiert [184]: Wenn überwiegend (i) Wasser aus der positiven Halbzelle in die negative Halbzelle gelangt, werden das gelöste Bromid und Br_2 im Posolyten zunehmend konzentriert. Eine Konzentrationserhöhung von HBr bedeutet einen starken Anstieg seines Aktivitätskoeffizienten γ [255] und damit seiner Aktivität a . Nach der Nernstgleichung sinkt das Redoxpotential des

$\text{Br}_2/\text{Br}^- \Delta\varphi(\text{Br}^-|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ vs. NHE und damit auch die Zellspannung E . Parallel dazu führt (ii) ein erhöhter Übertritt von Br_2 im Vergleich zu Bromidionen vom Posolyten durch die Membran zur negativen Halbzelle zum gleichen Verlauf einer abnehmenden Zellspannung E und der Leerlaufspannung E^0 , wobei die Nernstgleichung für das Redoxpotential des Brom/Bromid-Redoxpaars gilt. Beide Prozesse (i) und (ii) laufen parallel ab, werden durch den Übertritt von Wasser und Br_2 durch die Membran verursacht und bewirken eine begrenzt nutzbare Kapazität der Batterie bei steigender Zyklenzahl N .

11.4 Einfluss der $[\text{C}_2\text{Py}]^+$ -Kationen auf die Zellspannungen während 30 Zyklen

Beim Zyklieren zwischen SoC 100-60 % sind ab Zyklus $N = 16$ zunehmende Zellspannungspeaks während des Ladevorgangs und parallel stark abfallende Spannungen E gegen Ende des Entladevorgangs zu erkennen (Abbildung 56). Die mittlere Ladespannung $\overline{E(L)}$ steigt stark auf Werte $\overline{E(L)} > 1,2$ V an (Abbildung 57a), während die mittlere Entladespannung $\overline{E(E)}$ während der gesamten Zyklenzahl N mit deutlichem Abstand zu den weiteren Versuchen bis auf $\overline{E(E)} = 0,57$ V abfällt. Anomalien, die durch die Bildung von Salzschmelze in der positiven Halbzelle während des Ladevorgangs und den zunehmenden Widerstand $R(\text{Membran})$ der NafionTM-Membran im Kontakt mit $[\text{C}_2\text{Py}]^+(\text{aq})$ -Kationen verursacht werden, verstärken sich mit steigender Zyklenzahl N . Diese Tendenz wird durch eine mit der Zyklenzahl N zunehmende Konzentration von $[\text{C}_2\text{Py}]\text{Br}$ in der wässrigen Lösung verursacht. Der Übertritt von Br_2 aus der positiven in die negative Halbzelle bewirkt eine abnehmende Br_2 -Konzentration im Posolyten während des Zyklieverstuchs. Um das chemische Gleichgewicht zwischen der wässrigen Phase und der Salzschmelze nach Gl. 12 im Glastank aufrecht zu erhalten, führt dieser Mangel an Br_2 zu einem verstärkten Übergang von Br_2 aus der Salzschmelze in den wässrigen Elektrolyten. Nach Gl. 12 werden dabei auch $[\text{C}_2\text{Py}]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase freigesetzt. Während der ersten 15 Zyklen findet dieser Vorgang nicht statt bzw. ist nicht sichtbar. Ab Zyklus $N = 16$ wird $[\text{C}_2\text{Py}]^+$ sukzessive in die wässrige Phase freigesetzt, in die Zelle gepumpt und reduziert die Leistung mit steigender Zyklenzahl.

11.5 Beständigkeit der Membranperformance

Um die Beständigkeit der Membranperformance für 30 Zyklen zu bestimmen, wurden die ohmschen Zellwiderstände vor und nach jedem Entladeschritt mittels EIS ermittelt und in Abbildung 58 dargestellt. Alle Zellen zeigen vor der ersten Entladung mit Posolyt bei $SoC = 100$ % unterschiedliche Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ zwischen $1,17 \Omega \text{ cm}^2 \leq R(\text{ohm}) \leq 1,43 \Omega \text{ cm}^2$. Die ohmschen Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ vor der ersten Entladung sind vom Zellaufbau abhängig und für diese Zelle nicht reproduzierbar. Unabhängig von diesen Widerständen sind klare Tendenzen in den ohmschen Zellwiderständen $R(\text{ohm})$ in Abhängigkeit von der Zyklenzahl N und der Entladetiefe zu beobachten und können in zwei Abschnitte aufgeteilt werden.

Zunächst (i) sind die ohmschen Zellwiderstände im Experiment SoC 100-80 % in einem Bereich von $1,48 \Omega \text{ cm}^2 \leq R(\text{ohm}) \leq 1,70 \Omega \text{ cm}^2$ für 30 Zyklen und für die ersten 15 Zyklen im Experiment

SoC 100-70 % in einem Bereich von $1,29 \Omega \text{ cm}^2 \leq R(\text{ohm}) \leq 1,31 \Omega \text{ cm}^2$ annähernd konstant. $[\text{C2Py}]^+(\text{aq})$ -Kationen sind vollständig in der Salzschmelze gebunden und haben keinen Einfluss auf den Membranwiderstand $R(\text{Membran})$. Bei beiden Tests wird vor der Entladung für jeden Zyklus ein geringfügig höherer Widerstand als nach dem Entladevorgang beobachtet. Diese Unterschiede hängen von der Leitfähigkeit des wässrigen Elektrolyten $\kappa(\text{aq})$ ab, wobei die Leitfähigkeit von $\kappa(\text{aq}) = 619,4 \text{ mS cm}^{-2}$ bei $SoC = 80\%$ höher ist als $\kappa(\text{aq}) = 363,4 \text{ mS cm}^{-2}$ bei $SoC = 100\%$.

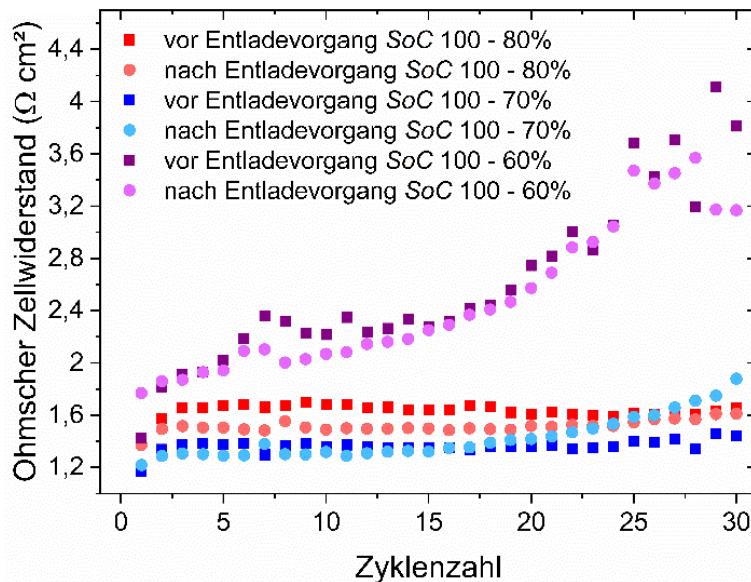


Abbildung 58: Ohmsche Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ vor und nach dem Entladevorgang basierend auf EIS-Messungen als Funktion der Zyklenzahl N für galvanostatische Zyklen zwischen SoC 100-80 %, SoC 100-70 % und SoC 100-60 %.

Für (ii) den Zyklerversuch SoC 100-70 % zeigt sich ab Zyklus $N = 16$ ein Anstieg des Zellwiderstandes $R(\text{ohm})$ nach dem Entladen, aber ein konstant niedriger Zellwiderstand $R(\text{ohm})$ vor dem Entladen (Abbildung 58). Für den Zyklerversuch SoC 100-60 % zeigt sich in Abhängigkeit von der Zyklenzahl N sowohl nach dem Entladen als auch vor dem Entladen bis hin zu hohen Werten von $R(\text{ohm}) > 3,2 \Omega \text{ cm}^2$ ein kontinuierlich ansteigender ohmscher Zellwiderstand $R(\text{ohm})$. Auch hier führen die mit der Zyklenzahl ansteigenden Mengen an $[\text{C2Py}]^+(\text{aq})$, die aus der Salzschmelze freigesetzt werden, zu steigenden Membranwiderständen. Darüber hinaus ist der Anstieg des Membranwiderstandes für den Versuch zwischen SoC 100-60 % irreversibel im Vergleich zum Zyklieren zwischen SoC 100-70 %. Die Membranwiderstände vor und nach der Entladung haben ähnliche Werte, auch wenn die $[\text{C2Py}]^+$ -Konzentration im wässrigen Posolyten während des Ladevorgangs abnimmt. Die Wechselwirkung zwischen dem $[\text{C2Py}]^+$ -Kation und der Membran ist ein irreversibler Prozess, zumindest während des regulären Zyklierens der Zelle, sodass die Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ über die Zyklenzahl N ansteigen.

11.6 Wirkungsgrade der Zelle im Zyklieverversuch

Die Zyklieeffizienzen werden aus der Zellspannung E und den Zellströmen I für jeden Zyklus N durch Anwendung der Gleichungen aus Tabelle 3 (Seite 47) berechnet, um die Stabilität der Zelleistung zu bewerten und zu diskutieren. Für alle Zyklen wird $CE = 100\%$ erreicht, bedingt durch die gewählten Entladetiefen. Ein Wert von $CE = 100\%$ führt dazu, dass EE und VE für den jeweiligen Zyklus gleiche Werte aufweisen (Abbildung 59b). Während der letzten vier Zyklen ($27 \leq N \leq 30$) für das Zyklieren zwischen SoC 100-60 % wird die Entladung bis zum Ziel- SoC von $SoC = 60\%$ durch das Erreichen der unteren Spannungsgrenze $E(\min)$ der Zelle begrenzt. Der SoC des Elektrolyten nach der Entladung steigt von $SoC = 60\%$ auf 67 % an, wie in Abbildung 59 dargestellt.

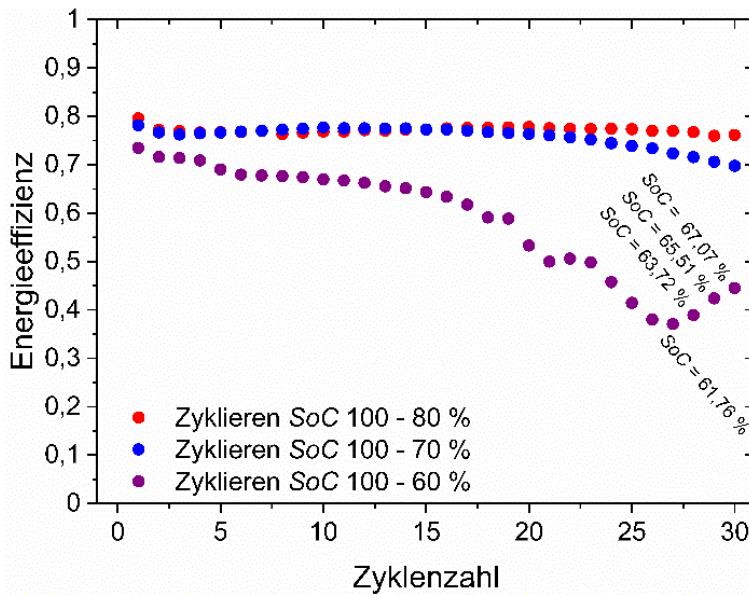


Abbildung 59: Energieeffizienz (EE) der H_2/Br_2 -RFB-Einzelzelle mit $[C2Py]Br$ -Elektrolyten in Abhängigkeit von der Zyklenzahl N für galvanostatische Zyklieverversuche zwischen SoC 100-80 %, SoC 100-70 % und SoC 100-60 %.

Wird die Zelle im Bereich zwischen SoC 100-80 % zykliert, bleibt EE für 30 Zyklen nahezu konstant zwischen $79,5\% \leq EE \leq 76,0\%$ (Abbildung 8). Hier wird die EE hauptsächlich von der Leitfähigkeit der Zellmaterialien und dem wässrigen und BCA-freien Elektrolyten beeinflusst. Beim Zyklieren zwischen SoC 100-70 % kommt es ab Zyklus $N = 18$ zu einer leichten Abnahme von EE ($EE = 69,8\%$ für Zyklus $N = 30$). Wird die Zelle zwischen SoC 100-60 % zykliert, sinkt EE kontinuierlich von $EE = 73,5\%$ (Zyklus $N = 1$) auf $EE = 37,1\%$ (Zyklus $N = 27$). Beim Zyklieren zwischen SoC 100-70 % und SoC 100-60 % führen steigende $[C2Py]^+$ -Konzentrationen in wässriger Lösung über die Zyklenzahl N zur Bildung von Salzschmelze und geringer Membranleitfähigkeit sowie zu einer starken Abnahme der EE . Es ist damit nur eine Nutzung einer Kapazität von $53,9 \text{ Ah L}^{-1}$ möglich, wobei der nutzbare Konzentrationsbereich bei $c([C2Py]^+) = 1,11 \text{ M}$ zwischen $1,00 \leq c(HBr) \leq 3,01 \text{ M}$ und $3,35 \geq c(Br_2) \geq 2,35 \text{ M}$ eingeschränkt ist.

12 Optimierung der Zellperformance durch Optimierung der Elektrolytformulierung

In wässriger Lösung gelöst, beeinträchtigen die positiv geladenen organischen $[BCA]^+$ -Kationen die Leistung der H_2/Br_2 -RFB Zelle wie in Kapitel 10 beschrieben: (1) Während des Ladevorgangs wird in der positiven Halbzelle Bromid zu Brom oxidiert und es werden Polybromide gebildet. In Kontakt mit den $[C2Py]^+$ -Kationen der wässrigen Phase kommt es zur Bildung und Anreicherung von gering leitfähigem Salzschmelze in der Bromhalbzelle. Hohe Überspannung während des Betriebs sind die Konsequenz (Abschnitt 10.4). (2) Parallel wechselwirken $[C2Py]^+$ -Kationen mit PFSA-Membranen in der H_2/Br_2 -RFB. Der Membranwiderstand steigt, wodurch ebenfalls zunehmend eine Überspannung während des Zellbetriebs auftritt, wie in Abschnitt 10.5 beschrieben und von weiteren Autoren [78,170,275,281,283] bestätigt wird. Beide Phänomene führen zu einer maximalen Kapazitätsausnutzung von 30 % eines 7,7 M $HBr/1,11\text{ M }[C2Py]Br$ -Elektrolyten, was einer Kapazität von $53,9\text{ Ah L}^{-1}$ entspricht (Abschnitt 11.6). Für BCA-freie Posolyte ($HBr/Br_2/H_2O$) sind maximale Kapazitäten von $179,6\text{ Ah L}^{-1}$, jedoch auf Kosten der Sicherheit durch die Freisetzung von gefährlichem Bromdampf im Tank, erreichbar (Kapitel 7). Auch bei Verwendung eines porösen Polyvinylidendifluorid- SiO_2 (PVDF- SiO_2)-Separators ohne Ionenaustauschfunktionalitäten [170] wird die Bildung von geringfügig leitfähigem Salzschmelze in der positiven Halbzelle nicht unterbunden, obwohl im Separator keine Wechselwirkung mit organischen Kationen vergleichbar mit den Vorgängen in PFSA-Membranen erfolgt [170]. Eine dicke PFSA-Membran wie Nafion™ 117 soll aufgrund ihrer höheren Permselektivität gegenüber Kationen den Übertritt von Wasserstoff [54] in die Bromhalbzelle verhindern und den Übertritt negativ geladener Polybromidanionen in die negative Halbzelle reduzieren [36,39]. Um PFSA-Membranen einsetzen zu können und beide nachteilige Effekte zu limitieren, soll die $[BCA]^+$ -Kationenkonzentration in der Bromhalbzelle während des Betriebs deshalb so niedrig wie möglich sein. Der negative Einfluss der Kationen auf die Zellleistung soll beschränkt werden. Im Mittelpunkt dieses Kapitels steht die Entwicklung eines sicheren und leistungsfähigen Hochenergie-Bromelektrolyten auf der Basis von $[C2Py]Br$ -Elektrolyten, wobei eine maximal nutzbare Kapazität von $179,6\text{ Ah L}^{-1}$ erreicht werden soll.

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind überwiegend parallel in einer eigenen Arbeit [286] mit dem Titel „Improvement of safe bromine electrolytes and their cell performance in H_2/Br_2 flow batteries caused by tuning the bromine complexation equilibrium“ im Journal „Journal of Power Sources“ veröffentlicht (2022).

Es ergeben sich folgende Fragestellung für die Weiterentwicklung der Elektrolyte:

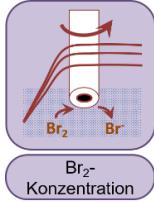
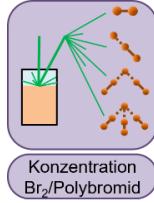
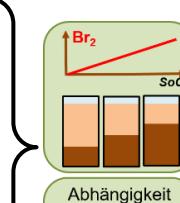
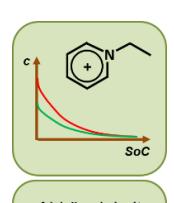
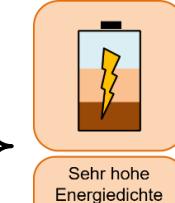
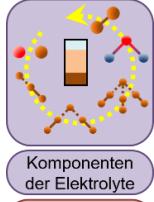
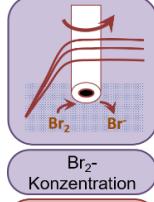
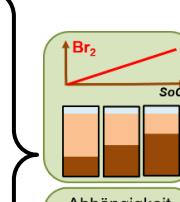
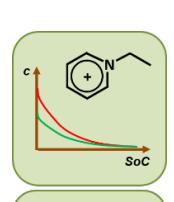
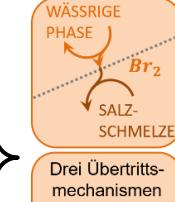
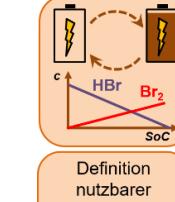
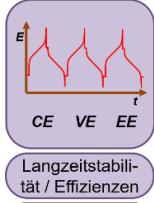
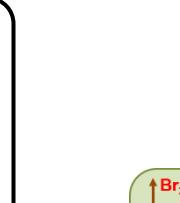
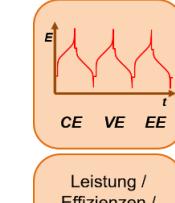
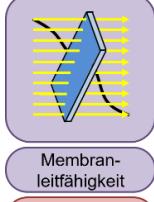
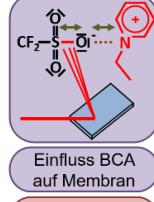
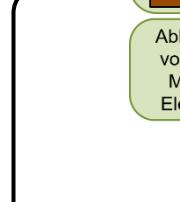
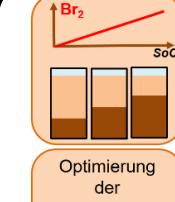
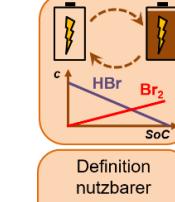
- 1) **Welche Möglichkeit gibt es in das Löslichkeitsgleichgewicht zwischen freien $[BCA]^+$ -Kationen (aq), und Polybromiden (aq) und der Salzschmelze (fs) einzugreifen? Welche Idee ergibt sich dabei für die Reduzierung von $[BCA]^+(aq)$ -Kationen in der wässrigen Elektrolytlösung in der Zelle?**

- 2) Wird eine Reduzierung der Konzentration an $[BCA]^+$ -Kationen in der wässrigen Lösung durch den Eingriff ins Gleichgewicht erreicht und wie ändern sich dadurch die Bromkonzentration in wässriger Lösung und die elektrolytische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom SoC?
- 3) Beschreibt das Löslichkeitsgleichgewicht zwischen Polybromiden und $[BCA]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase und der SalzsSchmelze den Übertritt an Br_2 zwischen den beiden flüssigen Phasen ausreichend? Falls nein, welche weiteren Übertrittsmechanismen von Br_2 zwischen den Phasen können weiterführend anhand von Konzentrationen von Brom und $[BCA]^+$ -Kationen und Zusammensetzungen der beiden Phasen ermittelt werden?
- 4) Welche Auswirkung hat die neuartige Elektrolytformulierung auf das Zyklierverhalten der RFB und welche Leistungscharakteristik wird erreicht? Können vorher diskutierte Anomalien eingeschränkt werden? Welchen Einfluss haben die neuen Elektrolytformulierungen auf die Membranperformance?

Ein Überblick über das Kapitel ist in Tabelle 19 graphisch zusammengefasst:

Tabelle 19: Graphische Zusammenfassung für die Weiterentwicklung der Bromelektrolyte durch einen Überschuss an Br_2 als Vorlage bei SoC = 0 % und Untersuchung der daraus resultierenden Elektrolyteigenschaften, sowie Untersuchung des Zyklierverhaltens bzw. der Leistungscharakteristik der Zelle (Untersuchte Parameter, Messmethoden in Abhängigkeit der Elektrolyteigenschaften und erreichte Ziele)

Untersuchung / Parameter	In Abhängigkeit von	Erreichte Ziele			
Einfluss der neuen Elektrolytformulierung auf die Eigenschaften der wässrigen Elektrolytlösung					
Abschnitt 0	 Konzentration BCAs Raman-spektroskopie	 Br ₂ -Konzentration RDE	 Abhängigkeit von der Br ₂ -Menge im Elektrolyten	 Definition nutzbarer Elektrolytkonzentrationen	 Sichere Brom-elektrolyte
Abschnitt 12.3	 Konzentration Br ₂ /Polybromid Raman-spektroskopie	 Elektrolyt-leitfähigkeit Leitfähigkeitsmesszelle	 Abhängigkeit von der Br ₂ -Menge im Elektrolyten	 Abhängigkeit von der [BCA] ⁺ -Konzentration	 Tatsächliche Zusammensetzung der Elektrolyte
Abschnitt 12.1 + 0					
Abschnitt 12.3	 Br ₂ in Elektrolyt und Zelle	 Br ₂ in Elektrolyt und Zelle	 Br ₂ in Elektrolyt und Zelle	 Br ₂ in Elektrolyt und Zelle	 Br ₂ in Elektrolyt und Zelle
Abschnitte 0 + 12.3					
Abschnitt 12.6	 Br ₂ in Elektrolyt und Zelle	 Br ₂ in Elektrolyt und Zelle	 Br ₂ in Elektrolyt und Zelle	 Br ₂ in Elektrolyt und Zelle	 Br ₂ in Elektrolyt und Zelle

Untersuchung / Parameter	In Abhängigkeit von	Erreichte Ziele				
Einfluss der neuen Formulierung auf Energiedichte und Zusammensetzung der Salzsäume						
Abschnitt 12.4	 <p>Br₂-Konzentration RDE/Volumina/Berechnung</p>	 <p>Konzentration Br₂/Polybromid Raman-spektroskopie</p>	 <p>Abhängigkeit von der Br₂-Menge im Elektrolyten</p>	 <p>Abhängigkeit von der [BCA]⁺-Konzentration</p>	 <p>Sehr hohe Energiedichte der Salzsäume</p>	 <p>Zusammensetzung der Salzsäume</p>
Abschnitt 12.4	Abschnitt 12.4	Abschnitt 12.4	Abschnitt 12.4	Abschnitt 12.4	Abschnitt 12.4	
Übertrittsmechanismen des Brom zwischen wässriger Elektrolytphase und Salzsäume						
Abschnitt 12.3 + 12.4	 <p>Komponenten der Elektrolyte Raman-spektroskopie</p>	 <p>Br₂-Konzentration RDE/Volumina/Berechnung</p>	 <p>Abhängigkeit von der Br₂-Menge im Elektrolyten</p>	 <p>Abhängigkeit von der [BCA]⁺-Konzentration</p>	 <p>WÄSSRIGE PHASE SALZ-SCHMELZE</p>	 <p>Drei Übertrittsmechanismen von Br₂ über Phasengrenze Definition nutzbarer Elektrolytkonzentrationen</p>
Abschnitt 12.3 + 12.4	Abschnitt 12.3 + 12.4	Abschnitt 12.3 + 12.5	Abschnitt 12.5	Abschnitt 12.5	Abschnitt 12.5	
Auswirkung der optimierten Elektrolytformulierung auf die Zyklierfähigkeit und Leistung						
Abschnitt 12.8	 <p>Langzeitstabilität / Effizienz Zykliertest und andere Analytik</p>	 <p>Betrieb mit BCA (Anomalien) Lade-/Entlade-versuche</p>	 <p>Abhängigkeit von der Br₂-Menge im Elektrolyten</p>	 <p>Leistung / Effizienz / Zyklenstabilität</p>	 <p>Hohe Energiedichte des Brom-elektrolyten</p>	
Abschnitt 12.8	Abschnitt 12.8	Abschnitt 12.8	Abschnitt 12.8	Abschnitt 12.8	Abschnitt 12.8	
Abschnitt 12.8	 <p>Membran-leitfähigkeit EIS der Membran in Zelle</p>	 <p>Einfluss BCA auf Membran FTIR an Membranen</p>	 <p>Optimierung der Elektrolytformulierung</p>	 <p>Definition nutzbarer Elektrolytkonzentrationen</p>	 <p>Leistung / Effizienz / Zyklenstabilität</p>	
Abschnitt 12.8	Abschnitt 12.8	Abschnitt 12.8	Abschnitt 12.8	Abschnitt 12.8	Abschnitt 12.8	

12.1 Beeinflussung des BCA-Löslichkeitsgleichgewichts

Um die Konzentration der $[C2Py]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase im gesamten SoC -Bereich zu verringern, wird durch Konzentrationsänderungen des Br_2 im Elektrolyten in das Löslichkeitsgleichgewicht der Bromkomplexierung nach Gl. 12 eingewirkt. Durch Vorlegen eines Überschusses an Br_2 bei $SoC = 0\%$ (Abbildung 10a/Seite 40) sollen nahezu alle $[BCA]^+$ -Kationen in die Salzschorle überführt werden. Das Gleichgewicht zwischen Polybromiden, $[BCA]^+$ -Kationen und Salzschorle wird zugunsten der Bildung der Salzschorle verschoben. Dies soll zu einer Abnahme der $[BCA]^+$ -Kationenkonzentration in der wässrigen Phase im gesamten SoC -Bereich führen. Diese Weiterentwicklung wird mit der ursprünglichen Formulierung umgesetzt, die für BCA-freie Elektrolyten festgelegt wurde (Kapitel 7). Dabei steht ein Überschuss an Br_2 innerhalb des gesamten SoC -Bereichs zur Verfügung (Abbildung 10a/Seite 40), der nicht zur Energiespeicherung genutzt wird, sondern eine passive, aber sichere Bromspeicherung während des Zellbetriebs ermöglichen soll. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 10b/Seite 40 schematisch dargestellt.

Es wurden zwei zusätzliche Elektrolytmischungen mit unterschiedlichen Mengen an Brom bei $SoC = 0\%$ ($+1,68\text{ M}$; $+2,51\text{ M}$ Br_2) (Abbildung 10/Seite 40) auf deren Elektrolyteigenschaften und Eignung zur Anwendung in der Zelle untersucht und mit den Ergebnissen des Basiselektrolyten mit einer Bromkonzentration von $c(Br_2, \text{absolut}) = 0\text{ M}$ bei $SoC = 0\%$ aus Kapitel 10 verglichen. Die Elektrolyte werden im Folgenden als "Reihen Nr. 1, 2 und 3" bezeichnet. Reihe Nr. 1 definiert den Standardfall ohne Br_2 -Überschuss im Elektrolyten bei $SoC = 0\%$ ($7,7\text{ M}$ HBr, $1,11\text{ M}$ $[C2Py]Br$). Die Überschussmengen an Br_2 bei $SoC = 0\%$ ($+0,00\text{ M}$ Br_2 - Reihe Nr. 1, $+1,68\text{ M}$ Br_2 - Reihe Nr. 2, $+2,51\text{ M}$ Br_2 - Reihe Nr. 3) verschieben den Konzentrationsbereich des Br_2 für eine nutzbare Speicherkapazität von $179,6\text{ Ah L}^{-1}$ zu höheren absoluten Konzentrationen von Br_2 (Abbildung 10b/Seite 40/blaue Linien). Der Lösungsansatz ist, die $[BCA]^+$ -Kationen (Abbildung 10b/Seite 40/rote Linien) durch das überschüssige Br_2 (Abbildung 10b/Seite 40/blaue gestrichelte Linien) zu binden und dadurch in die Salzschorle zu überführen. Die überschüssigen Mengen an Br_2 werden nicht zur Energiespeicherung, sondern zur Überführung und Zurückhaltung von $[BCA]^+$ -Kationen in die Salzschorle eingesetzt.

Im Batteriebetrieb verschiebt sich der Bereich der absoluten nutzbaren Bromkonzentration zu höheren Bromkonzentrationen bzw. zu einem höheren Verhältnis zwischen eingesetzter absoluter Brommenge $n(Br_2, \text{absolut})$ und absoluter $[BCA]^+$ Menge $n([BCA]^+, \text{absolut})$ im Elektrolyten (Abbildung 10b/Seite 40).

Die Beeinflussung des Gleichgewichts nach Gl. 12 durch den gewählten Bromüberschuss wird für alle leistungsrelevanten Parameter in der Bromhalbzelle einer H_2/Br_2 -RFB mit einer PFSA-Membran (Nafion™ 117) in Abhängigkeit vom SoC untersucht: (i) Konzentration von $[C2Py]^+$ in der wässrigen Lösung, (ii) Bromkonzentration $c(Br_2, \text{aq})$ und Polybromidverteilung $x(Br_2 \text{ in } Br_{2n+1}^-, \text{aq})$ in der wässrigen Phase, (iii) Leitfähigkeit der wässrigen Lösung $\kappa(\text{aq})$, (iv) Bromkonzentration $c(Br_2, \text{fs})$ und Polybromidverteilung

lung $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_{2n+1}^-)$, fs) in der Salzschmelze, (v) Leitfähigkeit $\kappa(fs)$ und Viskosität $\eta(fs)$ der Salzschmelze, (vi) Einfluss von $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen auf die Membranfunktion (vii) und Einfluss dieser Parameter auf die Zellleistung. Zusätzlich werden ausführlich drei unterschiedliche, zwischen den beiden Elektrolytphasen auftretenden Bromübertrittsmechanismen zwischen der wässrigen Phase und der Salzschmelze ermittelt und erörtert. Es wird ein Betriebsparameter eingeführt, der mögliche Mischungen aus Br_2 und $[\text{BCA}]\text{Br}$ festlegt, die eine Einschränkung der Zellleistung durch das BCA begrenzen. Basierend auf den Ergebnissen können sichere und leistungsfähige Hochenergie-Elektrolyte hergestellt werden. Die verwendeten Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$, $c(\text{HBr}, \text{absolut})$ und $c([\text{C2Py}]\text{Br}, \text{absolut})$ sind in Tabelle 20 aufgelistet:

Tabelle 20: Absolute Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$, $c(\text{HBr}, \text{absolut})$ und $c([\text{C2Py}]\text{Br}, \text{absolut})$ mit einem Bromüberschuss bei $SoC = 0\%$ in Abhängigkeit des $SoCs$ für alle ex situ untersuchten Proben und für Zylkentests.

$SoC / \%$	Konzentrationen für $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$, $c(\text{HBr}, \text{absolut})$ und $c([\text{C2Py}]\text{Br}, \text{absolut})$												
	0	10	20	30	33	40	50	60	66	70	80	90	100
$c(\text{HBr}) / \text{M}$	7,70	7,03	6,36	5,69	5,49	5,02	4,35	3,68	3,28	3,01	2,34	1,67	1,00
$c([\text{C2Py}]\text{Br}) / \text{M}$	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11
$c(\text{Br}_2)$ Reihe Nr. 1 / M	0,00	0,34	0,67	1,01	1,11	1,34	1,68	2,01	2,21	2,35	2,68	3,02	3,35
$c(\text{Br}_2)$ Reihe Nr. 2 / M	1,68	2,02	2,35	2,69	2,79	3,02	3,36	3,69	3,89	4,03	4,36	4,70	5,03
$c(\text{Br}_2)$ Reihe Nr. 3 / M	2,51	2,85	3,18	3,52	3,62	3,85	4,19	4,52	4,72	4,86	5,19	5,53	5,86

12.2 Verringerung der $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen in der wässrigen Elektrolytphase

Um den Übertritt und die Aufnahme von $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen in die Salzschmelze bei Überschuss an Br_2 zu bestimmen, wurden deren Konzentrationen $c([\text{C2Py}]^+, \text{aq})$ in den wässrigen Elektrolytproben mittels Ramanspektroskopie für alle Elektrolytreihen Nr. 1, 2 und 3 und innerhalb des gesamten SoC -Bereichs untersucht und anhand der in Abbildung 60 dargestellten Ergebnisse diskutiert.

Für alle Elektrolytreihen nehmen die Konzentrationen mit zunehmendem SoC ab, was mit der steigenden absoluten Konzentration an Br_2 bei steigendem SoC zusammenhängt (Gl. 1). Insbesondere in Reihe Nr. 1 ist der Übertritt von $[\text{C2Py}]^+$ aus der wässrigen Phase in die Salzschmelze durch das Löslichkeitsgleichgewicht (Gl. 12) in Bereich I und II durch abnehmende $[\text{C2Py}]^+(\text{aq})$ -Konzentrationen (Abbildung 60) erkennbar. Während $[\text{C2Py}]^+(\text{aq})$ -Kationen in Reihe Nr. 1 durch Ramanspektroskopie für $SoC \geq 70\%$ nicht nachweisbar sind, sind $[\text{C2Py}]^+(\text{aq})$ -Kationen in Reihe Nr. 2 für $SoC \geq 60\%$ und in Reihe Nr. 3 bereits für $SoC \geq 50\%$ und damit bei niedrigeren SoC -Werten in der wässrigen Phase nicht mehr nachweisbar. In diesen SoC -Bereichen ist die wässrige Phase annähernd frei von $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen (Bereich III). Weiterhin liegt die stärkste Abnahme der Konzentration an $[\text{C2Py}]^+(\text{aq})$ für alle Reihen für $SoC < 40\%$ vor (Abbildung 60/Bereich I und II).

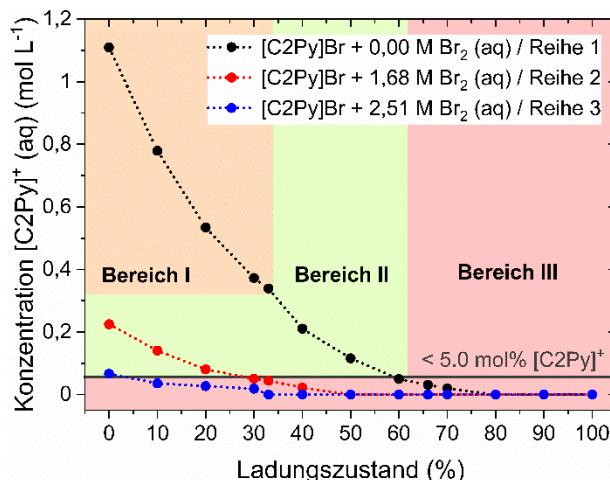


Abbildung 60: Konzentrationen der $[C2Py]^+$ -Kationen in der wässrigen Elektrolytphase in Abhängigkeit des $SoCs$ für die Elektrolytreihen Nr. 1 (+0,00 M Br_2), Nr. 2 (+1,68 M Br_2) und Nr. 3 (+2,51 M Br_2) einschließlich des Konzentrationsbereichs, indem die $[C2Py]^+$ -Konzentration kleiner als 5 mol% bezogen auf die absolute Konzentration von 1,11 M $[C2Py]^+$ ist. Die Aufteilung in Bereiche zeigt in Bereich I für Reihe Nr. 1 die starke lineare Abnahme der Konzentration von $[C2Py]^+$, während in Bereich II die Konzentrationen des $[C2Py]^+$ langsamer abnimmt. Bereich III kennzeichnet den SoC -Bereich in dem maximal 5 mol% des $[C2Py]^+$, weniger oder kein $[C2Py]^+$ in den wässrigen Elektrolytproben nachgewiesen wird.

Die Konzentration $c([C2Py]^+, aq)$ in der wässrigen Elektrolytphase wird durch den Bromüberschuss in den Reihen Nr. 2 und 3, insbesondere für $SoC < 50\%$ (Abbildung 60/rote und blaue Punkte) wesentlich reduziert. Bei $SoC = 0\%$ sind bereits nur 0,23 M $[C2Py]^+(aq)$ (20,7 mol% vs. 1,11 M BCA) in wässriger Lösung von Reihe Nr. 2 vorhanden, während für Reihe Nr. 3 nur 0,07 M $[C2Py]^+(aq)$ in wässriger Lösung vorliegen (6,3 mol% vs. 1,11 M BCA). Der Überschuss an Br_2 führt zu einem Übertritt des BCAs in die Salzschmelze durch bevorzugte Bildung von gering löslicher Salzschmelze $[C2Py]Br_{2n+1}$ (fs).

Für Reihe Nr. 3 liegt $c([C2Py]^+(aq))$ im kompletten SoC -Bereich unter 7 mol%, bezogen auf die maximal mögliche Konzentration von 1,11 M $[C2Py]^+(aq)$ vor, wodurch das Ziel einer von $[C2Py]^+(aq)$ -Kationen freien wässrigen Phase näherungsweise erreicht wird.

12.3 Konzentration von Br_2 in der wässrigen Phase und Sicherheit

12.3.1 Bromkonzentrationen und Sicherheit der Elektrolyte

Durch den Bromüberschuss ist zu erwarten, dass die Bromkonzentrationen $c(Br_2, aq)$ in der wässrigen Phase ansteigen. Gleichzeitig ist die Sicherheit des Elektrolyten durch eine möglichst geringe Br_2 -Konzentration $c(Br_2, aq)$ in der wässrigen Phase definiert. In der Literatur ist bisher weder eine Definition für die maximale Konzentration von Br_2 noch für deren Dampfdrücke bezüglich der Sicherheitsparameter des Systems zu finden. Aus diesem Grund basieren die Messungen hier nur auf Konzentrationen bzw. einem Vergleich zwischen absoluten Konzentrationen und Konzentrationen von Br_2 in der wässrigen Phase. Konzentrationen $c(Br_2, aq)$ der Reihe Nr. 1 wurden in Tabelle 14 und in Abbildung 36 dargestellt und sind im gesamten SoC -Bereich kleiner als 0,28 M Br_2 . Die Konzentration von Br_2 in der wässrigen Phase wird durch das Löslichkeitsgleichgewicht (Gl. 12) beeinflusst. Die Konzentrationen an Br_2 werden

für alle drei Elektrolytreihen innerhalb des gesamten *SoC*-Bereichs in wässrigen Elektrolytphasen (Gleichgewicht) untersucht und in Abbildung 61a und Tabelle 21 dargestellt.

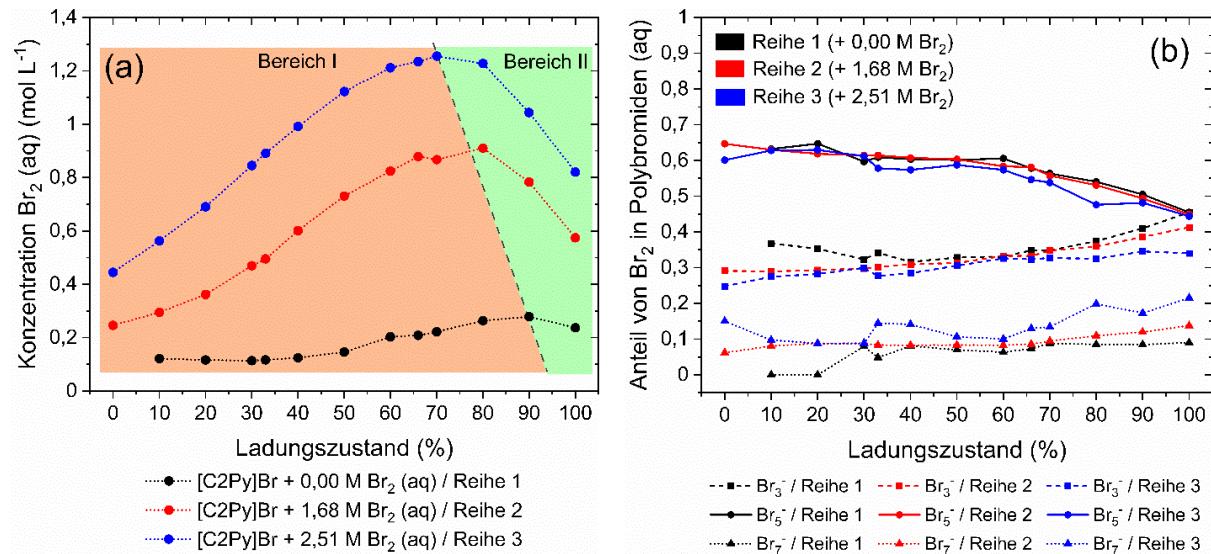


Abbildung 61: Bromgehalt in der wässrigen Elektrolytphase für die Elektrolytreihen Nr. 1, 2 und 3: (a) Konzentration von Brom in wässriger Elektrolytlösung $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ und (b) Verteilung von Brom in Tri-, Penta- und Heptabromid in den wässrigen Elektrolytlösungen als Funktion des *SoC* und der Elektrolytgemische Nr. 1 bis 3 bei $g = 23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. In (a) zeigt Bereich I mit zunehmendem *SoC* ansteigende Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{aq})$, während bei hohen *SoC*-Werten in Bereich II die Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ bis *SoC* = 100 % abnehmen.

Grundsätzlich steigen die Konzentrationen an Br₂ in der wässrigen Lösung $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ der Reihen Nr. 2 und 3 über den gesamten *SoC*-Bereich (Abbildung 61a/Bereich I) durch zunehmende absolute Konzentrationen an Br₂ $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$ und den Überschuss an Br₂ an (Abbildung 10/Seite 40), im Vergleich zu den Elektrolytproben ohne Überschuss an Br₂ in Reihe Nr. 1. Die Konzentrationen der Reihen Nr. 2 und 3 sind deutlich höher als in Reihe Nr. 1, da die überschüssigen Mengen an Br₂ mangels [C2Py]⁺(aq) nicht ausreichend in die Salzschmelze überführt werden. Maximale Bromkonzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{max})$ werden bei einem *SoC* zwischen $70 \% \leq \text{SoC} \leq 90 \%$ erreicht und haben Werte zwischen 0,28 und 1,26 M Br₂ (Tabelle 21/Spalte 2 und 3). Trotz großer Konzentrationen von Br₂ bis zu 1,26 M in der wässrigen Phase in den Reihen Nr. 2 und 3, sind mehr als 74 mol% des Br₂, bezogen auf die absoluten Bromkonzentrationen, in die Salzschmelze übergegangen, wie in Tabelle 21/Spalte 4 und 5 gezeigt ist.

Tabelle 21: Maximale Bromkonzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{aq}, \text{max})$ in wässrigen Elektrolyten einschließlich zugehöriger *SoC*-Werte für alle drei Elektrolytreihen Nr. 1 bis 3, sowie der Anteil des in der Salzschmelze gebundenen Broms (Bindungsstärke).

Elektrolytreihe	<i>SoC</i> bei maximaler Konzentration von Br ₂ (aq) / %	Maximale Konzentration von Br ₂ (aq, max) / mM	Absolute Konzentration von Br ₂ für Br ₂ (aq, max) / M	Mindestanteil an Br ₂ in der Salzschmelze im Vergleich zur absoluten Br ₂ -Konzentration
Reihe 1	90	277	3,015	0,908
Reihe 2	80	911	4,360	0,791
Reihe 3	70	1255	4,855	0,742

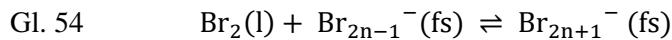
Durch Zugabe eines Überschusses an Br_2 ist ein großer Teil des Br_2 in der Salzschorze gebunden und die $[\text{BCA}]^+$ -Kationen werden größtenteils in die Salzschorze überführt. Das BCA erfüllt das Ziel, die Konzentration an Br_2 in der wässrigen Phase $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ zu reduzieren. Es bleibt zu untersuchen, ob diese Elektrolyte noch als sicher eingestuft werden können, was von der Anlage, dem Aufstellungsort und Störfallszenarien abhängt, die außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegen.

12.3.2 Löslichkeitsgleichgewicht von Brom bei hohem SoC

Neben der Überführung von Polybromiden mit Hilfe von $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen in die Salzschorze (Gl. 12) liegt ein zusätzliches Löslichkeitsgleichgewicht vor, das die Br_2 -Aufnahme in der wässrigen Phase limitiert. Für $\text{SoC} > 70\%$ wird in Abhängigkeit der Konzentration $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ von der Elektrolytreihe aus den Ergebnissen in den Abschnitten 0 und 12.3.1 festgestellt werden, dass das Löslichkeitsgleichgewicht Gl. 12 die Vorgänge des Übertritts an Br_2 zwischen der wässrigen Phase und der Salzschorze nicht ausreichend beschreibt.

Bei Betrachtung des Trends in Abbildung 61a (Bereich II) ist zu erkennen, dass ab dem SoC mit der höchsten Konzentration von $\text{Br}_2(\text{aq}, \text{max})$ (Tabelle 21) bis zu $\text{SoC} = 100\%$ die Löslichkeit von Br_2 in der wässrigen Phase begrenzt ist. Die Konzentrationen an Br_2 $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ nehmen in diesem SoC -Bereich ab, obwohl die absoluten Br_2 -Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$ weiterhin ansteigen. Parallel sind alle wässrigen Elektrolytphasen in diesem SoC -Bereich frei von $[\text{C2Py}]^+(\text{aq})$ -Kationen. Dennoch wird Br_2 in die Salzschorze überführt, was zu sinkenden Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ in der wässrigen Phase führt.

Bei hohem SoC geht Br_2 direkt in die Salzschorze über, da seine Löslichkeit in der wässrigen Phase begrenzt ist. Ab $\text{SoC} \geq 70\%$ sind die Konzentrationen von $c(\text{HBr}, \text{aq}) < 3,01 \text{ M}$ und es werden nur begrenzt Polybromide in wässriger Lösung gebildet. Parallel dazu nimmt die Salzschorze noch Br_2 aus der wässrigen Phase auf. Der gezeigte Löslichkeitseffekt ist vergleichbar mit der Löslichkeitslimitierung in BCA-freien Elektrolyten in diesem SoC -Bereich (Abschnitte 7.2 und 0). Die wässrige Phase ist an Br_2 gesättigt und Br_2 wird nach Gl. 54 direkt in die Salzschorze (fs) überführt.



12.3.3 Br_2 -Verteilung auf Polybromide in der wässrigen Phase

Der Einfluss des Bromüberschusses auf die Verteilung von Br_2 in die Polybromide der wässrigen Phase wurde weiterführend untersucht, da die einzelnen Polybromide am Gleichgewicht nach Gl. 12 beteiligt sind und um deren Einfluss auf weitere Parameter festzustellen. Die Verteilung von Br_2 auf die einzelnen Polybromide Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- ist in Abbildung 61b dargestellt. Sämtliche Ramanspektren der Polybromide in der wässrigen Phase sind im Anhang einer eigenen Veröffentlichung (Ref. [286]) zu finden.

Die Verteilung von Br_2 auf die einzelnen Polybromide Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- ist nur geringfügig abhängig von der überschüssigen Menge an Br_2 und dem SoC in den Elektrolytreihen Nr. 1, 2 und 3, wie in Abbil-

dung 61b dargestellt ist. Zwischen $0 \% \leq SoC \leq 60 \%$ ist kein Zusammenhang zwischen dem Bromüberschuss und der Polybromidverteilung zu erkennen. Der Anteil von Br_2 in Br_3^- liegt zwischen $25 \% \leq x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_3^-) \leq 33 \%$, in Br_5^- zwischen $55 \% \leq x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_5^-) \leq 65 \%$ und in Br_7^- bei ca. $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_7^-) \approx 10 \%$ für $SoC \leq 60 \%$. Für $60 \% < SoC \leq 100 \%$ wird ein geringer Einfluss des Überschusses an Br_2 auf die Polybromidverteilung beobachtet, während ein steigender Überschuss an Br_2 zu einem Anstieg von $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_7^-)$ bis $SoC = 100 \%$ (10 % in Reihe Nr. 1, 14 % in Nr. 2 und 22 % in Nr. 3) und zu einer Abnahme von $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_3^-)$ bis $SoC = 100 \%$ (45 % in Reihe Nr. 1, 41 % in Nr. 2 und 34 % in Nr. 3) führt. Der Anteil von $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_5^-)$ sinkt auf 45 %, ist aber unabhängig von der verwendeten Überschussmenge an Br_2 .

Entsprechend liegt das Br_2 in der wässrigen Lösung überwiegend als $\text{Br}_5^-(\text{aq})$ vor, gefolgt von $\text{Br}_3^-(\text{aq})$, während der geringste Anteil des Br_2 als $\text{Br}_7^-(\text{aq})$ gespeichert wird. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von reinen $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten für niedrige absolute Br_2 -Konzentrationen (Kapitel 7.10). Das in wässriger Lösung verbleibende Br_2 verteilt sich in konstantem Verhältnis auf die verschiedenen Polybromide. Für $SoC < 60 \%$ stehen ausreichend Bromidionen zur Verfügung, um Polybromide in konstanter Stöchiometrie zu bilden, während große Anteile des Br_2 die Grenzfläche zwischen den Phasen passieren, um in der Salzschorze gebunden zu werden. Bei hohen $SoCs$ ($SoC > 60 \%$) und steigender absoluter Konzentration $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$ wird Brom eher in Form von $\text{Br}_7^-(\text{aq})$ im Vergleich zu $\text{Br}_3^-(\text{aq})$ und $\text{Br}_5^-(\text{aq})$ gespeichert. Auch hier führt die verringerte Löslichkeit von Br_2 in wässriger Phase nach Gl. 54 bei $SoC \geq 70 \%$ zu einer Einlagerung von Br_2 in $\text{Br}_7^-(\text{aq})$.

Die Verteilung von Br_2 auf die Polybromide ist nahezu konstant, solange ein Überschuss an HBr im Vergleich zu Br_2 besteht und hängt geringfügig vom Bromüberschuss und der Bromlöslichkeitsgrenze für $SoC > 60 \%$ ab. Aufgrund der nahezu unabhängigen Polybromidverteilung für einen Überschuss an Br_2 kann ein Einfluss der Polybromidverteilung auf weitere Parameter nicht untersucht werden.

12.4 Speicherung von Br_2 in der Salzschorze

Da die Konzentrationen von Br_2 in der wässrigen Phase $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ im Vergleich zu den zugehörigen absoluten Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$ gering sind, wird Br_2 mehrheitlich in die Salzschorze überführt. Um tiefergehende Kenntnisse über die Mechanismen des Bromtransfers und die Zusammensetzung der Salzschorze zu gewinnen, werden die Konzentration von Br_2 $c(\text{Br}_2, \text{fs})$ und die Verteilung von Br_2 auf die einzelnen Polybromide in der Salzschorze $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_{2n+1}^-)$ für alle drei Elektrolytreihen betrachtet und diskutiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 62 dargestellt.

12.4.1 Konzentrationen von Br_2 und Speicherkapazität in der Salzschorze

Die Salzschorze dient als das eigentliche Bromreservoir und damit als Energiespeichermedium, da Br_2 in der Salzschorze mit einem Anteil > 74 mol% im Vergleich zur Gesamtbrommenge vorhanden ist (Tabelle 21). Die Konzentrationen von Br_2 in der Salzschorze sind mit $9,26 \text{ M} \leq c(\text{Br}_2, \text{fs}) \leq 15,11 \text{ M}$

im Vergleich zu Br_2 -Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ in wässrigen Elektrolyten (Abbildung 61a) sehr hoch und weitaus höher als die absoluten Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{absolut})$. Die Konzentrationen von Br_2 steigen tendenziell für alle Reihen Nr. 1, 2 und 3 mit steigendem SoC in der Salzschorze, wie in Abbildung 62a gezeigt ist.

Hohe Konzentrationen an Br_2 werden in der Salzschorze aufgrund der Abwesenheit von Wasser erreicht. Die Untersuchung mittels Ramanspektroskopie zeigt auch bei einem Überschuss an Brom die Existenz der drei Polybromide Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- .

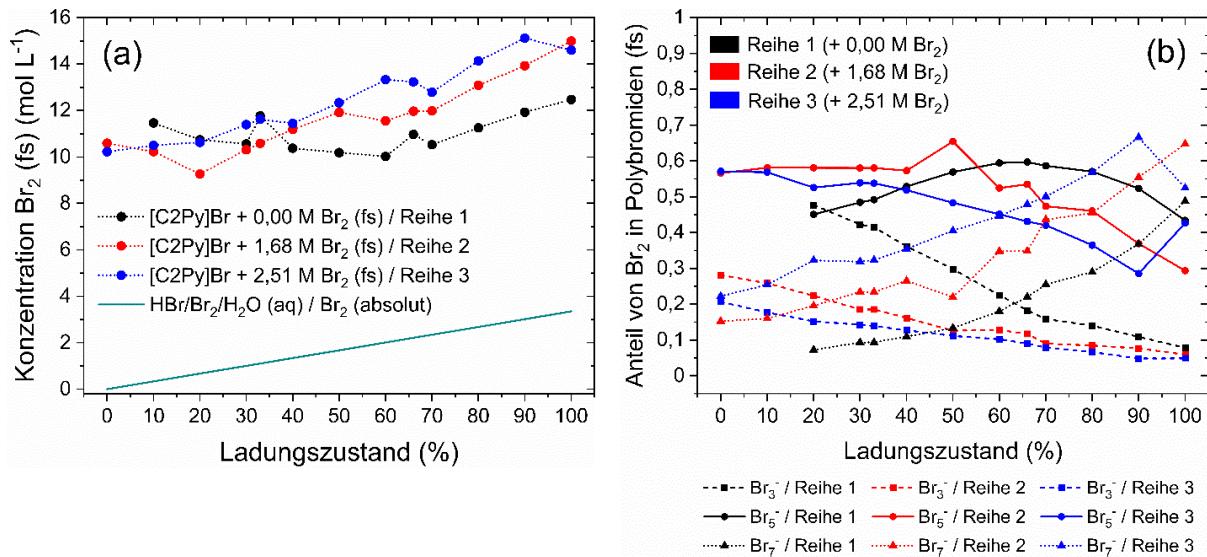


Abbildung 62: Br_2 -Zusammensetzung in der Salzschorze: (a) die Konzentration von Br_2 (fs) und (b) die Verteilung von Br_2 auf Polybromide Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- (fs), in Abhängigkeit vom SoC und von den Elektrolytreihen Nr. 1 bis 3.

Durch hohe Konzentrationen von Br_2 in den Salzschorzen mit Bromkonzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{fs}) > 10 \text{ M}$ Br_2 werden theoretisch Speicherkapazitäten $> 536 \text{ Ah L}^{-1}$, rein auf das Volumen der Salzschorze bezogen, erreicht. Eine kompakte Speicherung von ausschließlich Polybromiden und $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen als Salzschorze führt zu hohen volumetrischen Speicherkapazitäten.

12.4.2 Verteilung von Br_2 auf die Polybromide der Salzschorze

Die vorhandenen Polybromide der Salzschorze werden mit steigendem SoC zunehmend mit Br_2 angereichert, wie an der Verteilung von Br_2 auf die Polybromide $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_{2n+1}^-)$ in der Salzschorze zu erkennen ist (Abbildung 62b). Die zunehmende Bromkonzentration in der Salzschorze führt zu einer Zunahme der Menge von niedermolaren zu höhernolaren Polybromiden von Br_3^- über Br_5^- zu Br_7^- . Für alle Salzschorzen ist in Abbildung 62b ein starker Anstieg des Anteils an Br_2 in Br_7^- über den SoC -Bereich erkennbar, während der Anteil des in Br_3^- gespeicherten Br_2 kontinuierlich abnimmt. Im Allgemeinen sind in der Salzschorze die Anteile an Br_2 in Br_7^- größer und die Anteile an Br_2 in Br_3^- geringer mit steigenden Überschussmengen an Br_2 in den Reihen Nr. 1, 2 und 3 und mit steigendem SoC . Der Anteil $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_5^-)$ in Reihe Nr. 1 steigt bis $SoC = 66\%$ an und nimmt danach ab. In den Elektrolytreihen Nr. 2 und 3 bleibt der Anteil $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_5^-)$ von $0\% \leq SoC \leq 40\%$ bei einem Wert im Bereich von 51 bis

58 mol% und nimmt für $SoC > 40\%$ ab. Bei $SoC = 100\%$ gilt, je höher der Überschuss an Br_2 in den Reihen Nr. 1, 2 und 3, desto geringer ist der Anteil an Br_2 , der in Br_5^- gebunden ist. Bei vorhandenem Überschuss an Br_2 ist bereits ab $SoC = 0\%$ ausreichend Br_2 in der Salzschnmelze gespeichert, um große Anteile an Br_5^- und Br_7^- zu messen.

Die Polybromide der Salzschnmelze nehmen zusätzlich zum Überschuss an Br_2 weiteres Br_2 während des Ladevorgangs auf, indem sie mit steigender absoluter Konzentration an Br_2 höhermolare Polybromide bilden, was zu einem Speichermedium mit hoher Kapazität führt.

12.5 Übertrittsmechanismen zwischen wässriger Phase und der Salzschnmelze

Der Übertritt von Brom zwischen der wässrigen Phase und der Salzschnmelze wurde bisher mit dem Löslichkeitsgleichgewicht in Gl. 12 beschrieben, wobei während des Ladevorgangs Polybromide mit $[C2Py]^+$ -Kationen Mizellen formen, die kollabieren und eine zweite Phase bilden. Für $SoC > 70\%$ wird eine weitere Löslichkeitsbeschränkung (Gl. 54) eingeführt, die auf begrenzt vorhandenen Mengen an Bromidionen und gleichzeitig großen absoluten Mengen an Br_2 beruht. Es liegt ein Mangel an Bromid vor, sodass kaum neue Polybromide gebildet werden können. In diesem Unterkapitel wird der Übertrittsmechanismus nach Gl. 12 und ein weiterer Mechanismus, der hier eingeführt wird, bewertet und verglichen und Folgen für den Zellbetrieb diskutiert.

12.5.1 Bedarf eines weiteren Modells zur Beschreibung des Br_2 -Übertrittsmechanismus

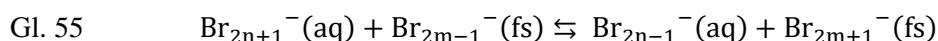
Parallel zu diesen beiden Mechanismen (Gl. 12 und Gl. 54) existiert für die Reihen Nr. 2 und 3 im gesamten SoC -Bereich ein weiterer Übertrittsmechanismus für Br_2 in die Salzschnmelze und zurück in die wässrige Lösung. Dies kann unter Berücksichtigung (i) der Konzentration von Br_2 in der wässrigen Phase $c(Br_2, aq)$ (Abbildung 61a), (ii) der Konzentration von $[C2Py]^+$ in der wässrigen Phase $c([C2Py]^+, aq)$ (Abbildung 60) und (iii) der Verteilung von Br_2 auf die Polybromide $x(Br_2 \text{ in } Br_{2n+1}^-)$ in der Salzschnmelze (Abbildung 62b) ermittelt werden. Für die Reihen Nr. 2 und Nr. 3 im gesamten SoC -Bereich und für Reihe Nr. 1 für $SoC \geq 60\%$ sind fast 95 mol% der $[C2Py]^+$ -Kationen in der Salzschnmelze gespeichert, während die wässrige Phase näherungsweise frei von BCA-Kationen ist. Für den Bromübertritt nach Gl. 12 ist das Vorhandensein von $[C2Py]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase essentiell für die Bildung des $[C2Py]Br_{2n+1}$ -Salzes, aber $[C2Py]^+$ ist nicht in ausreichender Menge in der wässrigen Phase vorhanden (Abbildung 60). Die Salzschnmelzen in Reihe Nr. 2 und 3 können nach Gl. 12 ab $SoC \geq 20\%$ bzw. 40% nur noch sehr wenig Brom aufnehmen. Parallel dazu nimmt die tatsächliche Bromkonzentration in der wässrigen Phase $c(Br_2, aq)$ mit steigendem SoC zu (Abbildung 61a), wobei die Zunahme jedoch stöchiometrisch betrachtet zu gering ist, verglichen mit dem erwarteten Anstieg der absoluten Bromkonzentration $c(Br_2, \text{absolut})$ in Abbildung 10a/Seite 40. Daher muss auch bei Abwesenheit von $[C2Py]^+(aq)$ noch Br_2 von der Salzschnmelze aus der wässrigen Phase absorbiert werden, denn in der Salzschnmelze werden mit steigendem SoC zunehmend Br_5^- und Br_7^- gebildet (Abbildung 62b). Daher passiert Br_2 weiterhin die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche zwischen den beiden unterschiedlichen Elektrolytphasen. Der Mechanismus

nach Gl. 54 reicht nicht aus, um diesen Übergang von Br_2 zu beschreiben, da für $\text{SoC} < \text{SoC}(c(\text{Br}_2, \text{aq}, \text{max}))$ ausreichend Bromid in wässriger Phase vorhanden ist, um Polybromide zu formen. In der reinen $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolytlösung können weitaus größere Br_2 -Konzentrationen im Bereich $\text{SoC} < \text{SoC}(c(\text{Br}_2, \text{aq}, \text{max}))$ bis 3 M Br_2 gespeichert werden (Abschnitt 7.10). Ein weiterer Übertrittsmechanismus von Br_2 , der unabhängig von $[\text{C}2\text{Py}]^+(\text{aq})$ -Kationen auftritt, wird deshalb vorgeschlagen.

12.5.2 Zwei Hauptmechanismen des Bromübergangs

Es treten zwei Haupttypen von Bromübertrittsmechanismen (Mechanismus I und II) zwischen den beiden Phasen auf. Beide Mechanismen sind in Tabelle 22 beschrieben. Mechanismus I charakterisiert den Übergang des Polybromidsalzes in die Salzschmelze aufgrund dessen geringer Löslichkeit (Gl. 12) in der wässrigen Phase (Tabelle 22 in Spalte 1). Mechanismus I wurde in der Literatur für Zn/Br_2 -RFB-Elektrolyte untersucht [155,156] und kann aufgrund häufiger Erwähnung in der Literatur als Standardübertrittsmechanismus bezeichnet werden. Mechanismus II beschreibt einen Übertritt von Br_2 an der Phasengrenzfläche (Tabelle 22 in Spalte 2). Dieser Mechanismus basiert auf einem Austausch von Br_2 zwischen zwei Polybromiden, die je auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche vorhanden sind. Ein Übertritt von $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen über die Grenzfläche in die wässrige Phase findet nicht statt (Tabelle 22 in Spalte 2). Treibende Kraft dieses Übertritts an Br_2 ist die bessere Löslichkeit von Br_2 in der Salzschmelze in Form der höhermolaren Polybromide Br_5^- und Br_7^- , verglichen mit deren Löslichkeit in der wässrigen Phase. In Mechanismus II ist Brom in beiden Phasen in Form von Polybromiden verfügbar, während geringe Mengen an molekularem $\text{Br}_2(\text{aq})$ vernachlässigbar sind, da sie in den Ramanspektren nicht nachweisbar sind.

Die Ramanspektren für die wässrige Phase sind im Anhang der eigenen Veröffentlichung [286] zu finden. Negativ geladene Polybromide können die Grenzfläche nicht ohne ein positiv geladenes Gegenion passieren, um die Ladungsbilanz ausgeglichen zu halten. Es wird angenommen, dass nur ein Br_2 -Molekül die Grenzfläche passiert. Zum Beispiel gibt ein $\text{Br}_5^-(\text{aq})$ -Molekül der wässrigen Phase an der Grenzfläche ein Br_2 -Molekül an ein $\text{Br}_5^-(\text{fs})$ -Molekül an der Grenzfläche der Salzschmelze ab. Das $\text{Br}_5^-(\text{aq})$ in der wässrigen Phase wird zu $\text{Br}_3^-(\text{aq})$, während das $\text{Br}_5^-(\text{fs})$ in der Salzschmelze zu $\text{Br}_7^-(\text{fs})$ mit Br_2 beladen wird. Dies wird durch die Verteilung von Br_2 in der Salzschmelze bestätigt (Abbildung 62b). Mechanismus II ist anhand Gl. 55 dargestellt, wobei $m = 1, 2$ oder 3 und $n = 2, 3$ die Polybromide in den verschiedenen Phasen beschreiben. Die $[\text{BCA}]^+$ -Kationen verbleiben in der Salzschmelze.



Beide Übertrittsmechanismen I und II in Tabelle 22 sind reversibel und erfolgen parallel. Das Vorhandensein eines oder beider Übergangsmechanismen hängt vom SoC und der Überschussmenge an Br_2 ab. Solange $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen parallel zu den Polybromiden in wässriger Lösung vorliegen, tritt Mechanismus I (Gl. 12) unter Bildung von Salzschmelze auf. Steigt der SoC an oder ist ein Überschuss an Br_2 im Elektrolyten vorhanden, wird $[\text{C}2\text{Py}]^+(\text{aq})$ mit Br_2 in die Salzschmelze transportiert (Reihe Nr. 1 für

Tabelle 22: Beschreibung der vorhandenen Mechanismen des Br_2 -Übertritts zwischen der wässrigen Elektrolytphase und der Salzsäume, einschließlich Kriterien für das Auftreten der einzelnen Mechanismen und Auswirkungen auf den Betrieb in einer Bromhalbzelle.

Mechanismus	Mechanismus I	Mechanismus II
Mechanismen des Bromübertritts zwischen der wässrigen Phase und der Salzsäume ^[a]	<p>WÄSSRIGE PHASE</p> $[\text{C}_2\text{Py}]^+(\text{aq}) + \text{Br}_{2n+1}^-(\text{aq}) \longrightarrow [\text{C}_2\text{Py}]\text{Br}_{2n+1}(\text{fs})$ <p>SALZSÄUME</p>	<p>WÄSSRIGE PHASE</p> $\text{Br}_{2n+1}^-(\text{aq}) \xrightarrow{\text{dotted line}} \text{Br}_2$ <p>SALZSÄUME</p> $\text{Br}_2 \xrightarrow{\text{dotted line}} [\text{C}_2\text{Py}]\text{Br}_{2m-1}(\text{fs})$ $\text{Br}_{2n-1}^-(\text{aq}) \xleftarrow{\text{dotted line}} [\text{C}_2\text{Py}]\text{Br}_{2m+1}(\text{fs})$
<p>Löslichkeitslimitierung von $[\text{C}_2\text{Py}]\text{Br}_{2n+1}$ in der wässrigen Phase</p> <p>[a] Mechanismen sind für den Br_2-Übertritt beim elektrochemischen Ladevorgang mit steigenden Br_2-Konzentrationen und Übertritt von Br_2 von der wässrigen Phase (aq) in die Salzsäume (fs) dargestellt. Gestrichelte Linien stellen die Phasengrenzfläche zwischen den Phasen dar.</p>		
Voraussetzungen	$c([\text{BCA}]^+(\text{aq})) > 0 \text{ M}$ $c(\text{Br}_2, \text{absolut}) \approx 0 \text{ M} \text{ für } \text{SoC} = 0 \%$ $\frac{n(\text{Br}_2, \text{absolut})}{n([\text{C}_2\text{Py}]\text{Br}, \text{absolut})} \lesssim 2,4$	$c([\text{BCA}]^+(\text{aq}) \approx 0 \text{ M}$ $c(\text{Br}_2, \text{absolut}) >> 0 \text{ M} \text{ für } \text{SoC} = 0 \%$ $\frac{n(\text{Br}_2, \text{absolut})}{n([\text{C}_2\text{Py}]\text{Br}, \text{absolut})} \gtrsim 2,4$
Einfluss auf den Zellbetrieb	<p>Betriebsschema einer Bromhalbzelle für den Betrieb des Ladeprozesses</p> <p>Beschreibung der die Zellleistung beeinflussenden physikalischen oder chemischen Phänomene</p> <p>A) PFSA-Membran mit geringer Leitfähigkeit aufgrund ihrer Wechselwirkung mit $[\text{BCA}]^+$-Kationen, B) Bildung von schlecht leitfähiger Salzsäume während des Ladevorgangs in der Bromhalbzelle und Transport aus der Zelle in die Salzsäume im Tank, C) Phasengrenzfläche zwischen wässriger Phase und Salzsäume, an der der Bromübertritt zwischen den Polybromidphasen stattfindet.</p>	<p>A) PFSA-Membran mit hoher Leitfähigkeit, B) Wässriger Br_2/Br^--Posolyt ohne $[\text{BCA}]^+$-Kationen, C) Phasengrenzfläche zwischen wässriger Elektrolytlösung und Salzsäume, an der der Bromübertritt zwischen den Polybromidphasen stattfindet.</p>

$\text{SoC} < 30 \%$). Für niedrige Konzentrationen an $[\text{C}_2\text{Py}]^+(\text{aq})$ existieren beide Mechanismen I und II parallel. Br_2 wird zwischen den Phasen als $[\text{C}_2\text{Py}]\text{Br}_{2n+1}$ und als Br_2 an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche übertragen (Reihe Nr. 1 für $20 \% \leq \text{SoC} \leq 60 \%$ und für die Reihen Nr. 2 und 3 für $\text{SoC} < 30 \%$). Ohne $[\text{C}_2\text{Py}]^+(\text{aq})$ in der wässrigen Lösung ist nur Mechanismus II für den Übertritt von Br_2 maßgeblich (Reihe Nr. 2 und 3 für $\text{SoC} \geq 30 \%$ und 10 % und in Reihe Nr. 1 für $\text{SoC} \geq 70 \%$).

12.5.3 Herstellung von BCA-haltigen Elektrolyten mit BCA-freier wässriger Phase

Die Menge der in wässriger Lösung vorhandenen $[C2Py]^+$ -Kationen beeinflusst den dominierenden Übergangsmechanismus von Br_2 . Gleichzeitig sollte für die Anwendung in der Batterie die Menge an $[C2Py]^+(aq)$ so gering wie möglich sein, um hohe Zykluskapazitäten zu erreichen. Wenn ca. 95 mol% von $[C2Py]^+$ in der Salzschmelze gespeichert sind, wird davon ausgegangen, dass der Übertritt von Br_2 durch Mechanismus II überwiegt, und es ist zu erwarten, dass ein Zyklierbetrieb der Batterie mit nur begrenztem Einfluss von $[C2Py]^+(aq)$ auf die Zelleistung möglich ist. Zur einfachen Anwendung und Herstellung von Elektrolyten wird ein konzentrations- bzw. stoffmengenbasierter Parameter R (Gl. 56) eingeführt, der die Elektrolytmischung für einen BCA-Rückhaltegrad in der Salzschmelze von mindestens 95 mol% beschreibt.

Aus den dargestellten Konzentrationen von $[C2Py]^+(aq)$ für die drei Elektrolytreihen (Abbildung 60) lässt sich definieren, dass das Verhältnis zwischen der absoluten Menge an Br_2 $n(Br_2, \text{absolut})$ und der absoluten Menge an $[BCA]^+$ -Kationen $n([BCA]^+, \text{absolut})$ der Parameter R ist. Der BCA-Rückhalteparameter R ist in Gl. 56 definiert:

$$\text{Gl. 56} \quad R = \frac{n(Br_2, \text{absolut})}{n([C2Py]Br, \text{absolut})}$$

In Reihe Nr. 1 für $SoC \geq 60\%$, Reihe Nr. 2 für $SoC \geq 30\%$ und Reihe Nr. 3 für $SoC \geq 5\%$ sind weniger als 5 mol% $[C2Py]^+$ -Kationen im wässrigen Elektrolyten gelöst, was zu einem Verhältnis zwischen den absoluten Mengen $n(Br_2, \text{absolut})$ und $n([C2Py]^+, \text{absolut})$ von $R = 1,81$ (Reihe Nr. 1) und $R = 2,41$ (Reihen Nr. 2 und 3) führt. R ist für die drei Reihen nicht konstant. Um alle Elektrolyte einzubeziehen, ist das Kriterium die Auswahl eines hohen Werts für R . Bei der Herstellung BCA-haltiger Elektrolyte sollte R mindestens $R \geq 2,4$ sein, wenn der Elektrolyt mit einem Bromüberschuss versetzt wird und eine hohe nutzbare Elektrolytkapazität erreicht werden soll. Es sollte mindestens die 2,4-fache Menge an absolutem Brom im Vergleich zur Menge an absolutem $[C2Py]Br$ vorhanden sein. Mit $R \geq 2,4$ ist es möglich, Elektrolyte mit niedrigen oder nicht nachweisbaren Konzentrationen an $[C2Py]^+$ -Kationen herzustellen, während Br_2 an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche durch Anwendung von Mechanismus II zwischen den Phasen übertritt.

Anhand der Konzentrationen $c(Br_2, \text{aq})$ und $c([C2Py]^+, \text{aq})$ in der wässrigen Phase und der Verteilung von Br_2 in den Polybromiden in der Salzschmelze wird in dieser Arbeit erstmals gezeigt, dass für den Übertritt von Br_2 über die Grenzfläche ein zweiter Übertrittsmechanismus notwendig ist, der in allen Elektrolyten für einen bestimmten SoC -Bereich vorhanden ist.

Da eine Erhöhung der Bromkonzentration durch Zugabe von überschüssigen Brommengen ($R \geq 2,4$) in den Elektrolyten die Konzentration $c([C2Py]^+, \text{aq})$ deutlich verringert, aber ein Übertritt von Brom in die Salzschmelze über einen zusätzlichen Mechanismus möglich ist, kann bei Verwendung eines sicheren Elektrolyten eine gute Batterieperformance erwartet werden. Die Batterieleistung mit verbesserten Elektrolytmischungen Nr. 2 und 3 werden in Abschnitt 12.7 ausgewertet.

12.6 Elektrolytische Leitfähigkeit der wässrigen Phasen bei Überschuss an Brom

Hohe Leitfähigkeiten des Elektrolyten $\kappa(aq)$ sind eine Voraussetzung für den Betrieb der Zelle. Aufgrund der allgemein geringeren Leitfähigkeit der Salzschmelze (Abschnitte 9.3 und 10.4) ist nur die wässrige Phase in der Zelle einsetzbar, um hohe Stromdichten zu erreichen. Der Einfluss der Elektrolytzusammensetzung auf die Elektrolytleitfähigkeiten $\kappa(aq)$ wird für alle wässrigen Elektrolyte bei $\vartheta = 23 \pm 1$ °C in den Reihen Nr. 1 bis 3 untersucht. Die Leitfähigkeiten $\kappa(aq)$ für die Reihen Nr. 2 und 3 werden mit denen der Reihen Nr. 1 bis 3 verglichen. Reihen Nr. 2 und 3 sind mit Reihe Nr. 1 in Abbildung 63 dargestellt. Zusätzlich sind in Abbildung 63 zum Vergleich die Leitfähigkeiten $\kappa(aq)$ des reinen HBr/H₂O-Elektrolytgemisches aus Ref. [95] (orange Linie) und des BCA-freien HBr/Br₂/H₂O-Posolyten aus Abschnitt 7.4 (grüne Linie) dargestellt.

Für alle *SoCs* und Reihen Nr. 1 bis 3 wurden hohe Leitfähigkeiten zwischen 344,9 mS cm⁻¹ $\leq \kappa(aq) \leq 781,2$ mS cm⁻¹ gemessen (Abbildung 63). Auch in den Elektrolyten mit Bromüberschuss führen hohe Protonenkonzentrationen in wässriger Lösung mit $c(H^+) \geq 1$ M mittels Grotthuß-Mechanismus [249,250] zu hohen Leitfähigkeitswerten und ermöglichen den Einsatz der wässrigen Elektrolytphase in der Batterie. Die Leitfähigkeiten der Reihen Nr. 2 und 3 entsprechen in etwa den Leitfähigkeitswerten für BCA- und Br₂-freie HBr/H₂O-Lösungen bei $\vartheta = 20$ °C. Diese Lösungen erreichen aufgrund des Bromüberschusses über den gesamten *SoC*-Bereich ein Leitfähigkeitsmaximum im Vergleich zur Reihe Nr. 1. Die Leitfähigkeiten der Reihe Nr. 2 für $SoC < 20$ % sind dabei in Reihe Nr. 3 geringer.

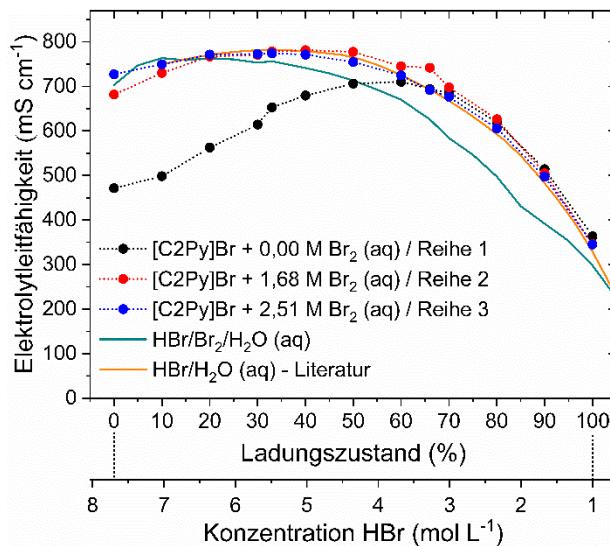


Abbildung 63: Elektrolytleitfähigkeit $\kappa(aq)$ der wässrigen Elektrolytphase in Abhängigkeit von *SoC*/HBr-Konzentrationen und der Elektrolytreihe (Nr. 1 - schwarz, Nr. 2 - rot, Nr. 3 - blau), Leitfähigkeit des reinen Elektrolyten HBr/Br₂/H₂O ohne [C2Py]Br (+0 mol% Br₂) (grüne Linie) aus der Abbildung 22 (alle bei $\vartheta = 23 \pm 1$ °C), sowie Vergleich mit bromfreien HBr/H₂O-Lösungen umgerechnet auf die *SoC*-Skala (orange Linie) aus der Literatur ($\vartheta = 20$ °C) [95].

Für $SoC \leq 66$ % mit $\kappa(aq) \approx 694$ mS cm⁻¹ gibt es einen starken Unterschied der Leitfähigkeiten zwischen Reihe Nr. 1 und den Reihen Nr. 2 und 3 (Abbildung 63). Das Vorhandensein großer organischer [C2Py]⁺-Kationen in Reihe Nr. 1 ($\kappa(aq) = 471,3$ mS cm⁻¹, $SoC = 0$ %) verringert die Leitfähigkeit stark, während

die Leitfähigkeiten der nahezu BCA-freien wässrigen Phasen in Reihe Nr. 2 ($\kappa(aq) = 681,7 \text{ mS cm}^{-1}$, $SoC = 0 \%$) und Nr. 3 ($\kappa(aq) = 727,2 \text{ mS cm}^{-1}$, $SoC = 0 \%$) hohe Werte aufweisen. Die Mobilität der organischen Kationen ist aufgrund ihres größeren hydrodynamischen Radius eingeschränkt. Außerdem muss der Ladungstransport über den Grotthuß-Mechanismus an den größeren Kationen vorbeigeführt werden. Mit steigendem SoC und sinkender Konzentration an $c([C2Py]^+, aq)$ in Reihe Nr. 1 steigt die Leitfähigkeit auf $\kappa(aq) = 710,2 \text{ mS cm}^{-1}$ bei $SoC = 60 \%$. Da die wässrigen Phasen der Reihen Nr. 2 und 3 im gesamten SoC -Bereich nahezu BCA-frei sind, werden maximale und vom BCA unabhängige Leitfähigkeiten erreicht. Der Überschuss an Br_2 und steigende absolute Konzentrationen an Br_2 mit steigendem SoC führen zu einem erhöhten Übergang von $[C2Py]^+$ -Kationen in die Salzschmelze und damit zu höheren Leitfähigkeiten $\kappa(aq)$ der wässrigen Phase.

Für $SoC \geq 66 \%$ nimmt die Leitfähigkeit aller Elektrolyte in den Reihen Nr. 1 bis 3 in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 7.4 dargestellten Werten ab und ist nicht von der Menge des Überschusses an Br_2 abhängig. Die Protonenkonzentration nimmt durch die Zellreaktion bis $SoC = 100 \%$ auf $c(\text{H}^+) = 1 \text{ M}$ ab, was zu einer sinkenden Leitfähigkeit in Übereinstimmung mit BCA- und Br_2 -freien Elektrolyten führt. Da in diesem SoC -Bereich keine $[C2Py]^+$ -Kationen im wässrigen Elektrolyten vorhanden sind, reduzieren sie dessen Leitfähigkeit nicht. Da $[C2Py]^+$ -Kationen jedoch große Mengen an Br_2 in der Salzschmelze binden, reduzieren sie die Menge an Polybromiden in der wässrigen Phase. Die Leitfähigkeit in wässriger Lösung ist erhöht gegenüber BCA-freien $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten, da der Grotthuß-Mechanismus der Protonen kaum durch Polybromide beeinflusst ist. Da in BCA-freien $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten die Polybromide in hohen Konzentrationen vorhanden sind (Abschnitt 7.4), verringern sie dort die Leitfähigkeit (Abbildung 63 - grüne Linie).

Die Modifikation der Elektrolyte durch Zugabe von Br_2 bei $SoC = 0 \%$ führt zu steigenden Leitfähigkeiten im gesamten SoC -Bereich im Vergleich zu Reihe Nr. 1. Die Reihen Nr. 2 und 3 sind für die Zellanwendung hinsichtlich der Elektrolytleitfähigkeiten von hohem Interesse für den gesamten SoC -Bereich.

12.7 Einfluss des Bromüberschusses auf die Eigenschaften der Salzschmelze

Durch den Überschuss von Br_2 ändert sich die Zusammensetzung der Salzschmelze, wie anhand der Ergebnisse in Abbildung 62b erörtert wurde. Jedoch ist der Einfluss des Bromüberschusses auf die elektrolytische Leitfähigkeit $\kappa(fs)$ und die dynamische Viskosität $\eta(fs)$ der Salzschmelze nicht bekannt und wird untersucht, um eine Anwendung der Salzschmelze bei Bromüberschuss in der Zelle zusammen mit wässrigem Elektrolyten weiterführend zu diskutieren. Die elektrolytische Leitfähigkeit $\kappa(fs)$ und die dynamische Viskosität $\eta(fs)$ der Salzschmelze wurden innerhalb des SoC -Bereichs für die Reihen Nr. 2 und 3 bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht und zusammen mit den Ergebnissen der Reihe Nr. 1 aus Abschnitt 9.3 in Abbildung 64 dargestellt. Die Leitfähigkeit der Salzschmelze nimmt für Reihe Nr. 2 und 3 gegenüber dem Standardelektrolyten in Reihe Nr. 1 zu. Reihen Nr. 2 und 3 haben Leitfähigkeiten zwischen $69,8 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(fs) \leq 100,0 \text{ mS cm}^{-1}$ gegenüber Reihe Nr. 1 mit $47,9 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(fs) \leq 93,9 \text{ mS cm}^{-1}$.

Der Überschuss an Br_2 führt zu höheren Elektrolytleitfähigkeiten $\kappa(\text{fs})$. Mit zunehmendem *SoC* nehmen die Leitfähigkeitswerte $\kappa(\text{fs})$ zu, wobei diese Tendenz bei Reihe Nr. 2 und 3 weniger stark ausgeprägt ist. Wie in Abschnitt 9.4 beschrieben, liegt in der Salzschmelze ein Hopping-Mechanismus zwischen den Polybromiden vor, wodurch ein energetisch einfacherer Ladungstransport in der Salzschmelze möglich ist und die Leitfähigkeit vergleichbar mit wässrigen KCl -Lösungen ist. Für die Salzschmelzen mit einem Überschuss aus Br_2 liegen die Polybromide überwiegend als Pentabromid und Heptabromid in der Salzschmelze vor, was zu einer höheren Leitfähigkeit gegenüber Reihe Nr. 1 führt, wie in Abschnitt 9.4.3 ermittelt wurde. Die weniger starken Anlagerungsverbindungen von Br_2 in den Polybromiden führen zu einer leichteren Bindungsauflösung und Bindungsneubildung dieser Anlagerungsverbindungen, wodurch die Ladungen leichter übertragen werden. Brom ist weniger stark gebunden und kann einfacher umgelagert werden, was zu einer erhöhten Leitfähigkeit $\kappa(\text{fs})$ führt. Die Zunahme von Möglichkeiten für die Bindungsumlagerung im Grotthuß-Mechanismus durch vermehrtes Auftreten von Br_7^- zu Lasten von Br_3^- und schließlich auf Kosten von Br_5^- führen zu einer steigenden spezifischen Leitfähigkeit $\kappa(\text{fs})$, wobei der Trend zu $\kappa(\text{fs}) = 100 \text{ mS cm}^{-1}$ geht.

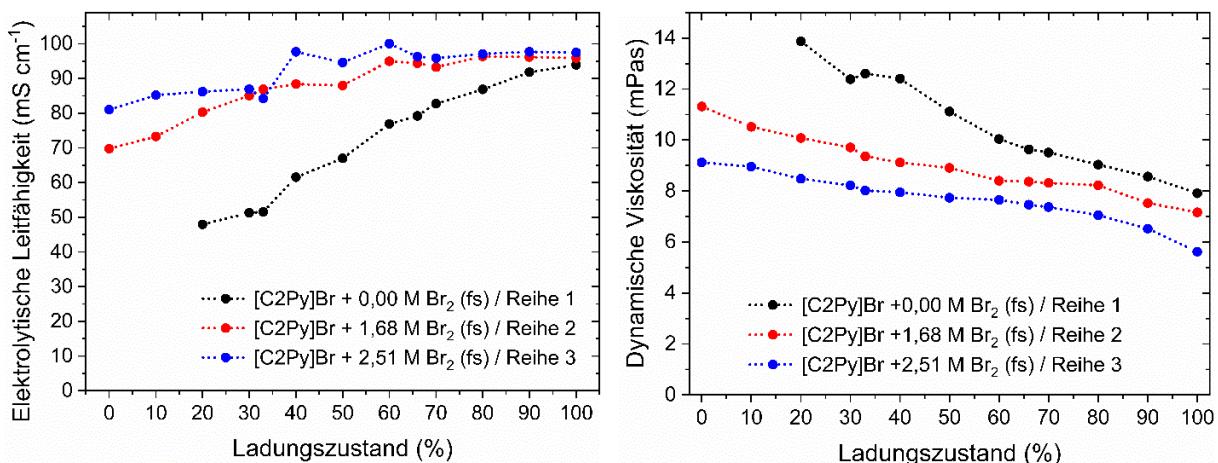


Abbildung 64:Eigenschaften der Salzschmelze mit (a) spezifischer Leitfähigkeit der Salzschmelze $\kappa(\text{fs})$ und (b) dynamischer Viskosität der Salzschmelze $\eta(\text{fs})$ in Abhängigkeit vom *SoC* und vom Bromüberschuss der Reihen Nr. 1, 2 und 3 bei $\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Zunahme der Anteile an höhermolaren Polybromiden in der Salzschmelze über den *SoC* und für einen Bromüberschuss führen ebenfalls in den Reihen Nr. 2 und 3 zu einer Abnahme der dynamischen Viskosität $\eta(\text{fs})$ im *SoC*-Bereich. Während in Reihe Nr. 1 Viskositäten der Salzschmelze zwischen $7,9 \text{ mPas} \leq \eta(\text{fs}) \leq 13,9 \text{ mPas}$ vorliegen, nehmen diese in Reihe Nr. 2 mit $7,2 \text{ mPas} \leq \eta(\text{fs}) \leq 11,3 \text{ mPas}$ und in Reihe Nr. 3 mit $5,6 \text{ mPas} \leq \eta(\text{fs}) \leq 9,1 \text{ mPas}$ ab, wobei sie gegenüber Wasser mit einer Viskosität von $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mPas}$ trotzdem weiterhin erhöht sind. Die größeren Polybromide unterbinden eine starke Bindung zwischen Polybromid und dem BCA-Kation durch die sterische Hinderung und geringere lokale Ladungsdichte der Polybromide. Die Moleküle sind im Salz durch den Einsatz einer äußeren Kraft einfacher gegeneinander verschiebbar.

Ein Überschuss an Brom im Elektrolyten führt allgemein zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit $\kappa(\text{fs})$ und

Viskosität $\eta(\text{fs})$ der Salzschnmelze, sowie zu einer zunehmenden Unabhängigkeit vom SoC . Beim Vergleich dieser Eigenschaften der Salzschnmelze mit der wässrigen Lösung überwiegen weiterhin die Vorteile der wässrigen Elektrolytlösung mit drei bis siebenmal höheren Leitfähigkeiten $\kappa(\text{aq})$ und einer wesentlich geringeren Viskosität $\eta(\text{aq})$ der wässrigen Elektrolytphase.

12.8 Zelleistung der Elektrolytreihen Nr. 2 und 3 mit Bromüberschuss im zyklischen Zelltest

12.8.1 Charakteristische Zyklusspannungen und nutzbare Elektrolytkapazitäten

Galvanostatische Zyklentests für die Elektrolyte Nr. 2 und 3 mit einem Überschuss an Br_2 wurden in einer H_2/Br_2 -RFB-Einzelzelle durchgeführt. Zellspannungen, positive Halbzellpotentiale und Gleichgewichtsredoxpotentiale der Zelle mit den Elektrolyten sind in Abbildung 65 dargestellt. Ein Zyklieren von Elektrolyt Nr. 1 war durch die Bildung von Salzschnmelze und die geringe Membranleitfähigkeit stark eingeschränkt, da $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen in der positiven Halbzelle vorhanden sind und mit der Membranoberfläche wechselwirken, wie in Abschnitt 10.5 gezeigt und diskutiert wird. Beim Zyklieren des Elektrolyten Nr. 1 sind nur etwa 30 % des theoretischen SoC -Bereichs zwischen $70\% \leq SoC \leq 100\%$ mit einer Kapazität von $53,9 \text{ Ah L}^{-1}$ nutzbar.

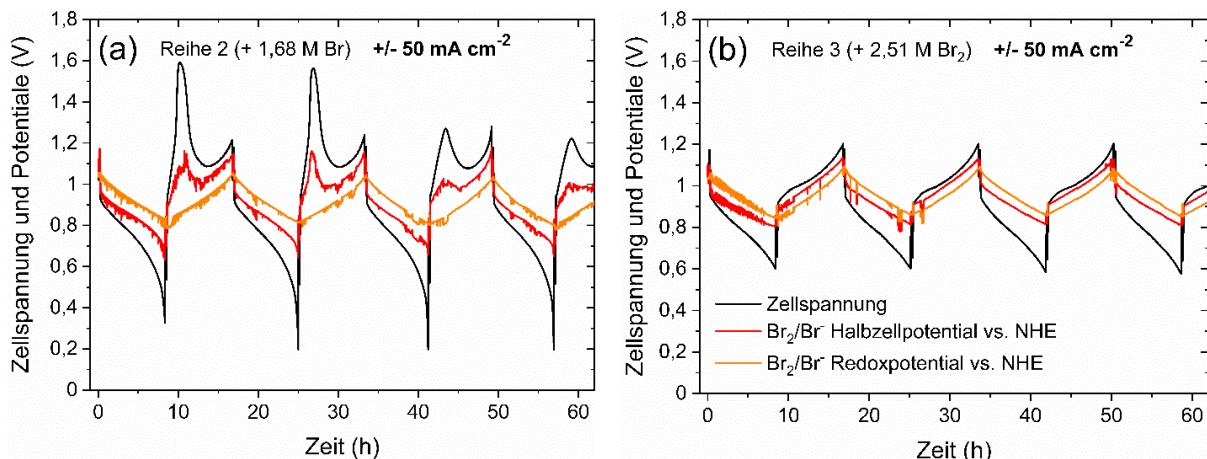


Abbildung 65: Zellspannung E , positives Bromhalbzellenpotential $\Delta\phi(\text{Br}|\text{Br}_2)_{\text{Halbzelle}}$ vs. NHE und Redoxpotential $\Delta\phi(\text{Br}|\text{Br}_2)_{\text{redox}}$ des Brom/Bromid-Elektrolyten vs. NHE für die Elektrolytreihen (a) Nr. 2 ($+1,68 \text{ M Br}_2$) und (b) Nr. 3 ($+2,51 \text{ M Br}_2$) für galvanostatische Zyklen mit $i = \pm 50 \text{ mA cm}^{-2}$ in einer $40 \text{ cm}^2 \text{ H}_2/\text{Br}_2$ -RFB-Einzelzelle innerhalb der Grenzwerte der Zellspannung zwischen $E(\text{max}) = 3,0$ und $E(\text{min}) = 0,2 \text{ V}$.

Durch die Zugabe von Br_2 zu den Reihen Nr. 2 und 3 werden die beiden nachteiligen Auswirkungen der $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen auf die Zelleistung für die Zyklen in Reihe Nr. 2 weitgehend eingeschränkt und für Reihe Nr. 3 nahezu eliminiert. Für Elektrolyt Nr. 3 treten während des Ladevorgangs keine Peaks der Zellspannung auf und die Zellspannung verbleibt während des Entladevorgangs oberhalb der Entladeschlussspannung von $E(\text{min}) = 0,25 \text{ V}$. In beiden Fällen werden die $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen überwiegend in der Salzschnmelze gespeichert (Abbildung 60), wodurch deren nachteiliger Einfluss auf die Zelleistung

vermindert ist (Tabelle 22/Mechanismus II). Aus den Zelltests geht hervor, dass es für beide Elektrolytreihen Nr. 2 und 3 möglich ist, komplette Entlade- und Ladezyklen im gewählten *SoC*-Bereich durchzuführen, ausgehend von Elektrolyten von *SoC* = 100 %. Mit einem BCA zur Bindung von Br_2 und einer PFSA-basierten NafionTM 117-Membran wird damit erstmals für diesen Batterietyp eine nutzbare Elektrolytkapazität von 179,6 Ah L⁻¹ erreicht.

Für die Elektrolytreihe Nr. 2 können vollständige Entlade- und Ladezyklen im *SoC*-Bereich erreicht werden, dennoch ist ein starker Einfluss der $[\text{C2Py}]^+$ (aq)-Kationen während des Ladevorgangs erkennbar (Abbildung 65a). Zum Vergleich sind die Zellspannungen der Zyklierversuche von Elektrolyt Nr. 2 und 3 in Abbildung 65 zusammen abgebildet, wobei für Elektrolyt Nr. 2 im Gegensatz zu Elektrolyt Nr. 3 der Einfluss der $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen deutlich erkennbar ist. Ein Anstieg der Zellspannung führt während des Ladens zu einem Peak für Elektrolyt Nr. 2, flacht dann wieder ab und zeigt die Anwesenheit von geringen Mengen an $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase in der Zelle. Die Kationen sind während des Ladevorgangs nicht mit den gebildeten Polybromiden löslich und bilden in der Bromhalbzelle erneut eine Salzschmelze mit niedriger Leitfähigkeit. Die Salzschmelze reichert sich im Elektrodenfilz an und verursacht eine Überspannung in der Halbzelle. Das Bromhalbzellpotential steigt ebenfalls an und weicht in seiner Tendenz vom Br_2/Br^- -Redoxpotential der Elektrolytlösung ab. Eine detaillierte Erläuterung dieses Vorgangs ist in Abschnitt 10.4 zu finden. Die Bildung von Salzschmelze liegt vor, schränkt aber die nutzbare Elektrolytkapazität nicht ein.

Die Ergebnisse des Zykliertests mit Elektrolyt Nr. 3 (Abbildung 65b) werden durch niedrig konzentrierte $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen nur geringfügig beeinflusst, da mehr als 94 mol% der $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen in der Salzschmelze gebunden sind. Die Form der Kurve der Zellspannung stimmt mit den Spannungstrends von BCA-freien Elektrolyten überein (Abschnitt 7.1 und [74]) und zeigt Zyklen mit wesentlich besserer Spannungseffizienz im Vergleich mit Elektrolyt Nr. 2 (Abbildung 65b). Aufgrund der geringen Menge an $[\text{C2Py}]^+$ (aq) in der Halbzelle wird die Bildung von niedrig leitfähiger Salzschmelze unterdrückt. Da beim Laden keine Überspannung vorliegt, liegt für die Zellspannung kein Peak vor. Beim Entladen sinkt die Zellspannung stärker im Vergleich zum Potential der Bromhalbzelle, endet aber bei hohen Spannungswerten von $E = 0,6$ V. Es wird eine Vollentladung von 179,6 Ah L⁻¹ erreicht. Das Redoxpotential des Br_2/Br^- Elektrolyten liegt während der Ladung und Entladung parallel zum Potential der Bromhalbzelle vor.

Da bei *SoC* = 0 % für die Reihen Nr. 2 und 3 Bromkonzentrationen von $c(\text{Br}_2, \text{aq}) = 0,24$ M bzw. $c(\text{Br}_2, \text{aq}) = 0,44$ M vorliegen, tritt während des Entladevorgangs bei Annäherung an *SoC* = 0 % keine Massentransportbegrenzung in der Bromhalbzelle auf. Dies wird durch das Bromhalbzellenpotential deutlich, das nicht abnimmt, während die Zellspannung stark abfällt (rote vs. schwarze Linien in Abbildung 66).

Der Energiewirkungsgrad (*EE*) für Elektrolyte der Reihe Nr. 2 (*EE* = 60,0 %) ist niedriger als für die Reihe Nr. 3 (*EE* = 74,5 %) aufgrund der Effekte von $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen in der Bromhalbzelle. Die Salzschmelze, die in Elektrolyt Nr. 2 durch höhere Anteile von $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen zu Spannungsspitzen führt,

führt aufgrund der auf geringer Leitfähigkeit basierenden Überspannung eine geringere *EE* in diesem Test. Für eine Entladestromdichte von $i = -50 \text{ mA cm}^{-2}$ werden mit Elektrolyt Nr. 2 Entladeenergiedichten des Elektrolyten von $123,7 \text{ Wh L}^{-1}$ mit abnehmender Tendenz bei einer mittleren Entladeleistung von $p = 35,1 \text{ mW cm}^{-2}$ während der ersten vier Zyklen erreicht, während mit Elektrolyt Nr. 3 eine leicht höhere mittlere Entladeenergiedichte von $138,4 \text{ Wh L}^{-1}$ bei einer mittleren Entladeleistung von $p = 38,6 \text{ mW cm}^{-2}$ erreicht wird. Ein Überschuss von $+2,51 \text{ M Br}_2$ im Elektrolyten in Reihe Nr. 3 führt zu stabilen und leistungsfähigen Zyklen.

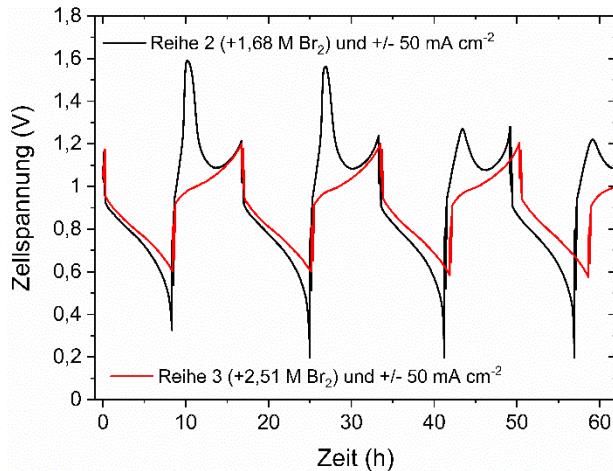


Abbildung 66: Vergleich von Zellspannungen E während des Entlade- und Ladevorgangs für die untersuchten Elektrolyte der Reihe Nr. 2 (schwarz) und Reihe Nr. 3 (rot) ausgehend von $SoC = 100 \%$ und einer Stromdichte von $i = +/- 50 \text{ mA cm}^{-2}$.

12.8.2 Leistungsfähigkeit der Membran

Um den Einfluss der $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen in den Elektrolyten auf den Membranwiderstand $R(\text{Membran})$ zwischen den Zyklen N zu ermitteln, der Teil des ohmschen Zellwiderstandes $R(\text{ohm})$ ist, wird der ohmsche Zellwiderstand $R(\text{ohm})$ der Zelle vor und nach dem Entladevorgang mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht und in Abbildung 67a dargestellt. Gleichzeitig wurden Membranstücke von NafionTM 117 in wässriger Lösung der Elektrolytreihen Nr. 1, 2 und 3 vorbehandelt und mit Hilfe von FTIR-Spektroskopie untersucht, wobei die Verschiebung des Peaks der Schwingung der S-O Verbindung in der Sulfonatgruppe im Fokus steht (Abbildung 67b). Die Wellenzahl $\tilde{\nu}(\text{S-O})$ des Peaks wird für unterschiedliche Zusammensetzungen bzw. $SoCs$ untersucht.

Vor dem ersten Zyklus beträgt der ohmsche Zellwiderstand $R(\text{ohm})$ in beiden Zellen $1,10 \Omega \text{ cm}^2$ (Reihen Nr. 2 und 3). Bei beiden Zelltests mit unterschiedlichen Elektrolytreihen ist $R(\text{ohm})$ nach der Entladung erhöht. Aus diesen Ergebnissen ist zu erwarten, dass während des Entladens $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen aus der Salzschnmelze in die wässrige Phase freigesetzt werden und mit der PFSA-Membran wechselwirken, wie in Abschnitt 10.5.1 ausführlich beschrieben. Aus den Werten in Abbildung 67 errechnet sich ein Mittelwert für vier Zyklen für $R(\text{ohm})$ nach dem Entladebetrieb von $R(\text{ohm}) = 2,86 \Omega \text{ cm}^2$ (Reihe Nr. 2) und

$R(\text{ohm}) = 1,96 \Omega \text{ cm}^2$ (Reihe Nr. 3). Obwohl beide einen erhöhten ohmschen Zellwiderstand $R(\text{ohm})$ zeigen, hängt dieser Effekt stark von der gewählten Elektrolytreihe ab. Während der Entladung sind höhere Konzentrationen von $c(\text{C2Py}^+)$ für Reihe Nr. 2 vorhanden, während für Reihe Nr. 3 weniger als 0,07 M $[\text{C2Py}]_{\text{Br}}$ in wässriger Lösung gelöst sind. Da die Elektrolytleitfähigkeit für entladene Elektrolyte bei $SoC = 0\%$ (Reihe Nr. 2 und 3) sehr groß ist (Abbildung 63) und die ohmschen Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ der weiteren Zellmaterialien als konstant angenommen werden, ist der Anstieg des Zellwiderstandes mit hoher Wahrscheinlichkeit erneut auf die verringerte Leitfähigkeit der Nafion™ 117-Membran in Kontakt mit $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen zurückzuführen. $R(\text{ohm})$ vor der Entladung steigt leicht an, insbesondere in Reihe Nr. 2. Die Wechselwirkung der Kationen mit der Membran ist während der Ladung nicht reversibel, wie bereits in Abschnitt 11.5 beschrieben ist.

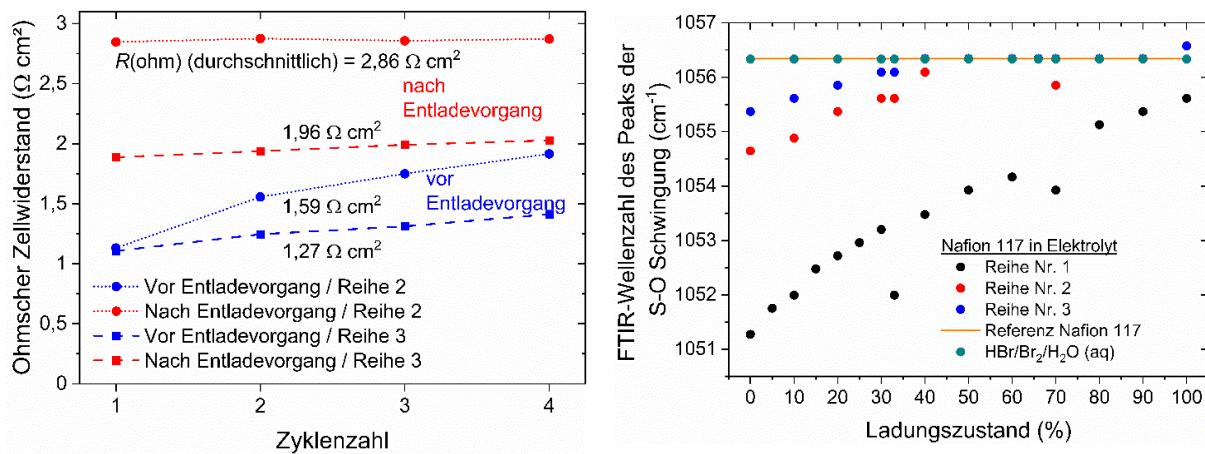


Abbildung 67: Eigenschaften der Membran in Kontakt mit $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}/[\text{C2Py}]_{\text{Br}}$ -Elektrolyten mit einem Überschuss an Brom: (a) Ohmscher Zellwiderstand $R(\text{ohm})$ der untersuchten H_2/Br_2 -RFB-Einzelzelle vor und nach dem Entladebetrieb im Zykliertest für die Elektrolytreihen Nr. 2 und 3 in Abhängigkeit von der Zyklenzahl N , gemessen mit Hilfe von elektrochemischer Impedanzspektroskopie und (b) Verschiebung der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ des Peaks der S-O Schwingung der Sulfonatgruppe im FTIR-Spektrum für Nafion™ 117 Membranen, die in wässrigen Elektrolytphasen der Elektrolytreihen Nr. 1, 2 und 3 vorbehandelt wurden und Vergleich mit Wellenzahl der S-O Schwingung der Sulfonatgruppe einer in H_2O vorbehandelten Referenzmembran (orange Linie) und mit Membranteilen, die in BCA-freien $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten vorbehandelt wurden.

Die Auswertung der FTIR-Spektren von Nafion™ 117-Membranen, die in unterschiedlichen Proben wässriger Lösung der Reihen Nr. 1, 2 und 3 vorbehandelt wurden, zeigt eine starke Abhängigkeit der Verschiebung der Wellenzahlen $\tilde{\nu}(\text{S-O})$ in Abhängigkeit vom SoC und der Elektrolytreihe und somit von der vorhandenen Konzentration an $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase. Für $SoC \geq 50\%$ liegt keine Wechselwirkung von $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen mit der Sulfonatgruppe in Elektrolytreihe Nr. 2 vor, während dies in Reihe Nr. 3 für $SoC \geq 40\%$ der Fall ist. In diesen SoC -Bereichen sind die wässrigen Elektrolyte frei von $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen (Abschnitt 0) und die Wellenzahl $\tilde{\nu}(\text{S-O})$ ist konstant bei $\tilde{\nu}(\text{S-O}) = 1056,3 \text{ cm}^{-1}$. Für kleinere $SoCs$ in den Elektrolytreihen Nr. 2 und 3 tritt eine leichte Abnahme der Wellenzahl $\tilde{\nu}(\text{S-O})$ auf, wodurch die Wechselwirkung zwischen der Sulfonatgruppe in der Membran und $[\text{C2Py}]^+$ -Kationen der wässrigen Elektrolytphase nachgewiesen ist. Bei $SoC = 0\%$ liegt der Peak mit $\tilde{\nu}(\text{S-O}) = 1055,4 \text{ cm}^{-1}$ bei Elektrolytreihe Nr. 3 und mit $\tilde{\nu}(\text{S-O}) = 1054,6 \text{ cm}^{-1}$ bei Elektrolytreihe Nr. 2 vor.

Die negative Verschiebung des Peaks $\tilde{\nu}$ (S-O) ist für Elektrolytreihe Nr. 1 aufgrund der hohen Konzentrationen an $[C2Py]^+$ -Kationen mit $\tilde{\nu}$ (S-O) = 1051,3 cm⁻¹ bei $SoC = 0\%$ wesentlich stärker ausgeprägt, wobei jedoch ein Zyklieren unterhalb von $SoC = 60\% - 70\%$ ($\tilde{\nu}$ (S-O) = 1054,2 cm⁻¹) nicht mehr möglich ist. Geringe Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (S-O) für $SoC < 60\%$ in Reihe Nr. 1 weisen auf einen hohen Grad der Belegung von Sulfonatgruppen mit $[C2Py]^+$ -Kationen in der NafionTM 117 Membran hin. Jedoch sind bereits in Reihe Nr. 2 und 3 in den Zelltests Einflüsse des Kations auf die Membranleitfähigkeit zu erkennen. Schon geringe Mengen großer organischer $[C2Py]^+$ -Kationen in Lösung wechselwirken mit den Sulfonatgruppen der NafionTM 117-Membran, bilden eine Anlagerungsverbindung und behindern den Transport von Protonen und Wasser durch die Membranstruktur [128,280]. Dieses Phänomen in der H₂/Br₂-RFB ist in Abschnitt 10.5.1 ausführlich beschrieben.

Trotz der Zugabe eines Überschusses an Brom und der damit verbundenen Begrenzung der $[C2Py]^+(aq)$ -Kationen in der wässrigen Lösung sind weiterhin Kationen vorhanden, um mit der PFSA-Membran zu interagieren. Da $[C2Py]^+$ -Kationen im niedrigen SoC -Bereich aus der Salzschnmelze freigesetzt werden, könnten während der Entladung im stationären Betrieb mehr $[C2Py]^+(aq)$ -Kationen in wässriger Lösung vorhanden sein, als dies im Gleichgewichtszustand der Fall ist, wie in Abbildung 60 zu sehen ist. Allerdings ist die Wechselwirkung bei Betrachtung des gesamten SoC -Bereichs durch den Überschuss an Brom stark reduziert, wie mit Abbildung 67b bestätigt wird. Die Zugabe von Brom mit $R \geq 2,4$ führt zu einer deutlichen Erhöhung der anwendbaren Elektrolytkapazität.

12.9 Stabilität der Elektrolyte für unterschiedliche Temperaturbereiche

Parameteruntersuchungen in dieser Arbeit wurden ausschließlich bei Raumtemperatur $\vartheta = 23 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt und auf Basis dieser Ergebnisse $[C2Py]Br$ als Bromkomplexierungsadditiv ausgewählt, wobei ein Überschuss an Br₂ die Anwendung von $[C2Py]Br$ als BCA in einer H₂/Br₂-RFB mit NafionTM 117 Membranen ermöglicht. Die Stabilität des Aggregatzustands von Salzschnmelze und wässriger Elektrolytphase hängt jedoch stark von der Temperatur ϑ ab, da einige BCAs wie $[C2MIm]Br$ oder $[C2MM]Br$ bereits bei Raumtemperatur und niedrigen $SoCs$ Kristalle aus ihrer Salzschnmelze bilden (Abschnitt 8.3). Bei Anwendung der Elektrolyte in der Batterie muss eingeplant sein, dass Umgebungstemperaturen unterhalb der Untersuchungstemperatur auftreten können. Zwar wird durch Überspannungen der elektrochemische Reaktion Wärme frei, die vom Elektrolyten aufgenommen wird, jedoch könnte auch ein Entlade- oder Ladestart der Batterie in der Kälte nicht möglich sein, falls bei einer der beiden Phasen der jeweilige Gefrierpunkt erreicht und unterschritten wird.

In Abhängigkeit vom Ladungszustand werden alle Proben mit $[C2Py]Br$ als BCA (Reihen Nr. 1, 2 und 3) und einem Überschuss an Br₂ bei $SoC = 0\%$ ausgehend von $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Temperaturschritten von $\Delta\vartheta = -1\text{ }^{\circ}\text{C}$ für eine Zeitdauer von jeweils $\Delta t = 4\text{ h}$ abgekühlt und dann durch Sichtprüfung auf Bildung von Kristallen untersucht und geschüttelt, um zu prüfen, ob eine Kristallisation ausgelöst wird. Als minimal untersuchte Temperatur wurde $\vartheta = -22\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewählt.

Die Ergebnisse des Versuchs sind in Abbildung 68 darstellt. Hierbei stellen die horizontalen Balken den Temperaturbereich dar, in dem eine Anwendung des Elektrolyten ohne Kristallisation in beiden Phasen möglich ist.

Für alle drei Elektrolytreihen Nr. 1, 2 und 3 ist eine Anwendung für $SoC > 80\%$ in der Batterie bis $\vartheta = -22\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch das Auskristallisieren der wässrigen Elektrolytphase nicht möglich, während hier die Salzschmelze weiterhin als Flüssigkeit vorliegt. Durch die zunehmende Verarmung der wässrigen Phase an Bromidionen, Polybromidionen und Protonen, liegen immer weniger Ionen in Lösung vor, sodass der Effekt der Gefrierpunktserniedrigung begrenzt ist. Die Elektrolyte können unabhängig vom Bromüberschuss bei $SoC = 100\%$ bei Temperaturen $\vartheta \geq -12\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei $SoC = 90\%$ bei $\vartheta \geq -17\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden. Der Einsatz bei geringeren Temperaturen ϑ ist nicht möglich, da eine Kristallisation der wässrigen Phase in der Bromhalbzelle und in den Schläuchen den Durchfluss blockiert.

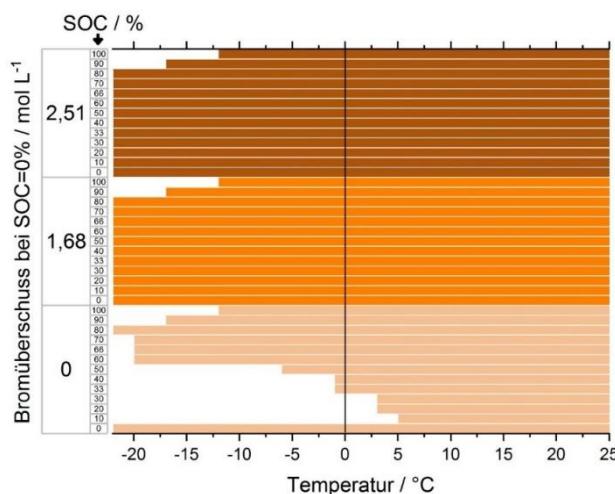


Abbildung 68: Temperaturbereich (Balken) für die Anwendung der $[\text{C}_2\text{Py}]\text{Br}$ -Elektrolyte in Abhängigkeit vom SoC und vom Bromüberschuss. Weiße Flächen zeigen Temperaturbereich an, in dem entweder die Salzschmelze oder die wässrige Phase in Form von Kristallen vorliegt.

Salzschmelzen mit einem Bromüberschuss von $+1,68\text{ M Br}_2$ und $+2,51\text{ M Br}_2$ bleiben über den gesamten SoC -Bereich für $\vartheta \geq -22\text{ }^{\circ}\text{C}$ als Flüssigkeit stabil. Für Reihe Nr. 1 hängt die Anwendbarkeit der Salzschmelze für $SoC \leq 80\%$ bei niedrigen Temperaturen von der Stabilität der Salzschmelze ab, während die wässrige Elektrolytlösung aufgrund hoher HBr -Konzentrationen zwischen $2,34\text{ M} \leq c(\text{HBr}) \leq 7,7\text{ M}$ für $\vartheta \geq -22\text{ }^{\circ}\text{C}$ flüssig bleibt. Insgesamt kann dieser Elektrolyt über den gesamten SoC -Bereich nur für $\vartheta \geq +5\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden. Unterhalb dieser Temperatur liegt die Salzschmelze für $SoC = 10\%$ bereits in kristalliner Form vor. Mit zunehmendem SoC allerdings bleibt die Salzschmelze auch bei geringeren Temperaturen als $\vartheta < +5\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil.

Zwar wurden in der Arbeit keine Verteilungen von Br_2 auf die Polybromide $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_{2n+1}^-)$ in Abhängigkeit der Temperatur ϑ ermittelt, allerdings zeigt sich auf Basis der Polybromidverteilungen $x(\text{Br}_2 \text{ in } \text{Br}_{2n+1}^-)$ bei $\vartheta = 23 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Abschnitt 12.4.2), dass wie bei den anderen untersuchten Kristallen in Abschnitt 8.3 eine Kristallisation der Salzschmelze vorliegt, wenn Tribromid Br_3 in ausreichender

Menge in der Salzschmelze vorhanden ist. Für beide Elektrolytreihen Nr. 2 und 3 liegt Brom überwiegend in Pentabromid Br_5^- oder Heptabromid Br_7^- gebunden vor. Wie bereits in Abschnitt 8.3 beschrieben, neigen diese höhermolaren Polybromide im Gegensatz zu Br_3^- aufgrund ihrer sterischen Hinderung nicht zur Bildung von $[\text{BCA}]\text{Br}_{2n+1}(\text{s})$ -Kristallen. Für beide Phasen kann festgestellt werden, dass bei Zugabe von Br_2 tiefere Temperaturen bis $\vartheta = -12^\circ\text{C}$ für die Anwendung akzeptabel werden.

Ein Überschuss an Brom von +1,68 M Br_2 oder +2,54 M Br_2 in den Elektrolyten führt somit zu einer Anwendbarkeit der Elektrolyten bis zu Temperaturen $\vartheta \geq -12^\circ\text{C}$ im Vergleich zur Elektrolytreihe Nr. 1 die nur bei Temperaturen $\vartheta \geq -5^\circ\text{C}$ eingesetzt werden kann. Ein Einsatz zu $\vartheta = -12^\circ\text{C}$ ist von Vorteil für die Anwendung der Elektrolyte in Regionen mit Umgebungstemperaturen unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser.

13 Preisentwicklung durch Einsatz sicherer Bromelektrolyte

Der Einsatz von BCAs und der Überschuss des benötigten Broms in Elektrolyten nimmt Einfluss auf deren Elektrolytkosten. Dabei ergibt sich nachfolgende Fragestellung:

- 1) Wie hoch sind die Anschaffungskosten für BCA-Brom-Elektrolyte je Energiespeichereinheit (*CoE*) für die unterschiedlichen Elektrolytzusammenfassungen und Betriebsgrenzen?
- 2) Sind diese Elektrolyte auf Basis ihrer Kosten wettbewerbsfähig gegenüber Vanadiumelektrolyten der V-RFB?

Während Bromwasserstoffsäure 48 gew.-% und Br₂ im industriellen Maßstab und technischer Reinheit ausreichend zur Verfügung stehen [62] und nur geringe Kosten verursachen (Tabelle 23), erhöht die Zusage und Synthese von BCAs den Elektrolytpreis je nutzbarer Energieeinheit (*CoE*). Am Beispiel von [C2Py]Br und von den untersuchten Überschüssen an Brom im Elektrolyten werden Kosten *CoE* der Elektrolyte für eine Entladekapazität des Elektrolyten von 1 kWh errechnet, wobei die Ergebnisse der Untersuchungen in die Kalkulation einfließen: Energieeffizienz *EE*, nutzbarer *SoC*-Bereich, mittlere Entladestraße $\overline{E}(E)$ und benötigte Ladeenergie $\Delta Q(E)$. Die verwendeten Parameter wurden aus Zelltests ermittelt und sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Elektrolytpreise *CoE* sind mit und ohne BCA sowie mit und ohne Bromüberschuss in Abhängigkeit von der absoluten Konzentration von Br₂ in Abbildung 69 dargestellt.

Tabelle 23: Zugrundeliegende Kostenansätze einzelner Elektrolytbestandteile [a] für die Kalkulation der Elektrolytkosten, dargestellt in Abbildung 69. Werte werden verwendet von Alibaba.com (September 2020) und aus [62] mit entsprechenden Dichten umgerechnet.

	HBr 48 gew.-%	Brom	Bromoethan	Pyridin
Preis je kg / EUR kg ⁻¹	1,38	4,39	4,06	4,06
Herstellungsaufschlag / %	10	10	10	10

[a] Wasser wurde in der Kalkulation als kostenneutral angenommen.

Tabelle 24: Aus Messungen ermittelte Betriebsparameter als Grundlage für die Kalkulation der Elektrolytkosten, in Abhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung.

	HBr/Br ₂ ohne BCA	[C2Py]Br + 0,00 M Br ₂	[C2Py]Br + 1,68 M Br ₂	[C2Py]Br + 2,51 M Br ₂
Nutzungsgrad des maximalen Ladungsbereichs während des Entladevorgangs / %	100,00	30,00	72,38 ⁽¹⁾	100,00
Mittlere Entladestraße / V	0,734	0,788	0,669	0,686
Energieeffizienz	65,93	71,60	58,47	64,62
Faktor Ladeenergie / kWh _{Laden} kWh _{Entladen} ⁻¹	1,517	1,397	1,710	1,548
Ermittelt aus Zyklus <i>n</i>	2	2	2	2
Entladestromdichte / mA cm ⁻²	+/-100	+/-50	+/-100 ^[a]	+/-100 ^[a]

[a] Abweichend von Kapitel 12 wurden Zyklerversuche auch bei einer Stromdichte von $i = +/-100 \text{ mA cm}^{-2}$ durchgeführt. Hier zeigte sich für den Elektrolyten der Reihe Nr. 2, dass eine Anwendung nur zwischen 27,56 % $\leq SoC \leq 100$ % möglich.

Technisch verfügbare Bromwasserstoffsäure HBr 48 gew.-% ist als chemischer Energiespeicher aufgrund ihrer industriellen Verfügbarkeit mit Preisen im Bereich $CoE \approx 13 \text{ EUR kWh}^{-1}$ erhältlich. Eine Modifikation der Bromelektrolyte durch Zugabe von BCAs führt zu einem generellen Anstieg des Elektrolytpreises in der Anschaffung. Dem gegenüber steht das Erreichen eines niedrigeren Dampfdrucks des Br_2 im Elektrolyten und damit verbunden ein steigender Grad an Sicherheit im System. Letztlich sind die Kosten vom vorgegebenen Sicherheitsgrad abhängig. Abnehmende Batterieleistung und Elektrolytnutzung in Form eines eingeschränkten *SoC*-Bereichs führen zu einem Preisanstieg des Elektrolyten. Hierbei sind am Beispiel des $[\text{C2Py}] \text{Br}$ zunächst die Herstellungskosten des BCAs mit $26,81 \text{ EUR kWh}^{-1}$ zu berücksichtigen, die einen merklichen Anstieg des Elektrolytpreises ausmachen. Für $c([\text{C2Py}] \text{Br}) = 1,11 \text{ M}$ werden die Einkaufspreise der beiden Edukte und ein Herstellungsaufschlag von 10 % eingerechnet, wie in Tabelle 23 dargestellt. Da Br_2 als Ausgangssubstanz weniger preiswert als HBr 48 gew.-% gehandelt wird, führt die Herstellung von Elektrolyten mit Br_2 im Ausgangselektrolyten ebenfalls zu einem Preisanstieg je kWh erhaltene Energie, wie in Abbildung 69 (blaue, rote und schwarze Punkte) für Bromelektrolyte ohne BCA dargestellt ist.

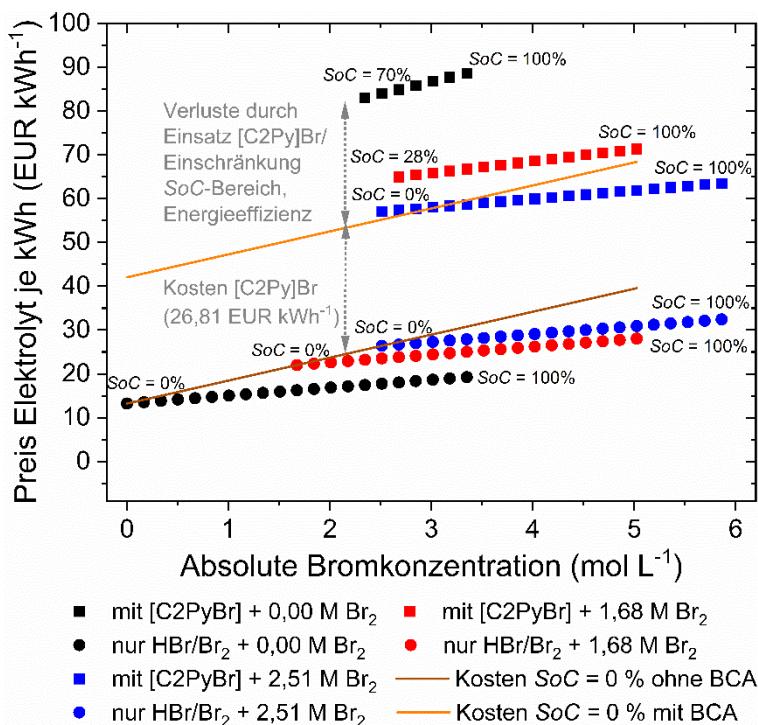


Abbildung 69: Elektrolytpreis CoE von Bromelektrolyten je kWh ausgespeiste Energie in Abhängigkeit von der Bromkonzentration und $1,11 \text{ M} [\text{C2Py}] \text{Br}$ basierend auf charakteristischen Leistungsdaten aus Zelltests (Tabelle 24) und Kostenansätzen nach Tabelle 23. Konzentrationen von HBr nehmen Werte zwischen $7,7 \text{ M}$ HBr bei $SoC = 0 \%$ und 1 M HBr bei $SoC = 100 \%$ ein.

Der Nutzungsgrad des *SoC*-Bereichs ist, wie beschrieben, insbesondere vom Stoffmengenverhältnis zwischen absoluter Konzentration $n(\text{Br}_2, \text{absolut})$ und absoluter Konzentration $n([\text{C2Py}] \text{Br}, \text{absolut})$ bei der Anwendung von $[\text{C2Py}] \text{Br}$ abhängig. Die Abhängigkeit des Nutzungsgrads von der Elektrolytmischung ist in Tabelle 24 dargestellt. Mit steigendem Bromgehalt bei $SoC = 0 \%$ steigt der Nutzungsgrad an. Um

bei einem eingeschränkten Nutzungsbereich des Elektrolyten von 30 % mit 1,11 M [C2Py]Br ohne Br₂ bei SoC = 0 % eine Energiemenge von 1 kWh zur Verfügung zu stellen, ist eine größere Elektrolytmenge notwendig, wodurch der Anschaffungspreis ansteigt und 70 % des theoretisch nutzbaren Elektrolyten ungenutzt bleibt. Eine Anschaffung von nutzbarem Elektrolyten der Reihe Nr. 1 verursacht dabei einmalige Anschaffungskosten zwischen 83 EUR kWh⁻¹ \leq CoE \leq 89 EUR kWh⁻¹. Zwar sind die Anschaffungskosten von Br₂ höher, führen aber bei Verwendung von [C2Py]Br zu einem Anstieg des Nutzunggrades, wodurch die Anschaffungskosten reduziert werden (CoE \approx 57 EUR kWh⁻¹ bei SoC = 0 % für Elektrolyt der Reihe Nr. 3 oder CoE \approx 65 EUR kWh⁻¹ bei SoC = 28 % für Elektrolyt der Reihe Nr. 2), wie in Abbildung 69 durch die dargestellten Quadrate für die verschiedenen Elektrolytansätze verdeutlicht wird. Ebenfalls wurde in der Kalkulation die sich verändernde mittlere Entladestromdichte bei den untersuchten Stromdichten berücksichtigt. Die Daten hierzu sind in Tabelle 24 abgebildet.

Abbildung 69 zeigt die möglichen Betriebsbereiche der untersuchten Elektrolyte, sowie die zugehörigen Elektrolytkosten, für einen Lade- und Entladevorgang bei den in Tabelle 24 dargestellten Stromdichten, jeweils aus Zyklus N = 2, ermittelt.

Zwar sind Anschaffungskosten für Elektrolyte basierend auf [C2Py]Br im Bereich zwischen 57 EUR kWh⁻¹ \leq CoE \leq 63 EUR kWh⁻¹ gegenüber reinen HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten mit 13 EUR kWh⁻¹ \leq CoE \leq 20 EUR kWh⁻¹ verdreifacht, wobei dieser Preisanstieg von 200 % zu einer erhöhten Sicherheit führt. Die Sicherheit wird durch die Speicherung von mehr als 65 mol% des Br₂ in Lösung erreicht. Im Vergleich zu V-RFB-Elektrolyten mit CoE \approx 241,23 EUR kWh⁻¹ sind Bromelektrolyte bzgl. ihrer Anschaffung inklusive BCAs konkurrenzfähig. Der Preis des Vanadiumelektrolyten basiert dabei auf einem SoC-Nutzungsbereich von 80 %, einer angenommenen Zellspannung von E = 1,25 V und einer Konzentration des Vanadiums von 1,6 M in Form eines technisch erhältlichen Standardelektrolyten (0,8 M V₂(SO₄)₃, 0,8 M VOSO₄, 2 M H₂SO₄, 0,1 M H₃PO₄, H₂O), ρ (Elektrolyt) = 1,33 g cm⁻³ mit einem Preis von 3,50 EUR kg⁻¹. Der Kilopreis und eine Energieeffizienz von 100 % des Elektrolyten sind dabei zu Gunsten der Wettbewerbsfähigkeit des Vanadiumelektrolyten eingeplant. Im Vergleich zu Elektrolyten der V-RFB sind die Anschaffungskosten von Bromelektrolyten unabhängig von deren Zusammensetzung und den Betriebsparametern wesentlich günstiger. BCAs verdreifachen den Preis der Elektrolyte, wobei für Bromelektrolyte mit einem Bromüberschuss und [C2Py]Br mit Preisen zwischen 57 EUR kWh⁻¹ \leq CoE \leq 70 EUR kWh⁻¹ gerechnet werden muss. Vorteil ist hierbei, dass nur für eine Halbzelle ein flüssiger Elektrolyt benötigt wird.

TEIL IV – Zusammenfassung und Ausblick der Arbeit

14 Zusammenfassung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurden sichere Hochenergie-Elektrolyte auf Basis von wässrigen HBr/Br₂-Lösungen für die Anwendung in der Bromhalbzelle einer Wasserstoff-Brom-RFB (H₂/Br₂-RFB) untersucht und entwickelt. Die Wasserstoff-Brom-RFB ist eine Technologie zur chemischen Energiespeicherung in Form stationärer Großspeicher mit wesentlichen Vorteilen gegenüber anderen RFB-Technologien. Das Br/Br₂-Redoxpaar dient der elektrochemischen Energiespeicherung in der positiven Halbzelle. Hohe Energiedichten ($\Delta W = 131,8 \text{ Wh L}^{-1}$) und hohe Kapazitäten (179,6 Ah L⁻¹) wurden in dieser Arbeit durch den Einsatz hoher Elektrolytkonzentrationen der Bromwasserstoffsäure und des Broms bis zu $c(\text{HBr}) = 7,7 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) = 3,35 \text{ M}$ während des Betriebs erreicht. Die Sicherheit der Elektrolyte wird durch gezielte Auswahl und Einsatz von Bromkomplexierungsadditiven (BCA) auf Basis von organischen, quartären Ammoniumkationen erreicht, die ein Ausdampfen von giftigem Br₂ aus den Elektrolyten verringern und Br₂ zu mindestens 74 mol% in einer zweiten, schweren, aber flüssigen Phase, einer Salzschmelze, im Elektrolyten binden. Der Elektrolyt ist dabei ein zweiphasiges Flüssigsystem. BCAs und deren Eigenschaften auf die Elektrolyteigenschaften, sowie auf die Membraneigenschaften wurden in dieser Arbeit ausführlich untersucht und deren Einfluss auf die Zellperformance diskutiert, wobei das Ziel erreicht wurde, einen sicheren Elektrolyten mit BCAs zu entwickeln, der gleichzeitig eine nutzbare Energiedichte, Kapazität und Leistungsfähigkeit der Batterie erreicht, welche mit denen von BCA-freien wässrigen HBr/Br₂-Elektrolyten vergleichbar ist.

Zunächst wurden die Eigenschaften von BCA-freien und damit rein wässrigen HBr/Br₂-Elektrolyten untersucht. Die Elektrolytzusammensetzung und die Betriebsgrenzen eines Hochenergieelektrolyten für eine H₂/Br₂-RFB wurden basierend auf in industriellem Maßstab vorhandener 48 gew.-% HBr-Lösung, Brom und Wasser eingehend untersucht. Anhand der Ergebnisse wurden Grenzen der Elektrolytzusammensetzung für den Betriebsbereich für Zellspannungen zwischen $0 \text{ V} \leq E \leq 1,6 \text{ V}$ definiert. Für den entladenen Elektrolyten bei einem Ladungszustand $SoC = 0 \%$ wurde eine Konzentration von $c = 7,7 \text{ M}$ HBr und $c = 0 \text{ M}$ Br₂ in H₂O und für den geladenen Elektrolyten bei $SoC = 100 \%$ von $c(\text{HBr}) = 1 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) = 3,35 \text{ M}$ Br₂ definiert. Die nachfolgenden Arbeiten werden sich auf die Anwendung von Additiven in der Bromhalbzelle konzentrieren, die dem Elektrolyten zugesetzt werden und Br₂ binden sollen. Die Zugabe dieser Additive führt zu einer Verdünnung der kommerziell erhältlichen Bromwasserstoffsäure HBr 48 gew.-%. Daher wird für $SoC = 0 \%$ eine HBr-Konzentration von 7,7 M eingeführt. Die Definition der Konzentrationen bei $SoC = 100 \%$ basiert hauptsächlich auf drei Effekten: (1) Die ermittelte und begrenzte Löslichkeit von Brom in den Elektrolyten liegt bei einer Kombination von $c(\text{HBr}) \geq 1,7 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) \leq 3 \text{ M}$ vor und führt für Mischungen mit $c(\text{HBr}) < 1,7 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) > 3 \text{ M}$ zur Bildung einer nichtleitenden reinen Phase in der H₂/Br₂-RFB, die als reines Br₂ nachgewiesen werden konnte. Parallel (2) werden hohe Elektrolytleitfähigkeiten im gesamten SoC -Bereich

zwischen $298 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{aq}) \leq 763 \text{ mS cm}^{-1}$ ($\vartheta = 23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$) im wässrigen Elektrolyten erreicht, was dessen Einsatz in einer leistungsfähigen H_2/Br_2 -RFB ermöglicht. Die hohen Leitfähigkeiten basieren auf der hohen Protonenkonzentration in der wässrigen Lösung und dem Grotthuß-Hopping-Mechanismus zum Transport von Protonen in der Lösung. Jedoch (3) nimmt für HBr -Konzentrationen im Elektrolyten von $c(\text{HBr}) > 6,82$ die Leitfähigkeit der untersuchten PFSA-Membran (NafionTM) stark ab. Durch die hohe Konzentration von HBr in der wässrigen Lösung $c(\text{HBr}) > 6,82$, ist die Menge an Wassermolekülen je HBr -Gruppe geringer als 7, wodurch die Dissoziation von HBr in der wässrigen Lösung aufgrund nicht ausreichender Solvatisierung limitiert ist. Aufgrund ihrer niedrigen pK_s -Werte konkurrieren sowohl Protonen und Bromidionen der HBr -Säure als auch Protonen und Sulfonatgruppen der PFSA-Membran um das in der Lösung vorhandene Wasser zur Hydratisierung. Da HBr die stärkere Säure ist, entzieht es bei der Membran Wassermoleküle, wodurch die Membran dehydriert und eine Erhöhung des Zellwiderstands um 39 % vorliegt gegenüber dem Zellwiderstand in Kontakt mit 1 M HBr -Elektrolyten.

Durch das Zusammentreffen von Br_2 und Bromidionen Br^- in wässriger Lösung werden Polybromide in der wässrigen Lösung gebildet, die für die positiven Löslichkeitseigenschaften des Br_2 verantwortlich sind. Diese Polybromide in der Lösung senken die Leitfähigkeit geringfügig im Vergleich zu reinen $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen. Durch die gewählten hochkonzentrierten HBr/Br_2 -Elektrolyte in Kombination mit den Limitierungen wird eine hohe volumetrische Energieentladedichte von $\Delta W = 131,8 \text{ Wh L}^{-1}$ ($i = -50 \text{ mA cm}^{-2}$) im Zyklierversuch erreicht.

Es wurde erstmals durch Anwendung von Ramanspektroskopie die tatsächliche Zusammensetzung von hochkonzentrierten Bromelektrolyten festgestellt, wobei Brom in wässriger Lösung nicht nur in Form von Tribromid Br_3^- und Pentabromid Br_5^- , sondern auch in Form von Heptabromid Br_7^- in wässriger Lösung vorliegt. Die Verteilung des Broms auf die Polybromide Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- ist weitgehend konstant und unabhängig von den HBr - und Br_2 -Konzentrationen für $SoC \leq 45 \text{ \%}$. Für $SoC \geq 50 \text{ \%}$ besteht ein Mangel an HBr gegenüber Br_2 , so dass höhermolare Polybromide, wie Br_7^- , auf Kosten von niedermolaren Polybromiden wie Br_3^- und Br_5^- gebildet werden. Anhand der bekannten Polybromidgleichgewichte für Br_3^- und Br_5^- und der zugehörigen Gleichgewichtskonstanten aus der Literatur konnte die Verteilung von Br_2 auf diese beiden Polybromide theoretisch berechnet werden und mit den aus der Messung bekannten Werten verglichen werden, sodass eine Validierung der Literaturdaten vorliegt. Diese Überprüfung zeigte, dass, für hohe Konzentrationen von $c(\text{HBr}) > 1 \text{ M}$ und $c(\text{Br}_2) > 0,5 \text{ M}$, die in der Literatur vorgeschlagenen konzentrationsbasierten Massenwirkungsgesetze und ihre Gleichgewichtskonstanten nicht anwendbar sind. Die Ergebnisse der Untersuchung von $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten für die H_2/Br_2 -RFB wurden in Abbildung 70 in Form von Piktogrammen zusammenfassend dargestellt.

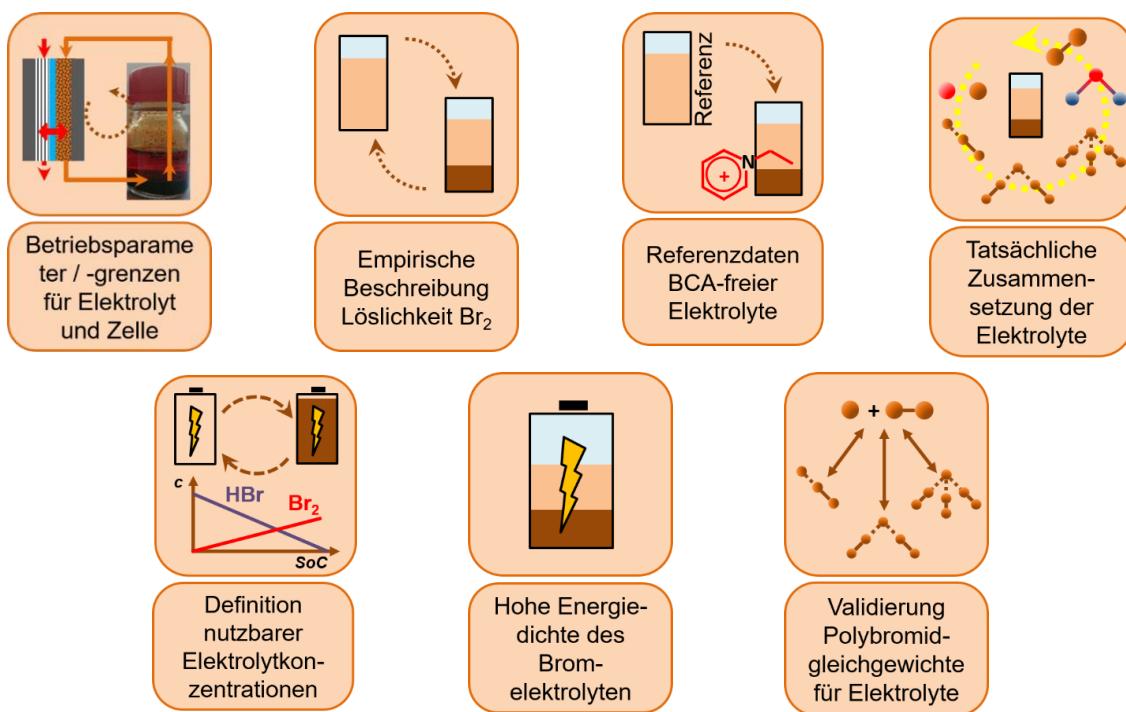


Abbildung 70: Erreichte Ziele bei der Untersuchung und Entwicklung von hochkonzentrierten $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten für die Anwendung in der H_2/Br_2 -RFB ohne die Anwendung von BCAs.

Aus 38 BCAs aus den Gruppen 1-*n*-Alkylpyridin-1-ium, 1-*n*-Alkyl-3-methylimidazol-1-ium, 1-*n*-Alkylpicolin-1-ium, 1-*n*-Alkyl-1-methylpyrrolidin-1-ium, 1-*n*-Alkyl-1-methylpiperidin-1-ium, 1-*n*-Alkyl-1-methylmorpholin-1-ium und Tetra-*n*-alkylammonium wurde 1-Ethylpyridin-1-iumbromid $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ anhand seiner Eigenschaften als BCA ausgewählt und in einer Zelle im realen Betrieb untersucht. Andere BCAs konnten aufgrund ihrer Auswirkungen auf die Elektrolyteigenschaften nicht eingesetzt werden:

- (1) BCAs mit langen Alkylseitenketten (wie *n*-Octyl) sind im wässrigen Elektrolyten aufgrund der unpolaren Eigenschaften der langen Kohlenwasserstoffketten nicht löslich und damit nicht anwendbar.
- (2) Gleichzeitig bilden BCA-Moleküle bzw. Kationen mit symmetrischem Aufbau und sehr kurzen Methyl- und Ethylseitenketten in Kontakt mit Polybromiden Tribromidkristalle $[\text{BCA}]\text{Br}_3$ anstatt eine flüssige zweite Phase zu formen. Eine Anwendung in der Zelle/Pumpe/Tank kommt für diese BCAs aufgrund ihres Kristallisierungsverhaltens aus Sicherheitsgründen nicht in Frage. Es wird in dieser Arbeit erstmals nachgewiesen, dass die Kristalle der Salzschmelzen der BCAs nur Tribromidkristalle bilden, während Salzschmelzen mit einem hohen Anteil an Br_5^- und Br_7^- stabile flüssige Salzschmelzen bilden.
- (3) BCAs mit längeren *n*-Butyl und *n*-Hexylseitenketten sind zwar löslich in wässriger Elektrolytlösung und bilden zweiphasige Gemische, die eine Anwendung ermöglichen, weisen jedoch eine zu starke Br_2 -Bindung von > 95 mol% des Br_2 in der Salzschmelze auf, sodass die Br_2 -Konzentrationen in wässriger Phase für eine Entladung zu gering sind mit $c(\text{Br}_2) < 0,06 \text{ M}$ ($\text{SoC} = 33\%$).
- (4) In N-Position protonierte BCAs $[\text{HMP}]\text{Br}$, $[\text{H4MPy}]\text{Br}$, $[\text{H3MPy}]\text{Br}$ und $[\text{HMPip}]\text{Br}$ zeigen bei $\text{SoC} = 33\%$ mit Konzentrationen zwischen $0,22 \text{ M} \leq c(\text{Br}_2, \text{aq}) \leq 0,33 \text{ M}$ nur eine Brombindungsstärke von 70 bis 80 mol%, während für höhere SoC -Werte größere Br_2 -Konzentrationen $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ als 0,5 M zu erwarten sind und damit die Brom-

bindungsstärke unter 55 mol% Br_2 liegen würde. Bei diesen Konzentrationen wird die erforderliche Sicherheit möglicherweise nicht erreicht.

1-Ethylpyridin-1-iumbromid $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ hingegen ist im Elektrolyten mit $c([\text{C}2\text{Py}]\text{Br}) = 1,11 \text{ M}$ löslich, bindet Br_2 zu 89 mol% bei $SoC = 33 \%$ und bildet im gesamten SoC -Bereich eine flüssige und stabile Salzschorze bei $\vartheta = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, weshalb es als geeignetes BCA für die Anwendung in der H_2/Br_2 -RFB als bevorzugtes BCA eingesetzt werden kann und in der Arbeit für Zelltests eingesetzt wird.

Durch die verringerte Br_2 -Konzentration in der wässrigen Phase bei gleichbleibender HBr -Konzentration verringert sich das Redoxpotential der Elektrolyte um $32 \text{ mV} \leq \Delta E \leq 114 \text{ mV}$ gegenüber BCA-freien $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten. Durch die systematische Auswahl des BCAs konnten folgende Ziele und Ergebnisse erreicht werden (Abbildung 71):

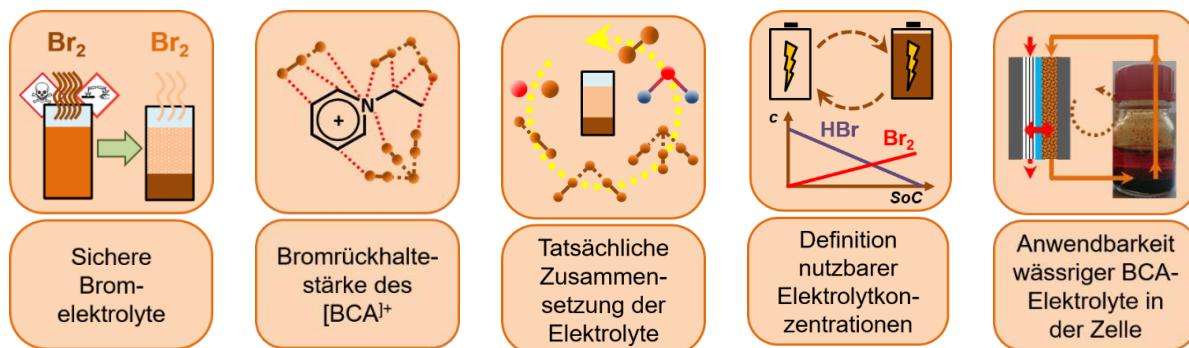


Abbildung 71: Erreichte Ziele bei der Auswahl und Untersuchung von Bromkomplexierungsadditiven in wässrigen $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten für die Anwendung in der H_2/Br_2 -RFB.

Die flüssigen Salzschorzen, die aufgrund ihrer hohen Bromkonzentration bis zu $c(\text{Br}_2, \text{fs}) = 13,6 \text{ M}$ und ihrer kompakten Ladungsspeicherung (max. 730 Ah L^{-1}) für den Entladevorgang der Zelle von Vorteil wären, eignen sich nicht zur Anwendung in der Zelle (Abbildung 72). Deren Leitfähigkeiten sind näherungsweise eine Dekade geringer als in der wässrigen Phase, während gleichzeitig die Viskosität (8 – 51 mPas) der Salzschorze 8 bis 51-fach größer ist, als die Viskosität von Wasser. Sowohl die geringen Leitfähigkeiten, als auch die stark erhöhte Viskosität der Salzschorzen führen zu einem erhöhten Energieaufwand aufgrund der erhöhten ohmschen Überspannung und erhöhter Pumpenleistung bei hohen Viskositäten.

Erstmals konnte nachgewiesen werden, dass diese Salzschorzen sowohl wasserfrei, als auch frei von elementarem molekularem Br_2 sind und rein aus $[\text{BCA}]^+$ -Kationen und den Polybromiden Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- zusammengesetzt sind. Ein Ladungstransport in der Salzschorze anhand eines Hopping-Mechanismus zwischen den Polybromiden wird vorgeschlagen, wobei dieser für höhere Polybromide Br_5^- und Br_7^- und bei BCAs mit kurzen Alkylseitenketten begünstigt wird. Obwohl die Salzschorzen mit Leitfähigkeiten zwischen $6,89 \text{ mS cm}^{-1} \leq \kappa(\text{fs}) \leq 89,73 \text{ mS cm}^{-1}$ gering gegenüber denen der zugehörigen wässrigen Elektrolytlösung sind, sind sich vergleichbar mit wässrigen 0,1 bis 1 M Kaliumchloridlösungen, und damit überdurchschnittlich erhöht gegenüber denen von reinen Bromidsalzschorzen.

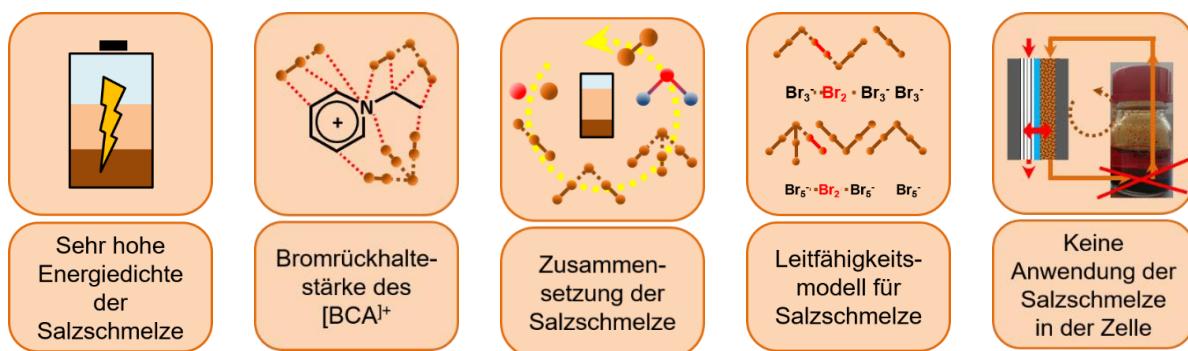


Abbildung 72: Erreichte Ziele und Kenntnisse aus den Eigenschaften der schweren Elektrolytsalzschorle und deren Einfluss auf die Leitfähigkeit und die Anwendung der Salzschorle in der H_2/Br_2 -RFB.

Die Versuche mit BCA-haltigen Bromelektrolyten in der Zelle führen zu wesentlichen Herausforderungen, welche durch $[C_2Py]^+$ -Kationen in der wässrigen Phase verursacht werden. Während des Ladevorgangs und während des Entladevorgangs treten Überspannungen in der H_2/Br_2 -RFB-Zelle dann auf, wenn $[C_2Py]^+$ -Kationen in der wässrigen Lösung, die sich in der Bromhalbzelle befindet, vorhanden sind. Es handelt sich um ohmsche Überspannungen. Kinetische Limitierungen durch BCAs wurden dabei ausgeschlossen. Zyklieren der H_2/Br_2 -RFB in einem *SoC*-Bereich zwischen $SoC = 80\%$ und 100% ist ohne zusätzliche Überspannungen möglich, da in diesem Bereich der wässrige Elektrolyt frei von $[C_2Py]^+$ -Kationen ist. Ein Zyklieren zwischen $SoC = 100\%$ und $SoC = 70\%$ ist möglich. Es können jedoch nur 30 % des Kapazitätsbereichs des Elektrolyten ausgenutzt werden. Die nutzbare Elektrolytkapazität ist auf $53,9\text{ Ah L}^{-1}$ begrenzt, wobei in wässrigen BCA-freien Elektrolyten und per *SoC*-Definition eine praktisch nutzbare Kapazität von $179,6\text{ Ah L}^{-1}$ erreicht wird. $[C_2Py]^+$ -Kationen in der wässrigen Lösung führen zu folgenden unerwünschten Auswirkungen auf die Zellleistung:

- (1) Während des Ladens befinden sich Br_2 und $[C_2Py]^+(aq)$ -Kationen in der positiven Halbzelle und bilden flüssige Salzschorle $[C_2Py]Br_{2n+1}$. Geringe Leitfähigkeiten der Salzschorle im Elektrodenfilz führen zu einem Anstieg der Überspannung, bis alle Kationen in der Salzschorle in der Elektrode gebunden sind. Das Umpumpen von hochkonzentrierter Salzschorle durch die positive poröse Elektrode ist daher nicht geeignet. Das Phänomen ist reversibel und am Ende des Ladevorgangs, sowie während des Entladevorgangs, nicht mehr vorhanden.
- (2) Während der Entladung werden $[C_2Py]^+$ -Kationen aus der Salzschorle in die wässrige Phase freigesetzt und wechselwirken mit den Sulfonatgruppen der PFSA-Membran, was zu einer geringeren Membranleitfähigkeit führt. Die organischen Kationen in Wechselwirkung mit Sulfonatgruppen führen durch ihren hydrophoben Charakter zu einer Verdrängung von Wasser aus der Membran. Die organischen Kationen in Wechselwirkung mit Sulfonatgruppen führen zu hydrophoben Zonen in der Membran, was zu einer Austrocknung der mit Wasser gequollenen Membran führt. Mit steigender Zyklenzahl N führen zunehmende Konzentrationen von $[C_2Py]^+(aq)$ in der wässrigen Elektrolytphase zu steigenden Membranwiderständen.

Der langfristige Einfluss von BCA-Kationen in Elektrolyten auf das Zyklerverhalten der Bromhalbzelle

und einer H_2/Br_2 -Zelle mit PFSA-Membran wurde am Beispiel von 1-Ethylpyridin-1-iumbromid $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ als BCA in einem Zyklierversuch über 30 Zyklen untersucht. Ein Zyklieren im Bereich SoC 100-80 % ist weitgehend ohne Einfluss des BCA-Kations möglich. Für Entladungen im Bereich SoC 100-70 % und SoC 100-60 % tritt der Einfluss von $[\text{C}2\text{Py}]^+(\text{aq})$ -Kationen auf die Zyklierleistung ab Zyklus $N = 16$ bzw. über die gesamten 30 Zyklen zum Vorschein. Es werden $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen aus der Salzschmelze freigesetzt, die in der Bromhalbzelle und an der Membran die Leistungsfähigkeit limitieren. Ohmsche Zellwiderstände $R(\text{ohm})$ steigen stark an. Die Wechselwirkung der $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen mit der Membran sind generell nicht reversibel im Zellbetrieb.

Über eine längere Zyklenlaufzeit werden Effekte von Elektrolytübertritt über die Membran und damit ein Verlust an Elektrolyt sichtbar. Neben Wasser und HBr kommt es zu verstärktem Br_2 -Übertritt, der im Betrieb zu niedrigeren Zellspannungen E führt. Die Verarmung an Br_2 in wässriger Lösung durch den Übertritt in die negative Halbzelle bewirkt die Freisetzung von Br_2 und $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen aus der Salzschmelze, wodurch beide Phasen im Gleichgewicht gehalten werden. Im wässrigen Elektrolyten gelöstes $[\text{C}2\text{Py}]^+$ führt zu einer reduzierten Nutzbarkeit der verfügbaren Elektrolytkapazität auf maximal 53,9 Ah L^{-1} oder 30 % der theoretischen Kapazität (179,6 Ah L^{-1}). Ohne Einfluss von $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen auf die Bromhalbzelle und die Membran werden Energieeffizienzen von bis zu $EE = 79,5\%$ in der Zelle erreicht, während der Einfluss von $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen und sinkende Br_2 -Konzentrationen durch den Übertritt an Br_2 in die negative Wasserstoffhalbzelle zu geringeren Werten mit einem Minimum von $EE = 37,1\%$ führen. Dies ist in Abbildung 73 über die Zyklenzahl dargestellt. Die Ergebnisse der Zellversuche sind in Abbildung 74 in Form von Piktogrammen dargestellt.

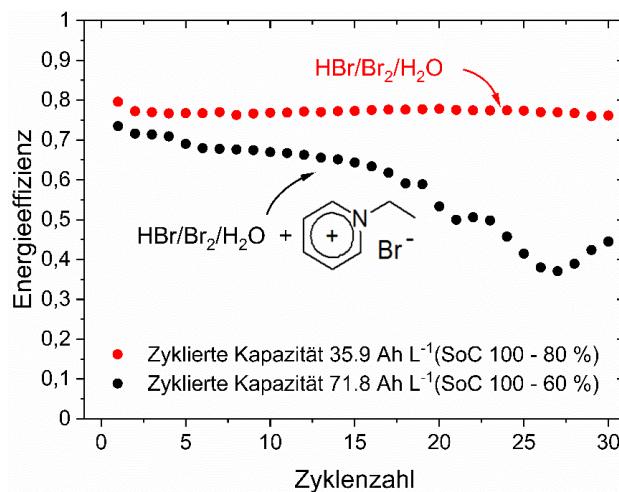


Abbildung 73: Energieeffizienz für Zyklierversuche mit $i = +/- 50 \text{ mA cm}^{-2}$ zwischen SoC 100-80 % (rot) und SoC 100-60 % (schwarz) in Abhängigkeit von der Zyklenzahl N . Für SoC 100-80 % wird eine Kapazität von 53,9 Ah L^{-1} zykliert, wobei der Elektrolyt frei von $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen ist, während für SoC 100-60 % eine Kapazität von 71,8 Ah L^{-1} zykliert wurde, wobei $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen im wässrigen Elektrolyten freigesetzt vorlagen.

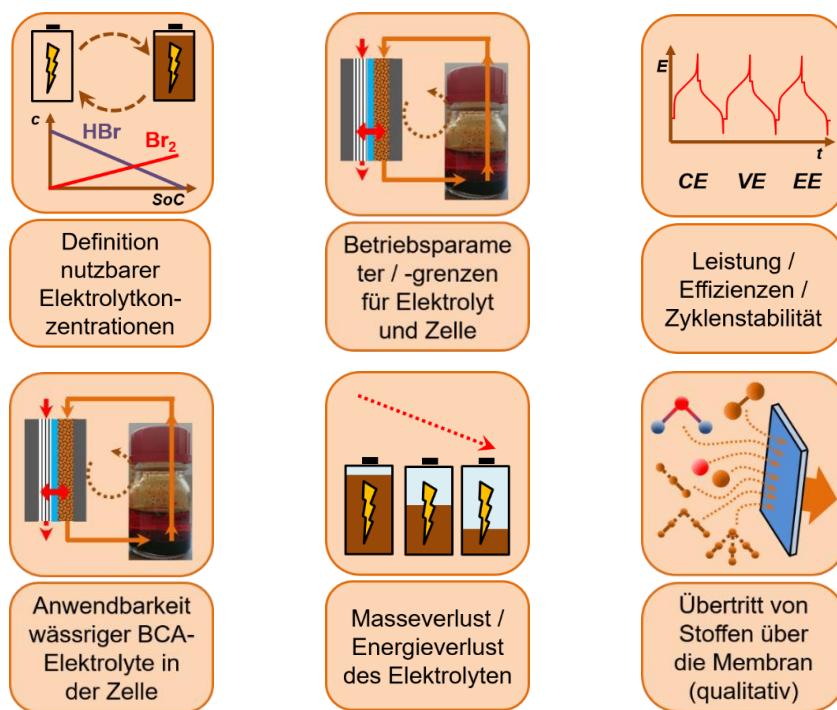


Abbildung 74: Erreichte Ziele und Untersuchungsergebnisse aus Zellversuchen in der H_2/Br_2 -RFB mit $[\text{C}2\text{Py}]\text{Br}$ -haltigen $\text{HBr}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyten.

Aufgrund der Problematik, dass $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen im wässrigen Elektrolyten in der Zelle sowohl die Membranleistung als auch die Elektrolytleitfähigkeit in der Zelle stark limitieren, wurde als weiteres Ziel ein Elektrolyt erfolgreich entwickelt, bei dem möglichst $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -freie wässrige Elektrolyte in der Zelle verwendet werden. Gleichzeitig werden weiterhin ausreichende Mengen an Br_2 ($> 74,2$ mol% Br_2) in der Salzschmelze des Elektrolyten gebunden, sodass eine sichere Anwendung dieses Elektrolyten vorliegt. Diese erfolgreiche Weiterentwicklung wurde durch eine Veränderung der Elektrolytmischung erreicht. Durch einen Überschuss an Br_2 im gesamten SoC -Bereich, welcher nicht zur Energiespeicherung genutzt wird, wird aktiv in das BCA-Löslichkeitsgleichgewicht (Gl. 12) von Br_{2n+1}^- -Anionen und $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen eingegriffen und große Mengen (> 94 mol%) der $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen aus der wässrigen Phase in die verfügbare Salzschmelze innerhalb des gesamten Betriebsbereichs zwischen ($\text{SoC} = 0\%$ und 100%) überführt. Nachteilige Auswirkungen, wie die Bildung von gering leitfähiger Salzschmelze in der Bromhalbzelle und niedrige Leitfähigkeiten der PFSA-Membranen bei deren Kontakt mit organischen $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen sind stark verringert, während Brom gleichzeitig weiterhin sicher in der Salzschmelze gespeichert ist. Die Leitfähigkeit des wässrigen Elektrolyten entspricht dabei weitestgehend der Leitfähigkeit von wässrigen HBr -Elektrolyten, wodurch ein Maximum an möglicher Leitfähigkeit für den Elektrolyten im gesamten SoC -Bereich ermöglicht wurde. Der Grotthuß-Hopping-Mechanismus der Protonen ist dabei stark verbessert, da große Ionen wie $[\text{C}2\text{Py}]^+$ -Kationen und Br_3^- , Br_5^- und Br_7^- -Anionen nur in geringem Anteil in der wässrigen Lösung vorhanden sind und den Transport von Ladungen im Elektrolyten kaum behindern.

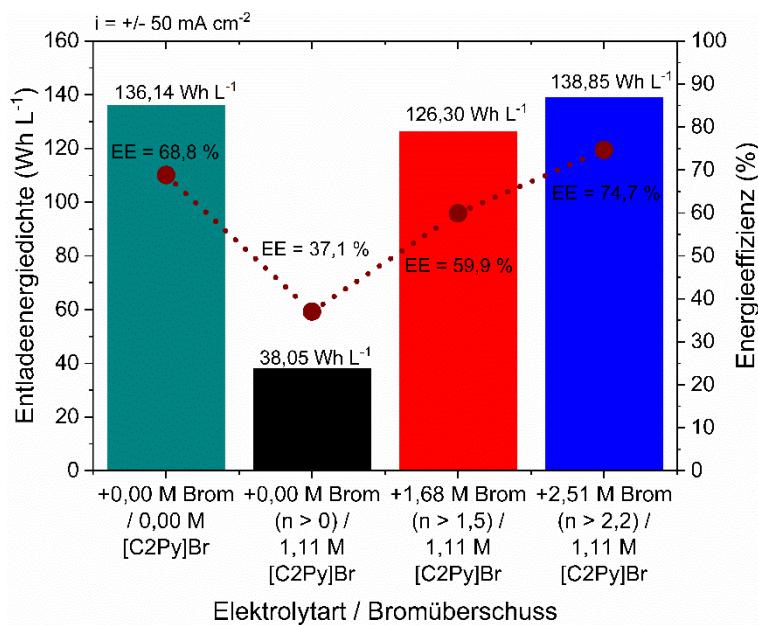
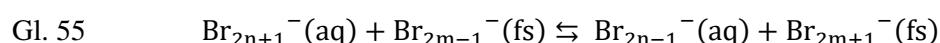
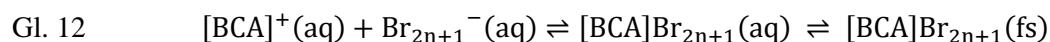


Abbildung 75: Vergleich von volumetrischen Energieentladedichten und Energieeffizienzen für das Zyklieren eines BCA-freien HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten mit [C2Py]⁺-haltigen Elektrolyten mit unterschiedlichen Br₂-Überschüssen (+0,00 M, +1,68 M und +2,51 M Br₂) bei einem Mindestverhältnis *n* zwischen den Stoffmengen von Br₂ zu [C2Py]Br von *n* > 0, *n* > 1,5 und *n* > 2,2). Alle Ergebnisse beruhen auf Zyklerversuchen mit *i* = +/- 50 mA cm⁻².

Es wird eine steigende Performance der Zelle erreicht, vergleichbar mit dem Betrieb einer H₂/Br₂-RFB mit BCA-freien HBr/Br₂/H₂O-Elektrolyten, wie in Abbildung 75 dargestellt ist. Durch einen Überschuss von +1,68 M Br₂ für einen *SoC* = 0 % nimmt die nutzbare Kapazität des Elektrolyten bereits von 53,8 Ah L⁻¹ auf 179,6 Ah L⁻¹ zu. Dies bedeutet, dass der Elektrolyt im gesamten definierten Konzentrationsbereich von *SoC* = 0 % bis *SoC* = 100 % zykliert werden kann. Neben der erhöhten nutzbaren Entladekapazität, wurde die Energieeffizienz von *EE* = 37,1 % (+0 M Br₂) über *EE* = 59,9 % (+1,68 M Br₂) auf *EE* = 74,7 % (+2,51 M Br₂) für Stromdichten von *i* = +/- 50 mA cm⁻² erhöht. Die Entladeenergiedichten steigen damit von $\Delta W(E) = 38,05 \text{ Wh L}^{-1}$ (+0 M Br₂) über $\Delta W(E) = 126,39 \text{ Wh L}^{-1}$ (+1,68 M Br₂) auf $\Delta W(E) = 138,85 \text{ Wh L}^{-1}$ (+2,51 M Br₂). Durch die Weiterentwicklung der Elektrolytmischung konnte damit eine Steigerung der nutzbaren Energiedichte von 364 % erreicht werden, während [C2Py]⁺-Kationen als BCAs im Elektrolyten eingesetzt werden.

Anhand der Verteilung von Br₂ in den Polybromiden Br_{2n+1}⁻ der Salzschmelze und der Konzentration von [C2Py]⁺(aq) und Br₂(aq) in der wässrigen Phase wurde erstmals festgestellt, dass parallel zum [BCA]⁺/Br_{2n+1}⁻-Löslichkeitsgleichgewicht nach Gl. 12 und zur eingeschränkten Löslichkeit von Br₂ in wässrigen Lösungen nach Gl. 54 ein Übertritt von Br₂ zwischen den Phasen durch einen Absorptionsprozess/Desorptionsprozess an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche nach Gl. 55 stattfindet, wenn die wässrige Phase frei von [C2Py]⁺-Kationen ist.



Bei Änderung der Elektrolytzusammensetzung, bzw. bei einem Mangel an $[C2Py]^+/[BCA]^+$ -Kationen in der wässrigen Elektrolytphase durch Zugabe eines Überschusses an Br_2 ist der Übertritt von Brom durch diesen Absorptionsvorgang nach Gl. 55 weiterhin erfolgreich möglich. Bei einem Überschuss von Br_2 im Elektrolyten von $\geq 1,68$ M Br_2 liegen beide Phasen für $\vartheta > -12$ °C als Flüssigkeiten für die untersuchten Bromüberschüsse vor und ermöglichen so prinzipiell auch einen Betrieb in der Winterzeit, wenn diese Temperatur nicht unterschritten wird. Die Ergebnisse der Elektrolytoptimierung sind in Abbildung 76 in Form von Piktogrammen dargestellt.

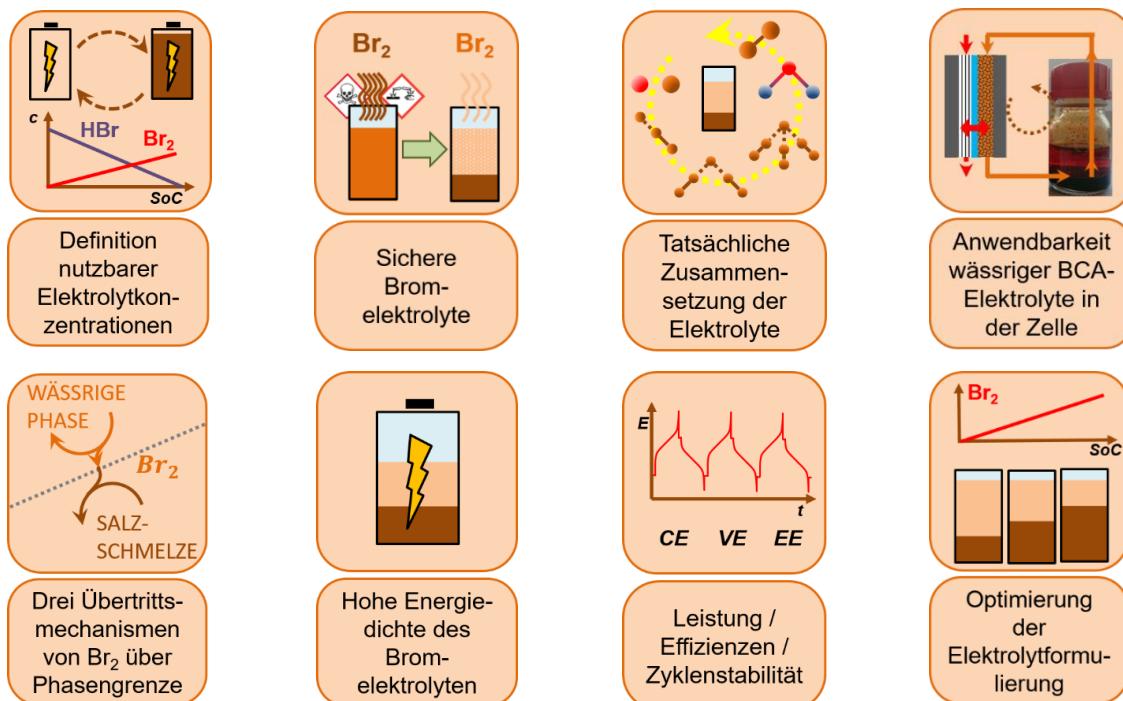


Abbildung 76: Erreichte Ziele und Untersuchungsergebnisse durch die Optimierung von $HBr/Br_2/[C2Py]Br/H_2O$ -Elektrolyte in Form von Zufügen eines Überschusses an Br_2 und Beeinflussung des $BCA-Br_2$ -Löslichkeitsgleichgewichts.

Durch den Einsatz von Bromkomplexierungsadditiven (BCAs) wurde in dieser Arbeit ein kostengünstiger und sicherer Hochenergie-Elektrolyt ($CoE = \text{ca. } 57$ EUR kWh^{-1} Anschaffungskosten) auf Basis von Br_2 , HBr und dem Bromkomplexierungsmittel $[C2Py]Br$ für die Wasserstoff-Brom-RFB entwickelt. Mit diesem Elektrolyten konnte eine praktisch nutzbare Kapazität von $179,6$ Ah L^{-1} und eine Energiedichte im Entladebetrieb ($i = -100$ mA cm^{-2}) von $\Delta W = 123,2$ Wh L^{-1} mit einer Energieeffizienz von $EE = 64,2$ % erzielt werden. In diesem Elektrolyten ist das $[C2Py]^+$ -Kation während des gesamten Lade- und Entladevorgangs in der Salzschorze gebunden. Mit dieser Formulierung konnte erstmals ein sicherer Hochenergie-Elektrolyt eingesetzt werden, welcher nahezu eine ähnliche Leistungscharakteristik zum BCA-freien wässrigen Elektrolyten ($179,6$ Ah L^{-1} / $\Delta W = 131,8$ Wh L^{-1} ($i = -100$ mA cm^{-2})) bei einer Energieeffizienz von $EE = 65,9$ % besitzt, jedoch durch die Bindung von Br_2 in der nichtwässrigen Phase wesentlich sicherer betrieben werden kann.

15 Ausblick / Verwertung

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich verschiedene Möglichkeiten zur Verwertung der Ergebnisse für die Weiterentwicklung von Elektrolytmischungen und -systemen für die H₂/Br₂-RFB oder andere brombasierte Elektrolyte wie z.B. die Zn/Br₂-RFB. Hierbei bleibt das Ziel einen Hochenergieelektrolyten zu erhalten, wobei eine Zellperformance vergleichbar der von BCA-freien Elektrolyten erreicht werden soll. Es liegt sowohl die praktische Anwendung im Fokus, als auch die Modellierung und Simulation von chemischen und elektrochemischen Zusammenhängen zwischen Elektrolyt und Zelle.

Obwohl durch diese Arbeit und durch frühere Informationen aus der Literatur Eigenschaften von BCA-freien wässrigen HBr/Br₂-Elektrolyten bekannt sind, sind für die untersuchten hohen Konzentrationen $c(\text{Br}_2) > 0,5 \text{ M}$ und $c(\text{HBr}) > 1 \text{ M}$ in wässrigen Elektrolyten die tatsächlichen Polybromidgleichgewichtsreaktionen für Br₃⁻, Br₅⁻ und Br₇⁻ und deren Zusammenhänge untereinander nicht ermittelt oder veröffentlicht. Die in der Literatur verwendeten Gleichgewichte können nur eingeschränkt angewendet werden und gleichzeitig sollten Gleichgewichtskonstanten für neue Gleichgewichtsreaktionen der Polybromidbildung und für diese hohen Konzentrationen neu betrachtet und ermittelt werden. Hierzu sind die Eigenschaften, wie die begrenzte Bromlöslichkeit in wässrigen HBr-Lösungen und die sich ändernde Stärke der Wechselwirkungen zwischen HBr, H₂O und Br₂ im Elektrolyten zu beachten. Nachdem die experimentellen Daten aufgrund dieser Arbeit bekannt sind und Untersuchungsmethoden ausführlich erklärt wurden, sollte durch Modellierung und Simulation die Anwendung anderer Gleichgewichtsreaktionen validiert werden.

Aufgrund der großen Anzahl an untersuchten BCAs mit unterschiedlicher Grundstruktur und unterschiedlichen Seitenketten kann die Auswahl und Untersuchung weiterer BCAs nach dem hier genannten und angewendeten Ausschlussverfahren erleichtert werden, wobei der Untersuchungsweg in dieser Arbeit als Roadmap festgelegt wurde: BCA-Löslichkeit in HBr-Lösungen, Stabilität der flüssigen Salzschmelze, Brombindungsfähigkeit der Salzschmelze und Bromkonzentration in der wässrigen Lösung, Bromkonzentration und Stabilität der Salzschmelze im gesamten SoC-Bereich des Elektrolyten, Leitfähigkeit der wässrigen Lösung und BCA-Konzentration in wässriger Elektrolytlösung. Gleichzeitig kann bereits anhand der hier genannten Ergebnisse eine Vorauswahl an [BCA]⁺-Molekülen durchgeführt werden, die vor allem zum Ausschluss von einigen BCAs führen: symmetrische [BCA]⁺-Moleküle mit (mehreren) unpolaren, langen Seitenketten.

Der Übertritt von HBr, Br₂ und Wasser über die PFSA-Membran führt zu einem Verlust an Elektrolytkapazität und ermöglicht auf Dauer nachteilige Effekte durch die Freisetzung von [BCA]⁺-Kationen in der Zelle und im Tank. Langfristig sollte dieser Übertritt verringert werden. Dies könnte erfolgen, indem die Wasserstoffhalbzelle mit einem bestimmten Wasserstoffdruck betrieben wird und ein Übertritt von Elektrolyt begrenzt auftritt. Auf beiden Seiten sollte dafür der Druck ähnlich hoch sein, dabei könnte auch ein poröser Separator eingesetzt werden. Eine Abtrennung des übergetretenen Elektrolyten und Rückführung

in den Elektrolyttank könnte diese Herausforderung ebenfalls beheben.

Grundsätzlich kann der Einsatz eines mikroporösen Separators Herausforderungen an der PFSA-Membran umgehen. Beide Halbzellen sollten mit einem entsprechenden Druck betrieben werden, sodass ein Übertritt von Elektrolyt verhindert wird, jedoch gleichzeitig der Transport von Protonen und Bromid in feuchten Separator ermöglicht wird. Auch die Wechselwirkung der einfach negativ geladenen Sulfonatgruppe mit dem positiv geladenen Kation des BCAs wird so gänzlich unterbunden. Ein Einfluss von $[C2Py]^+$ -Kationen auf die Kinetik der Wasserstoffhalbzelle muss dabei weiterführend untersucht werden.

Durch die neuartige Elektrolytformulierung, die auf einer Erhöhung der Bromkonzentration basiert, ergibt sich die Möglichkeit BCAs mit höherer Brombindungsstärke einzusetzen. 1-*n*-Hexylpyridin-1-iumbromid $[C6Py]Br$ zum Beispiel bindet Br_2 in einer Lösung aus $c(Br_2) = 1,11\text{ M}$, $c(HBr) = 5,48\text{ M}$ und $c([C6Py]Br) = 1,11\text{ M}$ zu 98,6 mol% in der Salzschnmelze, wobei $[C6Py]^+$ -Kationen in der wässrigen Lösung bei zwischen $40 \leq SoC \leq 100\text{ \%}$ bereits mit weniger als 5 mol% gegenüber $c([C6Py]Br) = 1,11\text{ M}$ bei $SoC = 0\text{ \%}$ vorliegen. Verknüpft man dieses BCA mit einem Bromüberschuss in der Elektrolytmischung, sollte eine Nutzung beider Effekte nutzbar sein: Erhöhung der Br_2 -Konzentration zu anwendbaren Entladekonzentrationen im gesamten SoC -Bereich und gleichzeitig Speicherung der gesamten $[C6Py]^+$ -Menge in der Salzschnmelze. Das zunächst für die Anwendung eher nachteilige BCA könnte hierbei zu einer Verbesserung der Eigenschaften des Elektrolyten führen und sollte weiter untersucht werden.

Auch wenn die Elektrolytzusammensetzung für die H_2/Br_2 -RFB in erster Linie auf Elektrolytmischungen aus HBr und Br_2 in H_2O beruht, können einzelne Ergebnisse für Vergleiche bzw. als Informationen für die Entwicklung von Zinkbromid/ Br_2 -Elektrolyte für Zn/Br_2 -RFB übertragen werden. Natürlich unterscheiden sich Protonen H^+ und Zinkionen Zn^{2+} deutlich und werden zu unterschiedlichen Ergebnissen führen, jedoch ist zu erwarten, dass die Eigenschaften der Elektrolyte bei Kontakt der Polybromide mit $[BCA]^+$ -Kationen ähnlich sein werden.

Das Ergebnis, dass $[C2Py]^+$ -Kationen und damit allgemein $[BCA]^+$ -Kationen im wässrigen Elektrolyten zu Leistungseinbußen in der Brom/Bromid-Halbzelle führen, kann für eine abweichende Entwicklung genutzt werden. Im Elektrolyten sind $[BCA]^+$ Kationen frei beweglich. Gelingt es allerdings diese Kationen im Tank oder einer Art Durchflusszelle fest zu binden, wird die Bromspeicherung ebenfalls in diese Durchflusszelle verlagert. Die Idee ist dabei $[BCA]^+$ -Kationen an eine chemisch stabile Struktur zu binden, z.B. an ein stabiles Polymerrückgrat. Diese Polymerstruktur könnte als Schwamm mit den funktionalen $[BCA]^+$ -Gruppen in einer Durchlaufzelle installiert werden. Der Elektrolyt umströmt diese Struktur und Polybromide und Brom werden an den $[BCA]^+$ -Gruppen gebunden, sodass das Löslichkeitsgleichgewicht in der Durchflusszelle der eigentlichen H_2/Br_2 -RFB-Zelle vorgeschaltet ist. Der Austausch von Br_2 zwischen der wässrigen Phase und der an der Polymerstruktur angelagerten Salzschnmelze findet nur in der Durchflusszelle statt, in der die $[BCA]^+$ -Kationen festgebunden sind und diese keine Nachteile auf die Funktionsfähigkeit der Zelle ausüben. Durch Veränderung der Betriebsparameter könnte sogar

eine weitgehend konstante Bromkonzentration im Elektrolyten während des Entladevorgangs oder ein konstanter Stoffmengenstrom des Br_2 in die Zelle erreicht werden.

In dieser H_2/Br_2 -RFB-Technologie ist der Einsatz der zweiten Elektrolytphase, der flüssigen Salzschmelze aufgrund ihrer geringen Leitfähigkeit und der Wechselwirkung mit der PFSA-basierten Membran nicht ohne weiteres möglich. Dennoch hat die Salzschmelze aufgrund ihrer hohen Bromkonzentration ein hohes Potential für eine Anwendung in einer Br_2 -Batterie. Für die Anwendung von Salzschmelze in H_2/Br_2 -RFB ist es notwendig, in zukünftigen Studien folgende Punkte zu untersuchen, wobei die Eigenschaften der Salzschmelze zu berücksichtigen sind: Aufbau der Elektrode in der positiven Halbzelle (Filz, Kohlepapier, Dicke der Zelle [63], Verweilzeitcharakteristik), Adhäsion der Salzschmelze an der Elektrodenoberfläche in Abhängigkeit vom SoC, Koaleszenzeigenschaften von Emulsionen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Salzschmelze und die Brom/Bromid-Redoxkinetik aus der Salzschmelze. Diese Untersuchung betrachtet allerdings nur die Entladecharakteristik und soll zu höheren Entladeströmen führen. Eine PSFA-Membran könnte in diesem Fall durch einen porösen Separator ersetzt werden, da deren Leistungsfähigkeit in diesem Fall durch freiwerdende $[\text{BCA}]^+$ -Kationen limitiert wird.

Auch alternative Batterietechnologien können aufgrund der Verwertung der Ergebnisse dieser Arbeit vorgeschlagen werden. Im Fokus steht dabei eine membranlose Zn/Br_2 -Batterie, wobei die Elektrodenplatten horizontal angeordnet sind und es sich um keine RFB handelt, sondern die Elektrolyte ohne Umpumpen stationär in der Batterie vorhanden sind. In dieser Batterie dient die untere Elektrode für die Bromreaktion und besteht z.B. aus einem Schwamm aus Glaskohlenstoff, der komplett mit flüssiger Salzschmelze bedeckt ist. Dies ermöglicht, dass dauerhaft ein Teil der Elektrodenoberfläche in der Nähe der Flüssig-Flüssig-Phasengrenze vorhanden ist. Die Salzschmelze besteht dabei in erster Linie aus Br_3^- und Br_5^- um eine hohe Leitfähigkeit zu erhalten. Dies kann erneut mit einem Bromüberschuss erreicht werden, der dafür sorgt, dass $[\text{BCA}]^+$ -Kationen in der Salzschmelze zurückgehalten werden. Es eignen sich hierbei besonders starke BCAs, wie $[\text{C}_6\text{Py}]^+$ -Kationen, sodass kaum Brom in der wässrigen Lösung vorliegt und nicht mit abgeschiedenem Zink an der Zinkelektrode reagieren. Die Zinkelektrode ist oben in der Zelle horizontal angebracht. Zwischen der Zinkelektrode und der Salzschmelze befindet sich als Elektrolyt eine konzentrierte wässrige Lösung mit Zinkbromid. Um eine dendritenfreie Abscheidung von Zn zu erreichen, werden nur geringe Stromdichten angelegt, sodass möglichst eine plane Zinkoberfläche entsteht. Ohmsche Zellwiderstände aufgrund der geringen Leitfähigkeit der Salzschmelze sind zwar vorhanden, führen bei geringen Stromdichten aber zu geringeren Überspannungen im System. $[\text{BCA}]^+$ -Kationen in wässriger Lösung können ebenfalls zu einer dendritenfreien Abscheidung von Zink führen.

TEIL V – Referenzen und Anhang

16 Referenzen

[1] W. Schulz, Energiereport IV Die Entwicklung der Energiemarkte bis zum Jahr 2030: Energiewirtschaftliche Referenzprognose. Kurzfassung, Köln, Basel, 2005.

[2] D. Bronger, J. Wamser, Indien 2003: Indien – China: Vergleich zweier Entwicklungswege Teil III: Wirtschaftswachstum: Die makroökonomische (nationale) Analyse, s.n, Hamburg, 2003.

[3] O. Publishing, OECD-Umweltausblick bis 2050 - Die Konsequenzen des Nichthandelns, Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), Paris, 2012.

[4] M. Schlesinger, Entwicklung der Energiemarkte - Energiereferenzprognose: Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie, Basel, Köln, Osnabrück, 2014.

[5] J.-C. Victor, Le dessous des cartes: Conflicts 2030: Les facteurs. Mit offenen Karten - Konflikte 2030: Die Faktoren, 2012.

[6] J.-C. Victor, Le dessous des cartes: Villes de futur. Mit offenen Karten: Städte der Zukunft, 2014.

[7] J. Schindler, W. Zittel, Weltweite Entwicklung der Energie nachfrage und der Ressourcenverfügbarkeit: Öffentliche Anhörung von Sachverständigen durch die Enquête Kommission des Deutschen Bundestages "Nachhaltige Energieversorgung unter den Bedingungen der Globalisierung und der Liberalisierung", 2000.

[8] A. Breitkopf, Verteilung der weltweiten Energieerzeugung nach Energieträger im Jahr 2019: Struktur der Energieversorgung nach Energieträger 2019, 2019, <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167998/umfrage/weltweiter-energiemix-nach-energietaeger/>.

[9] A.Z. Weber, M.M. Mench, J.P. Meyers, P.N. Ross, J.T. Gostick, Q. Liu, J. Appl. Electrochem. 41 (2011) 1137–1164. <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0348-2>.

[10] United Nations, Framework Convention on Climate Change - Adoption of Paris Agreement: FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1, 2015.

[11] United Nations, Rahmenübereinkommen der vereinten Nationen über Klimaänderungen - Weltgipfel Rio de Janeiro, 1992.

[12] D.M. Bodansky, Am. Rev. Energy Environ. (1995) 426–461.

[13] Tagesschau, Neuer Entwurf, abgeschwächtes Novum: COP Abschlusserklärung, 2021, <https://www.tagesschau.de/ausland/europa/klimagipfel-abschlusserklaerung-103.html>, accessed 13 November 2021.

[14] J. Wettengel, Germany's carbon pricing system for transport and buildings, 2021, <https://www.cleanenergywire.org/factsheets/germanys-planned-carbon-pricing-system-transport-and-buildings>, accessed 10 August 2021.

[15] Tagesschau, Verbrauchern droht weiterer Aufschlag: Steigende Strompreise, 2021, <https://www.tagesschau.de/wirtschaft/verbraucher/deutschland-strompreise-aufschlag-101.html>, accessed 24 September 2021.

[16] A.Z. Weber, T. van Nguyen, J. Electrochem. Soc. 163 (2015) Y1. <https://doi.org/10.1149/2.0331601jes>.

[17] C. Wesley, F. Will, A. Chad, Cost Projections for Utility-Scale Battery Storage: 2021 Update: Technical Report, Golden, OA, 2021.

[18] J. Rugolo, M.J. Aziz, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 7151–7160. <https://doi.org/10.1039/C2EE02542F>.

[19] A.J. Cavallo, J. Sol. Energy Eng. 123 (2001) 387. <https://doi.org/10.1115/1.1409556>.

[20] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 9776–9809. <https://doi.org/10.1002/anie.201410823>.

[21] P.V. Braun, J. Cho, J.H. Pikul, W.P. King, H. Zhang, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 16 (2012) 186–198. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.05.002>.

[22] F. Mitlitsky, B. Myers, A.H. Weisberg, Energy Fuels 12 (1998) 56–71. <https://doi.org/10.1021/ef970151w>.

[23] F. Beck, P. Rüetschi, Electrochim. Acta 45 (2000) 2467–2482. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00344-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00344-3).

[24] H. Chen, T.N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, Prog. Nat. Sci. 19 (2009) 291–312. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>.

[25] C. Doetsch, J. Burfeind, Batterietechnologien - jenseits von Lithium und Blei: Leopoldina-Symposium "Energiespeicher - Der fehlende Baustein der Energiewende", Halle, 2014.

[26] I. Stadler, M. Sterner (Eds.), Energiespeicher: Bedarf, Technologien, Integration, 2. korrigierte und ergänzte Auflage, Springer Vieweg, Berlin, 2017.

[27] V. Amstutz, K.E. Toghill, C. Cominellis, Girault H. H., Bulletin Fachzeitschrift und Verbandsinformationen von Electrosuisse und VSE. 10 (2012) 35–40.

[28] W. Kangro, Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie. Dr. Walther Kangro, 1949.

[29] P.C. Butler, P.A. Eidler, P.G. Grimes, in: D. Linden, T.B. Reddy (Eds.), *Handbook of batteries*. 3. ed., McGraw-Hill, New York, NY, 2002, 39.1 - 39.22.

[30] T.V. Nguyen, R.F. Savinell, *The Electrochemical Society Interface* (2010) 54–56.

[31] Ponce de León, C., A. Frías-Ferrer, J. González-García, D.A. Szántó, F.C. Walsh, *J. Power Sources* 160 (2006) 716–732. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.095>.

[32] M.L. Perry, A.Z. Weber, *J. Electrochem. Soc.* A5064–A5067.

[33] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychick, R. Robins, All-vanadium redox battery, Google Patents, 1988, <http://www.google.com/patents/US4786567>.

[34] M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon, H. Verseema, *Int. J. Energy Res.* 34 (2010) 182–189. <https://doi.org/10.1002/er.1658>.

[35] K.T. Cho, M.C. Tucker, A.Z. Weber, *Energy Technol.* 4 (2016) 655–678. <https://doi.org/10.1002/ente.201500449>.

[36] Y.V. Tolmachev, *Russ. J. Electrochem.* 50 (2014) 301–316. <https://doi.org/10.1134/S1023193513120069>.

[37] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2459–2465. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87084-D](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87084-D).

[38] J. Noack, J. Tübke, S. Berthold, *Energy 2.0-Kompendium* (2009) 200–202.

[39] R.S. Baldwin, NASA Technical Memorandum 89862 (1987) 1–26.

[40] H.M. Kreutzer, Characterization of the hydrogen-bromine flow battery for electrical energy storage. Master Thesis, University of Kansas, 2012.

[41] H. Vafiadis, M. Skyllas-Kazacos, *J. Membr. Sci.* 279 (2006) 394–402. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.12.028>.

[42] L.H. Thaller, Electrically rechargeable REDOX flow cell, Google Patents, 1975, <http://www.google.com/patents/US3996064>.

[43] J.A. Kosek, La Conti, A. B., General Electric company / Electrochemical Energy conversion programms (1984) 1–32.

[44] R.S. Yeo, D.-T. Chin, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 549–555. <https://doi.org/10.1149/1.2129710>.

[45] T. Mussini, G. Faita, *Encyclopedia of electrochemistry of the elements: Bromine*, Dekker, New York, 1973.

[46] W.M. Haynes, D.R. Lide, in: W.M. Haynes, D.R. Lide (Eds.), *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. 96. ed., 2015–2016, CRC Press, Boca Raton, Fla., 2015, pp. 5–74.

[47] N.V. Roznyatovskaya, V.A. Roznyatovsky, C.-C. Höhne, M. Fühl, T. Gerber, M. Küttinger, J. Noack, P. Fischer, K. Pinkwart, J. Tübke, *Journal of Power Sources* 363 (2017) 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.100>.

[48] C. Blanc, A. Rufer, *Paths to Sustainable Energy* (2010) 333–358. <https://doi.org/10.5772/13338>.

[49] B. Huskinson, M.P. Marshak, C. Suh, S. Er, M.R. Gerhardt, C.J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R.G. Gordon, M.J. Aziz, *Nature* 505 (2014) 195–198. <https://doi.org/10.1038/nature12909>.

[50] P. Fischer, P. Mazúr, J. Krakowiak, *Molecules* 27 (2022) 560. <https://doi.org/10.3390/molecules27020560>.

[51] M. Küttinger, J.K. Włodarczyk, D. Daubner, P. Fischer, J. Tübke, *RSC Adv.* 11 (2021) 5218–5229. <https://doi.org/10.1039/D0RA10721B>.

[52] M. Küttinger, J. Noack, R. Elazari, R. Costi, K. Pinkwart, J. Tübke, in: *International Flow Battery Forum 2017 - Conference papers*, pp. 46–47.

[53] B.B.M. Cantu, P. Fischer, D. Zitoun, J. Tübke, K. Pinkwart, *Energies* 14 (2021) 4945. <https://doi.org/10.3390/en14164945>.

[54] F.T. Wandschneider, M. Küttinger, J. Noack, P. Fischer, K. Pinkwart, J. Tübke, H. Nirschl, *Journal of Power Sources* 259 (2014) 125–137. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.087>.

[55] J. Noack, G. Cognard, M. Oral, M. Küttinger, N. Roznyatovskaya, K. Pinkwart, J. Tübke, *Journal of Power Sources* 326 (2016) 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.121>.

[56] M. Skyllas-Kazacos, M. Kazacos, A. Mousa, Metal halide redox flow battery, Google Patents, 2003, <http://www.google.com/patents/US20050244707>.

[57] S. Barnartt, D.A. Forejt, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 1201. <https://doi.org/10.1149/1.2425960>.

[58] K.J. Cathro, *J. Power Sources* 23 (1988) 365–383. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(88\)80081-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(88)80081-8).

[59] E.E. Kalu, R.E. White, *AIChE J.* 37 (1991) 1164–1174. <https://doi.org/10.1002/aic.690370806>.

[60] G. Gershinsky, P. Nanikashvili, R. Elazari, D. Zitoun, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 4678–4685. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.8b00808>.

[61] K.T. Cho, P. Ridgway, A.Z. Weber, S. Haussener, V. Battaglia, V. Srinivasan, K.T. Cho, P. Ridgway, A.Z. Weber, S. Haussener, V. Battaglia, V. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1806–A1815. <https://doi.org/10.1149/2.018211jes>.

[62] J. Tübke, J. Noack, L. Wietschel, *TATuP* 24 (2015) 29–40. <https://doi.org/10.14512/tatup.24.3.29>.

[63] F. Will, C. Iacovangelo, J. Jackowski, F. Secor, Assessment of the zinc-bromine battery for utility load leveling. Final report: Final Report, New York, 1978.

[64] F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources* 189 (2009) 1212–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.113>.

[65] E. Sánchez-Díez, E. Ventosa, M. Guarnieri, A. Trovò, C. Flox, R. Marcilla, F. Soavi, P. Mazur, E. Aranzabe, R. Ferret, *Journal of Power Sources* 481 (2021) 228804. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228804>.

[66] D. Bryans, V. Amstutz, H. Girault, L. Berlouis, *Batteries* 4 (2018) 54. <https://doi.org/10.3390/batteries4040054>.

[67] M. Nakatsuji-Mather, T.K. Saha 1–8. <https://doi.org/10.1109/PESGM.2012.6344777>.

[68] Q. Lai, H. Zhang, X. Li, L. Zhang, Y. Cheng, *J. Power Sources* 235 (2013) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.193>.

[69] T.I. Evans, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 2725. <https://doi.org/10.1149/1.2100277>.

[70] L. Zhang, Q. Lai, J. Zhang, H. Zhang, *ChemSusChem* 5 (2012) 867–869. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100530>.

[71] S. Biswas, A. Senju, R. Mohr, T. Hodson, N. Karthikeyan, K.W. Knehr, A.G. Hsieh, X. Yang, B.E. Koel, D.A. Steingart, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 114–120. <https://doi.org/10.1039/C6EE02782B>.

[72] W. Glass, G.H. Boyle, in: H.R. Linden, G.J. Young (Eds.), *Fuel cell systems: Symposium sponsored by the Division of Fuel Chemistry at the 145th and 146th meetings, American Chemical Society, Washington D. C.*, 1965, pp. 203–220.

[73] L. THALLER, *NASA Technical Memorandum 79143* (1979). <https://doi.org/10.2514/6.1979-989>.

[74] K.T. Cho, P. Albertus, V. Battaglia, A. Kojic, V. Srinivasan, A.Z. Weber, *Energy Technology* 1 (2013) 596–608. <https://doi.org/10.1002/ente.201300108>.

[75] Y.A. Hugo, W. Kout, G. Dalessi, A. Forner-Cuenca, Z. Borneman, K. Nijmeijer, *Processes* 8 (2020) 1492. <https://doi.org/10.3390/pr8111492>.

[76] N. Singh, E.W. McFarland, *J. Power Sources* 288 (2015) 187–198. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.114>.

[77] Y.A. Hugo, W. Kout, F. Sikkema, Z. Borneman, K. Nijmeijer, *J. Storage Mater.* 27 (2020) 101068. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101068>.

[78] Y.A. Hugo, N. Mazur, W. Kout, F. Sikkema, Z. Borneman, K. Nijmeijer, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) A3004–A3010. <https://doi.org/10.1149/2.0951913jes>.

[79] V. Livshits, A. Ulus, E. Peled, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1358–1362. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.06.021>.

[80] G.G. Barna, Frank S. N., T.H. Teherani, L.D. Weedon, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1973. <https://doi.org/10.1149/1.2116003>.

[81] K. Saadi, P. Nanikashvili, Z. Tatus-Portnoy, S. Hardisty, V. Shokhen, M. Zysler, D. Zitoun, *J. Power Sources* 422 (2019) 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.043>.

[82] H. Kreutzer, V. Yarlagadda, T. van Nguyen, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) F331–F337. <https://doi.org/10.1149/2.086207jes>.

[83] R.S. Yeo, McBeen J., *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1682. <https://doi.org/10.1149/1.2128776>.

[84] G. Lin, P.Y. Chong, V. Yarlagadda, T.V. Nguyen, R.J. Wycisk, P.N. Pintauro, M. Bates, S. Mukerjee, M.C. Tucker, A.Z. Weber, *J. Electrochem. Soc.* A5049–A5056.

[85] G. Schuetz, P. Fiebelmann, *Int. J. Hydrog. Energy* (International Journal of Hydrogen Energy) 5 (1980) 305–316.

[86] G. Schuetz, *Int. J. Hydrog. Energy* (International Journal of Hydrogen Energy) 1 (1977) 379–388.

[87] G. Poon, A. Parasuraman, T.M. Lim, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* 107 (2013) 388–396. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.084>.

[88] R.M.J. Withers, F.P. Lees, *J. Hazard. Mater.* 13 (1986) 279–299. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(86\)85002-6](https://doi.org/10.1016/0304-3894(86)85002-6).

[89] P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of toxicology*, Third edition, Academic Press an imprint of Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, 2014.

[90] J. Fischer, J. Bingle, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6511–6512. <https://doi.org/10.1021/ja01629a026>.

[91] A.W.C. Menzies, in: E.W. Washburn, G.K. Burgess, S. Dushman, J. Johnston, S.C. Lind, C.E. Mendenhall, R.B. and Moore (Eds.), International Critical Tables, Volume III. 1st edn, McGraw-Hill, New York, 1928, p. 201.

[92] D. Brown, in: P. Wexler (Ed.), Encyclopedia of toxicology. Third edition, Academic Press an imprint of Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, 2014, pp. 557–558.

[93] S. Chanda, H.M. Mehendale, in: Encyclopedia of Toxicology (Second Edition), pp. 342–344.

[94] S. Brownstein, A.E. Stillman, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 2061–2062. <https://doi.org/10.1021/j150582a022>.

[95] W.J. Hamer, H.J. DeWane, Electrolytic conductance and the conductances of the halogen acids in water, U. S. Government Printing Office, Washington D. C., 1970.

[96] A. Seidell, Solubilities of inorganic and organic compounds, D. Van Nostrand Company, New York, 1919.

[97] H.H. Binder, Lexikon der chemischen Elemente: Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten; mit 96 Abbildungen und vielen tabellarischen Zusammenstellungen, Hirzel, Stuttgart, Leipzig, 1999.

[98] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Standard Potentials in Aqueous Solution: Bromine, CRC Press, New York, 1985.

[99] W.M. Haynes (Ed.), CRC handbook of chemistry and physics: Electrochemical Series, 96. rev. ed., CRC Press, Boca Raton, Fla., 2015.

[100] R.W. Ramette, D.A. Palmer, *J. Solution Chem.* 15 (1986) 387–395. <https://doi.org/10.1007/BF00646261>.

[101] C. Fabjan, G. Hirss, Dechema Monographien Band 102 (1985) 149–161.

[102] K.J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1961.

[103] G. Jones, S. Baeckström, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 1524–1528. <https://doi.org/10.1021/ja01322a022>.

[104] R. Benizri, P. Lessart, P. Courvoisier, Hydrogen energy vector 1 (1980) 101–116. https://doi.org/10.1007/978-94-009-9042-5_10.

[105] W.C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* 32 (1910) 932–938. <https://doi.org/10.1021/ja01926a005>.

[106] F.P. Worley, *J. Chem. Soc., Trans.* 87 (1905) 1107–1123. <https://doi.org/10.1039/CT9058701107>.

[107] W.C. Bray, E.L. Connolly, *J. Am. Chem. Soc.* 33 (1911) 1485–1487. <https://doi.org/10.1021/ja02222a005>.

[108] M. Eigen, K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1355–1361. <https://doi.org/10.1021/ja00867a005>.

[109] H.A. Liebhafsky, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 1500–1505. <https://doi.org/10.1021/ja01322a016>.

[110] H.A. Liebhafsky, *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 3513–3519. <https://doi.org/10.1021/ja01267a085>.

[111] G.N. Lewis, M. Randall, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2348–2356. <https://doi.org/10.1021/ja02268a008>.

[112] R.C. Beckwith, T.X. Wang, D.W. Margerum, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 995–1000. <https://doi.org/10.1021/ic950909w>.

[113] T.X. Wang, M.D. Kelley, J.N. Cooper, R.C. Beckwith, D.W. Margerum, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5872–5878.

[114] G.N. Lewis, H. Storch, *J. Am. Chem. Soc.* 39 (1917) 2544–2554. <https://doi.org/10.1021/ja02257a005>.

[115] D.B. Scaife, H.J.V. Tyrrell, *J. Chem. Soc. O* (1958) 386–392. <https://doi.org/10.1039/JR9580000386>.

[116] R.O. Griffith, A. McKeown, A.G. Winn, *Trans. Faraday Soc.* 28 (1932) 101–107. <https://doi.org/10.1039/TF9322800101>.

[117] M.S. Sherrill, E.F. Izard, *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1928) 1665–1675. <https://doi.org/10.1021/ja01393a021>.

[118] M.E. Easton, A.J. Ward, B. Chan, L. Radom, A.F. Masters, T. Maschmeyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 7251–7260. <https://doi.org/10.1039/c5cp06913k>.

[119] X. Chen, M.A. Rickard, J.W. Hull, C. Zheng, A. Leugers, P. Simoncic, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 8684–8689. <https://doi.org/10.1021/ic100869r>.

[120] A.A. Jakowkin, *Z. Phys. Chem.* 20U (1896). <https://doi.org/10.1515/zpch-1896-2003>.

[121] W.M. Latimer, Oxidation Potentials. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, Prentice Hall, New York, 1953.

[122] J.K. Włodarczyk, M. Küttinger, A.K. Frie-drich, J.O. Schumacher, *Journal of Power Sources* (2021) 230202. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230202>.

[123] F.G. Will, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 36. <https://doi.org/10.1149/1.2128984>.

[124] K.D. Kreuer, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 29–39. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00632-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00632-3).

[125] R.S. Yeo 180 453–473. <https://doi.org/10.1021/bk-1982-0180.ch018>.

[126] E. Moukheiber, Understanding of the structure of perfluorinated sulfonic membranes for fuel cell. PhD thesis, Grenoble, 2011.

[127] J. Ostrowska, A. Narębska, *Colloid & Polymer Sci* 262 (1984) 305–310. <https://doi.org/10.1007/BF01410469>.

[128] K.M. Cable, K.A. Mauritz, R.B. Moore, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 33 (1995) 1065–1072. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090330710>.

[129] M.N. Szentirmay, N.E. Prieto, C.R. Martin, *The Journal of Physical Chemistry* 89 (1985) 3017–3023. <https://doi.org/10.1021/j100260a013>.

[130] D.J. Vaughan, *DuPont Innovation* (1973) 10–13.

[131] C. Heitner-Wirquin, *Polymer* 20 (1979) 371–374. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(79\)90103-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90103-4).

[132] S.R. Lowry, K.A. Mauritz, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4665–4667. <https://doi.org/10.1021/ja00534a017>.

[133] J. Ostrowska, A. Narebska, *Colloid & Polymer Sci* 261 (1983) 93–98. <https://doi.org/10.1007/BF01410686>.

[134] J. Fimrite, H. Struchtrup, N. Djilali, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1804. <https://doi.org/10.1149/1.1952627>.

[135] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics* 97 (1997) 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00082-9).

[136] H.L. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1880. <https://doi.org/10.1149/1.2127757>.

[137] R.S. Yeo, in: R.S. Yeo, T. Katan, D.-T. Chin (Eds.), *Transport processes in electrochemical systems*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1982, p. 178.

[138] G.G. Barna, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 2464. <https://doi.org/10.1149/1.2123568>.

[139] K.T. Cho, M.C. Tucker, M. Ding, P. Ridgway, V.S. Battaglia, V. Srinivasan, A.Z. Weber, *ChemPlusChem* 80 (2015) 402–411. <https://doi.org/10.1002/cplu.201402043>.

[140] J. Masud, T. van Nguyen, N. Singh, E. McFarland, M. Ikenberry, K. Hohn, C.-J. Pan, B.-J. Hwang, *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015) F455–F462. <https://doi.org/10.1149/2.0901504jes>.

[141] V.S. Bagotzky, Y.B. Vassilyev, J. Weber, J.N. Pirtskhalava, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 27 (1970) 31–46. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(70\)80200-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(70)80200-5).

[142] N.M. Marković, C.A. Lucas, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *Surf. Sci.* 365 (1996) 229–240. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00721-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00721-2).

[143] J.A. Kosek, A.B. Laconti, *J. Power Sources* 22 (1988) 293–300. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(88\)80024-7](https://doi.org/10.1016/0378-7753(88)80024-7).

[144] J.D. Luttmer, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1054. <https://doi.org/10.1149/1.2114014>.

[145] P. Ridgway, K.T. Cho, V. Battaglia, A.Z. Weber, V. Srinivasan, *Meet. Abstr.* (2011). <https://doi.org/10.1149/MA2011-02/13/695>.

[146] K.J. Cathro, K. Cedzynska, D.C. Constable, *J. Power Sources* 19 (1987) 337–356. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(87\)87009-X](https://doi.org/10.1016/0378-7753(87)87009-X).

[147] P. Singh, B. Jonshagen, *J. Power Sources* 35 (1991) 405–410. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(91\)80059-7](https://doi.org/10.1016/0378-7753(91)80059-7).

[148] L. Brewer, A.W. Searcy, *J. Chem. Educ.* 26 (1949) 548–552. <https://doi.org/10.1021/ed026p548>.

[149] W. Ramsay, S. Young, *J. Chem. Soc., Trans.* 49 (1886) 453–462. <https://doi.org/10.1039/CT8864900453>.

[150] R. Biswal, P.K. Agrawal, S.K. Dixit, S.V. Nakhe, *Opt. Eng.* 51 (2012) 114203. <https://doi.org/10.1117/1.OE.51.11.114203>.

[151] S.J. Bates, H.D. Kirschman, *J. Am. Chem. Soc.* 41 (1919) 1991–2001. <https://doi.org/10.1021/ja02233a016>.

[152] D. Bryans, B.G. McMillan, M. Spicer, A. Wark, L. Berlouis, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A3342–A3348. <https://doi.org/10.1149/2.1651713jes>.

[153] S.N. Bajpai, *J. Chem. Eng. Data* 26 (1981) 2–4. <https://doi.org/10.1021/je00023a002>.

[154] R.C. Rodgers, G.E. Hill, *British Journal of Anaesthesia* 50 (1978) 415–424. <https://doi.org/10.1093/bja/50.5.415>.

[155] D.J. Eustace, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 528–532. <https://doi.org/10.1149/1.2129706>.

[156] E. Lancy, B.-Z. Magnes, I. Ben-David, M. Freiberg, *ECS Trans.* 53 (2013) 107–115. <https://doi.org/10.1149/05307.0107ecst>.

[157] B.-Z. Magnes, I. Ben David, E. Lancy, M. Bergstein-Freiberg, *Additives for Zinc-Bromine Membraneless Flow Cells. Bromine Compounds Ltd.*, 2013.

[158] M. Mastragostino, S. Valcher, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 501–505. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85034-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85034-8).

[159] M. Schneider, G.P. Rajarathnam, M.E. Easton, A.F. Masters, T. Maschmeyer, A.M. Vassallo, *RSC Adv.* 6 (2016) 110548–110556. <https://doi.org/10.1039/C6RA23446A>.

[160] K.J. Cathro, K. Cedzynska, D.C. Constable, P.M. Hoobin, *J. Power Sources* 18 (1986) 349–370. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(86\)80091-X](https://doi.org/10.1016/0378-7753(86)80091-X).

[161] K. Cedzynska, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 971–976. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00372-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00372-8).

[162] D. Bryans, L. Berlouis, M. Spicer, B.G. McMillan, A. Wark, *ECS Trans.* 77 (2017) 33–36. <https://doi.org/10.1149/07701.0033ecst>.

[163] G.P. Rajarathnam, M.E. Easton, M. Schneider, A.F. Masters, T. Maschmeyer, A.M. Vassallo, *RSC Adv.* 6 (2016) 27788–27797. <https://doi.org/10.1039/C6RA03566C>.

[164] K.J. Cathro, K. Cedzynska, D.C. Constable, *J. Power Sources* 16 (1985) 53–63. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(85\)80003-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(85)80003-3).

[165] P.M. Hoobin, K.J. Cathro, J.O. Niere, *J. Appl. Electrochem.* 19 (1989) 943–945. <https://doi.org/10.1007/BF01007946>.

[166] B.-Z. Magnes, Bromine Based Rechargeable Batteries: The Chemistry and the Electrochemistry _2014, Unpublished, 2014.

[167] W. Kautek, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3211–3216. <https://doi.org/10.1149/1.1392456>.

[168] J.-D. Jeon, H.S. Yang, J. Shim, H.S. Kim, J.H. Yang, *Electrochim. Acta* 127 (2014) 397–402. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.073>.

[169] W. Kautek, A. Conradi, C. Fabjan, G. Bauer, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 815–823. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00762-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00762-9).

[170] K. Saadi, M. Kuettinger, P. Fischer, D. Zitoun, *Energy Technol.* 9 (2021) 2000978. <https://doi.org/10.1002/ente.202000978>.

[171] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2755–2762. <https://doi.org/10.1021/cm900208w>.

[172] B.-Z. Magnes, R. Elazari, I. Ben-David, R. Costi, *International Flow Battery Forum 2017 - Conference Papers* 6 (2015) 98–99.

[173] J. Hwang, J. Chang, *J. Ind. Eng. Chem.* 80 (2019) 535–544. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.08.028>.

[174] C.A. Lucy, *J. Chromatogr. A* 850 (1999) 319–337. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00136-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00136-3).

[175] S. Park, H. Kim, J. Chae, J. Chang, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 3922–3928. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12029>.

[176] A.M. Ajami, F.M. Walsh, D.N. Crouse, Two phase electrolytes used as halogen traps in metal halogen secondary cells and batteries, Google Patents, 1976, <https://www.google.com.ar/patents/US4065601>.

[177] R.A. Putt, M.J. Montgomery, Metal-halogen cell operation with storage of halogen via organic complexation external to the electrochemical cell, 1977.

[178] L. Amit, D. Naar, R. Gloukhovski, G.J. La O', M.E. Suss, *ChemSusChem* 14 (2021) 1068–1073. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002135>.

[179] R.J. Bellows, P. Grimes, H. Einstein, E. Kantner, P. Malachesky, K. Newby, *IEEE Trans. Veh. Technol.* 32 (1983) 26–32. <https://doi.org/10.1109/T-VT.1983.23941>.

[180] S.K. Juneja, D. Choudhary, S. Paul, R. Gupta, *Synth. Commun.* 36 (2006) 2877–2881. <https://doi.org/10.1080/00397910600770714>.

[181] L.J. Andrews, R.M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 4549–4553. <https://doi.org/10.1021/ja01599a010>.

[182] G. Charlot, J. Badoz-Lambling, B. Trémillon, *Electrochemical reactions: The electrochemical methods of analysis*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, New York, 1962.

[183] R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding voltammetry*, 2. ed., Imperial College Press, London, 2011.

[184] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Second Edition, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 2001.

[185] M. Bearns, H. Hofmann, A. Renken (Eds.), *Lehrbuch der Technischen Chemie - Chemische Reaktionstechnik*. Band 1, 2., durchgesehene Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.

[186] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, 3rd ed., Wiley, New York, Weinheim, 1999.

[187] O. Levenspiel, *The chemical reactor omnibook*, Distributed by OSU Book Stores, Corvalis, Or., 2002.

[188] L. Papula, *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler: Ein Lehr- und Arbeitsbuch für das Grundstudium*, 11., verb. und erw. Aufl., unveränd. Nachdr, Vieweg, Wiesbaden, 2008.

[189] Zahner Electric, *Kronach Impedance Days 2014 - Manuscript*, Kronach, 2014.

[190] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Second edition, Wiley Blackwell, Hoboken, NJ, 2017.

[191] A. Lasia (Ed.), *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer New York, New York, NY, s.l., 2014.

[192] X.-Z. Yuan, Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: Fundamentals and applications, Springer, London, 2010.

[193] J. Fontanella, M. McLin, M. Wintersgill, J. Calame, S. Greenbaum, *Solid State Ionics* 66 (1993) 1–4. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90020-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90020-4).

[194] J.E.B. Randles, *Discussions of Faraday Society* 1 (1947) 11–19.

[195] J.E.B. Randles, K.W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.* 48 (1952) 937–950. <https://doi.org/10.1039/TF9524800937>.

[196] R. de Levie, *Electrochim. Acta* 10 (1965) 395–402. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(65\)80055-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(65)80055-X).

[197] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* 428 (1997) 155–164. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)05071-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)05071-1).

[198] A. Lemehaute, G. Crepy, *Solid State Ionics* 9–10 (1983) 17–30. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90207-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90207-2).

[199] M. Keddam, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 445–448. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)85045-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(88)85045-X).

[200] R. de Levie, in: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, pp. 329–397.

[201] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabbregat-Santiago, P.R. Bueno, *J. Electroanal. Chem.* 475 (1999) 152–163. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00346-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00346-0).

[202] S. Treimer, A. Tang, D.C. Johnson, *Electroanalysis* 14 (2002) 165. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200202\)14:3<165:AID-ELAN165>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200202)14:3<165:AID-ELAN165>3.0.CO;2-6).

[203] W. Vielstich, *Z. Anal. Chem.* 173 (1960) 84–87. <https://doi.org/10.1007/BF00448719>.

[204] F. Opekar, P. Beran, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 69 (1976) 1–105. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(76\)80129-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(76)80129-5).

[205] D.R. Lide, in: D.R. Lide (Ed.), *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-refer- ence book of chemical and physical data.* 87. ed., 2006–2007, CRC Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., 2006, 8-118 - 8-120.

[206] M.E. Easton, A.J. Ward, T. Hudson, P. Turner, A.F. Masters, T. Maschmeyer, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 2961–2965. <https://doi.org/10.1002/chem.201404505>.

[207] H. Haller, J. Schröder, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 4937–4940. <https://doi.org/10.1002/anie.201209928>.

[208] G.C. Hayward, P.J. Hendra, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 23 (1967) 2309–2314. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80124-7](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80124-7).

[209] J.C. Evans, Lo, Grace Y. S., *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1483–1486. <https://doi.org/10.1021/ic50054a011>.

[210] G. Bauer, J. Drobis, C. Fabjan, H. Miko- sch, P. Schuster, *J. Electroanal. Chem.* 427 (1997) 123–128. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)04992-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04992-3).

[211] B. Schrader, W. Meier, *Raman/IR Atlas organischer Verbindungen/of Organic Com- pounds*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1974.

[212] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 163–166. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1).

[213] D. Cook, *Can. J. Chem.* 39 (1961) 2009–2024. <https://doi.org/10.1139/v61-271>.

[214] A. Aupoix, B. Pégot, G. Vo-Thanh, *Tetra- hedron* 66 (2010) 1352–1356. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.11.110>.

[215] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168–1178. <https://doi.org/10.1021/ic951325x>.

[216] M. Matsui, K. Ooiwa, A. Okada, Y. Kubota, K. Funabiki, H. Sato, *Dyes Pigm.* 99 (2013) 916–923. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.07.026>.

[217] E.S. Sashina, D.A. Kashirskii, G. Jan- owska, M. Zaborski, *Thermochim. Acta* 568 (2013) 185–188. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.06.022>.

[218] S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, *J. Heterocycl. Chem.* 38 (2001) 265–268. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570380139>.

[219] Alexey Deyko, Stephen G Hessey, Peter Licence, Elena A Chernikova, Robert G Jones, *PCCP* 14 (2012) 3181–3193. <https://doi.org/10.1039/c2cp23705a>.

[220] R.V. Butkene, G.V. Mikul'skene, O.S. ikher-Lorka, G.-K.K. Kupryatis, *Chem Hetero- cycl Compd* 25 (1989) 433–438. <https://doi.org/10.1007/bf00480760>.

[221] R. Ghosh, D. Ekka, B. Rajbanshi, A. Yas- min, M.N. Roy, *Colloids Surf., A* 548 (2018) 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.003>.

[222] Y. Shimizu, Y. Wachi, K. Fujii, M. Iman- ari, K. Nishikawa, *The journal of physical chemistry. B* 120 (2016) 5710–5719. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b04095>.

[223] T. Yim, H.Y. Lee, H.-J. Kim, J. Mun, S. Kim, S.M. Oh, Y.G. Kim, Bull. Korean Chem. Soc. 28 (2007) 1567–1572. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.9.1567>.

[224] M. Kuettinger, M. Holzapfel, P. Fischer, K. Ahlbrecht, T. Berger, K. Pinkwart, J. Tuebke, Stationäre Energiespeicher für militärische Anwendungen - Bromkathoden und Systeme, Pfinztal-Berghausen, 2016.

[225] A.A. Shah, M.J. Watt-Smith, F.C. Walsh, Electrochim. Acta 53 (2008) 8087–8100. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.067>.

[226] B. Jiang, L. Wu, L. Yu, X. Qiu, J. Xi, Journal of Membrane Science 510 (2016) 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.007>.

[227] B. Jiang, L. Yu, L. Wu, Di Mu, Le Liu, J. Xi, X. Qiu, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 12228–12238. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03529>.

[228] W. Kujawski, Q.T. Nguyen, J. Neel, J. Appl. Polym. Sci. 44 (1992) 951–958. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070440603>.

[229] M. Laporta, M. Pegoraro, L. Zanderighi, PCCP 1 (1999) 4619–4628. <https://doi.org/10.1039/A904460D>.

[230] C. He, S. Desai, G. Brown, S. Bollepalli, The Electrochemical Society Interface (2005) 41–44.

[231] O.T. Holton, J.W. Stevenson, Platinum Met. Rev. 57 (2013) 259–271. <https://doi.org/10.1595/147106713x671222>.

[232] H.A. Gasteiger, J.E. Panels, S.G. Yan, J. Power Sources 127 (2004) 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.013>.

[233] M. Küttinger, J. Noack, B. Cantu, Fotografie des Aufbaus einer Wasserstoff-Brom-RFB-Einzelzelle, 2019.

[234] N. Turova, Inorganic Chemistry in Tables, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.

[235] V. Schröder, Explosionsgrenzen von Wasserstoff und Wasserstoff/Methan-Gemischen, Berlin, 2002.

[236] J.K. Taylor, E.R. Smith, J. Res. Nat. Bur. Stand. (März 1939) 307–314.

[237] D.R. Lide, in: D.R. Lide (Ed.), CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data. 85. ed., CRC Press, Boca Raton, 2004, 4-37 - 4-96.

[238] R.L. Venable, D.V. Roach, J. Chem. Educ. 46 (1969) 741. <https://doi.org/10.1021/ed046p741>.

[239] J. Milne, Spectrochim. Acta, Part A 48 (1992) 533–542. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(92\)80044-W](https://doi.org/10.1016/0584-8539(92)80044-W).

[240] H. Kanno, J. Raman Spectrosc. 24 (1993) 689–693. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250241009>.

[241] H. Kanno, J. Hiraishi, Chem. Phys. Lett. 107 (1984) 438–441. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(84\)80251-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(84)80251-1).

[242] G.E. Walrafen, J. Chem. Phys. 40 (1964) 3249–3256. <https://doi.org/10.1063/1.1724992>.

[243] W.F. Murphy, H.J. Bernstein, J. Phys. Chem. 76 (1972) 1147–1152. <https://doi.org/10.1021/j100652a010>.

[244] I. Pernoll, U. Maier, R. Janoschek, G. Zundel, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 71 (1975) 201–206. <https://doi.org/10.1039/F29757100201>.

[245] D.M. Carey, G.M. Korenowski, The Journal of Chemical Physics 108 (1998) 2669–2675. <https://doi.org/10.1063/1.475659>.

[246] P.C. Cross, J. Burnham, P.A. Leighton, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 1134–1147. <https://doi.org/10.1021/ja01285a052>.

[247] A.I. Anderson, Proc. Phys. Soc. 40 (1927) 62–70. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/40/1/312>.

[248] R.F. Savinell, S.D. Fritts, Theoretical and Experimental Flow Cell Studies of a Hydrogen-Bromine Fuel Cell: NASA Contract NAG 3-500, Akron, Ohio, 1986.

[249] K.-D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, Angew. Chem. 94 (1982) 224–225. <https://doi.org/10.1002/ange.19820940335>.

[250] A.T. Howe, M.G. Shilton, J. Solid State Chem. 28 (1979) 345–361. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90085-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90085-9).

[251] Y. Marcus, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 75 (1979) 1715. <https://doi.org/10.1039/f19797501715>.

[252] R. Halseid, P.J.S. Vie, R. Tunold, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A381. <https://doi.org/10.1149/1.1641035>.

[253] P. Choi, N.H. Jalani, R. Datta, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) E84. <https://doi.org/10.1149/1.1855872>.

[254] C. Ma, L. Zhang, S. Mukerjee, D. Ofer, B. Nair, Journal of Membrane Science 219 (2003) 123–136. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00194-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00194-7).

[255] W.J. Hamer, Y.-C. Wu, J. Phys. Chem. Ref. Data 1 (1972) 1047–1100. <https://doi.org/10.1063/1.3253108>.

[256] J. Włodarczyk, M. Küttinger, B. Cantu, P. Fischer, J. Schumacher, 16th symposium on modeling and experimental validation of electrochemical energy technologies (ModVal 2019): Book of Abstracts (2019) 93. <https://doi.org/10.21256/ZHAW-2791>.

[257] M. Duranti, E.G. Macchi, L. Crema, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 100523. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab98a7>.

[258] I. Rubinstein, M. Bixon, E. Gileadi, J. Phys. Chem. 84 (1980) 715–721. <https://doi.org/10.1021/j100444a007>.

[259] M. Küttinger, P.A. Loichter Torres, E. Meyer, P. Fischer, J. Tübke, Molecules 26 (2021) 2721. <https://doi.org/10.3390/molecules26092721>.

[260] R. Lungwitz, S. Spange, Chemphyschem a European journal of chemical physics and physical chemistry 13 (2012) 1910–1916. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100832>.

[261] J.C. Evans, G.Y.-S. Lo, The Journal of Chemical Physics 44 (1966) 3638–3639. <https://doi.org/10.1063/1.1727279>.

[262] M. Skyllas-Kazacos, J. Power Sources 124 (2003) 299–302. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00621-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00621-9).

[263] G.R. Burns, R.M. Renner, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy 47 (1991) 991–999. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80030-M](https://doi.org/10.1016/0584-8539(91)80030-M).

[264] W.B. Person, G.R. Anderson, J.N. Fordemwalt, H. Stammreich, R. Forneris, J. Chem. Phys. 35 (1961) 908–914. <https://doi.org/10.1063/1.1701236>.

[265] H. Haller, M. Hog, F. Scholz, H. Scherer, I. Krossing, S. Riedel, Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 68 (2013). <https://doi.org/10.5560/ZNB.2013-3143>.

[266] A. Papancea, S. Patachia, A. Porzsolt, Bulletin of the Transilvania University of Brasov 57 (2015) 67–72.

[267] M. Küttinger, P.A. Loichter Torres, E. Meyer, P. Fischer, Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany) 28 (2022) e202103491. <https://doi.org/10.1002/chem.202103491>.

[268] P.L. Mercier, C.A. Kraus, Proceedings of the National Academy of Sciences 42 (1956) 487–498. <https://doi.org/10.1073/pnas.42.8.487>.

[269] W.M. Haynes, D.R. Lide, in: W.M. Haynes, D.R. Lide (Eds.), CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data. 96. ed., 2015–2016, CRC Press, Boca Raton, Fla., 2015, pp. 5–73.

[270] G.J. Janz, Dampier, F. W., Lakshminarayanan, G. R., P.K. Lorzenz, R.P.T. Tomkins, Molten salts: Volume I. Electrical conductance, density and viscosity data, New York, 1968.

[271] H. Stegemann, A. Rohde, A. Reiche, A. Schnittke, H. Füllbier, Electrochim. Acta 37 (1992) 379–383. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87025-U](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87025-U).

[272] L. Korson, W. Drost-Hansen, F.J. Millero, J. Phys. Chem. 73 (1969) 34–39. <https://doi.org/10.1021/j100721a006>.

[273] M. Küttinger, R. Brunetaud, J.K. Włodarczyk, P. Fischer, J. Tübke, J. Power Sources 495 (2021) 229820. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229820>.

[274] H.W. Starkweather, R.C. Ferguson, D.B. Chase, J.M. Minor, Macromolecules 18 (1985) 1684–1686. <https://doi.org/10.1021/ma00151a007>.

[275] J. Yang, Q. Che, L. Zhou, R. He, R.F. Savinell, Electrochim. Acta 56 (2011) 5940–5946. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.112>.

[276] Z. Liang, W. Chen, J. Liu, S. Wang, Z. Zhou, W. Li, G. Sun, Q. Xin, J. Membr. Sci. 233 (2004) 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.12.008>.

[277] Y. Wang, Y. Kawano, S.R. Aubuchon, R.A. Palmer, Macromolecules 36 (2003) 1138–1146. <https://doi.org/10.1021/ma020156e>.

[278] R.E. Moynihan, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 1045–1050. <https://doi.org/10.1021/ja01514a009>.

[279] G. Masetti, F. Cabassi, G. Morelli, G. Zerbi, Macromolecules 6 (1973) 700–707. <https://doi.org/10.1021/ma60035a011>.

[280] T. Schäfer, R.E. Di Paolo, R. Franco, J.G. Crespo, Chemical communications (Cambridge, England) (2005) 2594–2596. <https://doi.org/10.1039/B501507C>.

[281] N. Mazur, Y.A. Hugo, W. Kout, F. Sikkel, R. Elazari, R. Costi, The International Flow Battery Forum - Conference papers 8 (2017) 52–53.

[282] M. Kuettinger, M. Cappon, P. Fischer, K. Pinkwart, J. Tübke, International Flow Battery Forum 2017 - Conference Papers 8 (2017) 106–107.

[283] Q. Che, R. He, J. Yang, L. Feng, R.F. Savinell, Electrochim. Commun. 12 (2010) 647–649. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.02.021>.

[284] M. Doyle, S.K. Choi, G. Proulx, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 34. <https://doi.org/10.1149/1.1393153>.

[285] T.H. Yu, Y. Sha, W.-G. Liu, B.V. Merinov, P. Shirvanian, W.A. Goddard, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 19857–19863. <https://doi.org/10.1021/ja2074642>.

[286] M. Küttinger, R. Riasse, J. Włodarczyk, P. Fischer, J. Tübke, J. Power Sources 520 (2022) 230804. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230804>.

17 Anhang

17.1 Ergebnisse der ^1H NMR und ^{13}C NMR Untersuchungen an synthetisierten BCAs

1-Ethylpyridin-1-iumbromid [C2Py]Br

^1H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 1,53 (t; $J = 7,2$ Hz; 3H); 4,69 (q; $J = 7,3$ Hz; 2H); 8,18 (t; $J = 7,1$ Hz; 2H); 8,62 (t; $J = 7,8$ Hz; 1H); 9,10-9,53 (m; 2H). ^{13}C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 16,38; 56,19; 128,02; 144,55; 145,39.

1-n-Butylpyridin-1-iumbromid [C4Py]Br

^1H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 0,89 (t; $J = 7,2$ Hz; 3H); 1,16-1,33 (m; 2H); 1,74-1,94 (m; 2H); 4,58 (t; $J = 7,4$ Hz; 2H); 8,15 (t; $J = 7,1$ Hz; 2H); 8,63 (t; $J = 7,8$ Hz; 1H); 9,12-9,47 (m; 2H). ^{13}C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 13,31; 18,69; 32,67; 60,33; 128,04; 144,76; 145.

1-n-Hexylpyridiniumbromid [C6Py]Br

^1H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 0,83 (t; $J = 7,5$ Hz; 3H); 1,12-1,37 (m; 6H); 1,80-1,98 (m; 2H); 4,57 (t; $J = 7,6$ Hz; 2H); 8,20 (t; $J = 7,0$ Hz; 2H); 8,60 (t; $J = 7,7$ Hz; 1H); 9,05-9,40 (m; 2H). ^{13}C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 13,77; 21,80; 24,97; 30,50; 30,68; 60,54; 128,04; 144,75; 145,47.

1-Ethyl-3-methylimidazol-1-iumbromid [C2MIm]Br

^1H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 1,40 (t; $J = 7,3$ Hz; 3H); 3,86 (s; 3H); 4,21 (q; $J = 7,3$ Hz; 2H); 7,81 (t; $J = 1,9$ Hz; 2H); 9,31 (s; 1H). ^{13}C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 15,14; 35,70; 44,06; 121,93; 123,48; 136,24.

1-n-Propyl-3-methylimidazol-1-iumbromid [C3MIm]Br

^1H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 0,84 (t; $J = 7,5$ Hz; 3H); 1,71-1,86 (m; 2H); 3,87 (s; 3H); 4,15 (t; $J = 7,1$ Hz; 2H); 7,79 (t; $J = 1,6$ Hz; 2H); 9,30 (s; 1H). ^{13}C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 10,38; 22,83; 35,73; 50,16; 122,23; 123,54; 136,5.

1-n-Butyl-3-methylimidazol-1-iumbromid [C4MIm]Br

^1H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 0,87 (t; $J = 7,4$ Hz; 3H); 1,21-1,37 (m; 2H); 1,70-1,88 (m; 2H); 3,86 (s; 3H); 4,18 (t; $J = 7,3$ Hz; 2H); 7,65 (t; $J = 1,8$ Hz; 2H); 9,15 (s; 1H). ^{13}C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 13,25; 18,72; 31,34; 35,74; 48,40; 122,23; 123,55; 136,50.

1-n-Hexyl-3-methylimidazol-1-iumbromid [C6MIm]Br

^1H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 0,78-0,93 (m; 3H); 1,18-1,39 (m; 6H); 1,71-1,85 (m; 2H); 3,86 (s; 3H); 4,23 (t; $J = 7,21$ Hz; 2H); 7,41 (t; $J = 1,7$ Hz; 2H); 9,26 (s; 1H). ^{13}C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 13,80; 21,84; 25,09; 29,33; 30,51; 35,74; 48,68; 122,22; 123,53; 136,49.

1-Ethyl-4-methylpyridin-1-iumbromid [C24MPy]Br

^1H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 1,50 (t; $J = 7,3$ Hz; 3H); 2,60 (s; 3H); 4,60 (q; $J = 7,3$ Hz; 2H); 8,00 (d; $J = 6,57$ Hz; 2H); 9,04 (d; $J = 6,57$ Hz; 2H). ^{13}C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 16,29; 21,31; 55,34; 128,29; 143,51; 158,58.

1-n-Butyl-4-methylpyridin-1-iumbromid [C44MPy]Br

^1H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 0,89 (t; $J = 7,3$ Hz; 3H); 1,16-1,33 (m; 2H); 1,74-1,94 (m; 2H); 2,60 (s; 3H); 4,58 (t; $J = 7,5$ Hz; 2H); 8,01 (d; $J = 6,3$ Hz; 2H); 9,03 (d; $J = 6,8$ Hz; 2H). ^{13}C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ (ppm): 13,29; 18,66; 21,33; 32,53; 59,50; 128,30; 143,72; 158,70.

1-n-Hexyl-4-methylpyridin-1-iumbromid [C64MPy]Br

¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 0,76-0,92 (m; 3H); 1,11-1,36 (m; 6H); 1,79-1,95 (m; 2H); 2,60 (s; 3H); 4,58 (t; *J* = 7,5; 2H); 8,05 (d; *J* = 6,3 Hz; 2H); 9,05 (d; *J* = 6,8 Hz; 2H). ¹³C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 13,78; 21,33; 21,82; 24,96; 30,51; 30,54; 59,71; 128,29; 143,71; 158,68.

1-Ethyl-3-methylpyridin-1-iumbromid [C23MPy]Br

¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 1,53 (t; *J* = 7,3 Hz; 3H); 2,51 (s; 3 H); 4,63 (q; *J* = 7,3 Hz; 2H); 8,07 (dd; *J* = 7,8; 6,3 Hz; 1H); 8,46 (d; *J* = 8,1 Hz; 1 H); 9,04 (d; *J* = 6,1 Hz; 1 H); 9,17 (s, 1H). ¹³C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 16,32; 17,81; 56,01; 127,30; 138,60; 141,73; 144,10; 145,62.

1-n-Butyl-3-methylpyridin-1-iumbromid [C43MPy]Br

¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 0,89 (t; *J* = 7,3 Hz, 3H); 1,18-1,35 (m; 2H); 1,80-1,91 (m; 2H); 2,49 (s; 3 H); 4,59 (t; *J* = 7,5 Hz; 2H); 8,07 (dd; *J* = 8,0, 6,2 Hz; 1H); 8,46 (d; *J* = 8,1 Hz; 1H); 9,01 (d; *J* = 6,1 Hz; 1H); 9,13 (s; 1H). ¹³C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 13,30; 17,82; 18,72; 32,57; 60,21; 127,29; 138,68; 141,96; 144,25; 145,71.

1-n-Hexyl-3-methylpyridin-1-iumbromid [C63MPy]Br

¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 0,73-0,93 (m; 3H); 1,11-1,36 (m; 6H); 1,90 (t; *J* = 7,1 Hz; 2H); 2,49 (s; 3H); 4,57 (t; *J* = 7,6 Hz; 2H); 8,06 (dd; *J* = 7,8; 6,1 Hz; 1H); 8,45 (d; *J* = 7,83 Hz; 1H); 9,00 (d; *J* = 5,8 Hz; 1H); 9,11 (s; 1H). ¹³C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 13,79; 17,82; 21,80; 25,00; 30,51; 30,57; 60,44; 127,28; 138,67; 141,95; 144,24; 145,71.

1-n-Hexyl-1-methylpyrrolidin-1-ium bromid [C6MP]Br

¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 0,81-0,92 (m; 3H); 1,19-1,37 (m; 6H); 1,68 (dt; *J* = 7,89; 4,01 Hz; 2H); 2,07 (m; 4H); 3,00 (s; 3H); 3,28-3,38 (m; 2H); 3,39-3,58 (m; 4H). ¹³C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 13,81; 21,02; 21,85; 22,86; 25,33; 30,64; 47,42; 62,89; 63,29.

1-Ethyl-1-methylpiperidin-1-iumbromid [C2MPip]Br

¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 0,95 (t; *J* = 6,5 Hz; 3H); 1,25-1,34 (m; 2H); 2,00-2,15 (m; 4H); 3,01 (s; 3H); 3,30 (t; *J* = 6,4 Hz; 2H) 3,40-3,59 (m; 4H). ¹³C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 13,50; 19,27; 21,01; 47,41; 62,66; 63,28.

1-n-Butyl-1-methylpiperidin-1-iumbromid [C4MPip]Br

¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 0,91 (t; *J* = 6,5 Hz; 3H); 1,25-1,34 (m; 2H); 1,51-1,68 (m; 4H); 1,72-1,81 (m; 4 H); 3,01 (s; 3H); 3,25-3,41 (m; 4H). ¹³C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 13,53; 19,27; 20,65; 20,76; 22,95; 46,94; 59,79; 62,02.

1-n-Hexyl-1-methylpiperidin-1-iumbromid [C6MPip]Br

¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 0,92 (t; *J* = 6,4 Hz; 3H); 1,20-1,38 (m; 6H); 1,55 (m; 2H); 1,79 (m; 4H); 2,48 (t; *J* = 6,8 Hz; 2H); 3,03 (s; 3H); 3,25-3,40 (m; 4H). ¹³C NMR (100 MHz; DMSO-d₆) δ(ppm): 13,80; 19,26; 20,65; 20,88; 21,86; 25,48; 30,66; 46,91; 59,77; 62,23.

17.2 Konzentrationen von Br_2 in wässrigen Elektrolyten für 35 BCAs

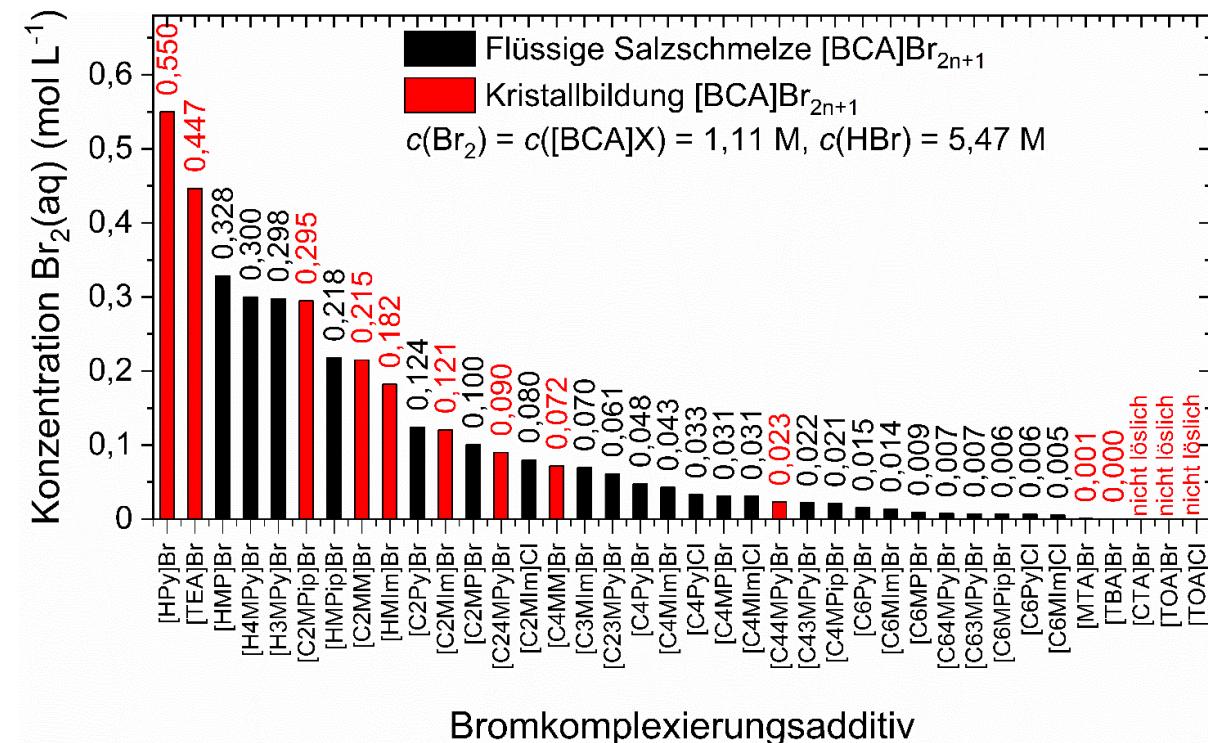


Abbildung 77: Konzentrationen von Br_2 in wässriger Elektrolytlösung $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ in Mischungen aus $c(\text{HBr}, \text{absolut}) = 5,47 \text{ M}$, $c(\text{Br}_2, \text{absolut}) = 1,11 \text{ M}$ und $c([\text{BCA}]\text{X}) = 1,11 \text{ M}$. Der Anteil an Br_2 , der in wässriger Elektrolytlösung verbleibt und nicht in die Salzsäume übergeht, ist in Form molare Stoffmengenkonzentrationen dargestellt, sodass die Brombindungsstärke der einzelnen BCAs untereinander vergleichbar ist. Die Konzentrationen an Br_2 in wässriger Phase nehmen von links nach rechts ab, was eine zunehmende Brombindungsstärke des BCAs charakterisiert. Die Werte über den Säulen stellen die numerischen Werte von $c(\text{Br}_2, \text{aq})$ dar. BCAs mit roten Säulen bilden feste Kristalle als zweite Phase, während BCAs mit schwarzen Säulen flüssige Salzsäume als zweite Phase bilden.