Fraunhofer
ICT

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT

Neue Elektrolyte zur Steigerung der Energiedichte einer nicht-wässrigen Vanadium-Acetylacetonat-Redox-Flow-Batterie

Tatjana Herr

Wissenschaftliche Schriftenreihe
des Fraunhofer ICT
Band 64

FRAUNHOFER VERLAG

Fraunhofer-Institut
für Chemische Technologie ICT

Tatjana Herr

Neue Elektrolyte zur Steigerung der Energiedichte einer nicht-wässrigen Vanadium-Acetylacetonat-Redox-Flow-Batterie

Wissenschaftliche Schriftenreihe
des Fraunhofer ICT
Band 64

FRAUNHOFER VERLAG

Herausgeber:
Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT
Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7
76327 Pfinztal (Berghausen)
Telefon 0721 4640-0
Fax 0721 4640-111

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.
ISBN (Print): 978-3-8396-0920-0

D 90

Zugl.: Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2015

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© FRAUNHOFER VERLAG
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL http://verlag.fraunhofer.de

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.
Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Neue Elektrolyte zur Steigerung der Energiedichte einer nicht-wässrigen Vanadium-Acetylacetonat-Redox-Flow-Batterie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)
-Fakultät für Maschinenbau-
Karlsruher Institut für Technologie

vorgelegt von

Tatjana Herr

Referent:	Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Helmut Ehrenberg
Eingereicht am:	30.04.2015
Tag der mündlichen Prüfung:	22.06.2015

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit mit dem Thema:
„Neue Elektrolyte zur Steigerung der Energiedichte einer nicht-wässrigen Vanadium-Acetylacetonat-Redox-Flow-Batterie“

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

Tatjana Herr

Für Andreas

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde an der Abteilung für Angewandte Chemie des Fraunhofer-Instituts für Chemische Technologie unter Betreuung von Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner vom Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) angefertigt. Sie ist mit Erfolgs- und Glücksgefühlen als auch mit Misslingen und Frustration verbunden. In guten wie in schlechten Zeiten gab es jedoch immer Menschen an meiner Seite, die mich begleitet und unterstützt haben. Allen diesen Menschen möchte ich vom ganzen Herzen danken!

Ganz besonders und vom ganzen Herzen möchte ich mich bei meinem Verlobten Andreas für seine liebevolle Unterstützung, Geduld und Aufmunterung bedanken. Er war immer für mich da. Auch meinen Eltern, Geschwistern und Eltern von Andreas gilt ein herzlichster Dank für die fürsorgliche Unterstützung.

Für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner bedanken. Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Ehrenberg für die Bereitschaft zur Begutachtung dieser Arbeit und Teilnahme an der Prüfungskommission.

Für die Möglichkeit am ICT die praktische Durchführung der Promotion zu verwirklichen möchte ich mich bei Dr. Karsten Pinkwart und Dr. Jens Tübke bedanken. In diesem Zusammenhang geht mein Dank auch an die Fraunhofer-Gesellschaft für die Finanzierung meines Promotionsprojektes. Des Weiteren bedanke ich mich herzlich bei Dr. Peter Fischer für alle Hinweise und interessante und ideenreiche Diskussionen.

Ich bedanke mich bei Jens Noack für die Einweisung vor allem in die RFB-Systeme und Impedanzspektroskopie, aber auch für weitere fachliche und praktische Unterstützung und Diskussionen. Für den Zeitaufwand und Einweisung, insbesondere in die spektroskopischen Untersuchungen, bin ich Cornelius Hupbauer sehr dankbar. In Fragen der Elektrochemie und der Organisation war Dr. Nataliya Roznyatovskaya immer kompetent und hilfsbereit. Dafür möchte ich mich bei ihr bedanken.

Für ständige Hilfsbereitschaft, nette Gespräche und interessante fachliche Diskussionen möchte ich mich bei Michael Küttinger und Burak Caglar bedanken.

Des Weiteren geht ein großer Dank an meine Kollegen aus der Redox-Flow-Batterie Gruppe und aus der ganzen Abteilung für die freundliche Aufnahme, Zusammenarbeit und Wissenstransfer, welche die Anfertigung dieser Arbeit erleichtert haben.

Zum Schluss möchte ich mich bei allen besonders für ihre Zeit, die sie mir geschenkt haben, bedanken, denn das ist das Kostbarste heutzutage in unserem Leben.

Tatjana Herr

Kurzfassung

Redox-Flow-Batterien (RFB) stellen eine vielversprechende Speichertechnologie dar, bei der Energie in Form von zwei Flüssigkeiten, die durch eine elektrochemische Zelle fließen, gespeichert wird. Die konventionellen auf wässrigen Elektrolyten basierenden Redox-Flow-Batterien werden derzeit schon zur Speicherung regenerativer Energien oder zur Zwischenspeicherung eingesetzt.[1,2] Als Alternative dazu wurden in den letzten 10 Jahren auch zunehmend nicht-wässrige Redox-Flow-Batterien untersucht. Durch die Verwendung von Elektrolyten auf organischer Basis ergeben sich verschiedene Vorteile, wie ein breiteres Potential- und Temperaturfenster und ggf. auch eine höhere Löslichkeit. Dies kann wiederum zu einer höheren Energiedichte und einer höheren Stabilität des Elektrolyten über einen weiten Temperaturbereich führen. Allerdings zeigen Untersuchungen auch, dass die Löslichkeit der meisten verwendeten redoxaktiven Substanzen praktisch nicht ausreichend ist. Deshalb ist die Herausforderung und eines der verfolgten Ziele der vorliegenden Arbeit die Verbesserung der Löslichkeit der redoxaktiven Substanz und damit auch die Erhöhung der Energiedichte. Als redoxaktive Substanz wird Vanadium(III)acetylacetonat ($V(acac)_3$) und als Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ($TBAPF_6$) verwendet. In Acetonitril (ACN) zeigt es zwei quasi-reversible Redoxübergänge, die 2,2 V voneinander entfernt liegen. Die maximale Löslichkeit beträgt jedoch nur ~0,6 M. Zum einen werden in dieser Arbeit neue Lösungsmittel zur Steigerung der Löslichkeit getestet. Dabei wurden die Lösungsmittel 1,3-Dioxolan (DIOX), Dimethylsulfoxid (DMSO), Tetrahydrofuran (THF) und Acetylaceton (Hacac) untersucht. In DIOX konnte die Löslichkeit auf ~0,8 M gesteigert werden und DMSO zeigte eine gute Batterieperformance, bei der die höchste Energieeffizienz (~44 %) von den betrachteten Systemen erreicht werden konnte. Hacac besitzt die interessante Eigenschaft das Nebenprodukt der Reaktion von $V(acac)_3$ mit Wasser wieder zurück in $V(acac)_3$ umzuwandeln, was die Kapazität der Zelle konstant hält. Zum anderen wurden auch Lösungsmittelgemische erfolgreich eingesetzt. Mit Hilfe eines Lösungsmittelgemisches, das ACN, DMSO und DIOX enthielt, konnte die Löslichkeit um 80 % gegenüber dem oben erwähnten ACN-System gesteigert werden. Die Batterietests mit diesem Elektrolyten zeigten eine Energieeffizienz zwischen 25-50 %, je nach Versuchsbedingungen. Zusätzlich wird der Einfluss verschiedener Faktoren, wie Sauerstoff und Wasser, auf das System untersucht und

[1] http://energy.gildemeister.com/de/speichern/cellcube-fb-200
[2] http://www.zbbenergy.com/products

analysiert. Dabei zeigt Wasser einen irreversiblen, Sauerstoff dagegen einen reversiblen Einfluss. Außerdem wird gezeigt, dass die Batterie auch bei tiefen Temperaturen (0 °C und -25 °C) funktionstüchtig ist.

Abstract

Increasing the energy density of the non-aqueous vanadium redox flow battery with new electrolytes

Redox flow battery (RFB) is a promising energy storage technology which is similar to a polymer electrolyte membrane fuel cell. Currently, this electrochemical energy conversion device is used as a storage system for renewable energies or as uninterruptable power source. All-Vanadium-RFB (VRFB) and Zinc-Bromine-RFB are most well-known types of the aqueous RFB for these applications. But also the non-aqueous RFB is becoming more and more famous, because non-aqueous electrolytes offer wider operating temperature ranges, wider stable potential windows and a potentially higher energy density. However, current research studies show that the solubility of the most used redox active species is not sufficient. Therefore, present study aims to show concepts in order to solve this problem. Vanadium(III)acetylacetonate ($V(acac)_3$) is used as active species, supported by tetrabutylammonium hexafluorophosphate. In acetonitrile it shows two quasi-reversible redox couples and a cell potential ~2.2 V. The maximum solubility is ~0.6 M. In this work other solvents and solvent mixtures were examined with the objective of increasing the solubility of $V(acac)_3$. In 1,3-dioxolane the solubility was e.g. 0.8 M, dimethyl sulfoxide showed good battery performance with the highest energy efficiency ~44 %. Acetylacetone is able to regenerate $V(acac)_3$ from the side product that is formed by reaction with water. The new electrolyte solution consisting of acetonitrile, 1,3-dioxolane and dimethyl sulfoxide nearly doubled the solubility of $V(acac)_3$. In galvanostatic charge-discharge tests, single cell $V(acac)_3$ RFB exhibited energy efficiency between 25-50 % depending on test conditions. Also, the influence of water and oxygen addition on electrolyte was investigated. Finally, experiments with different ambient temperatures show that $V(acac)_3$ RFB is able to operate at temperatures such as 0 °C and -25 °C.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung V
Kurzfassung VII
Abstract IX
Inhaltsverzeichnis X
Abbildungsverzeichnis XII
Tabellenverzeichnis XVII
Abkürzungsverzeichnis XVIII
Formelzeichen XX
1. Einleitung 1
1.1. Redox-Flow-Batterien 3
1.1.1. Wässrige RFB 5
1.1.2. Nicht-wässrige RFB 6
1.2. Lösungsmitteleigenschaften 10
1.3. Solvatation 11
1.4. Selektive Solvatation 13
1.5. Elektronentransfer nach der Marcus-Theorie 14
1.6. Aufgabenstellung 15
2. Messmethoden und Versuchsdurchführung 17
2.1. Chemikalien 17
2.2. Elektrochemische Messmethoden 18
2.2.1. Zyklische Voltammetrie 18
2.2.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie 21
2.2.3. Lade-/Entladeexperimente 23
2.2.3.1. Effizienzen 23
2.2.3.2. Leistung/Leistungsdichte 24
2.3. Experimentelle Durchführung und Charakterisierung 25
2.3.1. Zyklische Voltammetrie 25
2.3.2. Batterietests 26
2.3.2.1. Batterietestsystem 26
2.3.2.2. Durchführung elektrochemische Impedanzspektroskopie 28

2.3.2.3. Durchführung Batterietests 28
2.3.3. IR/ Raman-Spektroskopie 29
2.3.4. Rasterelektronenmikroskop 29
2.3.5. Löslichkeit 29
2.3.6. Leitfähigkeit 30
2.3.7. Viskosität 30
3. Ergebnisse und Diskussion 31
3.1. Effekt unterschiedlicher Lösungsmittel auf das $V(acac)_3$ System 31
3.1.1. Auswahl der Lösungsmittel 31
3.1.2. Zusammensetzung der Lösungsmittelgemische 33
3.2.3.2. Leitfähigk eit der Lösungsmittelgemische 42
3.1.3. Elektrochemische Charakterisierung von $V(acac)_3$ 44
3.1.4. Elektrochemische Impedanzspektroskopiemessungen 55
3.1.5. Batterietests 60
3.1.6. Schlussfolgerung zum Kapitel 3.1 68
3.2. Analyse verschiedener Einflussfaktoren 71
3.2.1. Einfluss von Wasser und Sauerstoff 71
3.2.2. Nebenreaktion zu $VO(acac)_2$ und Regeneration von $V(acac)_3$ 74
3.2.3. Einfluss von Temperatur 76
3.2.3.2. Elektrochemische Charakterisierung bei tiefen Temperaturen 76
3.2.3.2. Batterietests bei tiefen Temperaturen 81
3.2.4. Einfluss von Lade-/Entladeschlussspannungen 83
3.2.5. Schlussfolgerung zum Kapitel 3.2 86
5. Zusammenfassung 88
6. Ausblick 90
7. Literaturverzeichnis 92
Publikationsliste 103
Anhang 104
a. Grundlegende Begriffe und Definitionen 104
b. Abbildungen 106

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Schematischer Aufbau einer Redox-Flow-Batterie, die $V(acac)_3$ und $TBAPF_6$ enthält	4
Abbildung 2	Schematischer Aufbau einer H-Zelle	7
Abbildung 3	Schematischer Aufbau einer H-Zelle	8
Abbildung 4	Struktur von $[TEA]_2[V(mnt)_3]$	11
Abbildung 5	Solvatation der Ionen in einem dipolaren Lösungsmittel [68]	12
Abbildung 6	Schematische Darstellung der selektiven Solvatation in einem 1:1 Lösungsmittelgemisch. A) Lösungsmittelgemisch, B) ideale Solvatation, C) selektive Solvatation durch Lösungsmittel 1	13
Abbildung 7	Zyklisches Voltammogramm von Ferrocen	19
Abbildung 8	Nyquist-Plot mit einem Ersatzschaltbild	21
Abbildung 9	Graphische Darstellung der Finite Length Diffusion in A) einem Nyquist-plot, B) Bode-Diagramm, wobei a) semi-infinite Diffusion, b) transmissive oder Short Circuit Terminus, c) reflective oder Open Circuit Terminus [91]	22
Abbildung 10	A) Drei-Elektroden-Anordnung in der VC-2 Voltammetrie-Zelle; B) Aufbau einer $Ag/AgCrypt^+$-Referenzelektrode	25
Abbildung 11	A) Schematischer Aufbau der elektrochemischen Zelle: a) Edelstahlendplatte, b) Durchflussplatte, c) Bipolarplatte, d) Kohlenstofffilz, e) Durchflussrahmen, f) Membran; B) verwendete elektrochemische Zelle	27
Abbildung 12	Versuchsaufbau eines Batterietests (40 cm^2 Zelle mit Neosepta AHA)	28
Abbildung 13	Änderung der Löslichkeit und Leitfähigkeit von $V(acac)_3$ in Abhängigkeit vom DMSO-Anteil in ACN-DMSO Lösungsmittelgemischen, Mittelwerte aus 3 Messpunkten	36
Abbildung 14	Detektion und Verschiebung der CN-Bande im Raman-Spektrum	37
Abbildung 15	Detektion und Verschiebung der SO-Bande im Raman-Spektrum	38
Abbildung 16	Bandenfit der SO-Bande [105]	38
Abbildung 17	Verschiebung der SO-Bande im ACN/DMSO Gemisch in Abhängigkeit vom ACN-Anteil	39

Abbildung 18 Verschiebung der CCC-Bande des $V(acac)_3$ in ACN:DMSO Lösungsmittelgemischen (gemessen mittels IR-Spektroskopie), Mittelwerte aus 3 Messpunkten 40

Abbildung 19 Einfluss von DMSO auf die $V(acac)_3$-Stabilität innerhalb von 10 Tagen. A) frische Lösung, B) Lösung nach 10 Tagen 41

Abbildung 20 Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung (mit 0,01 M $TBAPF_6$) in unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen 42

Abbildung 21 Viskosität und Lösungswiderstand in Abhängigkeit vom DMSO-Anteil in den ACN/DMSO Lösungsmittelgemischen 43

Abbildung 22 Zyklisches Voltammogramm von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in Acetonitril/1,3-Dioxolan/Dimethylsulfoxid Lösungsmittelgemisch. Gemessen an der Glaskohlenstoffelektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. $Ag/AgCrypt^+$-Referenzelektrode 45

Abbildung 23 Randles-Sevcik Plots (nach Gleichung 9) für beide Redoxübergänge in A) DIOX, B) ADD, Mittelwerte aus 3 Messpunkten 48

Abbildung 24 Zyklisches Voltammogramm von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in DMSO. Gemessen an der GC-Elektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. Ag-Draht und Fc als interner Standard 51

Abbildung 25 Plots der Stromfunktion $i_p/\nu^{0,5}$ vs. ν für Oxidations- und Reduktionsreaktionen von $V(acac)_3$ in A) DIOX und B) ADD, Mittelwerte aus 3 Messpunkten, ν ist logarithmisch aufgetragen 52

Abbildung 26 Logarithmische Auftragung der Stromfunktion $i_p/\nu^{0,5}$ vs. ν für Oxidations- und Reduktionsreaktionen von $V(acac)_3$ in DMSO, Mittelwerte aus 3 Messpunkten, ν ist logarithmisch aufgetragen 53

Abbildung 27 Verlauf der Peakstromquotienten vs. ν der Oxidations- und Reduktionsreaktionen von $V(acac)_3$ in DMSO, Mittelwerte aus 3 Messpunkten, ν ist logarithmisch aufgetragen 54

Abbildung 28 A) Nyquist-Diagramm von 0,05 M $V(acac)_3$ mit 0,1 M $TBAPF_6$ in ACN, ADD, DIOX, DMSO, THF und Hacac; B) Vergrößerung des markierten Bereiches in Abbildung 24A (gemessen in der 40 cm^2 Zelle mit Neosepta AHA, 0 V vs. OCV, SoC = 0) 56

Abbildung 29 Bode-Diagramm von 0,05 M $V(acac)_3$ mit 0,1 M $TBAPF_6$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln (gemessen in der 40 cm^2 Zelle mit Neosepta AHA, vs. OCV, SoC = 0) 57

Abbildung 30 Bode-Diagramm von 0,05 M $V(acac)_3$ mit 0,1 M $TBAPF_6$ in ADD bei 0 V und 2,1 V vs. OCV A) Änderung des Phasenwinkels; B) Änderung des Betrages der Impedanz mit Frequenz (gemessen in der 40 cm^2 Zelle mit Neosepta AHA) 59

Abbildung 31 A) Lade/Entladezyklen und Stromdichteverlauf einer Batterie mit: 0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$, DMSO, Neosepta AHA, 40 cm^2 Elektrodenoberfläche; B) Dritter Zyklus bei 0,075 mA/cm^2 61

Abbildung 32 Lade/Entladezyklen und Stromdichteverlauf einer Batterie mit: 0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$, ACN, Neosepta AHA, 40 cm^2 Elektrodenoberfläche 63

Abbildung 33 Energie- (EE), Spannungs- (VE), Coulombeffizienzen (CE) und Entladeleistungsdichte von einer Batterie, die 0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$, und Acetonitril enthielt, Mittelwerte aus 6 Messpunkten 64

Abbildung 34 Neosepta AHA Membran nach zwei Wochen Verwendung im Flow-Aufbau 64

Abbildung 35 REM-Aufnahmen mit BSD-Detektor (500x Vergrößerung) von Neosepta AHA Anionen-Austauschermembran: A) neu; B) nach Verwendung 65

Abbildung 36 A) Lade/Entladezyklen und Stromdichteverlauf einer Batterie mit: 0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$, ADD, Neosepta AHA, 40 cm^2 Elektrodenoberfläche; B) Dritter Zyklus bei 0,3 mA/cm^2 66

Abbildung 37 Energie- (EE), Spannungs- (VE), Coulombeffizienzen (CE) und die Kapazität (Q) von einer Batterie, die 0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$, und ADD enthielt, Mittelwerte aus 6 Messpunkten 68

Abbildung 38 Einfluss von Wasser auf das elektrochemische Verhalten von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in ADD, gemessen an der Glaskohlenstoffelektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. Ag/$AgCrypt^+$-Referenzelektrode, A) ein komplettes CV, B) Vergrößerung des markierten Bereiches in A) 72

Abbildung 39 Einfluss von Sauerstoff auf das elektrochemische Verhalten von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in ADD, gemessen an der Glaskohlenstoffelektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. $Ag/AgCrypt^+$-Referenzelektrode 73

Abbildung 40 Einfluss des Potentialfensters auf das zyklische Voltammogramm von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in Acetylaceton, gemessen an der Glaskohlenstoffelektrode (A=0,07 cm^2) bei 50 mV/s vs. Ag-Draht, A) Potentialfenster zwischen -1,7 V und 1,7 V, der Pfeil zeigt auf die Oxidation von $acac^-$; B) Potentialfenster zwischen 0,2 V und 1,5 V, der Pfeil zeigt die Abwesenheit der $acac^-$-Oxidation 75

Abbildung 41 Einfluss von tiefen Temperaturen auf das elektrochemische Verhalten von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in ADD im Vergleich zu 25 °C. A) bei 0 °C; B) bei -25 °C, gemessen an der Glaskohlenstoff-elektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. $Ag/AgCrypt^+$-Referenz-elektrode 77

Abbildung 42 Randles-Sevcik Plots (nach Gleichung 5) für beide Redoxübergänge in ADD bei A) 0 °C und B) -25 °C, Mittelwerte aus 3 Messpunkten 79

Abbildung 43 Viskosität des ADD-Elektrolyten in Abhängigkeit von Temperatur 80

Abbildung 44 Nyquist-Diagramme von 0,05 M $V(acac)_3$ mit 0,1 M $TBAPF_6$ in ADD bei unterschiedlichen Temperaturen, gemessen in der 40 cm^2 Zelle mit Neosepta AHA, vs. OCV, SoC = 0 81

Abbildung 45 Lade/Entladezyklen einer Batterie mit: 0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$, ADD, Neosepta AHA, 40 cm^2 Elektrodenoberfläche bei 0 °C (0,05 mA/cm^2) und bei -25 °C (0,02 mA/cm^2); a) Hauptplateau beim Laden, b,c) Plateaus beim Entladen 82

Abbildung 46 Entladeleistungsdichte bei unterschiedlichen Temperaturen einer Batterie, die 0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$ und ADD-Mischung enthielt, Mittelwerte aus 6 Messpunkten 83

Abbildung 47 Energie- (EE), Coulombeffizienzen (CE) und die maximale theoretische Entladeenergiedichte von einer Batterie, die 0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$ und ADD-Mischung enthielt; geladen bis 2,3 V, entladen bis 1 V 84

Abbildung 48 Die maximalen theoretischen Entladeenergiedichte und –leistungsdichte der 7 Zyklen von einer Batterie, die 0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$, und ADD-Mischung enthielt; geladen bis 2,5 V, entladen bis 1,7 V 85

Abbildung 49 Zyklische Voltammogramme von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in: A) Acetonitril, B) 1,3-Dioxolan, gemessen an der Glaskohlenstoffelektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. Ag-Draht mit Fc als interner Standard oder vs. Ag/$AgCrypt^+$-Referenzelektrode 106

Abbildung 50 Zyklische Voltammogramme von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in: A) Tetrahydrofuran, B) Acetylaceton, gemessen an der Glaskohlenstoffelektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. Ag-Draht mit Fc als interner Standard 107

Abbildung 51 Randles-Sevcik Plots (nach Gleichung 9) für beide Redoxübergänge in A) ACN, B) DMSO, Messwerte aus 3 Messpunkten 108

Abbildung 52 Randles-Sevcik Plots (nach Gleichung 9) für beide Redoxübergänge in A) THF, B) Hacac, Mittelwerte aus 3 Messpunkten 109

Abbildung 53 Lade/Entlade Zyklen und Stromdichteverlauf von 0,05 M $V(acac)_3$ und 0,1 M $TBAPF_6$ in A) DIOX; B) THF; C) Hacac (Neosepta AHA Anion-Austauschermembran, 40 cm^2 Elektrodenoberfläche) 110

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Übersicht über nicht-wässrige Redox-Flow-Batterien	9
Tabelle 2	Verwendeten Chemikalien und Lösungen	17
Tabelle 3	Strukturen der verwendeten Lösungsmittel	33
Tabelle 4	Strukturen der für die Zusammenstellung der Lösungsmittelgemische verwendeten Lösungsmittel	33
Tabelle 5	Physikalische Eigenschaften der verwendeten organischen Lösungsmittel [97; 64; 65; 101; 102]	34
Tabelle 6	Löslichkeit von $V(acac)_3$ in verschiedenen Lösungsmittelgemischen	35
Tabelle 7	Leitfähigkeit von 0,01 M $TBAPF_6$ in untersuchten Lösungsmitteln	42
Tabelle 8	Vergleich der CV Parameter von $V(acac)_3$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Potentialwerte werden vs. Fc angegeben.)	45
Tabelle 9	Änderung der Differenzen zwischen den Spitzenpotentialen [mV] der Oxidations-, bzw. Reduktionsreaktion von $V(acac)_3$ zwischen 20 mV/s und 100 mV/s	46
Tabelle 10	Kinetische Daten der Oxidation und Reduktion von $V(acac)_3$, berechnet bei 50 mV/s	50
Tabelle 11	Diffusionskoeffizienten für den reversiblen und irreversiblen Fall der Oxidation und Reduktion von $V(acac)_3$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln	50
Tabelle 12	Leitfähigkeitswerte von verwendeten Elektrolyten (0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$, gemessen mit dem Seven Easy TM Leitfähigkeitsmessgerät zwischen 22 und 23 °C)	57
Tabelle 13	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Lade-/Entladeexperimenten und die theoretischen Energiedichten in Abhängigkeit von der Löslichkeit von $V(acac)_3$ in den jeweiligen Lösungsmitteln	62
Tabelle 14	Vergleich der CV Parameter von $V(acac)_3$ in ADD bei unterschiedlichen Temperaturen	78
Tabelle 15	Kinetische Daten der Oxidation und Reduktion von $V(acac)_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen, berechnet bei 50 mV/s	80
Tabelle 16	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Lade-/Entladeexperimenten in Abhängigkeit von der Temperatur	82

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
acac-	Acetylacetonat
ACN	Acetonitril
ADD	Acetonitril-1,3-Dioxolan-Dimethylsulfoxid-Lösungsmittelgemisch
Ag	Silber
$Ag/AgCrypt^+$	Cryptand-Referenzelektrode
AN	Akzeptorzahl
BSD	Rückstreuelektronendetektor
CCC	C=C=C Bindung
CCD	Charge Coupled Device
CE	Coulombeffizienz
CN	CN-Dreifachbindung
Co(acacen)	Cobalt(II)bis(acetylaceton)ethylendiamin
$Cr(acac)_3$	Chrom(III)acetylacetonat
Cryptand 22	1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane
CV	Zyklovoltammogramm
DIOX	1,3-Dioxolan
DME	Dimethoxyethan
DMC	Dimethylcarbonat
DMF	Dimethylformamid
DMPU	Dimethylpropylenharnstoff
DMSO	Dimethylsulfoxid
DN	Donorzahl
DVB	Divinylbenzol
E_A	Aktivierungsenergie
EA	Ethylacetat
EC-Mechanismus	Elektronenübergang gefolgt von einer chemischen Reaktion
$EC_{ir}E$-Prozess	irreversible chemische Reaktion, die zwischen zwei Elektronenübergängen stattfindet
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EE	Energieeffizienz

Fc	Ferrocen
$[Fe(bpy)_3](BF_4)_2$	Tris(2,2‘-bipyridin)Eisen(II)tetrafluoroborat
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GBL	γ-Butyrolacton
Hacac	Acetylaceton
i.d.R.	in der Regel
MA	Methylacetat
$Mn(acac)_3$	Mangan(III)acetylacetonat
NaCl	Natriumchlorid
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
$[Ni(bpy)_3](BF_4)_2$	Tris(2,2‘-bipyridin)Nickel(II)tetrafluoroborat
OCV	Leerlaufspannung
PC	Propylencarbonat
PS	Polystyrol
Pt	Platin
RT	Raumtemperatur
$Ru(acac)_3$	Ruthenium(III)acetylacetonat
$[Ru(bpy)_3](BF_4)_2$	Tris(2,2‘-bipyridin)Ruthenium(II)tetrafluoroborat
SCE	Kalomelelektrode
SO	SO-Doppelbindung
SoC	State ofcharge (Ladezustand)
$TBAPF_6$	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxyl
THF	Tetrahydrofuran
$UO_2(acac)_2$	Uranyl(VI)acetylacetonat
$V(acac)_3$	Vanadium(III)acetylacetonat
VE	Spannungseffizienz
$[V(mnt)_3]TEA_2$	Tris(maleonitrildithiolat)Vanadium(IV)tetraethylammonium
$VO(acac)_2$	Vanadyl(II)acetylacetonat
$VOSO_4$	Vanadylsulfat
VP-Modus	Variabler Kammerdruck Modus
VRFB	Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Formelzeichen

Zeichen	Bedeutung	Einheit
A	Elektrodenoberfläche	cm^2
b	Regressionsparameter	1
c	Konzentration	mol/l
C_{dl}	Doppelschichtkapazität	F
C_{El}	Elektrolyt- oder Membrankapazität	F
d	Regressionsparameter	1
D	Diffusionskoeffizient	cm^2/s
D_{Ox}	Diffusionskoeffizient der Oxidationsreaktion	cm^2/s
D_{Red}	Diffusionskoeffizient der Reduktionsreaktion	cm^2/s
e_0	Elementarladung (1,602 x 10^{-19} C)	C
E	Potential	V
E^0	Standardpotential	V
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
$E_{Ox}^{1/2}$	Peakpotential der Oxidationsreaktion	V
$E_{Red}^{1/2}$	Peakpotential der Reduktionsreaktion	V
$\Delta E^{1/2}$	Peakpotentialdifferenz	V
F	Faraday-Konstante (96485 C/mol)	C/mol
$\Delta G^{\ddagger}$	Freie Aktivierungsenergie	J/mol
ΔG^0_{lat}	Gitterenergie	J/mol
ΔG^0_s	Gibbsenergie eines Lösevorganges	J/mol
ΔG^0_{sv}	Solvatationsenergie	J/mol
i_p	Peakstrom	A
i_{pa}	Anodischer Peakstrom	A
i_{pc}	Kathodischer Peakstrom	A
j	Stromdichte	A/cm^2
k_0	Standard-Geschwindigkeitskonstante	cm/s
k_{ox}	Geschwindigkeitskonstante der Oxidationsreaktion	cm/s
k_{red}	Geschwindigkeitskonstante der Reduktionsreaktion	cm/s

K_p	Gleichgewichtskonstante	1
m	Masse	kg
n	Anzahl der übertragenen Elektronen	1
P_{el}	Leistung	W
P_{Out}	Entladeleistungsdichte	W/cm^2
Q_{th}	Theoretische Kapazität	Ah
r	Radius	cm
R	Allgemeine Gaskonstante (8,314 J/mol K)	J/mol K
R_{oo}	Kontaktwiderstand	Ω
R_{El}	Elektrolytwiderstand	Ω
R_{CT}	Durchtrittswiderstand	Ω
t	Zeit	s
T	Absolute Temperatur	K
T_0	Referenztemperatur (298,15 K)	K
u	Ionenmobilität	m^2/Vs
v	Potentialvorschubgeschwindigkeit	V/s
V	Volumen	l
W	Warburg-Impedanz (Diffusionswiderstand)	Ω
W_{th}	Theoretische Energiedichte	Wh/l
z	Ladung	1
Z‘	Realteil des komplexen Widerstandes	Ω
-Z‘‘	Imaginärteil des komplexen Widerstandes	Ω

Grichische Buchstaben

α	Durchtrittsfaktor	1
ε_r	Permittivität	1
η	Viskosität	mPa/s
η_0	Viskosität bei Referenztemperatur	mPa/s
κ	Leitfähigkeit	S/cm
κ_{el}	Transmissionskoeffizient	1
λ	Ionische (molare) Leitfähigkeit	S/cm
λ_i	Reorganisationsenergie der Edukte	J/mol
λ_o	Reorganisationsenergie der Solvathülle	J/mol

λ_r	Reorganisationsenergie	J/mol
π^*	Dipolarität/Polarisierbarkeit	1
τ_L	Relaxationszeit	s
υ_n	Frequenz der Übergänge durch die freie Energiebarriere	1
Ψ	Psi-Wert	1
ω	Frequenz	Hz

1. Einleitung

Seit mehr als 50 Jahren wird intensiv an der effizienten Nutzung der erneuerbaren Energiequellen geforscht. Besonders gilt es für Wind-, Wasserkraft-, Sonnenenergie und Biomasse. Allein in Deutschland wurden im Jahr 2012 19,5 Mrd. EUR in die Errichtung von Anlagen zur Nutzung erneuerbarer Energien investiert. Momentan beträgt der Anteil an erneuerbaren Energien nur 12,5 % am Bruttoendenergieverbrauch in Deutschland [1]. Der niedrige Anteil lässt sich mit den zu hohen Kosten erklären, welche für die Verbraucher entstehen, und auch daran, dass das Energieversorgungssystem nur langsam an die neue Energieerzeugung umgestellt werden kann. Bis 2020 sollen es 18 % werden [2].

Eine Besonderheit der erneuerbaren Energiequellen ist, dass Erzeugung und Konsum dieser Energien nicht immer deckungsgleich sind und von der Tageszeit abhängen. Daher stellt heutzutage vor allem die Speicherung der gewonnenen Energie eine Herausforderung und gleichzeitig eine Voraussetzung zur unterbrechungsfreien Energieversorgung aus erneuerbaren Quellen dar. Wichtig ist es, mehrere MWh Energie zu speichern und diese nach Möglichkeit verlustfrei wieder zu gewinnen und zielgerichtet einzusetzen. Deshalb kommt der Wahl der richtigen Speichertechnologie für einen bestimmten Zweck ebenfalls eine große Bedeutung zu. Für stationäre Anwendungen [3–5] ist die Redox-Flow-Batterie (RFB) eine vielversprechende Speicherungsmöglichkeit. Die Coulombeffizienz kann bis zu 97 % und die Energieeffizienz bis zu 86 % betragen [6]. Bei dieser Batterie wird die Energie in einem flüssigen Elektrolyten, der auf zwei Reservoirs aufgeteilt wird, gespeichert. Der Elektrolyt wird im Betrieb durch eine elektrochemische Zelle gepumpt und so geladen oder entladen. Wichtige Eigenschaften dieser Speichertechnologie im Vergleich zu anderen Speichern sind: lange Lebensdauer, hohe Lade/Entlade Zyklenzahl, hohe Effizienz, kurze Ansprechzeiten und geringe Kosten [7]. Ein Vergleich verschiedener Technologien zeigt jedoch, dass die Energiedichte einer Redox-Flow-Batterie, die aktuell ~30 Wh/kg beträgt, eher gering ist [4]. Da eine RFB meistens stationär eingesetzt wird, kann die unzureichende Energiedichte durch einen größeren Volumen an Elektrolyt ausgeglichen werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Energiedichte einer RFB zu erhöhen, ist die Erweiterung des Potentialfensters der redoxaktiven Substanz im Elektrolyten. Konventionelle RFB-Systeme funktionieren auf wässriger Basis. Wasser zeigt ein stabiles Potentialfenster von ~1,5 V. Außerhalb von diesem Potential beginnt die Wasserelektrolyse. Daher kann in diesem Fall keine Potentialfenstererweiterung vorgenommen werden. Durch den Einsatz organischer

Lösungsmitteln kann das Potentialfenster bis auf 5 V erweitert werden [8]. Dadurch wird eine geringere Menge an Elektrolyt benötigt, um die gleiche Energiemenge bei gleicher Löslichkeit wie im wässrigen System speichern zu können. Das spart vor allem an Kosten und auch Platz.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Redox-Flow-Batterien, die auf Basis nicht-wässriger Elektrolyte arbeiten. Die Elektrolyte werden mittels elektrochemischer Messmethoden untersucht und charakterisiert. Außerdem werden verschiedene Einflüsse, wie Wasser, Sauerstoff, Temperatur, Lade-/Entladeschlussspannungen, analysiert, die die Effizienz und Funktionalität der Batterie einschränken können.

1.1. Redox-Flow-Batterien

Redox-Flow-Batterien gehören zu den elektrochemischen Energiespeichern. Sie bestehen aus mindestens einer Wandlereinheit (elektrochemische Zelle), zwei Elektrolyttanks und zwei Pumpen. Die Energie wird in einem flüssigen Elektrolyten gespeichert, der mit Hilfe von Pumpen aus den Tanks in die elektrochemische Zelle und wieder zurück befördert wird. Während der Lade- und Entladeprozesse wird an den Elektroden die chemische Energie in elektrische Energie und umgekehrt gewandelt.

Redox-Flow-Batterien wurden erstmalig von W. Kangro als eine mögliche Speichertechnologie vorgeschlagen und 1954 als deutschen Patent veröffentlicht [9; 10]. Nähere Untersuchungen wurden von der NASA in den 70er Jahren durchgeführt und 1976 ebenfalls patentiert [11]. Die ältesten Redox-Flow-Batterievarianten sind Eisen/Chrom [11] und Zink/Bromid [12; 13] Systeme. Eine Übersicht über die bekannten Redox-Flow-Batterien ist in zahlreichen Übersichtsartikeln zusammengefasst [7; 14–20].

Da bei Redox-Fow-Batterien die Zelle und die Tanks räumlich voneinander getrennt sind, sind Leistung und Energiedichte voneinander unabhängig skalierbar. Das macht diese Batterien sehr flexibel in ihrer Auslegung. Weitere Vorteile sind: potentiell geringe Kosten, lange Lebensdauer, modularer Aufbau, komplettes Entladen und Laden ohne Schädigung und kurze Antwortzeiten [14; 7; 15]. Größter Nachteil aller bekannten Redox-Flow-Batterien ist die geringe Energiedichte, die z.B. im Falle der Vanadium-RFB etwa 30 Wh/kg beträgt.

Wichtige Komponenten einer RFB sind die Membran, die Elektroden und der Elektrolyt. Die Membran erfüllt verschiedene zentrale Funktionen. Einerseits wird durch die Membran wie auch in anderen galvanischen Zellen die Ladungsneutralität bewahrt. Je nach Membranart diffundieren die Anionen oder Kationen hindurch. Andererseits wird durch die Membran die Diffusion („crossover“) und damit die Rückvermischung der redoxaktiven Substanz verhindert. Andernfalls käme es zum permanenten Verlust von Kapazität.

In Batterien, in deren Halbzellen gleiche redoxaktive Substanzen eingesetzt werden, ist dieser Verlust reversibel. Bei Verwendung unterschiedlicher Elektrolyte, führt das „crossover“ zu irreversiblen Verlusten und zur Elektrolytdegradation.

Eine wichtige Eigenschaft einer Membran ist eine hohe Permeabilität, die zu geringen ohmschen Widerständen und somit zur Verringerung der Gesamtenergieverluste der Batterie führt. Das ist vor allem für nicht-wässrige Batterien von Bedeutung.

Als Elektroden werden meistens Kohlenstoffplatten sowie Kohlenstofffilze eingesetzt. Die Kohlenstofffilze bestehen aus Kohlenstofffasern, sind somit sehr porös und erhöhen die aktive Reaktionsfläche in der Zelle. Die Größe der Elektroden definiert die Leistung der Batterie, je größer die Oberfläche, umso größer die Leistung. Eine weitere Möglichkeit die Leistung zu steigern ist der Bau von Stacks, die aus mehreren Einzelzellen aufgebaut sind.
Ein schematischer Aufbau der Batterie ist in Abbildung 1 dargestellt.

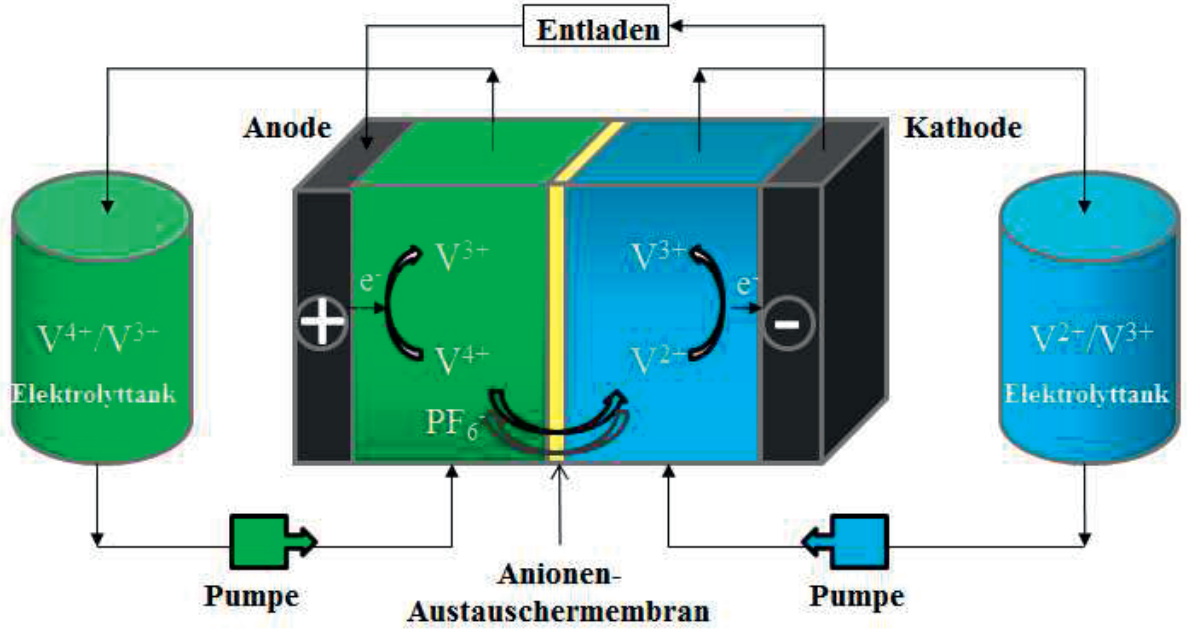


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Redox-Flow-Batterie, die $V(acac)_3$ und $TBAPF_6$ enthält

Der Elektrolyt besteht aus drei Komponenten: der redoxaktiven Substanz, einem Leitsalz zur Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit und dem Lösungsmittel. Da der Elektrolyt die Energiedichte des Systems bestimmt, spielt dieser neben der Elektrodenoberfläche ebenfalls eine wichtige Rolle in der RFB. Das Lösungsmittel bestimmt meistens die Löslichkeit der redoxaktiven Substanz und zusammen mit dem Leitsalzdas stabile Potentialfenster des Lösungsmittels, in dem die Redoxreaktion stattfinden kann. Als Leitsalze werden normalerweise Ammoniumsalze oder in wässrigen Lösungen Säuren verwendet. Sie dienen zur Einstellung einer möglichst hohen Leitfähigkeit des Elektrolyten und somit einer hohen Leistungsdichte der Zelle.

Als Lösungsmittel können entweder Wasser oder verschiedene organische Lösungsmittel verwendet werden.

1.1.1. Wässrige RFB

Eine Übersicht über die bekannten wässrigen Redox-Flow-Batterien ist in zahlreichen Übersichtsartikeln zusammengefasst [7; 14–19]. Alle diese Systeme bestehen aus der redoxaktiven Substanz, meistens Metallverbindung (z.B. $VOSO_4$ oder $CrCl_3$), und einer Säure (z.B. H_2SO_4 oder HCl). Die Säure sichert die notwendige Leitfähigkeit der Lösung. Viele dieser Systeme zeigen eine Energieeffizienz zwischen 80-90 %. Da jedoch die meisten Systeme unterschiedliche Ionen in beiden Halbzellen haben und es oft zur Diffusion der Ionen durch die Membran („crossover“) kommt, treten Elektrolytdegradation und Kapazitätsverluste auf. Um die Batterie lange Zeit funktionsfähig zu erhalten und vor Degradation zu schützen, muss in bestimmten Zeitabständen eine Reaktivierung des Elektrolyten vorgenommen werden.

Das Problem des so genannten „crossover“ wurde von M. Skyllas-Kazacos *et al.* [21] durch die Anwendung von Vanadium-Verbindungen in beiden Halbzellen behoben und dieses System patentiert [22]. Mittlerweile ist die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) eines der am meisten untersuchten Systeme. Zur Herstellung des Elektrolyten wird Vanadylsulfat ($VOSO_4$) in 2 M Schwefelsäure gelöst. Während des Lade- bzw. Entladevorganges laufen folgende Teilreaktionen an der Anode bzw. an der Kathode ab [14][23–28; 14]:

$$VO^{2+} + H_2O \rightleftharpoons VO_2^+ + 2H^+ + e^- \qquad E^0 = +1{,}00\,V\ vs.\ NHE \qquad (1)$$

$$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+} \qquad E^0 = -0{,}26\,V\ vs.\ NHE \qquad (2)$$

Die Zellspannung dieser Elektrolytkombination beträgt ~1,26 V. Damit in der Zelle Ladungsneutralität gewährleistet bleibt, diffundieren Protonen durch die Kationen-Austauschermembran. In den meisten Fällen handelt es sich um eine Nafion®117 Membran. Bei einem „crossover“ von Vanadiumspezies durch die Membran kommt es zur Disproportionierung der verschiedenen Oxidationsstufen des Vanadiums, was nur zu Kapazitätsverlusten jedoch nicht zur Elektrolytdegradation führt. Des Weiteren kann die Batterie ohne Schädigung des Elektrolyten komplett entladen und geladen werden.

Die maximale Löslichkeit von $VOSO_4$ in 2 M Schwefelsäure beträgt 2 Mol/l und hängt von der Temperatur sowie der Säurekonzentration ab [14; 15]. Es wurde aber auch gezeigt, dass in gemischten Elektrolyten (H_2SO_4/HCl) die Löslichkeit von $VOSO_4$ erhöht werden kann [29].

Eine wässrige VRFB kann bis zu 97 % Coulombeffizienz (CE) und 86 % Energieeffizienz (EE) erreichen [6]. Dies gilt für einen Temperaturbereich von 5 °C bis 40 °C. Außerhalb dieses Temperaturfensters fallen die Vanadiumspezies aus dem Elektrolyt aus. Dadurch steht nicht die komplette Menge des Vanadiums für die Reaktion in der Zelle zur Verfügung, was einen Kapazitätsverlust bedeutet. Mit Hilfe von Additiven kann das Temperaturfenster auf den Bereich von -5 °C bis 50 °C erweitert werden [29]. Ein weiterer Nachteil der wässrigen RFB ist das Potentialfenster, das durch die Elektrolyse von Wasser beschränkt ist. Damit ist auch die Auswahl der Redoxspezies auf dieses Potentialfenster beschränkt.

1.1.2. Nicht-wässrige RFB

Nicht-wässrige Redox-Flow-Batterien unterscheiden sich von konventionellen RFBs durch das Lösungsmittel, was in diesem Fall keine Säure, sondern ein organisches Lösungsmittel ist. Da die Leitfähigkeit der organischen Lösungsmittel sehr gering ist, wird ein Leitsalz dazugegeben. Der Vorteil von organischen Lösungsmitteln im Vergleich zu wässrigen Lösungen sind ein breiteres Temperatur-, sowie ein weites Potentialfenster von bis zu 5 V [8].

Das am meisten untersuchte System auf Basis organischer Lösungsmittel ist das $V(acac)_3$-System (Vanadium(III)acetylacetonat) [30–34]. Der Komplex weist in Acetonitril drei unterschiedliche Oxidationsstufen und somit zwei Redoxübergänge auf, die 2,2 V voneinander entfernt liegen (Gleichungen 3 und 4). Im Vergleich zu wässrigen Vanadium-Systemen bedeutet dies eine Erweiterung des Potentialfensters um ca. 60 %. Die maximale Löslichkeit des Vanadiumkomplexes in Acetonitril beträgt etwa 0,6 M.

Bei dieser RFB-Variante laufen bei den Lade-/Entladeprozessen folgende Teilreaktionen ab:

$$V(acac)_3 \rightleftharpoons V(acac)_3^+ + e^- \qquad E^0 = +0{,}74\,V\ vs.Ag^+ \tag{3}$$

$$V(acac)_3 + e^- \rightleftharpoons V(acac)_3^- \qquad E^0 = -1{,}46\,V\ vs.Ag^+ \tag{4}$$

Als Leitsalz wird Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ($TBAPF_6$) hinzugegeben und eine Anionen-Austauschermembran (hier: Neosepta AHA) eingesetzt, sodass die PF_6^--Anionen durch die Membran diffundieren können.

Da auch bei diesem System in beiden Halbzellen die gleichen Spezies vorliegen, führt ein „crossover“ von Ionen nur zu Kapazitätsverlusten und nicht zur Degradation des Elektrolyten. Die Effizienz des Systems, gemessen in einer H-Zelle (Abbildung 2), beträgt etwa 35 % [33].

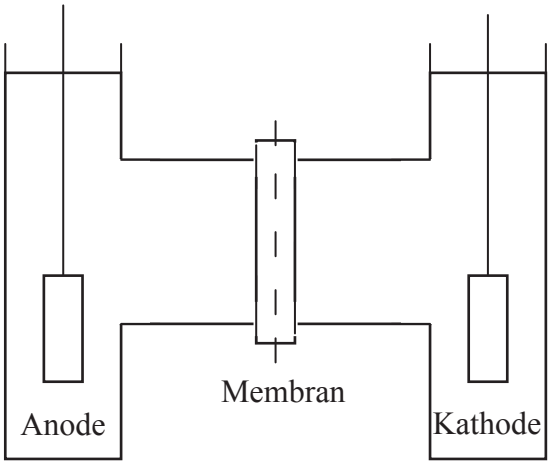


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer H-Zelle

In der Literatur werden weitere Systeme, die Metallkomplexe als redoxaktive Verbindungen enthalten, wie z.B. $Cr(acac)_3$ [35], $Mn(acac)_3$ [36], $Ru(acac)_3$ [37] etc. [38–44], beschrieben. In Tabelle 1 sind einige der bekannten nicht-wässrigen Systeme zusammengestellt. Darunter stellt die Verwendung von zwei Systemen (TEMPO/N-Methylphthalimid in Acetonitril und Li/ 2,5-Di-tert-butyl-1,4-bis(2-methoxyethoxy)benzene/ 2,3,6-Trimethylquinoxalin in Propylencarbonat), die nur organische redoxaktive Verbindungen beinhalten, die interessanteste Option im Vergleich zu den Systemen mit metallorganischen Komplexen dar. Der Vorteil dieser Elektrolyte ist, dass durch die Abwesenheit von Metallverbindungen das Problem der Knappheit der Ressourcen gewisser Metallverbindungen, wie Vanadium [45], für die RFB gelöst werden kann. Außerdem sind diese Verbindungen potentiell in viel größeren Mengen verfügbar und daher nachhaltiger.

Cappillino et al. [46] haben weitere Untersuchungen redoxaktiver Substanzen durchgeführt. Dabei wurden metallorganische Komplexe mit sogenannten „non-innocent“ Liganden betrachtet. Diese Komplexe haben den Vorteil, dass die Liganden ebenfalls wie das Metall redoxaktiv sind und zusätzliche Redoxübergänge initiieren. Da die Energiedichte linear von

der Anzahl der am Prozess teilnehmenden Elektronen abhängt, sind diese Systeme von besonderem Interesse. Am Beispiel von Tetraethylammoniumtri(mnt)vanadium(IV) ($[TEA]_2[V(mnt)_3]$; mnt = $(NC)_2C_2S_2^{2-}$ siehe Abbildung 3) in Acetonitril soll das Prinzip erklärt werden. Das Besondere dabei ist, dass bei der Reduktion ein Elektron zum Metall addiert wird, bei der Oxidation ein Elektron jedoch vom Liganden abgezogen wird, es bilden sich $[V(mnt)_3]^{2-}$ bzw. $[V(mnt)_3]^-$.

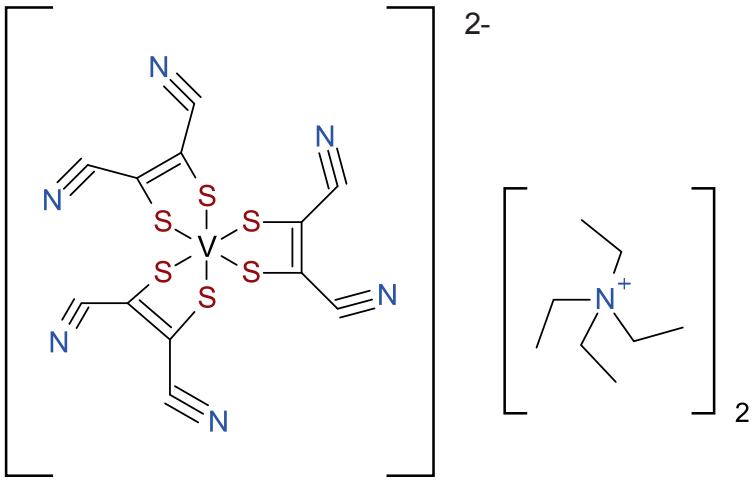


Abbildung 3: Struktur von $[TEA]_2[V(mnt)_3]$

Ein anderes neuartiges System stellen nicht-wässrige Lithium basierte RFBs dar [40; 47–51]. Bei einem solcher Systeme werden zwei organische redoxaktive Verbindungen - 2,5-Di-tert-butyl-1,4-bis(2-methoxyethoxy)benzene (DBBB) und 2,3,6-trimethylchinoxalinin Propylen-carbonat (PC) und einem Li-Leitsalz eingesetzt [40]. DBBB ist eine stabile luftunempfind-liche Verbindung und Chinoxalin ist in PC bis zu 7 M löslich. Durch die Substitution zu 2,3,6-Trimethylchinoxaline sinkt sie bis zu 0,5 M wodurch sich eine Energiedichte von nur ~16 Wh/l ergibt.

Trotz des breiten Potentialfensters und möglicher mehrerer Elektronenübergänge besteht die Herausforderung bei organischen Systemen darin, die niedrige Löslichkeit der aktiven Substanz, die die Energiedichte der Batterie begrenzt, zu erhöhen. Darüber hinaus ist die Leitfähigkeit der organischen Lösungsmittel sehr gering. Das bedeutet, dass zusätzlich Leitsalz zugegeben werden muss, was wiederum dazu führt, dass die Löslichkeit der aktiven Substanz noch weiter herabgesenkt wird [52]. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, besteht möglicherweise in der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten [53–58].

Tabelle 1: Übersicht über nicht-wässrige Redox-Flow-Batterien

Nr.	Redox-Paar	Lösungsmittel	Zellaufbau	OCV [V]	Effizienz [%]	Referenz
1	$[Ru(bpy)_3](BF_4)_2$	ACN	Flow-Zelle	2,6	40 (EE)	[59]
2	$Ni(bpy)_3/Fe(bpy)_3$	PC	-	1,9	-	[60]
3	$Ni(bpy)_3/Fe(bpy)_3$	PC	Flow-Zelle	2,25	90,4 (CE), 81,8 (EE)	[61]
4	$Ru(acac)_3$	ACN	H-Zelle	1,3	57 (EE)	[41]
5	$V(acac)_3$	ACN	H-Zelle	2,2	57 (CE)	[30]
6	$V(acac)_3$	ACN	H-Zelle	1,7	70 (CE), 35 (EE)	[33]
7	$Cr(acac)_3$	ACN	H-Zelle	3,4	55 (CE), 20 (EE)	[35]
8	$Mn(acac)_3$	ACN	H-Zelle	1,1	97 (CE für Zyklus 10), 21 (EE)	[36]
9	$UO_2(acac)_2$	-	-	1,0	-	[62]
10	TEMPO/N-Methylphthalimid	ACN	Stationäre Einzelzelle	1,6	90 (CE für 20 Zyklen)	[63]
11	Co(acacen)	ACN	H-Zelle	2,0	90,24 (CE für Zyklus 5)	[39]
12	Li/2,5-Di-tert-butyl-1,4-bis(2-methoxyethoxy)benzene und 2,3,6-Trimethylquinoxalin	PC	Li-Ionen Knopfzelle	2,4	70 (CE), 37 (EE)	[40]
13	$[V(mnt)_3^*]TEA_2$	ACN	Stationäre Einzelzelle	1,1	90 (CE ab Zyklus 5), 45 bis 20 (EE)	[46]

*mnt = $(NC)_2C_2S_2^{2-}$

1.2. Lösungsmitteleigenschaften

Das am häufigsten eingesetzte Lösungsmittel für Elektrolytlösungen ist Wasser. Es ist reichlich vorhanden und weist eine Vielzahl an herausragenden physikalischen Eigenschaften wie ein hohes Dipolmoment, Polarisierbarkeit, Permittivität etc. auf. Dennoch gibt es elektrochemische Anwendungen, in denen Wasser ungeeignet ist. Insbesondere sind dies Fälle, bei denen Redoxreaktionen außerhalb des Stabilitätsbereiches von Wasser ablaufen. In solchen Fällen werden die so genannten nicht-wässrige (organische) Lösungsmittel verwendet, die z.B. auch für die Anwendung in einer nicht-wässrigen RFB in Frage kommen. Um für solche Anwendung ein passendes Lösungsmittel auszusuchen, ist es sinnvoll die Lösungsmittel nach ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften zu klassifizieren.

Zu den physikalischen Eigenschaften gehört z.B. die relative Permittivität, ε_r und ein Parameter, π^*, der sowohl Polarisierbarkeit als auch Polarität eines Moleküls erfasst [64]. Die Permittivität ist für die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des zu lösenden Stoffes und zwischen den Lösungsmittelmolekülen, sowie für das Auflösen und Dissoziieren eines Stoffes verantwortlich. Lösungsmittel mit einer hohen Permittivität (ε_r>15) besitzen ein hohes Dipolmoment und werden als polar, die mit einer kleineren Permittivität als apolar bezeichnet. Die Polarisierbarkeit eines Lösungsmittels ist eine Eigenschaft, welche die Tendenz zur Umorientierung der Elektronen in einem Atom, einem Molekül oder der Moleküle in einem Lösungsmittel kennzeichnet, und ist somit ein Maß dafür, wie gut sich ein Dipolmoment induzieren lässt. Die Polarität eines Lösungsmittels ist eine Eigenschaft, die die Fähigkeit des Lösungsmittels zur Solvatation der gelösten Substanzen charakterisiert, und ist somit ein Maß für die Stärke der Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff.

In Bezug auf die chemischen Eigenschaften werden die Lösungsmittel auch gemäß ihrem Säure/Base-Verhalten unterteilt. Quantitativ werden diese oft durch die so genannten Donor- und Akzeptorzahlen (*DN* und *AN*) erfasst. Sie beschreiben die Fähigkeit eines Moleküls Elektronen/-paare zu übertragen bzw. aufzunehmen [64–66].

Nach Parker [67] wurden die Lösungsmittel zusätzlich in protische und dipolar aprotische Lösungsmittel unterteilt, um deren Effekte auf chemische Reaktionen zu charakterisieren. Die Erstere sind die so genannten Protonendonatoren wie Wasser, Alkohole und Formamid, die Ionen über starke Wasserstoffbrückenbindungen solvatisieren. In dipolar aprotischen

Lösungsmitteln werden Ionen durch Ionen-Dipol-Wechselwirkungen, die aufgrund der Polarisierbarkeit von Ionen und der Lösungsmittel auftreten, solvatisiert.

Das bedeutet, je nach Eigenschaften von Lösungsmittel und Ionen sind die Wechselwirkungen stärker oder schwächer, was folglich zu einer höheren bzw. einer niedrigeren Löslichkeit und zu einem bestimmten Reaktionsverhalten führt. Ein dipolarer Stoff wird z.B. von einem dipolaren Lösungsmittel (u.a. hohe DN, ε_r und π^*) stärker solvatisiert und daher besser gelöst, weil deren Ionen oder dipolare Moleküle von den Lösungsmittelmolekülen stabilisiert werden können.

Für die Solvatation eines neutralen Komplexes wie $V(acac)_3$ ist vor allem der Dipolarität/Polarisierbarkeits-Wert von Wichtigkeit. Je höher der Wert, desto einfacher können die dipolaren Lösungsmittelmoleküle ein Dipolmoment im Komplex induzieren und diesen somit besser solvatisieren.

1.3. Solvatation

Mit Solvatation wird eine Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle um das gelöste Molekül verstanden. Dabei entsteht aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen (z.B. Dipol-Dipol, Wasserstoffbrücken-, Van-der-Waals-Kräfte oder auch Ion-Ion-Wechselwirkungen) zwischen der gelösten Substanz (z.B. ein Komplex) und dem Lösungsmittel die so genannte Solvathülle (Abbildung 4).

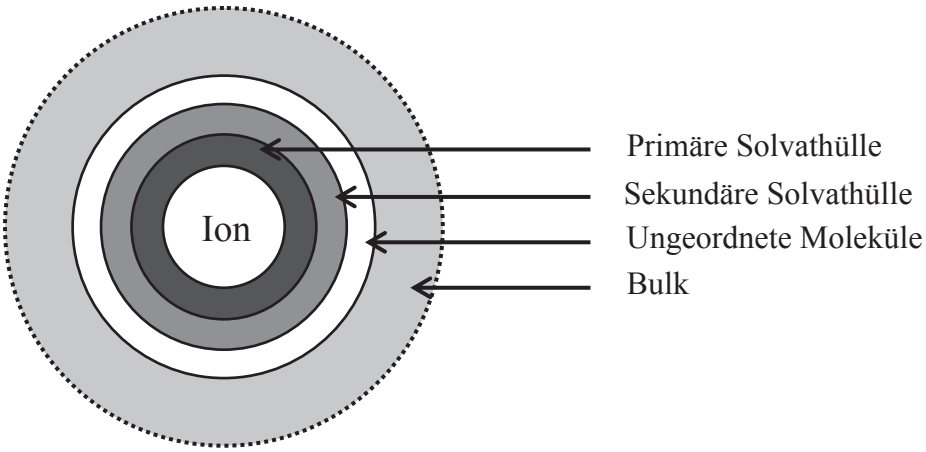


Abbildung 4: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Solvathüllen [65]

In der ersten Solvathülle ordnen sich die Lösungsmittelmoleküle gemäß der Ladungsverteilung im Komplex an. Im Bulk (das Innere des Lösungsmittels) dagegen wird die reguläre Anordnung der Lösungsmittelmoleküle nicht gestört, da in der Regel die Nahordnung der Lösungsmittelmoleküle von der inneren Solvathülle zu der äußeren abnimmt (Abbildung 5).

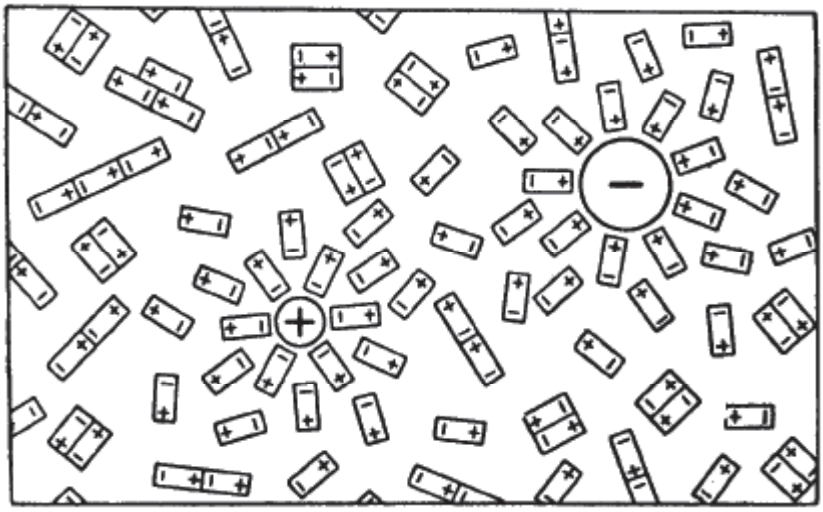


Abbildung 5: Solvatation der Ionen in einem dipolaren Lösungsmittel [68]

Durch die Standard Gibbsenergie ΔG^0_s wird der Lösevorgang einer Spezies quantitativ erfasst und setzt sich aus der Energie, ΔG^0_{lat}, die zum Aufbrechen der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen (oder Ionen) des Komplexes notwendig ist (Gitterenergie bei Kristallen) und der Solvatationsenergie der freien Molekülen (Ionen) ΔG^0_{sv} (Gleichung 5) zusammen.

$$\Delta G_s^0 = \Delta G_{sv}^0 - \Delta G_{lat}^0 \qquad (5)$$

Das bedeutet, dass zum Lösen eines Komplexes Anziehungskräfte zwischen den Molekülen des Komplexes und zwischen den Lösungsmittelmolekülen überwunden werden müssen. Wenn ΔG^0_{sv} größer als ΔG^0_{lat} ist, wird der Komplex gelöst. Je nach Eigenschaften des Lösungsmittels kann ΔG^0_s unterschiedliche Werte annehmen, was auch die Löslichkeit beeinflusst [65].

1.4. Selektive Solvatation

Die üblicherweise eingesetzten organischen Lösungsmittel erfüllen in der Regel nur wenige der im Kapitel 1.2 genannten physikalischen Eigenschaften, um eine mit wässrigen Lösungen vergleichbare Solvatationsstärke einer ionischen oder dipolaren Komponente zu erfüllen. Alternativ können Mischungen unterschiedlicher Lösungsmittel angesetzt werden. Diese Mischungen haben den Vorteil, dass ihre Eigenschaften sich oft additiv ergänzen. In seltenen Fällen jedoch ergeben sich neue verbesserte Eigenschaften. Dieses Phänomen ist als selektive Solvatation („preferential solvation“) bekannt [69–74; 68]. Das Grundprinzip dieser Solvatation beruht auf unterschiedlichem Solvatationsverhalten der Lösungsmittel. In einem Lösungsmittelgemisch gibt es zusätzlich zu den schon beschriebenen Wechselwirkungen Interaktion zwischen den Molekülen unterschiedlicher Lösungsmittel [68]. Diese Wechselwirkungen können die Zusammensetzung der Lösung um den Komplex im Vergleich zum Rest der Lösung (Bulk) soweit verändern, dass sich die Eigenschaften der Lösung in der ersten Solvathülle und dementsprechend die Löslichkeit ändern (Abbildung 6).

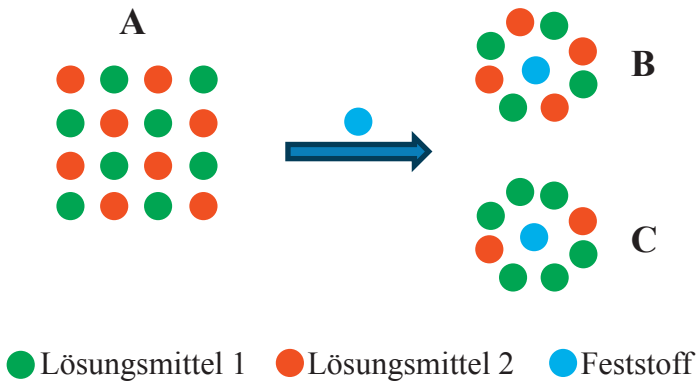


Abbildung 6: Schematische Darstellung der selektiven Solvatation in einem 1:1 Lösungsmittelgemisch. A) Lösungsmittelgemisch, B) ideale Solvatation, C) selektive Solvatation durch Lösungsmittel 1

Ob eine selektive Solvatation vorliegt, kann mittels spektroskopischer Methoden, wie z. B. Raman oder FT-IR-Spektroskopie untersucht werden. Falls sich in der Umgebung des Feststoffmoleküls die Lösungsmittelzusammensetzung ändert oder die Lösungsmittel miteinander interagieren, verschieben sich die dafür charakteristischen Banden.

Das Konzept der Lösungsmittelgemische wird bei Energiespeichersystemen wie z.B. Lithium-Ionen Batterien erfolgreich eingesetzt, wo nicht nur hohe Löslichkeit, sondern auch hohe Leitfähigkeit und chemische und elektrochemische Stabilität des Elektrolyten

vorausgesetzt werden [75]. Für Redox-Flow-Batterien kann dieser Ansatz ebenfalls höhere Löslichkeit als auch bessere Leitfähigkeit bedeuten.

1.5. Elektronentransfer nach der Marcus-Theorie

Die Marcus-Theorie wurde 1956 entwickelt und beschreibt den Elektronentransfer zwischen solvatisierten Spezies an einer Metall-Elektrolyt Grenzfläche [76]. Dieser kann an der inneren oder äußeren Sphäre der Spezies stattfinden. Bei einer innersphärischen Reaktion grenzt der Ligand der redoxaktiven Substanz direkt an die Elektrode, so dass dieser von der Elektrode adsorbiert wird und eine Art Brücke zwischen dem Metall und Elektrode darstellt. Bei einer außensphärischen Reaktion interagieren dagegen die Edukte oder Produkte nicht so stark mit der Elektrodenoberfläche, es liegt mindestens noch eine Schicht an Lösungsmittelmolekülen dazwischen. Die Marcus-Theorie bezieht sich auf die außensphärische Elektronenübertragung und beruht auf zwei Prinzipien: der Energieerhaltungssatz und das Franck-Condon-Prinzip. Nach dem Energieerhaltungssatz wird vorausgesetzt, dass der Elektronentransfer isoenergetisch ist. Das bedeutet, dass die Energie der Edukte gleich der Energie der Produkte sein muss. Nach dem Franck-Condon-Prinzip findet der Elektronentransfer so schnell statt, dass sich die Kernkoordinaten aufgrund einer viel höheren Kernmasse im Vergleich zu der Elektronenmasse kaum ändern. Das bedeutet, dass ein Elektronentransfer nur dann stattfinden kann, wenn die Kernkoordinaten der Lösungsmittelmoleküle und der Edukte Werte annehmen, die beiden Prinzipien folgen. Dafür findet eine teilweise Umorganisierung der Lösungsmittelmoleküle zu einem Übergangszustand statt, in dem der Elektronentransfer und schließlich die Relaxation des Systems zu einem neuen Gleichgewichtszustand erfolgen. Die Energie, die für die Reorganisation der Kernkonfiguration der Edukte und die des Lösungsmittels benötigt wird, ist die Reorganisationsenergie λ_r [J/mol]. Diese setzt sich zusammen aus einem inneren und einem äußeren Anteil an Aktivierungsenergie:

$$\lambda_r = \lambda_i + \lambda_o \tag{6}$$

λ_i beschreibt die Reorganisationsenergie der Edukte und λ_o die Reorganisation der Solvathülle. Beide Werte sind spezies- bzw. lösungsmittelspezifisch.

Eine der wichtigen Anwendungen dieser Theorie, die auch in dieser Arbeit von Bedeutung ist, ist die Möglichkeit qualitative Aussagen über die Reaktionskinetik zu treffen. Die Geschwindigkeitskonstante für eine außensphärische Reaktion, k_0, wird wie folgt dargestellt:

$$k_0 = \kappa_{el} K_p \upsilon_n \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) \tag{7}$$

mit κ_{el} – Transmissionskoeffizient, K_p – Gleichgewichtskonstante, υ_n [s^{-1}] – Frequenz der Übergänge durch die freie Energiebarriere, $\Delta G^{\ddagger}$ - freie Aktivierungsenergie [J/mol].

Da $G^{\ddagger}$ wiederum proportional zu λ ist, können Vorhersagen über die Reaktionskinetik aufgrund der Reorganisationsenergie bzw. Molekülgröße getroffen werden.

Weitere Verfeinerungen der Theorie ergaben einen weiteren Parameter, nämlich die Relaxationszeit τ_L, die einen Effekt auf die Geschwindigkeitskonstante hat. Nach Gleichung 8 ist diese proportional zu υ_n und zu k_0 nach Gleichung 7.

$$\upsilon_n = \tau_L^{-1}\left(\frac{\Delta G^{\ddagger}}{4\pi RT}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{8}$$

Da τ_L proportional zur Viskosität ist, wird die Geschwindigkeitskonstante mit steigender Viskosität sinken [77–81].

1.6. Aufgabenstellung

Aufgrund einer hohen Bedeutung der Löslichkeit von einer redoxaktiven Substanz bzw. einer hohen Energiedichte der RFB, ist eins der wichtigsten Ziele dieser Arbeit Maßnahmen zu erarbeiten, die zu einer Steigerung der Energiedichte führen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Leitfähigkeit, da bei der nicht-wässrigen Redox-Flow-Batterie die Leistungsdichte der Batterie auch maßgeblich durch den Elektrolytwiderstand abhängt. Daher soll in dieser Arbeit auch die Elektrolytleitfähigkeit optimiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die beiden Ziele mit Variation unterschiedlicher Lösungsmittel erreicht werden. Die Lösungsmittel sollen bevorzugt anhand ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften ausgewählt werden. Da Lösungsmittelgemische nach den theoreti-

schen Betrachtungen aus dem Kapitel 1.4 aufgrund der selektiven Solvatation einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit haben, werden binäre und ternäre Lösungsmittelgemische ebenfalls untersucht. Einzelne Lösungsmittel dafür werden ebenfalls anhand ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften ausgewählt. Mit Hilfe spektroskopischer Methoden, Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen sollen Lösungsmittelgemische schließlich auf ihre Fähigkeit Löslichkeit zu steigern untersucht und charakterisiert werden.

Außerdem ist die elektrochemische Eignung des Elektrolyten eine weitere Voraussetzung für den Einsatz in einer RFB. Die aktive Spezies sollte mindestens zwei Redoxübergänge aufweisen, die einer reversiblen oder zumindest quasi-reversiblen Reaktion innerhalb des Stabilitätsfensters des Lösungsmittels unterliegen, und einen diffusionskontrollierten Charakter zeigen. Die charakteristischen Größen wie Energieeffizienz sowie die maximale Entladeleistungsdichte der entsprechenden Elektrolytlösungen sollen in einem Batterietest experimentell bestimmt werden.

Der Elektrolyt mit dem größten Potential wird auf das Verhalten gegenüber weiteren Einflüssen, wie Temperatur, Wasser und Sauerstoff, mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie und des Batterietests untersucht.

Als redoxaktive Substanzwird Vanadium(III)acetylacetonat ($V(acac)_3$) verwendet. Dieser Komplex wurde aufgrund seiner drei Oxidationsstufen und demnach zwei quasi-reversiblen Redoxübergängen, welche mehr als 2 V auseinander liegen, ausgewählt. Als Leitsalz wird Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ($TBAPF_6$) eingesetzt.

2. Messmethoden und Versuchsdurchführung

2.1. Chemikalien

In Tabelle 2 sind alle verwendeten Chemikalien zusammengestellt. Lösungsmittel sowie aktive Substanz und Leitsalz wurden ohne Vorbehandlung verwendet. Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Lösungen in einer Glovebox der Firma MBraun, Modell MB200G (Deutschland) unter Argon-Atmosphäre hergestellt. Der Wassergehalt der Lösungsmittel sollte < 0,001 % sein.

Tabelle 2: Verwendeten Chemikalien und Lösungen

Substanz	**Abkürzung**	**Bezugsquelle**	**Reinheit**
Vanadium(III)acetylacetonat	$V(acac)_3$	Aldrich	97 %
Chromium(III)acetylacetonat	$Cr(acac)_3$	Aldrich	97 %
Managan(III)acetylacetonat	$Mn(acac)_3$	Aldrich	techn.
Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat	$TBAPF_6$	Aldrich	≥99,0 %
Acetonitril	ACN	Aldrich	99,8 %, wfr.*
Dimethylsulfoxid	DMSO	Merk	wfr.
1,3-Dioxolan	DIOX	Aldrich	99,8 %, wfr.*
Tetrahydrofuran	THF	Aldrich	wfr.
		Fluka	99,9 % HPLC grade
Acetylaceton	Hacac	Aldrich	p.A.
Dimethoxyethan	DME	Aldrich	99,5 %, wfr.*
Propylencarbonat	PC	Merck	selectipur, wfr.*
γ-Butyrolacton	GBL	Aldrich	≥99 %
Dimethylformamid	DMF	Aldrich	99,8 %, wfr.*
Methylacetat	MA	Aldrich	99,5 %, wfr.*
Ethylacetat	EA	Aldrich	99,8 %, wfr.*
Dimethylcarbonat	DMC	Aldrich	99 %, wfr.*
Dimethylpropylenharnstoff	DMPU	Aldrich	≥99 %, getrocknet über Molekularsieb

*wfr. - wasserfrei

2.2. Elektrochemische Messmethoden

Im folgenden Kapitel werden verschiedene Messmethoden und deren Anwendung auf die gewählten Systeme vorgestellt.

2.2.1. Zyklische Voltammetrie

Mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie, auch Dreieckspannungsmethode genannt, wird die Elektrodenkinetik untersucht. Es wird der Stromfluss durch die Arbeitselektrode als Funktion der angelegten Spannung, die mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit variiert wird, gemessen. Daraus resultiert ein zyklisches Voltammogramm (Abbildung 7). Das Voltammogramm ist von Parametern wie Geschwindigkeitskonstante k^0, Diffusionskoeffizient D und Potentialvorschubgeschwindigkeit ν abhängig [82–84].

Die Elektronenübergänge können in Abhängigkeit vom Massentransport nach Matsuda und Ayabe [85] an der Elektrode schnell oder langsam und der Prozess dementsprechend reversibel oder irreversibel sein.

Für den reversiblen Fall gilt [82–84]:

- die Differenz der Spitzenpotentiale ΔE_p zwischen Oxidation und Reduktion sollte unabhängig von der Potentialvorschubgeschwindigkeit 59 mV betragen (ideales, Nernstsches Verhalten)
- das Verhältnis zwischen kathodischen und anodischen Peakströmen sollte 1 sein
- die Spitzenpotentiallage E_p sollte unabhängig von der Potentialvorschubgeschwindigkeit sein
- der Peakstrom vs. $v^{1/2}$ aus Gleichung 9 sollte lineares Verhalten zeigen

Für den Peakstrom i_p gilt:

$$i_p = 2{,}69 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} A\, c\, D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \qquad (9)$$

mit n - Elektronenanzahl, A [cm^2] – Elektrodenoberfläche, c [Mol/l]– Konzentration der Redoxspezies, D [cm^2/s] – Diffusionskoeffizient, v [mV/s] – Potentialvorschubgeschwindigkeit.

Im irreversiblen Fall erweitert sich Gleichung 9 zu Gleichung 10:

$$i_p = 2{,}99 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} \alpha^{\frac{1}{2}} A\, c\, D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \qquad (10)$$

α ist der sogenannte Durchtrittsfaktor und gibt den Anteil des Potentials an, der die Geschwindigkeit einer Durchtrittsreaktion beeinflusst.

Zwischen diesen beiden Fällen liegt noch der Fall, wo die Reaktion einen quasi-reversiblen Charakter aufweist. Das Besondere daran ist, dass diese Reaktion je nach Versuchsbedingungen reversibel oder irreversibel sein kann. Ob der eine oder andere Fall eintritt, hängt vor allem von der Konzentration der aktiven Substanz oder des Leitsalzes, oder der Potentialvorschubgeschwindigkeit ab.

Aus den Zyklovoltammogrammen können nach Nicholson und Shain Kriterien [86] weitere Informationen über den Reaktionsmechanismus verschiedener Spezies an der Elektrode, deren Kinetik, vor- und nachgelagerte Reaktionen, Bildung von Zwischen- und Nebenprodukten sowie Adsorptionserscheinungen erhalten werden. Außerdem ist es möglich, Diffusionskoeffizienten, Geschwindigkeitskonstanten und Standardpotentiale zu berechnen. Damit ist die zyklische Voltammetrie eine wichtige und sehr informative Messmethode für analytische sowie elektrochemische Untersuchungen. In Abbildung 7 ist ein Beispiel-Zyklovoltammogramm (CV) von Ferrocen dargestellt.

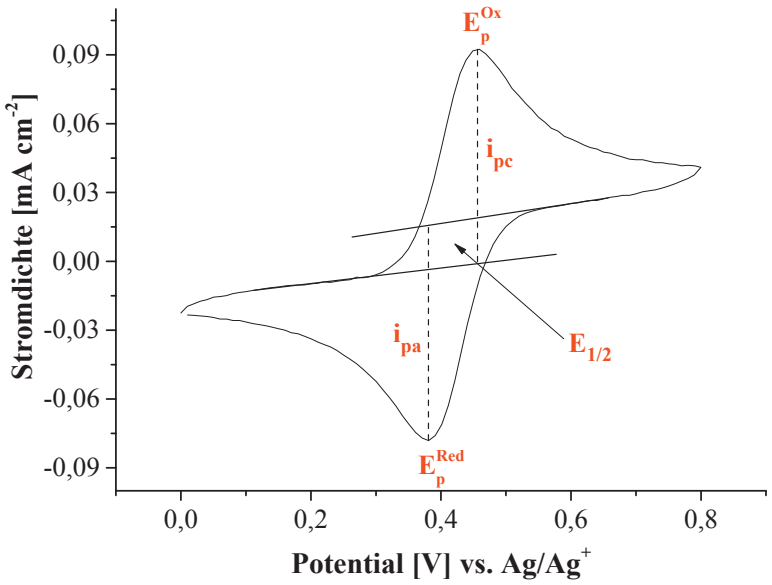


Abbildung 7: Zyklisches Voltammogramm von Ferrocen

Aus diesem zyklischen Voltammogramm können folgende Parameter abgelesen bzw. berechnet werden:

- Die Spitzenpotentiale E_p^{Ox} und E_p^{Red} [V]
- die Peakpotentiale $E_{1/2}^{Ox}$ und $E_{1/2}^{Red}$, welche die Potentiallage eines Redoxüberganges beschreiben und sich nach Gleichung 11 berechnen:

$$E_{1/2} = \frac{E_p^{Ox} + E_p^{Red}}{2} \tag{11}$$

- die Differenz zwischen den Peakpotentialen $\Delta E_{1/2}$, die potentiell erreichbare Zellspannung ΔE
- die Differenz zwischen den Spitzenpotentialen ΔE^{Ox}, ΔE^{Red}, die die Reversibilität eines Redoxüberganges beschreibt
- die Peakstromquotienten i_{pc}/i_{pa}, ein weiteres Kriterium für die Reversibilität der Elektrodenreaktion, die mittels Anlegen einer Tangente bestimmt werden
- der Diffusionskoeffizient D beschreibt die Fähigkeit eines Moleküls sich durch eine Lösung zu bewegen. D ist umgekehrt proportional zur Viskosität und dem Radius des diffundierenden Moleküls [66] und kann durch die Auftragung des Peakstroms vs. $v^{1/2}$ (Gleichung 9) aus dem Anstieg berechnet werden
- die Geschwindigkeitskonstante k_0 beschreibt die Konzentrationsänderung einer Spezies während einer Reaktion und kann nach Nicholson [87] unter Verwendung der Gleichungen 12-14 berechnet werden. Dabei wird für α der Wert 0,5 angenommen. Bei Ψ handelt es sich um eine Hilfsfunktion, die von Nicholson entwickelt wurde und die aufgeführte kinetische Parameter umfasst.

$$\Psi = \gamma^{\alpha} k_0 / (\pi a D_{Ox})^{\frac{1}{2}} \tag{12}$$

mit:

$$\gamma = (\frac{D_{Ox}}{D_{Red}})^{\frac{1}{2}} \tag{13}$$

$$a = \frac{nFv}{RT} \tag{14}$$

wobei π – Kreiszahl, D_{Ox} und D_{Red} [cm^2/s] – Diffusionskoeffizienten der Oxidations- bzw. der Reduktionsreaktion, F [C/mol] – Faraday-Konstante, R [J/mol*K] – allgemeine Gaskonstante und T [K] –Temperatur sind.

2.2.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine Methode, die in vielen Bereichen der Elektrochemie Verwendung findet. Damit werden die Elektrodenkinetik (z.B. Reaktionshemmungen an der Doppelschicht) oder Verläufe z. B. bei der Korrosion etc. charakterisiert. Bei dieser Methode wird das untersuchte System einer sinusförmigen Wechselspannung oder einem sinusförmigen Wechselstrom mit einer kleinen Amplitude in einem bestimmten Frequenzbereich ausgesetzt und die resultierenden Strom- bzw. Spannungsantworten gemessen. Da jeder elektrochemischer Prozess eine bestimmte Zeitkonstante hat, kann daraus eine frequenzabhängige Impedanz erhalten werden. Jedem Teilprozess wird eine elektrische Größe, wie Widerstand, Kapazität oder Induktivität zugeordnet. Der komplette Reaktionsvorgang kann dann durch ein Ersatzschaltbild, welches die zuvor erwähnten Größen in Parallel- und Reihenschaltungen enthält, beschrieben werden [88; 89]. In Abbildung 8 ist ein generelles Ersatzschaltbild mit dem dazugehörigen Nyquist-Plot dargestellt.

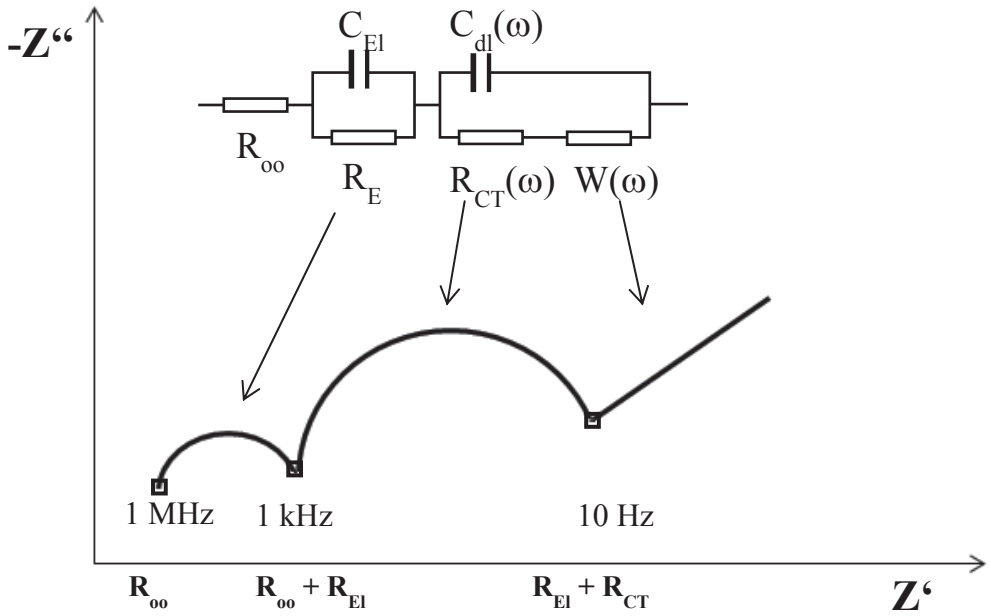


Abbildung 8: Nyquist-Plot mit einem Ersatzschaltbild

Dieses Ersatzschaltbild kombiniert folgende Parameter: Kontaktwiderstand R_{oo}, Elektrolytwiderstand R_{El} (im hochfrequenten Bereich), Durchtrittswiderstand R_{CT} (im mittleren Frequenzbereich), Membrankapazität C_{El}, Doppelschichtkapazität C_{dl} und Diffusionswiderstand W (Warburg-Impedanz, im niedrigen Frequenzbereich). Der erste Halbkreis im hochfrequenten Bereich, der den Elektrolyten und die Membran charakterisiert, tritt nur

bei schwach leitenden Systemen auf und wird größer, wenn die Leitfähigkeit der Membran abnimmt oder die Temperatur sinkt. Bei Systemen mit hoher Leitfähigkeit fehlt er und nur ein Schnittpunkt mit der x-Achse bei R_{El} ist zu beobachten. Im mittleren Frequenzbereich wird die Reaktion an den Elektroden charakterisiert und im niedrigen Frequenzbereich wird der Einfluss des Massentransports durch *W* sichtbar [90]. In diesem Fall ist eine Gerade mit 45°-Steigung zu erkennen (Abbildung 8 und Abbildung 9a) und es handelt sich um eine *semi-infinite* Diffusion. In der Praxis tritt jedoch öfter die so genannte *Finite Length* Diffusion auf. Davon gibt es zwei Sorten: *Short Circuit* Terminus und *Open Circuit* Terminus (Abbildung 9). Der erste Fall tritt bei einer konstanten Zufuhr an aktiver Substanz (steady-state Zustand) und der zweite bei einer blockierten Elektrode auf [91].

A) **B)**

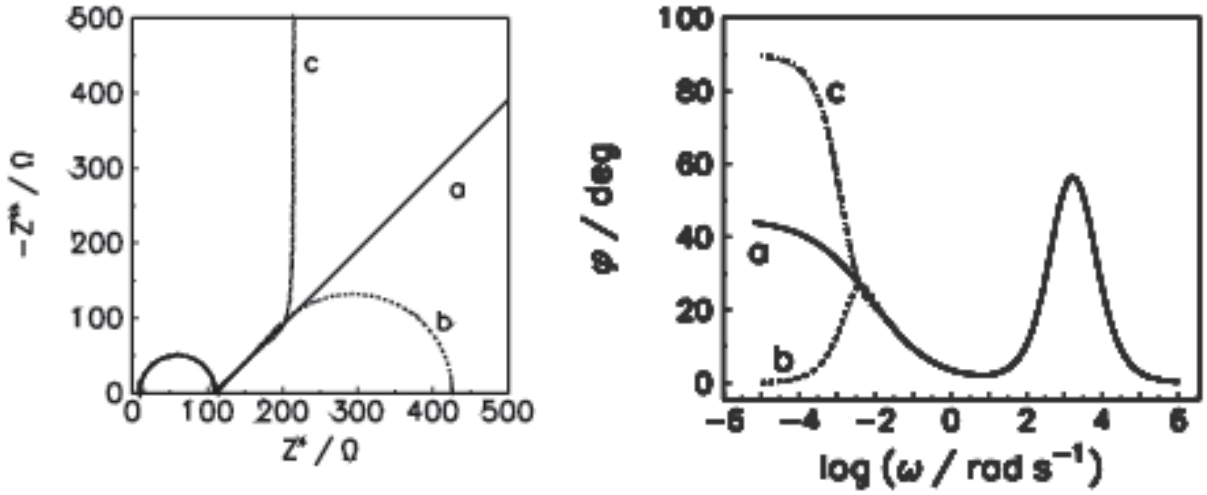


Abbildung 9: Graphische Darstellung der *Finite Length* Diffusion in A) einem Nyquist-plot, B) Bode-Diagramm, wobei a) *semi-infinite* Diffusion, b) *transmissive* oder *Short Circuit Terminus,* c) *reflective* oder *Open Circuit Terminus* [91]

Die Widerstände können oft aus dem Nyquist-Plot herausgelesen werden. R_{El} ist i.d.R. der Schnittpunkt des Graphen mit der x-Achse oder im Falle der schwach leitenden Systeme der Durchmesser des Halbkreises am hochfrequenten Ende. R_{CT} ist der Durchmesser des Halbkreises zwischen ca. 1 kHz und 10 Hz. Die Werte können aber auch mittels eines Kurvenfits berechnet werden. Dabei wird für jedes Impedanzelement mit vorgegebenen Werten das Impedanzverhalten für das gewählte Ersatzschaltbild berechnet und solange angepasst bis es mit der gemessenen Kurve ausreichend identisch ist.

2.2.3. Lade-/Entladeexperimente

Bei den Lade-/Entladeexperimenten (Zyklisierung) wird i.d.R. die Performance der Batterie experimentell bestimmt. Die Batterie wird mit einem konstanten Strom, also galvanostatisch, zwischen festgelegten Potentialwerten (Lade- bzw. Entladeschlussspannungen) geladen und entladen. Die Schlussspannungen resultieren aus der Zellspannung des Systems, d.h. aus der Differenz zwischen den beiden Halbzellenpotentialen.

2.2.3.1. Effizienzen

Die Effizienzen, oder auch Wirkungsgrade genannt, spielen bei der Charakterisierung und dem Vergleich von Speichertechnologien eine wichtige Rolle. Es gibt drei wichtige Werte:

1. *Coulombeffizienz* (CE) – beschreibt das Verhältnis zwischen der dem System entnommenen Ladung und der Ladung, die in das System geflossen ist:

$$CE = \frac{\int i_{entl} dt}{\int i_{lade}\, dt} \tag{15}$$

   Die Coulombeffizienz wird meistens durch Nebenreaktionen, die ebenso wie die Hauptreaktionen in das System geflossene Ladung verbrauchen, und durch die Selbstentladung beeinflusst.
2. *Spannungseffizienz* (VE) – beschreibt das Verhältnis zwischen der mittleren Entladespannung ($\overline{E_{entl}}$) und der mittleren Ladespannung ($\overline{E_{lade}}$). Diese Spannungswerte werden durch verschiedene Überspannungen und Widerstände, wie Diffusions-, Durchtrittsüberspannung und Ohmsche Widerstände beeinflusst.

$$VE = \frac{\overline{E_{entl}}}{\overline{E_{lade}}} \tag{16}$$

$$\bar{E} = \frac{\int E\, dt}{\Delta t} \tag{17}$$

3. *Energieeffizienz* (EE) – beschreibt das Verhältnis zwischen der nutzbaren elektrischen Energie (P_{entl}) und der eingesetzten chemischen Energie (P_{lade}). EE setzt sich zusammen aus der Coulombeffizienz und der Spannungseffizienz (EE = CE ^{x} VE).

$$EE = \frac{\int P_{entl} dt}{\int P_{lade}\, dt} \tag{18}$$

Anhand der beim Zyklisieren gemessenen Strom- und Spannungswerte können dann Coulomb-, Spannungs- und Energieeffizienzen berechnet werden. Die Effizienzwerte sind bedeutsam für einen wirtschaftlichen Einsatz der Batterie.

2.2.3.2. Leistung/Leistungsdichte

Die Leistung der Energiespeicher beschreibt die Fähigkeit des Systems chemische Energie in elektrische Energie umzuwandeln. Je höher die Leistung, umso mehr Energie kann in kurzer Zeit umgesetzt werden.

Die mittlere Leistung einer Zelle berechnet sich durch die Integration der Leistung über die Zeit nach folgender Gleichung:

$$\overline{P_{el}} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} P\, dt}{\Delta t} \tag{19}$$

Wenn die Leistung auf die Oberfläche der aktiven Membranoberfläche bezogen wird, kann die Leistungsdichte [W/cm^2] berechnet werden. Damit lassen sich die Leistungswerte unterschiedlicher Batterien besser vergleichen.

Die Leistung zu einem bestimmte Zeitpunkt $P_{el}(t)$ kann aber auch durch die Gleichung 20 berechnet werden.

$$P_{el}(t) = E(t) \cdot i(t) \tag{20}$$

Gleichung 20 zeigt, dass die Leistung ein Produkt aus Potential *E* und Strom *i* ist [66]. Der Strom hängt wiederum von der Elektrodenoberfläche und der Kinetik der Umsetzung der redoxaktiven Substanz an der Elektrode ab. Die Spannung wird von den Überspannungen, die durch die Reaktion an der Elektrode, den Elektrolyt, sowie durch die Zellkonfiguration entstehen, beeinflusst. Das bedeutet, dass eine Zelle mit hoher Leistung folgende Kriterien erfüllen sollte: große Elektrodenoberfläche, Redoxreaktionen mit schneller Kinetik, schneller

Diffusion und eine geringe Reaktionsüberspannung. Außerdem müssen Elektrolyte mit hoher Leitfähigkeit und Membranen mit geringem ohmschen Widerstand eingesetzt werden.

2.3. Experimentelle Durchführung und Charakterisierung

2.3.1. Zyklische Voltammetrie

Die zyklovoltammetrische Messungen wurden in drei-Elektroden-Anordnung in einer VC-2 Voltammetrie-Zelle (ALS Co., Tokyo, Japan) durchgeführt (Abbildung 10A).

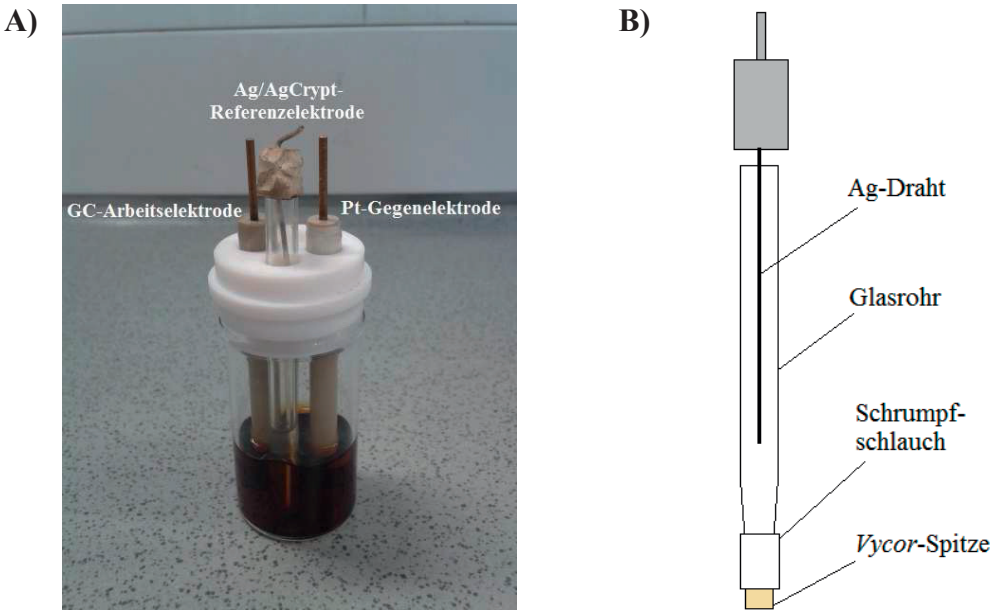


Abbildung 10: A) Drei-Elektroden-Anordnung in der VC-2 Voltammetrie-Zelle; B) Aufbau einer $Ag/AgCrypt^{+}$-Referenzelektrode

Als Arbeitselektrode diente eine Glaskohlenstoffdiskelektrode mit einer Oberfläche von 0,07 cm^2 (ALS Co., Tokyo, Japan), als Gegenelektrode ein Pt-Draht (ALS Co., Tokyo, Japan) bzw. eine Platindiskelektrode mit einer Oberfläche von 0,07 cm^2 (ALS Co., Tokyo, Japan). Als Referenzelektrode wurde ein Ag-Draht mit Ferrocen als interner Standard und eine $Ag/AgCrypt^{+}$-Referenzelektrode [92], die speziell für nicht-wässrige Systeme entwickelt wurde, eingesetzt (Abbildung 10B). Die Referenzelektrode enthielt 0,005 M Ag^{+} und 0,01 M Cryptand 22 (1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane, 96 %, Aldrich), die in dem eingesetzten Elektrolyten gelöst wurden. Die Stabilität der Elektrode wurde für vier Tage getestet. Eine Verschiebung des Redoxpotentials in Acetonitril war nach 4 Tagen kaum zu

erkennen. In der ADD-Mischung (Acetonitril-1,3-Dioxolan-Dimethylsulfoxid) war die Abweichung vom Anfangspotential nach 3 Tagen 3,5 mV.

Alle Messungen wurden unter Inertgasatmosphäre in einer Glovebox (MBraun, Deutschland) mit einem Wassergehalt < 0,1 ppm durchgeführt.

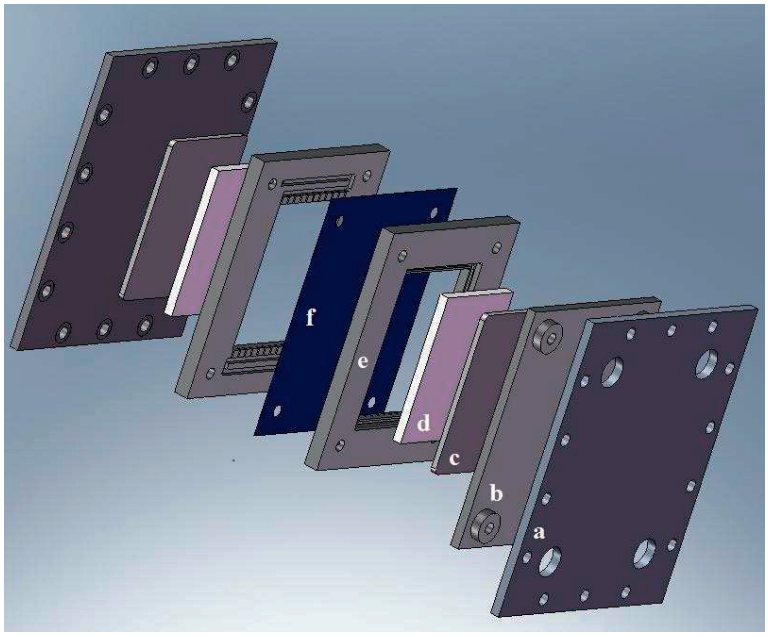
Zur Bestimmung der kinetischen Daten wurden Potentialvorschubgeschwindigkeiten zwischen 10 mV/s und 100 mV/s (10, 20, 40, 50, 60, 80, 100 mV/s) verwendet. Die Aufnahme der Zyklovoltammogramme erfolgte mit einem Potentiostat CompactStat von Ivium Technologies (Niederlande) bzw. BioLogic SP-300 Potentiostat (Frankreich).
Die Konzentration von $V(acac)_3$ war 0,005 M und von $TBAPF_6$ 0,05 M.

Für Messungen bei tiefen Temperaturen wurde die Messzelle mit Elektroden und dem Elektrolyt in der Glovebox gut verschlossen und in den Klimaschrank (Weiss Umwelttechnik GmbH, Deutschland) umgesetzt. Während der Messung wurde die Probe mit Stickstoff gespült. Die ausgewählten Temperaturen waren 0 °C und -25 °C. Als Referenzmessung diente eine Messung bei 25 °C, die ebenfalls im Klimaschrank durchgeführt wurde.

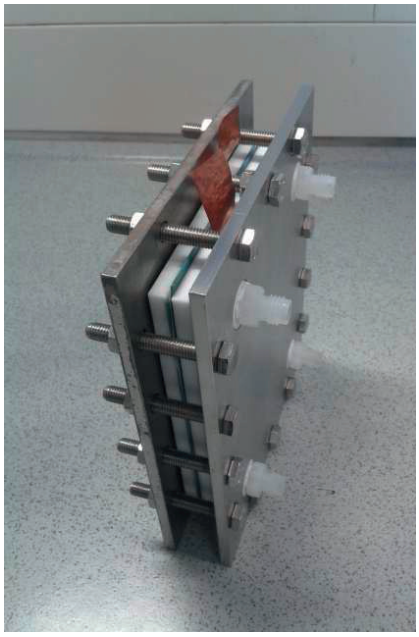
2.3.2. Batterietests

2.3.2.1. Batterietestsystem

Der Zellaufbau ist in Abbildung 11 dargestellt. Die wichtigsten Bestandteile, wie schon zuvor erwähnt, sind die Membran und die Elektroden. Als Membran wurde eine Neosepta AHA (Astom, Japan) verwendet, eine Anionen-Austauschermembran, die eine PS/DVB (Polystyrol/Divinylbenzol) Struktur hat [93], ca. 0,18–0,2 mm dick ist und einen Widerstand von ca. 3,0–5,0 Ω besitzt [94]. Somit werden durch die Membran Anionen, wie BF_4^- oder PF_6^- ausgetauscht. Die Elektroden bilden eine Bipolarplatte (FU-4369, Schunk Kohlenstofftechnik, Deutschland) und ein Kohlenstofffilz (GFA 5, SGL Carbon, Deutschland) zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche. Die geometrische Fläche der Elektrode beträgt ~ 40 cm^2. Beim Zusammenbau der Zelle werden die Filze um 10 % komprimiert. Der Eintritt des Elektrolyten in die Zelle erfolgt durch die Durchflussplatte.



A)



B)

Abbildung 11: A) Schematischer Aufbau der elektrochemischen Zelle: a) Edelstahlendplatte, b) Durchflussplatte, c) Bipolarplatte, d) Kohlenstofffilz, e) Durchflussrahmen, f) Membran; B) verwendete elektrochemische Zelle

Vor jedem Experiment wurde die Membran in der Elektrolytlösung, bestehend aus dem eingesetzten Lösungsmittel sowie dem verwendeten Leitsalz, für mindestens 22 h eingelegt. Damit wird das Wasser aus der Membran verdrängt und die Poren mit dem Lösungsmittel/Leitsalz gefüllt. Vor der Einleitung des Elektrolyten in die elektrochemische Zelle wurde die Zelle mit Stickstoff für mind. 15 min gespült. Beide Tanks wurden mit 60 ml Elektrolyt, der in der Glovebox angemischt wurde, aufgefüllt. Die elektrochemischen Messungen erfolgten dann außerhalb der Glovebox. Die Pumpgeschwindigkeit des Elektrolyten betrug ca. 25 ml/min. Der Messaufbau ist in Abbildung 12 zu sehen.

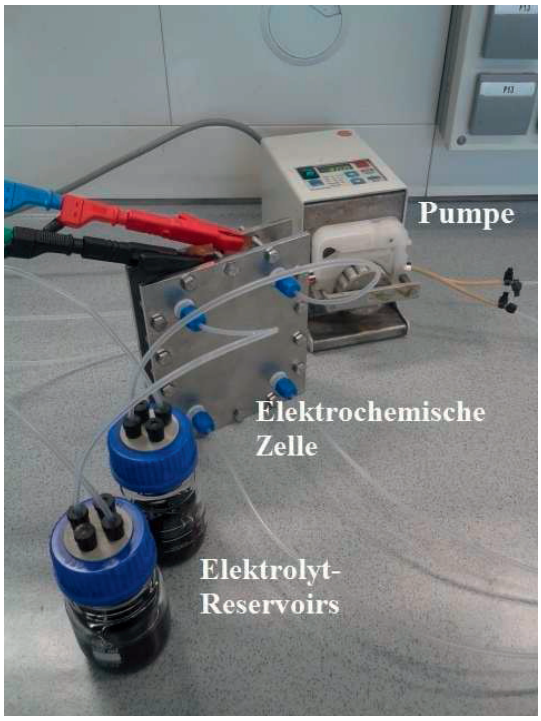


Abbildung 12: Versuchsaufbau eines Batterietests (40 cm^2 Zelle mit Neosepta AHA)

2.3.2.2. Durchführung elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektren wurden in der elektrochemischen Zelle im stationären Betrieb aufgenommen. Der Frequenzbereich wurde auf den Bereich zwischen 1 MHz und 1 mHz beschränkt. Gemessen wurde gegen die Leerlaufspannung (OCV) mit 10 mV Amplitude mit dem Frequenzresponse Analyzer 2087A/2055 A FRA und dem Potentiostaten Solartron SI 1260 von Solartron Analytical, USA.

2.3.2.3. Durchführung Batterietests

Geladen wurde bis 2,0 V, 2,3 V oder 2,5 V, entladen bis 0,3 V oder 1,0 V. Zwischen den Zyklen wurde jeweils die Leerlaufspannung für 1 Minute gemessen. Abhängig vom System wurden unterschiedliche Stromdichten verwendet und jeweils mind. 6 Zyklen aufgenommen. Die Bestimmung der Stromdichte erfolgte mittels der Linear-Sweep-Voltammetrie [77]. Für Langzeitmessungen wurden bei ausgewählten Stromdichten mind. 100 Zyklen aufgenommen. Zur Vereinfachung wurden einige Messungen im stationären Betrieb durchgeführt. Die Konzentration von $V(acac)_3$ betrug 0,05 M und von $TBAPF_6$ 0,1 M.

Für Messungen bei tiefen Temperaturen im Klimaschrank (Weiss Umwelttechnik GmbH, Deutschland) wurde die Messzelle vor dem Einleiten des Elektrolyten ebenfalls mit Stickstoff gespült. Danach erfolgte eine Temperierung über Nacht auf die gewünschte Temperatur. Diese Messungen wurden im stationären Betrieb durchgeführt.

2.3.3. IR/ Raman-Spektroskopie

Raman Spektren der Elektrolyte wurden mit dem HORIBA LabRAM HR Spektrometer (JOBIN YVON Technology GmbH, Deutschland) bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Anregungslichtquelle diente ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) mit einer Linie bei 532 nm und als Detektor ein CCD (Charge Coupled Device), bei -70 °C. Die Proben wurden in 5 mm Glasröhrchen abgefüllt.

FT-IR (Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie) Absorptionsspektren wurden mittels Equinox 55 FT-IR Instrument (Bruker, Deutschland) mit einer Auflösung von 0,5 cm^{-1} und 4 cm^{-1} im Frequenzbereich zwischen 4000 – 400 cm^{-1} aufgenommen. Als Trägermaterial wurden NaCl-Fenster verwendet.

2.3.4. Rasterelektronenmikroskop

Die Charakterisierung der Membran vor und nach ihrer Verwendung in der Messzelle erfolgte mittels eines Zeiss EVO MA 10 (Deutschland) mit Wolframkathode und BSD-Detektor (Rückstreuelektronendetektor) im VP-Modus (variabler Kammerdruck). EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) Aufnahmen wurden mit einem Oxford Instruments X-Max (Deutschland), mit 50 mm^2 Empfindlichkeit durchgeführt.

2.3.5. Löslichkeit

Die Löslichkeit eines Stoffes gibt an, welche Menge an Substanz unter homogener Verteilung der Moleküle im Lösungsmittel gelöst werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sie durch die stufenweise Zugabe an redoxaktiven Substanz zu einem bestimmten Volumen an Lösungsmittel bis zum Beobachten eines Niederschlags bestimmt.

2.3.6. Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist dessen Eigenschaft elektrischen Strom zu leiten. Sie hängt von der Anzahl an freien Ionen in der Lösung, deren Ladung und Beweglichkeit ab.

Die Leitfähigkeit der Elektrolyte wurde mit dem Leitfähigkeitsmessgerät Seven Easy™ Conductivity Meter S30 und einer InLab®731 Leitfähigkeitselektrode (Mettler Toledo, Deutschland) bei Raumtemperatur gemessen. Die untersuchten Lösungen enthielten 0,01 M $TBAPF_6$ oder 0,01 M $V(acac)_3$.

2.3.7. Viskosität

Die Viskosität beschreibt die Fließeigenschaften von Flüssigkeiten. Gemessen wurde sie mit dem Rheometer „Physica MCR 501“ (MCR-Modular Compact Rheometer) der Fa. Anton Paar GmbH, Graz, Österreich. Als Messsystem wurde eine Kegel-Platte mit 50 mm Durchmesser (1°-Kegelwinkel) verwendet. Aufgrund des Newton'schen Verhaltens der Lösungen, können mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung 17 die Viskositäten auch berechnet werden:

$$\eta = \eta_0 e^{b\left(\frac{1}{T+d}-\frac{1}{T_0+d}\right)} \tag{21}$$

mit η [mPa/s] – Viskosität, T [K] – Ist-Temperatur, T_0 [K] – Referenztemperatur (25 °C), η_0 [mPa/s] – Viskosität bei der Referenztemperatur, b und d [K] – Regressionsparameter.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Effekt unterschiedlicher Lösungsmittel auf das V(acac)$_3$ System

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Experimente mit verschiedenen Elektrolyten zusammengefasst und diskutiert. Es werden Auswahlkriterien und -gründe für die im V(acac)$_3$ System eingesetzte Lösungsmittel so wie die Auswirkung der Lösungsmittelgemische auf die Löslichkeit der redoxaktiven Substanz und die Leistung der Zelle beschrieben.

Als Richtwert und Ausgangspunkt für die Löslichkeit der Redoxspezies dient die Löslichkeit von V(acac)$_3$ in Acetonitril, die etwa 0,6 M beträgt und von Shinkle et al. publiziert wurde [33]. Mit dieser Löslichkeit ergibt sich eine theoretische volumetrische Energiedichte von etwa 35 Wh/l.

3.1.1. Auswahl der Lösungsmittel

Neben dem in der Literatur für nicht-wässrige RFBs am häufigsten eingesetzten Lösungsmittel Acetonitril existieren eine Reihe weiterer organischer Lösungsmittel, welche u. a. in unterschiedlichen Speichertechnologien Verwendung finden [75]. Für den Einsatz in einer RFB ist die Energiedichte ein entscheidendes Kriterium. Diese hängt im Wesentlichen von der Konzentration, also von der Löslichkeit der gelösten redoxaktiven Substanz in jeweiligem Lösungsmittel ab. Die Löslichkeit hängt wiederum von unterschiedlichen Lösungsmitteleigenschaften ab, die im Kapitel 1.2 beschrieben sind. Anhand dieser Eigenschaften kann das Löslichkeitsverhalten einer Substanz abgeschätzt werden. Genauere Quantifizierung der Löslichkeit lässt sich aufgrund der unterschiedlichen Effekte, welche die Solvatation beeinflussen, lediglich aus molekulardynamischen Simulationen erhalten.

Zusätzlich zu einer hohen Löslichkeit der aktiven Komponente gibt es noch eine Reihe weiterer Kriterien, die ein Lösungsmittel besitzen sollte, um in einer nicht-wässrigen RFB Verwendung zu finden [75]:

- hohe Leitfähigkeit – dadurch können die Reaktionen im System schneller ablaufen, was zur Erhöhung der Effizienz und vor allem der Leistung des Systems führt

- ein breites und stabiles Potentialfenster, was eine größere Auswahl an möglichen aktiven Substanzen mit einem hohen Zellpotential ermöglicht. Das führt wiederum zu einer höheren Energiedichte des Systems
- ein weites Temperaturfenster, in dem das Lösungsmittel flüssig ist
- geringer Dampfdruck
- geringe Viskosität
- hohe chemische Stabilität und Inertheit gegenüber anderen Elektrolytbestandteilen

Folgende Lösungsmittel wurden für die Untersuchungen an der RFB anhand ihrer physikalischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften ausgewählt (Strukturformeln sind in der Tabelle 3 abgebildet):

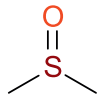
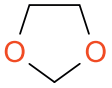
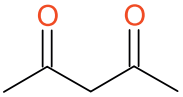
Dimethylsulfoxid (DMSO) ist ein dipolares aprotisches Lösungsmittel. Es verfügt über eine hohe Elektronendonatorfähigkeit und Polarität. Aus diesem Grund kann DMSO Ionen und vor allem Kationen gut solvatisieren. Diese Eigenschaft kann zur höheren Löslichkeit einerseits und zur höheren Leitfähigkeit andererseits führen. Außerdem ist DMSO nicht giftig und leicht zugänglich. Es weist einen hohen Dampfdruck und ein breites Temperaturfenster auf, was für nicht-wässrige RFB im Vergleich z.B. mit Acetonitril ein Vorteil ist. Ein anderer Vorteil von DMSO ist die Assoziation mit Wasser. Diese Assoziation ist stärker als die intermolekularen Wasser-Wechselwirkungen, was dazu führt, dass DMSO das unerwünschte Wasser bindet (s. Kapitel 3.1.2) [95]. In Anwesenheit von Nitrilen können Dipol-Dipol-Komplexe gebildet werden, die den ionischen Anteil in der Lösung steigern [95; 96]. Die Löslichkeit von $V(acac)_3$ in DMSO beträgt jedoch nur ~0,25 M, was vermutlich an zu starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen DMSO-Molekülen liegt.

1,3-Dioxolan (DIOX) ist ein aprotisches Lösungsmittel, welches in der Lithium-Batterien Technologie verwendet wird [97]. Es hat keine herausragenden physikalischen Eigenschaften wie DMSO, dennoch konnten ~0,8 Mol $V(acac)_3$ in einem Liter DIOX gelöst werden. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Redoxübergängen von $V(acac)_3$, welches mittels zyklischer Voltammetrie bestimmt wurde, war ebenfalls größer als in Acetonitril, was zu einer theoretischen Energiedichte von ~ 55,32 Wh/l führt.

Tetrahydrofuran (THF) gehört zur Klasse der zyklischen Ether und weist eine ähnliche Molekülstruktur wie 1,3-Dioxolan auf. Daher wurde THF mit als Lösungsmittel ausgewählt. Die Löslichkeit von $V(acac)_3$ in THF ist ~0,4 M.

Acetylaceton (Hacac) ist ein organisches Lösungsmittel und chemisch verwandt mit dem bekannten zweizähnigen Liganden Acetylacetonat ($acac^-$). Acetylaceton wurde aufgrund seiner Eigenschaft $V(acac)_3$ regenerieren zu können ausgewählt [98–100] (siehe Kapitel 3.2.2). Die Löslichkeit von $V(acac)_3$ beträgt ~0,3 M.

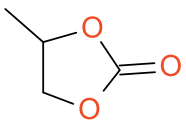
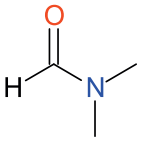
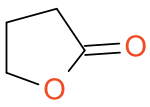
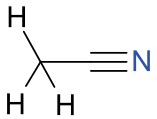
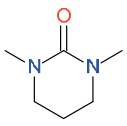
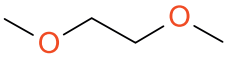
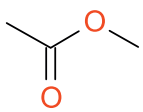
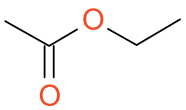
Tabelle 3: Strukturen der verwendeten Lösungsmittel

Dimethylsulfoxid	1,3-Dioxolan	Tetrahydrofuran	Acetylaceton
			

3.1.2. Zusammensetzung der Lösungsmittelgemische

Um eine Lösungsmittelzusammensetzung mit den erwünschten Eigenschaften, d.h. vor allem einer Eigenschaft $V(acac)_3$ gut zu solvatisieren und damit höhere Löslichkeit zu erreichen, mussten zuerst die wichtigsten Parameter, die eine Abweichung vom idealen Verhalten verursachen, bestimmt werden. Für das Ansetzen der Lösungsmittelgemische wurden Lösungsmittel aus Tabelle 4 verwendet.

Tabelle 4: Strukturen der für die Zusammenstellung der Lösungsmittelgemische verwendeten Lösungsmittel

Propylencarbonat	Dimethylformamid	γ-Butyrolacton	Acetonitril
			
Dimethylpropylenharnstoff	**Dimethoxyethan**	**Methylacetat**	**Ethylacetat**
			

In Tabelle 5 sind einige ihrer Eigenschaften, die die Löslichkeit beeinflussen, übersichtlich dargestellt. Parameter, welche die Dissoziationseigenschaften im Wesentlichen beeinflussen, sind Donor- und Akzeptor Eigenschaften sowie der Dipolaritäts-/Polarisierbarkeitswert π^* [64].

Tabelle 5: Physikalische Eigenschaften[3] der verwendeten organischen Lösungsmittel [97; 64; 65; 101; 102]

	*Löslichkeit $[V(acac)_3]$	*Löslichkeit $[TBAPF_6]$	ε_r	η [mPa s]	DN [kJ/mol]	AN [kJ/mol]	π^*	κ [µS/cm]
PC	0,1	2,1	64,92	2,53	63,18	76,57	0,83	230
DMSO	<0,3	2,3	46,50	1,99	124,69	80,75	1,00	294
GBL	0,3	2,7	39,10	1,73	75,31	72,38	0,87	347
DMF	0,7	3,1	36,70	0,80	111,30	66,95	0,88	619
DMPU	0,2	1,9	36,12	2,93	62,76	175,73	-	178
ACN	0,6	3,5	35,90	$0,34_{30}$	59,00	79,08	0,75	1335
THF	0,4	1,4	7,58	0,46	33,00	84,00	0,58	--
DIOX	0,8	2,4	7,34	0,60	-**	-	0,69	36
DME	0,6	0,3	7,20	0,46	100,00	42,68	0,53	48
MA	0,4	0,8	6,68	0,36	69,04	44,77	0,60	36
EA	0,3	0,1	6,02	0,43	71,55	38,91	0,55	12

*Löslichkeit wurde in mol pro Liter Lösungsmittel gemessen

*Die Donorzahl von DIOX ist in keiner Literatur zu finden. Es gibt jedoch Hinweise darauf, dass die DN größer als bei DME aufgrund des Ringschlusses ist [103; 104].

[3]Permittivität ε, Viskosität η, Dipolarität/Polarisierbarkeit π^*, Leitfähigkeit κ, Donorzahl DN und Akzeptorzahl AN

Tabelle 6: Löslichkeit von V(acac)$_3$ in verschiedenen Lösungsmittelgemischen

No	ACN	DME	MA	DMSO	DMPU	DMF	DIOX	PC	GBL	c*
1	100									0,60
2	76,2	19,0		4,8						0,75
3	0,00						100			0,80
4	89,0		5,5	5,5						0,85
5	94,1			5,9						0,90
6	94,1				5,9					0,90
7	94,1					5,9				1,00
8	76,2			4,8			19,0			1,10
9	94,1							5,9		<0,6
10	94,1								5,9	<0,6

* - Konzentration gemessen in mol pro Liter eines Lösungsmittels

- Anteile der Lösungsmittel in vol%

Unter Verwendung der oben benannten Lösungsmittel wurde die Löslichkeit von V(acac)$_3$ in verschiedenen binären sowie ternären Lösungsmittelgemischen bestimmt (Tabelle 6). Die höchste Löslichkeit wurde wie zu erwarten in den Gemischen erreicht, bei denen mindestens ein Lösungsmittel eine hohe Donorzahl (DN) und Dipolarität/Polarisierbarkeit aufwies (z.B. DMSO). Bei einer geringen Zugabe von etwa 6 vol% an DMSO, DMPU oder DMF zu ACN konnte die Löslichkeit von V(acac)$_3$ fast verdoppelt werden.

Abbildung 13 zeigt die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen von V(acac)$_3$ in Mischungen aus Acetonitril und Dimethylsulfoxid. Nach einem sprunghaften Anstieg der Löslichkeit bei einer geringen Zugabe von DMSO verringert sich die Löslichkeit bei weiterer Zugabe an DMSO. Ein ähnlicher Verlauf zeigte sich bei der Messung der Leitfähigkeit (Abbildung 13).

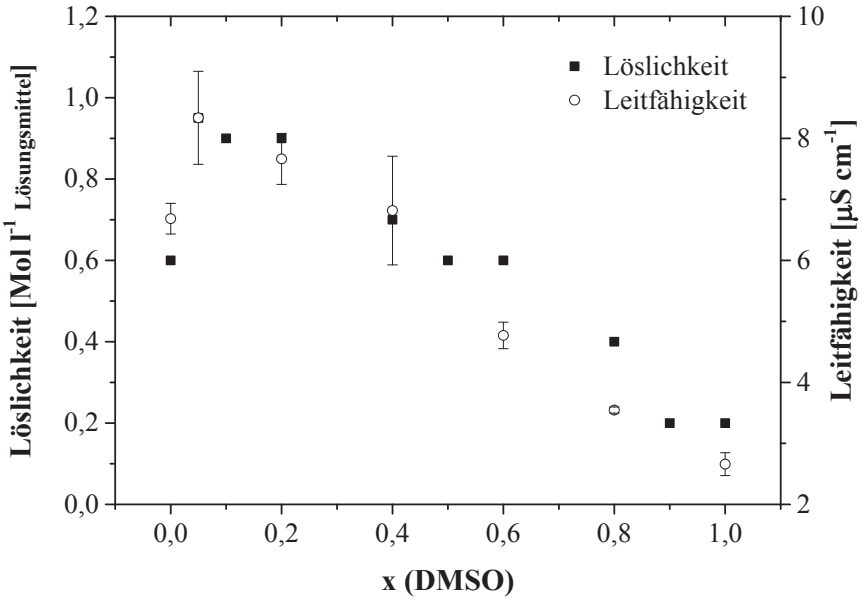


Abbildung 13: Änderung der Löslichkeit und Leitfähigkeit von V(acac)$_3$ in Abhängigkeit vom DMSO-Anteil in ACN-DMSO Lösungsmittelgemischen, Mittelwerte aus 3 Messpunkten

Im Falle einer idealen Solvatation wäre ein linearer Verlauf der Löslichkeit sowie der Leitfähigkeit mit dem steigenden Anteil an DMSO zu erwarten. Der plötzliche Anstieg der Löslichkeit bei geringen Mengen an DMSO zu ACN ist durch die Änderung der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in dem Lösungsmittelgemisch und durch die selektive Solvatation zu erklären. Es ist bekannt, dass ein Acetonitril-Molekül, welches eine lineare Molekülstruktur aufweist, zur Bildung von Assoziaten tendiert. Bei DMSO tritt keine

Assoziation auf, die Moleküle bilden jedoch starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen aus [95; 73; 74]. Da eine Steigerung der Löslichkeit zu beobachten ist, muss es an der Solvatation des Komplexes liegen, die im Lösungsmittelgemisch vermutlich anders ist. Für eine bessere Solvatation müssten jedoch die Assoziation und die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen aufgebrochen werden.

Nach der Theorie der selektiven Solvatation (Kapitel 1.4) sollte im Falle einer Strukturänderung der Molekülwechselwirkungen vor allem eine Änderung der SO- und CN-Schwingungen der DMSO- bzw. Acetonitril-Moleküle im Raman- oder auch IR-Spektrum zu finden sein.

Die Verschiebung der CN-Bande bei ~2256 cm^{-1} betrug etwa 2-3 cm^{-1} (Abbildung 14). In Abbildung 15 ist die Verschiebung der SO-Bande bei 1047 cm^{-1} von DMSO gezeigt [28; 105].

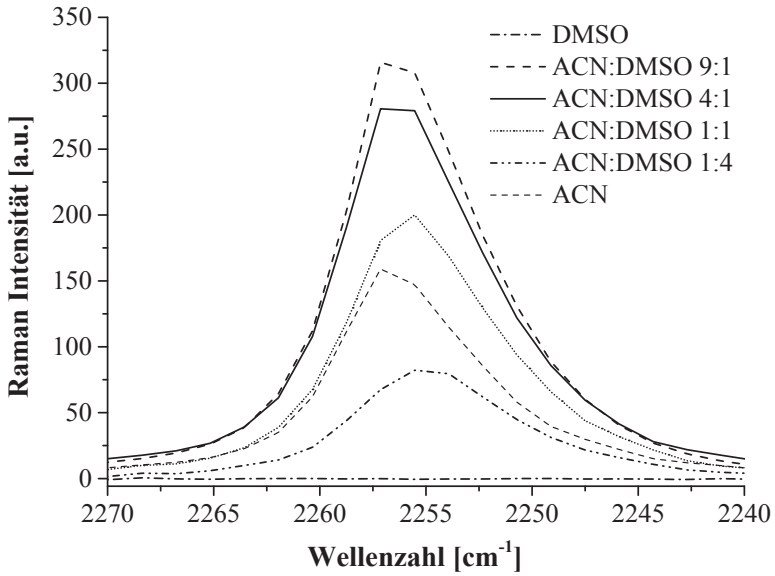


Abbildung 14: Detektion und Verschiebung der CN-Bande im Raman-Spektrum

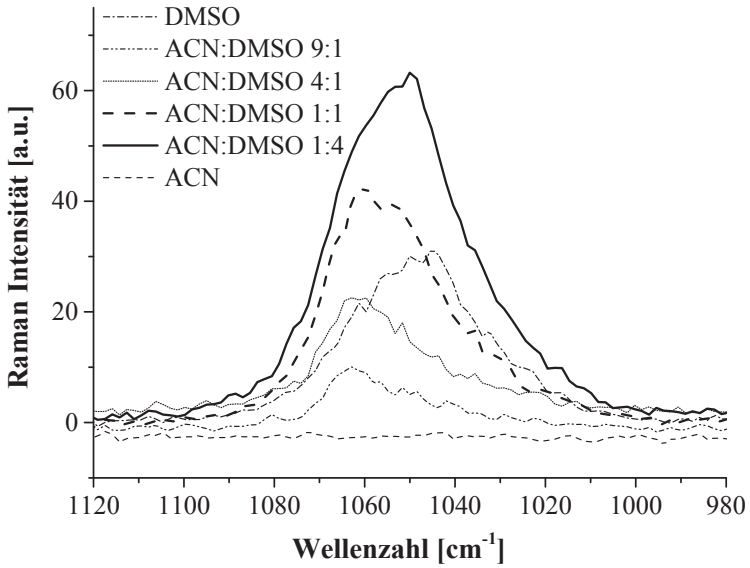


Abbildung 15: Detektion und Verschiebung der SO-Bande im Raman-Spektrum

Eine Bandenanalyse ergab vier unterschiedliche Komponenten unter dem Bandenverlauf (Abbildung 16) [105]. Die zwei wichtigsten Banden liegen bei 1047 cm^{-1} und 1060 cm^{-1}. Die erste Bande wird dem assoziierten DMSO Molekül in reinem DMSO zugeordnet. Die Bande bei 1060 cm^{-1} deutet auf ein DMSO Molekül, welches eine schwächere Dipol-Dipol Wechselwirkung mit anderen DMSO Molekülen aufweist. Das bedeutet, dass eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen eine kontinuierliche Dissoziation von DMSO-Molekülen in ACN darstellt. Der Verlauf der Verschiebung der Bande ist in Abbildung 17 zu sehen.

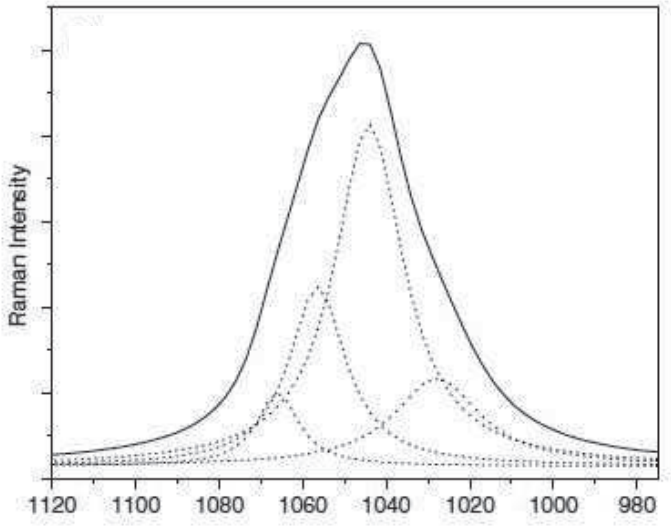


Abbildung 16: Bandenfit der SO-Bande [105]

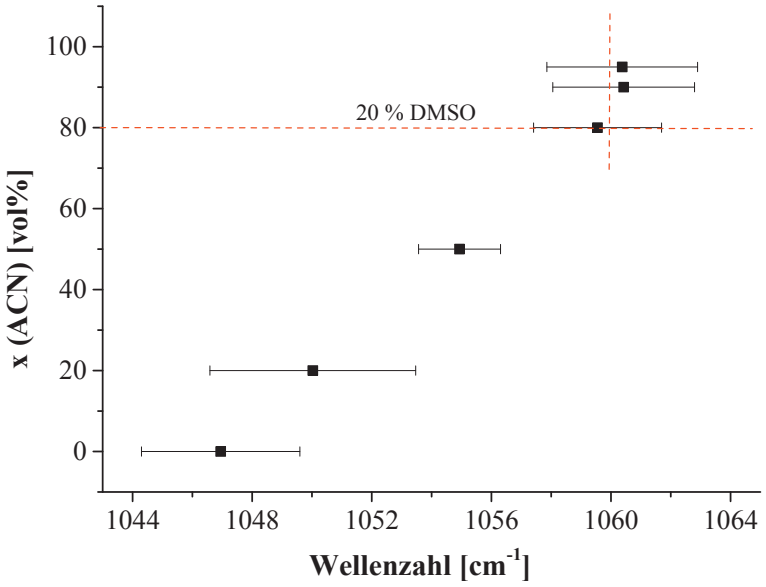


Abbildung 17: Verschiebung der SO-Bande im ACN/DMSO Gemisch in Abhängigkeit vom ACN-Anteil

Abbildung 17 zeigt, dass bis zu einem DMSO-Anteil von etwa 20 % die Bande kaum verschoben wird. Das kann auf eine bevorzugte Wechselwirkung von DMSO mit Acetonitril-Molekülen im Vergleich zu anderen DMSO-Molekülen hinweisen, denn diese Wechselwirkungen sind in der Regel stärker [95]. Bei einem Anteil von mehr als 20 % DMSO in der Mischung bilden sich DMSO-Assoziate (bei ca. 1060 cm^{-1}), so dass erst ab diesem Prozentsatz die Verschiebung linear mit dem DMSO-Anteil verläuft.

Die Wechselwirkungen des Lösungsmittelgemisches mit V(acac)$_3$ und dessen Einfluss wurden mittels IR Spektroskopie untersucht, da diese Methode bei den geringen Konzentrationen an Vanadium-Komplex sensitiver als Ramanspektroskopie ist. Das Spektrum der verschiedenen ACN:DMSO Gemische, die 0,1 mol/kg V(acac)$_3$ enthielten, zeigte drei Banden, die zu V(acac)$_3$ gehören und nicht mit anderen Banden überlappten. Die Banden um 1526 cm^{-1} und 1287 cm^{-1} werden einer konjugierten C=C=C Valenzschwingung (CCC-Bindung) und die Bande bei 1562 cm^{-1} einer konjugierten C=O Valenzschwingung zugeordnet [106]. Eine Bandenverschiebung wurde für die C=C=C Valenzschwingung beobachtet (Abbildung 18).

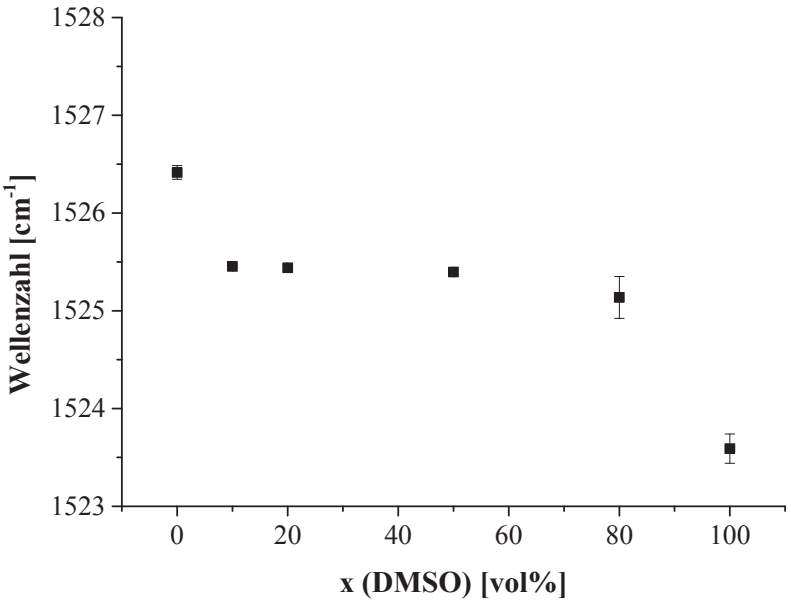


Abbildung 18: Verschiebung der CCC-Bande des V(acac)$_3$ in ACN:DMSO Lösungsmittelgemischen (gemessen mittels IR-Spektroskopie), Mittelwerte aus 3 Messpunkten

Insgesamt hat sich diese Bande um ca. 3 Wellenzahlen verschoben. Es ist weiterhin zu sehen, dass eine deutliche Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen bei einer geringen Zugabe von DMSO zu ACN stattfindet. Das deutet auf eine Verringerung der CCC-Bindungsenergie hin, da die CCC-Bindung eine stärkere Wechselwirkung mit dem freien DMSO Molekül eingeht. Im Falle dieser Mischung zeigt das DMSO Molekül eine höhere Donoraffinität gegenüber der positiv geladenen CCC-Bindung im Vergleich zu assoziierten Acetonitril-Molekülen im reinen Acetonitril. Das bestätigt die Annahme, dass V(acac)$_3$ bevorzugt von DMSO solvatisiert wird.

Dieser Befund bestätigt auch die Ergebnisse von Sasirekha et al. [69] und Morita et al. [70], die durch ihre Untersuchungen festgestellt haben, dass durch die hohe Donor- und Akzeptorzahl DMSO bevorzugt mit der zu lösenden Substanz interagiert. Al-Alousy und Burgess [107] untersuchten den Solvatationsverhalten verschiedener Acetylacetonatkomplexe in binären Lösungen und haben festgestellt, dass auch die neutralen Komplexe einer selektiven Solvatation unterliegen.

Mit der höheren Löslichkeit der redoxaktiven Substanz und den Wechselwirkungen der SO-Bindung mit der Nitril-Gruppe von Acetonitril, die zusätzliche partielle Ladungen hervorrufen, kann auch die höhere Leitfähigkeit erklärt werden.

Eine weitere Zugabe von DMSO beeinflusst jedoch nicht nur die Solvatation der Moleküle, sondern auch die Viskosität der Lösung. Eine höhere Viskosität verursacht schließlich einen Abfall der Leitfähigkeit der Lösung. E. Bernardi und H. Stassen [74] simulierten Diffusionskoeffizienten für DMSO-ACN Mischungen und berechneten höchste Werte für einen geringen Anteil an DMSO in ACN.

Darüber hinaus kann DMSO auch Wasser binden [108; 109]. Demnach kann DMSO als ein Stabilisierungsadditiv gegen die $VO(acac)_2$ Bildung eingesetzt werden. In Abbildung 19 ist der Einfluss von DMSO auf die $V(acac)_3$ Alterung dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Lösung mit Zugabe von DMSO im Vergleich zur Lösung von $V(acac)_3$ in reinem Acetonitril über einen längeren Zeitraum keine optische Veränderung zeigt.

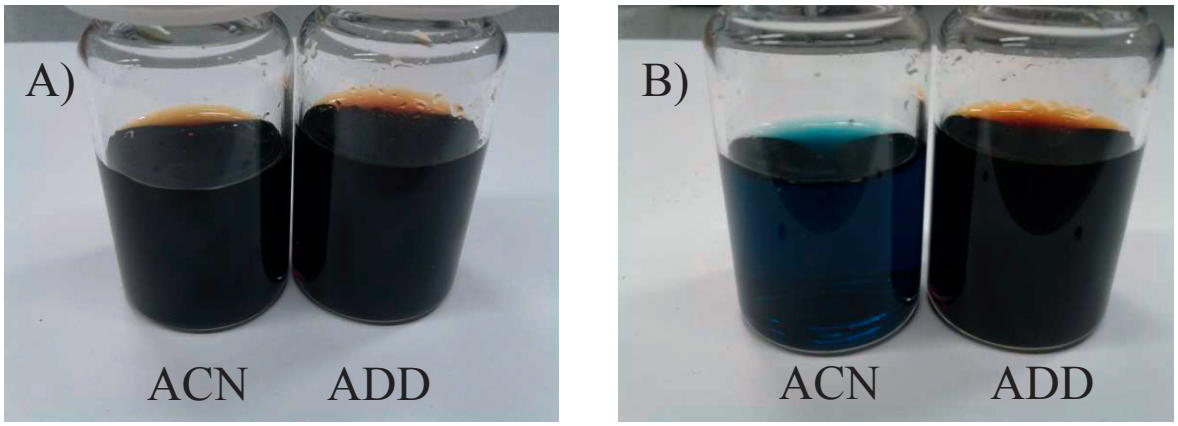


Abbildung 19: Einfluss von DMSO auf die $V(acac)_3$-Stabilität innerhalb von 10 Tagen. A) frische Lösung, B) Lösung nach 10 Tagen

Aufgrund der Einflüsse von kleinen Zugaben von DMSO auf die Löslichkeit und die Stabilität der Lösungen, wurden für die weiteren Untersuchungen Gemische, die ACN und DMSO enthielten, eingesetzt.

3.2.3.2. Leitfähigkeit der Lösungsmittelgemische

Um eine hohe Energieeffizienz und Entladeleistungsdichte zu erreichen, muss eine ausreichende Leitfähigkeit des Elektrolyten, κ, gewährleistet werden. Die Leitfähigkeiten der reinen Lösungsmittel mit 0,01 M $TBAPF_6$ sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Leitfähigkeit von 0,01 M $TBAPF_6$ in untersuchten Lösungsmitteln

	PC	DMSO	GBL	DMF	DMPU	ACN	DIOX	DME	MA
κ [μS/cm]	230	294	347	619	178	1335	36	48,3	36,3

Es fällt auf, dass Acetonitril die höchste Leitfähigkeit von allen untersuchten Lösungsmitteln aufweist. Die Leitfähigkeitsmessungen in verschiedenen binären Mischungen (Abbildung 20) zeigten, dass der Acetonitrilanteil so hoch wie möglich sein sollte, um eine hohe Leitfähigkeit beizubehalten.

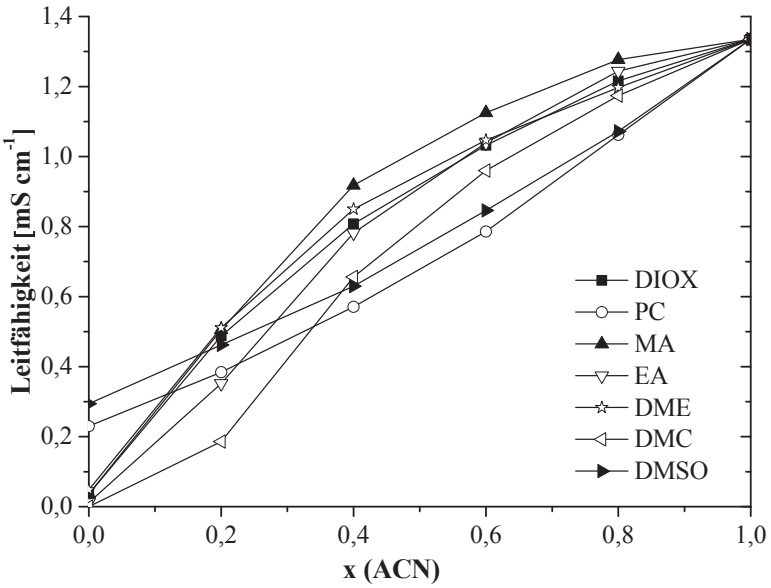


Abbildung 20: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung (mit 0,01 M $TBAPF_6$) in unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen

Nach Gleichungen 22 und 23 ist die Leitfähigkeit umgekehrt proportional zur Viskosität:

$$\kappa = \Sigma(z_i F u_i c_i) = \Sigma \lambda_i c_i \tag{22}$$

$$u^+ = \frac{z e_0 E}{6\pi \eta_{el} r_{Kation}} \tag{23}$$

mit k [S/cm] – Leitfähigkeit, F [C/mol] – Faraday-Konstante, z_i, u_i [m^2/Vs], c_i [mol/l], λ_i [S/cm] – Ladung, Beweglichkeit, Konzentration, molare Leitfähigkeit des Ions i, e_0 [C] – Elementarladung, E [V/m] – Feldstärke, η [mPa/s] – Viskosität und r [cm] – Radius des Ions. Das kann auch durch die experimentellen Untersuchungen bestätigt werden (Abbildung 21).

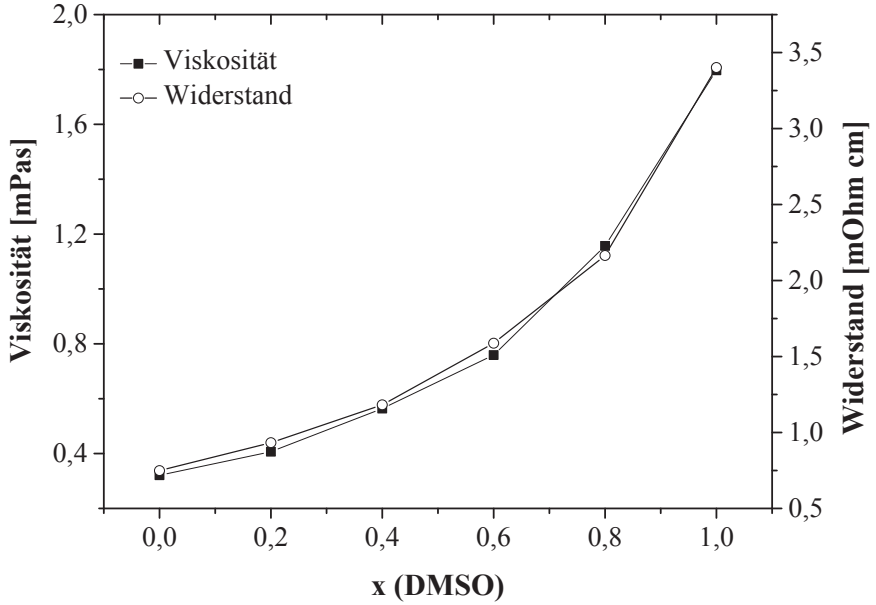


Abbildung 21: Viskosität und Lösungswiderstand in Abhängigkeit vom DMSO-Anteil in den ACN/DMSO Lösungsmittelgemischen

Das bedeutet, dass die Viskosität einen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat und diese sogar stärker beeinflusst als die Permittivität [75; 110]. Aus diesem Grund sollte der Anteil an DMSO in einer Elektrolytmischung möglichst gering sein. Diese Feststellung steht im Einklang mit den Löslichkeitstests an V(acac)$_3$, bei denen nur eine geringe Menge an DMSO die Löslichkeit von V(acac)$_3$ erhöhte.

Zusammenfassend müssen folgende Kriterien für Lösungsmittelgemische erfüllt sein, um eine hohe Löslichkeit von $V(acac)_3$ und eine hohe Leitfähigkeit der Elektrolytlösung zu gewährleisten:

- Anteil an Acetonitril 80 %
- ein Lösungsmittel mit hoher Donorzahl und Polarisierbarkeit (vergleichbar mit DMSO)
- eine möglichst niedrige Viskosität

Mit diesen Kriterien für den Elektrolyten könnte eine $V(acac)_3$ Redox-Flow-Batterie eine im Vgl. zum Standard ACN-System höhere Energiedichte und Entladeleistungsdichte aufweisen. Die vielversprechendste Mischung ist dabei die Mischung, die Acetonitril, 1,3-Dioxolan und Dimethylsulfoxid (ADD Mischung) beinhaltet. Damit konnte die Löslichkeit um ~ 80 % im Vgl. zum Acetonitril-System erhöht werden. Aus diesem Grund wird diese Mischung im Rahmen dieser Arbeit noch genauer untersucht. Vor allem werden weitere Einflüsse von Wasser, Sauerstoff und Temperatur analysiert.

3.1.3. Elektrochemische Charakterisierung von $V(acac)_3$

Im folgenden Abschnitt wird das elektrochemische Verhalten ausgewählter Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische anhand ihrer zyklischen Voltammogramme diskutiert.

In Abbildung 22 ist beispielhaft ein zyklisches Voltammogramm von $V(acac)_3$ in der ADD-Mischung gezeigt. Zyklovoltammogramme in anderen verwendeten Lösungsmitteln sind im Anhang zu finden.

In allen Lösungsmitteln zeigt das Potentialfenster zwei Hauptredoxübergänge, die zur Oxidation und Reduktion von $V(acac)_3$ zu $V(acac)_3^+$ bzw. zu $V(acac)_3^-$ gehören.

Nach den Eigenschaften für einen reversiblen Redoxübergang [82–85; 87; 111; 86] (s. Kapitel 2.2.1.) ergibt sich für die Redox-Übergänge in diesen Systemen ein quasi-reversibles Verhalten.

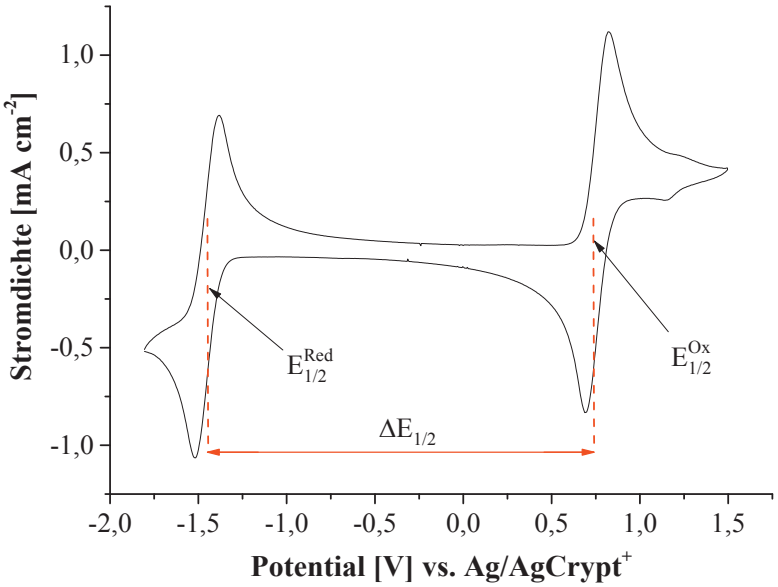


Abbildung 22: Zyklisches Voltammogramm von 0,005 M V(acac)$_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in Acetonitril/1,3-Dioxolan/Dimethylsulfoxid Lösungsmittelgemisch. Gemessen an der Glaskohlenstoffelektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. Ag/AgCrypt$^+$-Referenzelektrode

Zur Interpretation und Diskussion wurden aus den CVs folgende Parameter ermittelt (s. Tabelle 8):

- Peakpotentiale $E_{1/2}^{Ox}$ und $E_{1/2}^{Red}$ bei 100 mV/s vs. Fc^+ bzw. Ag/AgCrypt$^+$
- die Differenz zwischen den Peakpotentialen $\Delta E_{1/2}$
- Differenz zwischen den Spitzenpotentialen ΔE^{Ox}, ΔE^{Red} bei 50 mV/s
- die Peakstromquotienten der Reaktionen aus den Gleichungen 3 und 4.

Tabelle 8: Vergleich der CV Parameter von V(acac)$_3$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Potentialwerte werden vs. Fc angegeben.)

	$E^{Ox}_{1/2}$ [V]	$E^{Red}_{1/2}$ [V]	$\Delta E_{1/2}$ [V]	ΔE^{Ox}[V]	ΔE^{Red}[V]	$i_{pc}/i_{pa}(1)$	$i_{pa}/i_{pc}(2)$
ACN	0,32	-1,87	2,19	0,12	0,14	0,98	1,13
ADD	0,33	-1,87	2,20	0,12	0,13	1,01	1,02
DIOX	0,36	-2,22	2,58	0,53	0,54	1,03	0,98
DMSO	0,32	-1,89	2,21	0,13	0,15	0,80	0,96
THF	0,36	-2,25	2,61	0,58	0,61	1,06	0,96
Hacac	0,25	-2,06	2,31	0,18	0,18	1,00	0,60

In allen getesteten Lösungsmitteln war die Differenz zwischen den Spitzenpotentialen bei allen Potentialvorschubgeschwindigkeiten größer als 59 mV, was ein nicht-Nernstsches Verhalten zeigt. Dennoch ist aus den zyklischen Voltammogrammen zu erkennen, dass keiner der Übergänge vollständig irreversibel ist.

Die geringsten Differenzen zwischen den Spitzenpotentialen wurden in ACN, ADD, DMSO und Hacac gemessen. Diese sind kleiner als 200 mV, was in der Regel auf ein quasi-reversibles Verhalten hindeutet. Die größten Differenzen zwischen den Spitzenpotentialen sind in THF und DIOX gemessen worden. Ein Merkmal einer nicht reversiblen Reaktion ist die Zunahme der Differenzen zwischen den Spitzenpotentialen mit Änderung der Potential-vorschubgeschwindigkeit. Das ist ebenfalls bei den zwei zuletzt erwähnten Lösungsmitteln am meisten ausgeprägt. Dabei verschieben sich die Oxidationspeaks zu positiveren und die Reduktionspeaks zu negativeren Potentialen. Die Änderung der Differenzen zwischen den Spitzenpotentialen der Oxidationsreaktion mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s bis 20 mV/s ist in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Änderung der Differenzen zwischen den Spitzenpotentialen [mV] der Oxidations-, bzw. Reduktionsreaktion von $V(acac)_3$ zwischen 20 mV/s und 100 mV/s

	ACN	**ADD**	**DMSO**	**Hacac**	**THF**	**DIOX**
Oxidation	34	33	50	66	245	260
Reduktion	37	36	56	66	295	250

Es ist zu sehen, dass THF und DIOX nicht nur bei 50 mV/s (Tabelle 8) eine viel höhere ΔE^{Ox} bzw. ΔE^{Red} haben, auch die Änderung der Differenzen zwischen den Spitzenpotentialen mit Potentialvorschubgeschwindigkeit ist 5 bis 6 Mal größer. Je höher die Differenzen zwischen den Spitzenpotentialen, desto höher ist auch der Spannungsabfall [87]. Dies resultiert i.d.R. aus der niedrigen Leitfähigkeit des Elektrolyten. Es kann aber auch durch eine Deckschichtbildung auf der Arbeitselektrode hervorgerufen werden. Es ist bekannt, dass 1,3-Dioxolan ab einem bestimmten Potential polymerisiert [112]. Dadurch wird es viel viskoser und klebt an der Elektrode. Außerdem kann dies dadurch begünstigt werden, dass bei der verwendeten elektrochemischen Zelle keine Trennung der Elektroden durch einen Separator stattfindet. Reaktionen, die an der Gegenelektrode stattfinden, können so ebenfalls zur Bildung dieser Schicht beitragen.

Der Quotient der beiden Peakströme zeigt im Gegensatz zur Peakdifferenz ein reversibles Verhalten, da dieser bei allen Lösungsmitteln etwa eins beträgt (Tabelle 8). Im Fall von Acetylaceton war es schwer die Basislinie richtig zu bestimmen, da im negativen Potentialbereich bereits die Lösungsmittelzersetzung eintrat (Abbildung 50, siehe Anhang). Daher ergibt sich hier die größte Abweichung vom Wert eins. Die Bestimmung der Quotienten erfolgte nach der Methode von Bard et al. [66].

Die Abhängigkeit des Peakstroms von der Wurzel aus der Potentialvorschubgeschwindigkeit zeigt lineares Verhalten mit einem Korrelationsfaktor größer als 0,99 (Abbildung 23, Bsp. für DIOX und ADD, weitere im Anhang). Sowohl im reversiblen als auch im irreversiblen Fall (Gleichungen 9 und 10) deutet dieser Verlauf auf einen diffusionskontrollierten Prozess hin.

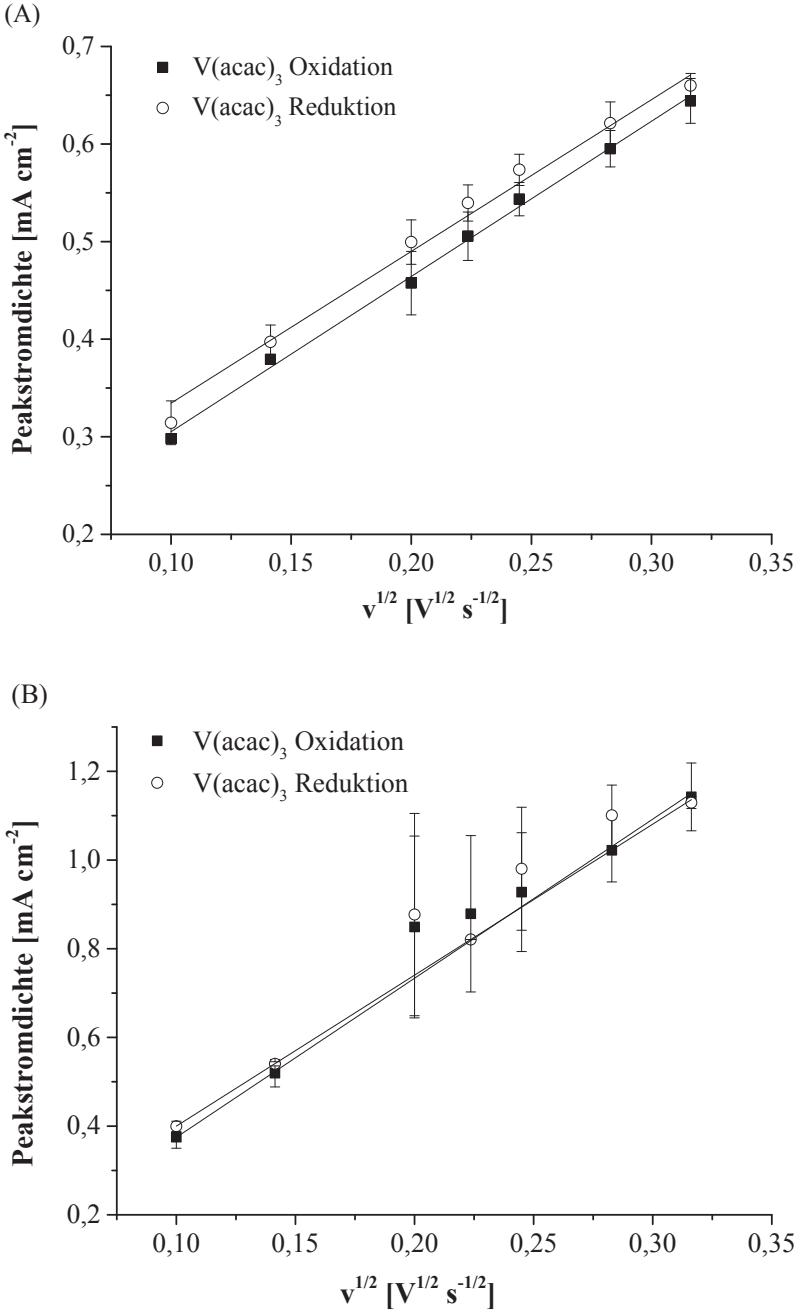


Abbildung 23: Randles-Sevcik Plots (nach Gleichung 9) für beide Redoxübergänge in A) DIOX, B) ADD, Mittelwerte aus 3 Messpunkten

Sowohl bei Acetonitril als auch bei ADD liegen beide Geraden fast aufeinander. Das lässt darauf schließen, dass für beide Teilreaktionen die gleiche Kinetik vorliegt. Trotz des linearen Verlaufes ist der Schnittpunkt mit der y-Achse in Lösungsmitteln nicht Null. Der Grund für dieses Verhalten kann an der Disproportionierungsreaktion von V(acac)$_3$ liegen. Da das Vanadium in dem Komplex nur drei stabile Oxidationsstufen aufweist, sind diese immer permanent und gleichzeitig in der Lösung vorhanden. Bei langsamen Potentialvorschub-

geschwindigkeiten sind dann alle drei Oxidationsstufen im Gleichgewicht [31]. Außerdem spielt auch hier die nicht durch einen Separator getrennte elektrochemische Zelle eine Rolle, sodass bei geringen Potentialvorschubgeschwindigkeiten die Konzentration der redoxaktiven Substanz im Bulk nahezu konstant bleibt.

In Tabelle 10 sind die kinetischen Parameter zusammengefasst. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten fallen wie das Acetonitril-System unter den quasi-reversiblen Fall [82]. Diese Konstanten sind in Acetonitril und in der ADD-Mischung größer als die des wässrigen Systems (vgl.: k_{ox} = 7,5 x 10^{-4} cm^2/s; k_{red} = 1,2 x 10^{-4} cm^2/s [23; 24]). Dieses Verhalten kann anhand der Marcus-Theorie erklärt werden. Nach Gleichung 1 müssen sich sowohl die Moleküle des Lösungsmittels als auch der Vanadiumspezies vor dem Elektronenübergang reorganisieren, es müssen hierfür im wässrigen System Bindungen aufgebrochen und neue Sauerstoffbindungen gebildet werden. Dadurch steigt die Aktivierungsenergie für den Elektronenübergang im wässrigen System an und die Geschwindigkeit des Redoxüberganges nimmt ab. Im organischen Elektrolyten müssen sich lediglich die Lösungsmittelmoleküle um die Redoxspezies umorganisieren. Der Vorgang benötigt aufgrund der Erhaltung der chemischen Struktur während des Elektronenüberganges weniger Energie, was zu einer schnelleren Übertragung der Ladungen führt. Darüber hinaus ist die Geschwindigkeitskonstante für den Reduktionsübergang in ADD größer als in ACN. Dies kann aufgrund einer anderen Verteilung der Lösungsmittelmoleküle um die Redoxspezies begründet sein. Da ACN im reinen Zustand assoziiert vorliegt, ist dessen Reorganisation schwieriger als in einer Mischung. In einer Mischung sind die Wechselwirkungen zwischen den gleichen Molekülen (hier ACN und DMSO nach der Theorie der selektiven Solvatation, Kapitel 1.4) schwächer, wodurch die Reorganisation einzelner Moleküle in der Solvathülle weniger Energie benötigt und somit der Elektronentransfer schneller verläuft.

Zusammenfassend können Redoxreaktionen von $V(acac)_3$ in allen verwendeten Lösungsmitteln als quasi-reversibel angesehen werden. Die Verwendung dieser Elektrolytlösungen in einer RFB erscheint möglich.

Tabelle 10: Kinetische Daten der Oxidation und Reduktion von V(acac)$_3$, berechnet bei 50 mV/s

	ACN		ADD		DMSO		Hacac	
	Ox	**Red**	**Ox**	**Red**	**Ox**	**Red**	**Ox**	**Red**
ΔE [mV]	0,12	0,14	0,13	0,12	-	0,15	0,18	0,18
Ψ	0,36	0,26	0,32	0,38	-	0,23	0,17	0,17
k [cm/s] x 10^{-3}	2,44	1,57	2,44	1,97	-	0,62	0,49	0,75

Für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten kann die Randles-Sevcik Gleichung für den reversiblen (Gleichung 9) oder irreversiblen Fall (Gleichung 10) benutzt werden.

In Tabelle 11 sind die Diffusionskoeffizienten für den reversiblen sowie irreversiblen Fall zusammengefasst.

Tabelle 11: Diffusionskoeffizienten für den reversiblen und irreversiblen Fall der Oxidation und Reduktion von V(acac)$_3$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln

	ACN		ADD		DMSO		Hacac		DIOX		THF	
	Ox	**Red**	**Ox**	**Red**	**Ox**	**Red**	**Ox**	**Red**	**Ox**	**Red**	**Ox**	**Red**
***D_{rev} [cm^2/s]** x 10^{-6}	7,27	5,01	7,11	6,41	-	1,73	3,11	3,22	1,40	1,34	-	1,46
***D_{irrev} [cm^2/s]** x 10^{-6}	8,22	8,90	8,67	5,49	-	2,36	4,54	5,14	4,41	4,47	-	5,62

*Die Diffusionskoeffizienten wurden aus den gemittelten Randles-Sevcik-Geraden errechnet.

Da die Reaktionen ein quasi-reversibles Verhalten zeigen, wird der reale Diffusionskoeffizient zwischen den Werten D_{rev} und D_{irrev} liegen. Im Falle von DMSO und THF ist die Berechnung von D der Oxidationsreaktion nicht möglich, da sowohl der V(acac)$_3$/V(acac)$_3^+$- als auch der VO(acac)$_2$/VO(acac)$_2^+$-Übergang zu nah beieinander liegen. In einem solchen Fall ist die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nicht möglich [82; 77]. Daher kann der Peakstrom i_p des V(acac)$_3$/V(acac)$_3^+$-Überganges nicht unabhängig vom anderen Übergang ermittelt werden.

Außer den zwei Hauptredoxübergängen ist noch ein dritter Redoxübergang, welcher sich bei 1,2 V in ADD befindet, in Abbildung 22 erkennbar. Dieser beschreibt die Redoxreaktion von

Vanadylacetylacetonat ($VO(acac)_2$). Das $VO(acac)_2$ ist ein Nebenprodukt von $V(acac)_3$ und bildet sich hauptsächlich in Anwesenheit von Wasser aus der Umgebung [33] (Gleichung 24).

$$V(acac)_3 + H_2O \rightarrow VO(acac)_2 + Hacac + H^+ + e^- \quad (24)$$

Diese Redoxreaktion von $VO(acac)_2$ kann – außer in DMSO – in allen verwendeten Lösungsmitteln beobachtet werden, (Abbildung 24). Dass der Peak in DMSO nicht zu sehen ist, liegt vermutlich daran, dass die Redoxreaktionen von $V(acac)_3$ und $VO(acac)_2$ zu nah beieinander liegen und nicht getrennt werden können [98]. Die Verschiebung des $VO(acac)_2$ Redoxpotentials zu niedrigeren Potentialen in DMSO kann durch die Koordination der Moleküle mit einer hohen Donorzahl (wie z.B. DMSO [65]) mit dem Vanadylkomplex erklärt werden [113].

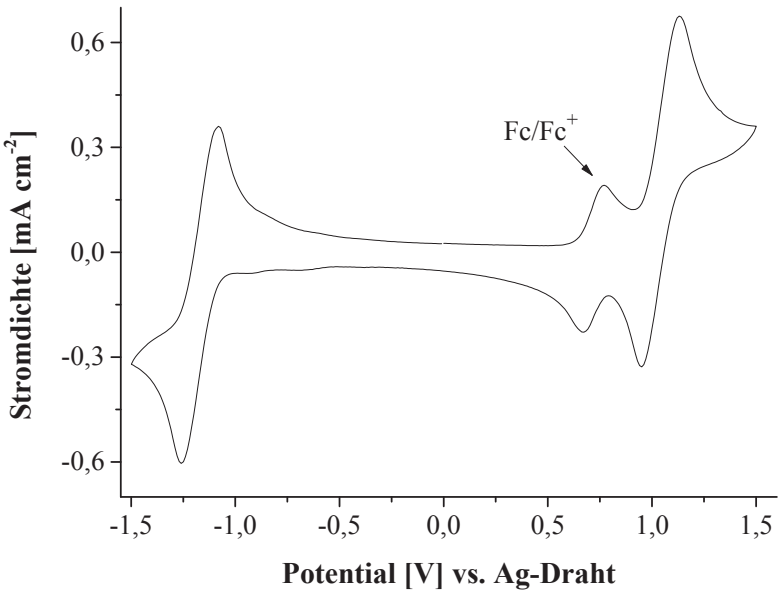


Abbildung 24: Zyklisches Voltammogramm von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in DMSO. Gemessen an der GC-Elektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. Ag-Draht und Fc als interner Standard

Die Reaktionskinetik wurde mittels Nicholson Kriterien ermittelt [111; 86]. Eins dieser Kriterien ist der Verlauf der Stromfunktion $i_{pc}/v^{1/2}$ in Abhängigkeit von der Potentialvorschubgeschwindigkeit. In Abbildung 25 ist der Verlauf der Stromfunktion am Beispiel von DIOX und ADD zu sehen.

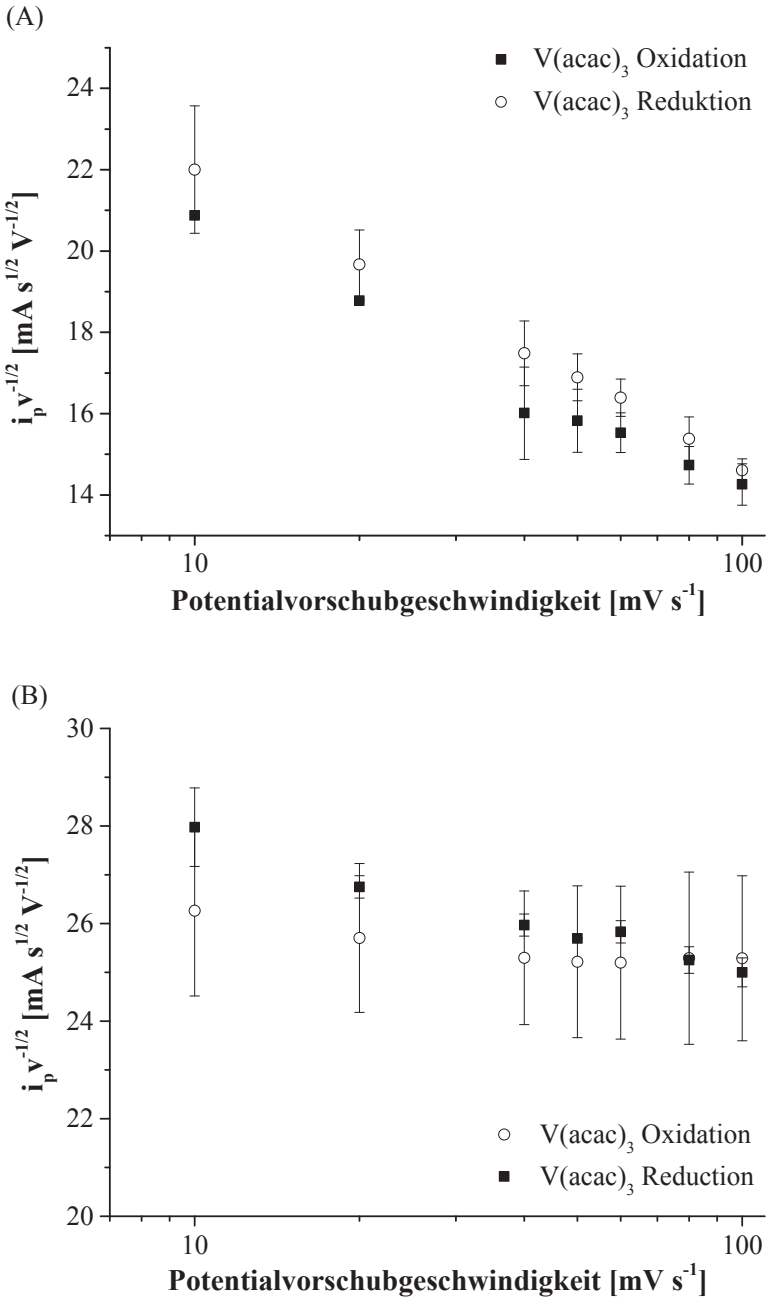


Abbildung 25: Plots der Stromfunktion $i_p/\nu^{0,5}$ vs. ν für Oxidations- und Reduktionsreaktionen von $V(acac)_3$ in A) DIOX und B) ADD, Mittelwerte aus 3 Messpunkten, ν ist logarithmisch aufgetragen

Sowohl bei der Oxidation als auch bei der Reduktion fällt die Stromfunktion mit den zunehmenden Vorschubgeschwindigkeiten, wobei die Abfallrate tendenziell kleiner wird. Solches Verhalten wird einem reversiblen Ladungstransfer gefolgt bei einer irreversiblen

chemischen Reaktion zugeschrieben (EC-Mechanismus) [111]. Das bestätigt die Annahme, dass $VO(acac)_2$ chemisch gebildet wird.

In DMSO ist der Verlauf der Stromfunktion etwas anders. Hier fällt die Funktion zwischen 10 und 60 mV/s und steigt jedoch wieder bei höheren Geschwindigkeiten an (Abbildung 26). Dieses Verhalten wird einer Überlappung von zwei Redoxreaktionen zugeschrieben [86]. Im Falle des Vanadium-Komplexes handelt es sich dabei wahrscheinlich um die beiden Redoxreaktionen von $V(acac)_3$ zu $V(acac)_3^+$ und von $VO(acac)_2$ zu $VO(acac)_2^+$. Das bedeutet, dass die Reaktion im CV nicht zu sehen ist, sie aber trotzdem stattfindet. Und das kann ebenfalls eine Bestätigung für die Annahme sein, dass sich das Redoxpotential von $VO(acac)_2$ zu niedrigeren Potentialen durch die Koordination der DMSO-Moleküle mit dem Vanadylkomplex verschiebt.

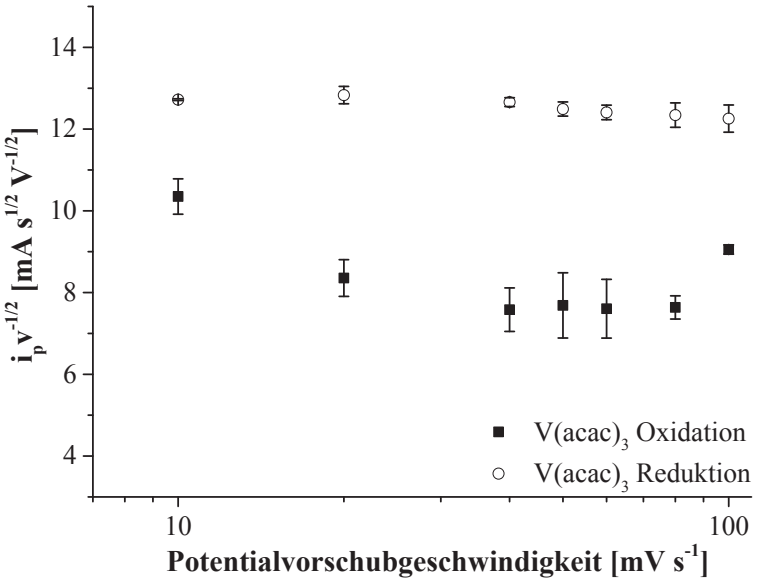


Abbildung 26: Logarithmische Auftragung der Stromfunktion $i_p/\nu^{0,5}$ vs. ν für Oxidations- und Reduktionsreaktionen von $V(acac)_3$ in DMSO, Mittelwerte aus 3 Messpunkten, ν ist logarithmisch aufgetragen

Außerdem deutet der Verlauf der Peakstromverhältnisse der V(III)/V(IV) Redoxreaktion auf eine irreversible nachgelagerte Reaktion in DMSO. Im Idealfall sollte dieser Verlauf linear mit dem Wert 1 sein, parallel zur y-Achse. Allerdings ist ein kurvenförmiger Verlauf zu beobachten, der erst bei höheren Potentialvorschubgeschwindigkeiten gegen den Wert 1 konvergiert (Abbildung 27) [111].

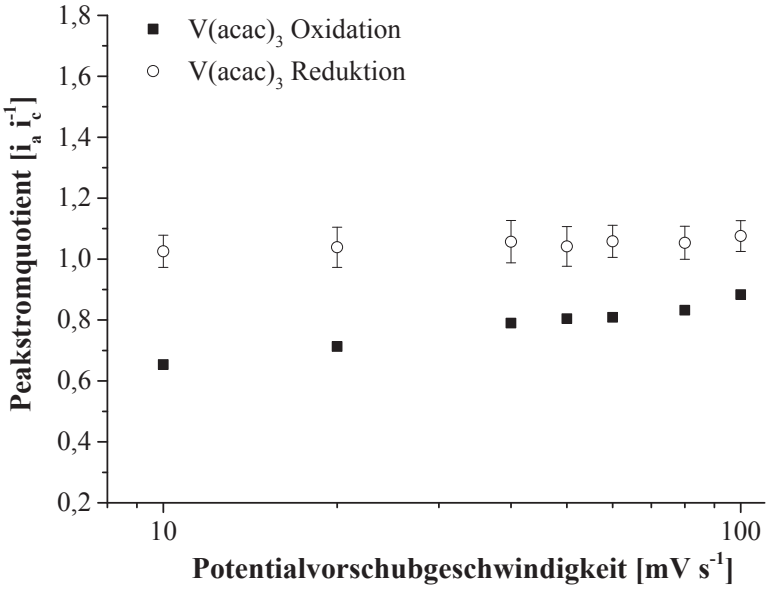


Abbildung 27: Verlauf der Peakstromquotienten vs. ν der Oxidations- und Reduktionsreaktionen von V(acac)$_3$ in DMSO, Mittelwerte aus 3 Messpunkten, ν ist logarithmisch aufgetragen

Im Einklang mit früher publizierten Ergebnissen [30; 33] kann der Mechanismus für die Oxidationsreaktion von V(acac)$_3$ als eine chemische Reaktion gekoppelt zwischen zwei Ladungsübergängen ($EC_{ir}E$-Prozess) [86] bestätigt werden. Die nachgelagerte chemische Reaktion ist im Kapitel 3.2.2 genauer beschrieben.

Andere Peaks in den zyklischen Voltammogrammen sind bei folgenden Potentialen zu sehen: 0,173 V vs. Fc in DIOX; 0,09 V vs. Fc in DMSO; 0,296 V vs. Fc in THF; 0,103 V vs. Fc in Hacac. Die hier stattfindende Reaktion wird der Oxidation des freien Liganden, $acac^-$, welcher durch den Zerfall von $V(acac)_3^+$ entsteht [98], zugeschrieben.

Zusammenfassend wird die Oxidationsreaktion von V(acac)$_3$ durch die Bildung von VO(acac)$_2$ und die Oxidation des freien Liganden gestört. Die beobachteten Peakdifferenzen und Peakverschiebungen deuten auf einen EC-Mechanismus (ein Elektronenübergang mit einer nachgelagerten chemischen Reaktion) für beide Teilreaktionen hin. Nichtsdestotrotz weisen die Peakstromverhältnisse der untersuchten Elektrolyte auf eine potentielle Eignung der untersuchten Elektrolyte für eine Redox-Flow-Batterie hin.

3.1.4. Elektrochemische Impedanzspektroskopiemessungen

Für die Charakterisierung der Elektrodenkinetik und Bestimmung des ohmschen Widerstandes im vorliegenden RFB-System wird die Impedanzspektroskopie eingesetzt. Wie im Kapitel 2.2.2 bereits beschrieben wurde, sind die meisten Impedanzspektren in verschiedene Frequenzbereiche unterteilbar. Dies trifft auch auf die Impedanzspektren von $V(acac)_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln zu, welche in Abbildung 28 dargestellt sind.

In dem dargestellten Nyquist-Diagramm ist im hochfrequenten Bereich (1 MHz – 1 kHz) ein nicht vollständig aufgelöster Halbkreis zu sehen. Dieser entspricht dem Elektrolytwiderstand. In der Regel wird im hochfrequenten Bereich der Schnittpunkt mit der Abszisse, in dem die Phasenverschiebung den kleinsten Wert zeigt, als Elektrolytwiderstand bezeichnet. In Medien mit niedriger Leitfähigkeit ergibt sich jedoch an dieser Stelle ein Halbkreis [89]. In diesem Bereich werden alle Prozesse erfasst, die an der Verschiebung von Ladung zur Elektrode aus der Lösung beteiligt sind. Hemmend wirken sich dabei einzelne Zellkomponenten (Membran, Elektrode, Kupferableiter) sowie der Elektrolytwiderstand selbst aus.

Abbildung 28A ist zu entnehmen, dass der Elektrolytwiderstand in ACN, ADD, DMSO und Hacac am geringsten ist. Das bedeutet, dass die Leitfähigkeit dieser Lösungen im Vergleich zu DIOX und THF größer ist und deshalb zu den geringsten Spannungsabfällen in der Zelle führen wird.

Ein vergleichbarer Elektrolytwiderstand wurde in dem Übersichtsartikel von Shin et al. [44] erwähnt. Im Vergleich zum wässrigen System ist diese Leitfähigkeit immer noch viel zu gering, was die Anwesenheit des Halbkreises im hochfrequenten Bereich bestätigt. Die beobachteten ohmschen Widerstände können mit Ausnahme von DMSO und Hacac durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt werden (Tabelle 12).

In DMSO ist die Leitfähigkeit, die mit dem Leitfähigkeitsmessgerät gemessen wurde, geringer als in Hacac, obwohl der Widerstand in DMSO gemessen mit EIS ebenfalls geringer ist als in Hacac. Im Fall der Leitfähigkeitsmessung wird dies durch die höhere Viskosität verursacht. Bei der Messung des ohmschen Widerstandes in der Zelle hat aber nicht nur die Viskosität einen Einfluss. Hier spielen verschiedene Übergangswiderstände (z.B. der Übergang von der Lösung zur Elektrode), die sich zum ohmschen Widerstand zusammensetzen, eine Rolle. Diese können in den beiden Lösungsmitteln verschieden sein und dementsprechend die erwähnten Unterschiede bei den Impedanzmessungen verursachen.

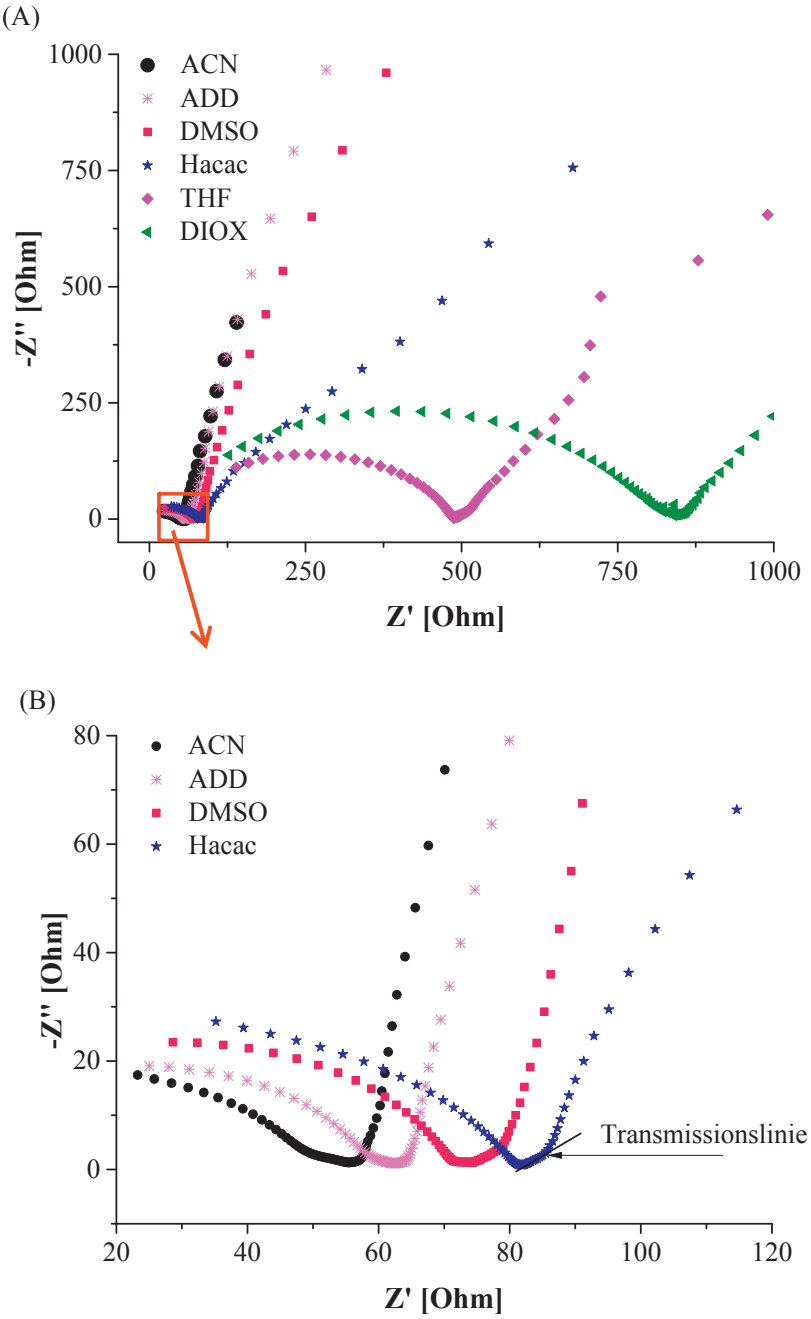


Abbildung 28: A) Nyquist-Diagramm von 0,05 M V(acac)$_3$ mit 0,1 M $TBAPF_6$ in ACN, ADD, DIOX, DMSO, THF und Hacac; B) Vergrößerung des markierten Bereiches in Abbildung 24A (gemessen in der 40 cm^2 Zelle mit Neosepta AHA, 0 V vs. OCV, SoC = 0)

Tabelle 12: Leitfähigkeitswerte von verwendeten Elektrolyten (0,05 M V(acac)$_3$, 0,1 M TBAPF$_6$, gemessen mit dem Seven Easy^{TM} Leitfähigkeitsmessgerät zwischen 22 und 23 °C)

Elektrolyt	**Leitfähigkeit [mS/cm]**
ACN	9,640
ADD	8,170
Hacac	3,355
DMSO	2,345
THF	0,758
DIOX	0,599

Im mittleren Frequenzbereich (1 kHz – 10 Hz) sollte ein Halbkreis, der den Ladungstransfer darstellt, zu sehen sein. Wie es allerdings aus Abbildung 29 hervorgeht, ist in diesem Bereich keine Aktivität bei OCV zu sehen.

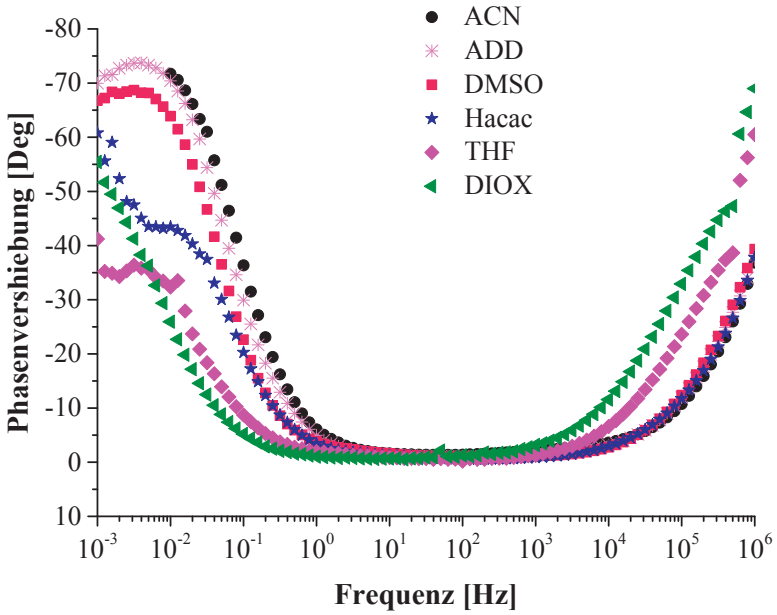


Abbildung 29: Bode-Diagramm von 0,05 M V(acac)$_3$ mit 0,1 M TBAPF$_6$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln (gemessen in der 40 cm^2 Zelle mit Neosepta AHA, vs. OCV, SoC = 0)

Anschließend folgt z. B. bei DMSO und Hacac ein 45°-iger Anstieg (Transmissionslinie), der die Diffusion beschreibt und von De Levi [114–116] zum ersten Mal beschrieben wurde. Die Transmissionslinie kommt durch die poröse Struktur der verwendeten Elektrode (Kohlenstofffilz) zustande.

Diese Gerade geht dann im niedrigen Messfrequenzen (< 10 Hz) fast bei allen Systemen in eine fast vertikal verlaufende Gerade über, die für eine Open Circuit Warburg Impedanz charakteristisch ist. Das bedeutet, dass die Reaktion nur an der Oberfläche der Elektroden stattfindet. Es kommt nicht zur Diffusion in die Poren. Das kann wiederum daran liegen, dass die redoxaktive Substanz an der Oberfläche adsorbiert wird, sodass sich eine Schicht bildet und keine weitere Adsorption und Diffusion in die Poren mehr möglich ist.

Zur Interpretation der Reaktion von V(acac)$_3$ wurde ein Impedanzspektrum einer nahezu vollständig geladenen Batterie (OCV ~2,1 V) aufgenommen (Abbildung 30).

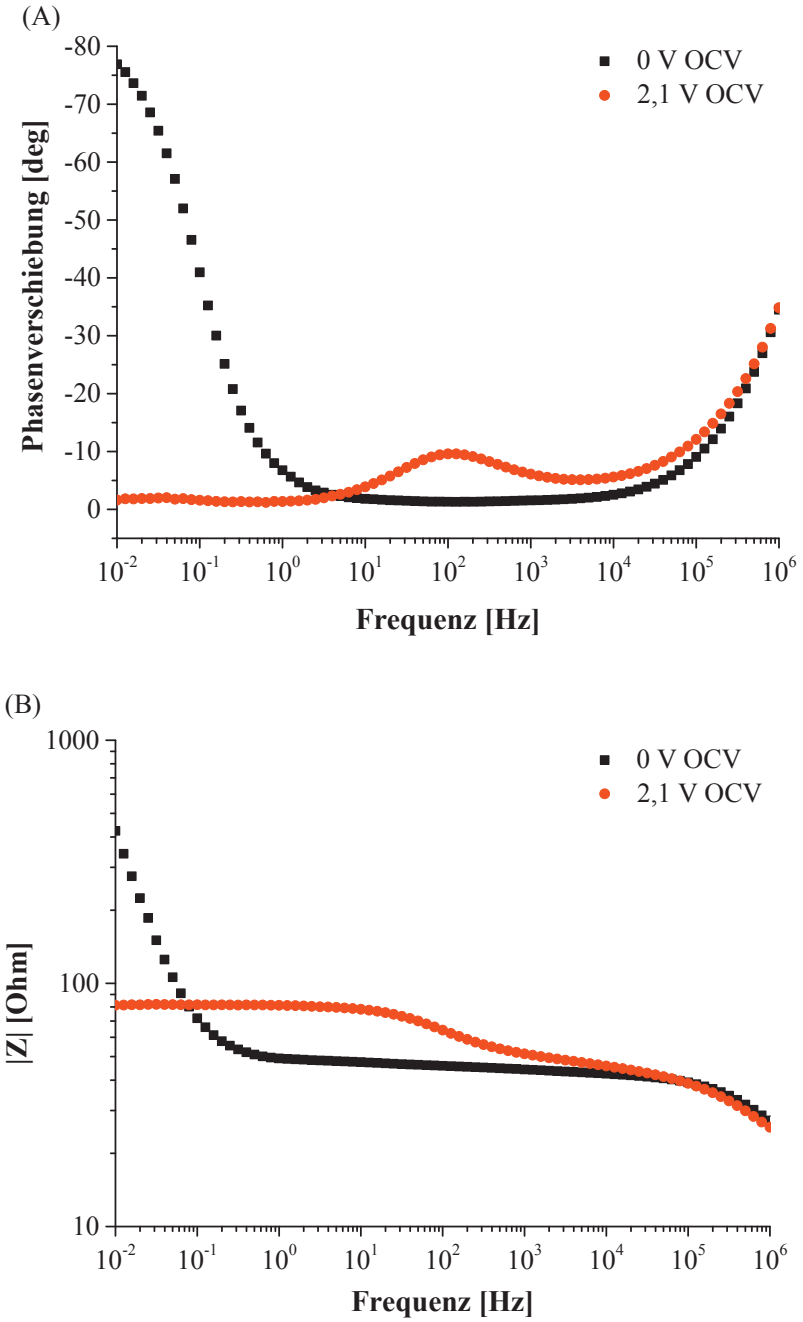


Abbildung 30: Bode-Diagramm von 0,05 M V(acac)$_3$ mit 0,1 M TBAPF$_6$ in ADD bei 0 V und 2,1 V vs. OCV A) Änderung des Phasenwinkels; B) Änderung des Betrages der Impedanz mit Frequenz (gemessen in der 40 cm^2 Zelle mit Neosepta AHA)

Das Spektrum zeigt beim Phasenwinkel bei 2,1 V vs. OCV im Frequenzbereich zwischen 1 kHz und 10 Hz einen Halbkreis, der die gesuchte V(acac)$_3$-Reaktion beschreibt.

3.1.5. Batterietests

Im folgenden Kapitel werden Batterietests mit den 6 verschiedenen Lösungsmittel/-gemischen beschrieben. Dabei geht es um stationäre (in DMSO, Hacac, DIOX, THF) und Flow-Systeme (in ACN, ADD-Mischung). Bei den stationären Systemen wird der Elektrolyt während der Zyklisierung nicht gepumpt.

Stationäre Systeme

In Abbildung 31 sind einige der Lade-/Entladezyklen sowie der dazugehörige Stromdichteverlauf, die in einer DMSO-Zelle aufgenommen wurden, dargestellt.

In Abbildung 31B ist der dritte Zyklus bei 0,075 mA/cm^2 vergrößert dargestellt. Folgende Vorgänge sind während des Lade bzw. Entladeprozesses zu sehen: Am Anfang des Ladeprozesses steigt die Spannung bis etwa 0,96 V steil an. Danach steigt sie langsam weiter bis etwa 1,9 V. Schließlich folgt das Hauptplateau bis 2 V, welches den Hauptreaktionen (Oxidation und Reduktion von $V(acac)_3$) zuzuordnen ist. Während der nachfolgenden Leerlaufspannungsmessung (OCV-Messung) fällt die Spannung nach 60 Sekunden auf 1,79 V. Beim Entladen fällt die Spannung erst schnell auf 1,32 V, dann folgt das erste Plateau bei ~1,25 V. Bei 0,8 V kommt das zweite Plateau, nach dem die Spannung schnell auf 0,3 V fällt. Bei höheren Stromdichten wird das erste Plateau nicht mehr beobachtet, da die Spannung schnell fällt. Das zeigt, dass der Elektrolyt schnell degradiert und die Überspannungen in der Zelle steigen. Weitere Zyklen in anderen Lösungsmitteln sind im Anhang zu finden (Abbildung 53).

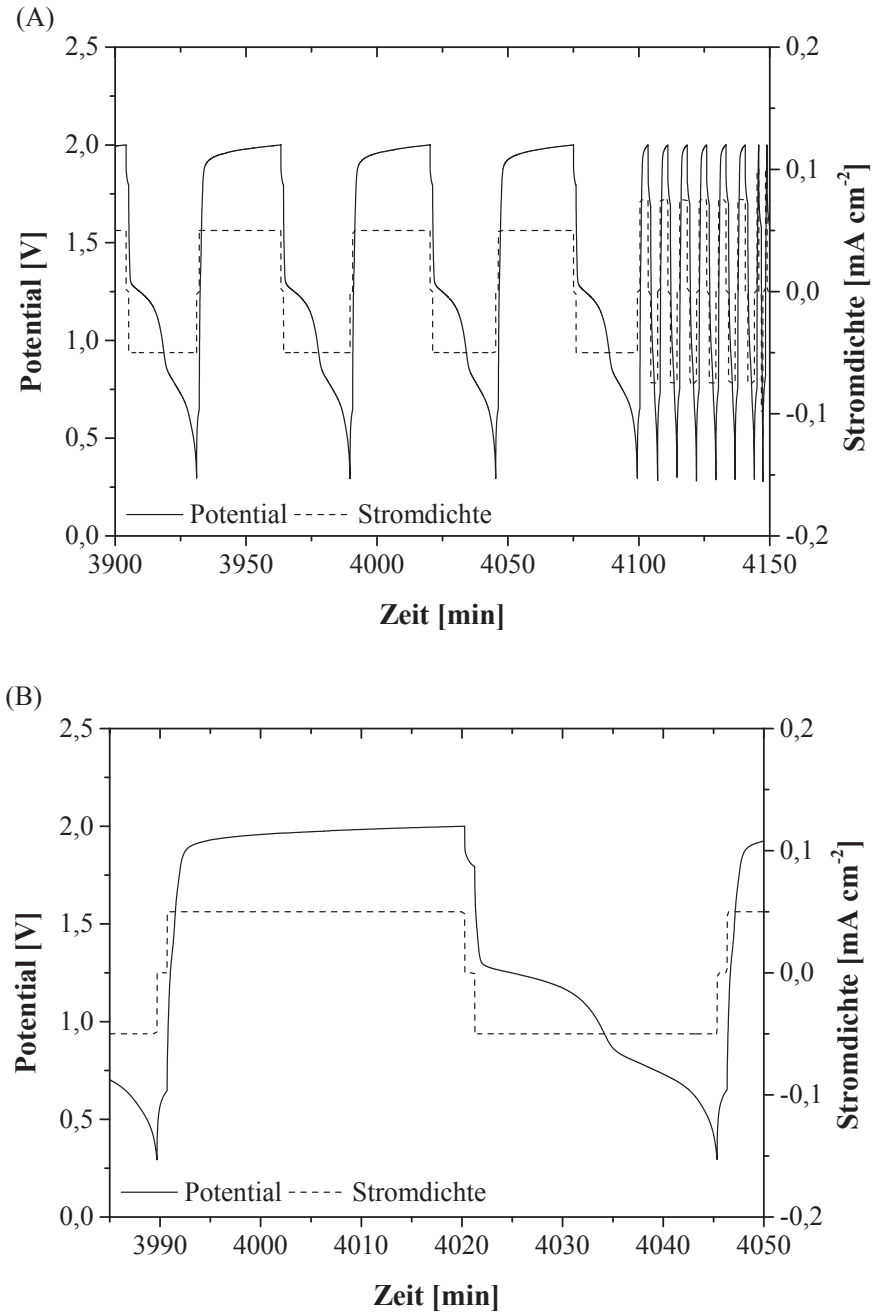


Abbildung 31: A) Lade/Entladezyklen und Stromdichteverlauf einer Batterie mit: 0,05 M V(acac)$_3$, 0,1 M TBAPF$_6$, DMSO, Neosepta AHA, 40 cm^2 Elektrodenoberfläche; B) Dritter Zyklus bei 0,075 mA/cm^2

In Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel wurden verschiedene Effizienzen gemessen. Die höchsten Effizienzen wurden in DMSO beobachtet, dann in Hacac, THF und schließlich in DIOX. Auch die Entladeleistung in DMSO ist größer als bei den anderen drei verwendeten Lösungsmitteln. Beide Ergebnisse korrelieren mit den CV- und Impedanz-Messungen, bei denen DMSO und Hacac den geringsten Elektrolytwiderstand und höchste

Leitfähigkeit zeigen. Im Vergleich mit Acetonitril [33] ist vor allem die Coulombeffizienz (CE) etwa um ~20 % höher, was an einem anderen Zellaufbau (H-Zelle) und anderer Messprozedur (langes Laden/Entladen) liegt. Dieser Wert ist mit dem vom wässrigen Vanadium-System vergleichbar [14]. Die Energieeffizienz (EE) in DMSO ist um ~22 % höher als im Acetonitril-System, dennoch im Vgl. mit dem wässrigen System sehr gering. Dieses kommt durch die hohen Überspannungen im System, die sich im Wert der Spannungseffizienz (VE) widerspiegeln. Gründe dafür sind der limitierte Massentransfer durch die niedrige Leitfähigkeit des Elektrolyten, was vor allem am Ende des Lade- bzw. Entladevorganges zu beobachten ist, die niedrige Membranleitfähigkeit und die stattfindende Nebenreaktion zu $VO(acac)_2$. Tabelle 13 fasst diese Ergebnisse zusammen und gibt einen Überblick über die gemittelten maximal erreichten Werte für Coulombeffizienz, Spannungseffizienz, Energieeffizienz (EE), sowie Entladeleistungsdichte bei der zugehörigen Stromdichte.

Aus den Ergebnissen kann darauf geschlossen werden, dass die Bildung von $VO(acac)_2$ und die daraus resultierende elektrochemische Oxidation des freien Liganden die Coulombeffizienz sowie die Energieeffizienz stark beeinflussen. Die niedrigen Spannungseffizienzen resultieren generell aus starker Polarisation sowie ohmschen Verlusten und Überspannungen.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Lade-/Entladeexperimenten und die theoretischen Energiedichten in Abhängigkeit von der Löslichkeit von $V(acac)_3$ in den jeweiligen Lösungsmitteln

	CE [%]	**VE [%]**	**EE [%]**	**P_{Out} [mW cm^{-2}]**	**j [mA cm^{-2}]**	**W_{th} [Wh l^{-1}]**
DIOX	85,9	31,0	26,6	0,003	0,005	55,32
DMSO	89,5	48,5	43,6	0,080	0,100	14,81
THF	98,5	33,4	32,4	0,006	0,010	27,98
Hacac	95,2	39,5	37,6	0,016	0,025	18,57
ACN[33]	70-73	~47,8	34	-	0,14/0,014[4]	35,38

[4] Lade-/Entladestromdichte

Flow-Systeme

Ein Vorteil der Flow-Systeme im Vergleich zu den stationären Systemen ist, dass hier das komplette angesetzte Volumen im Umlauf ist. Deshalb können höhere Energiedichten sowie höhere Leistungen der Zelle erzielt werden. Unter Verwendung von Acetonitril lag z.B. die Stromdichte zwischen 0,075 mA/cm^2 und 0,25 mA/cm^2. In Abbildung 32 sind einige Lade- und Entladezyklen einer solchen Batterie dargestellt. Beim Laden deuten sich die Plateaus mit längsten Lade-/Entladezeiten bei ca. 1,7 V und 1,9 V, beim Entladen bei ca. 1 V und 0,6 V an.

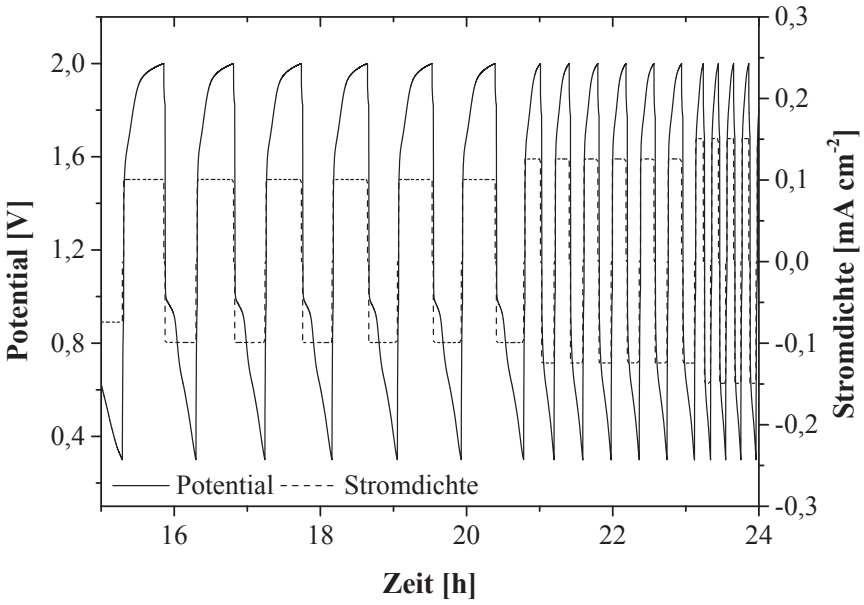


Abbildung 32: Lade/Entladezyklen und Stromdichteverlauf einer Batterie mit: 0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$, ACN, Neosepta AHA, 40 cm^2 Elektrodenoberfläche

In Abbildung 33 ist der Verlauf der Effizienzen und der Entladeleistungsdichte als Funktion der Stromdichte abgebildet. Im Vergleich zu den vier Systemen, die stationär gemessen wurden, ergibt dieses in etwa gleiche CE, jedoch geringere Energie- und Spannungseffizienzen. Sie betragen im Schnitt etwa 25 %. Die zusätzlichen Verluste der Spannungseffizienz beruhen hier zum größten Teil auf den Konzentrationsüberspannungen im System.

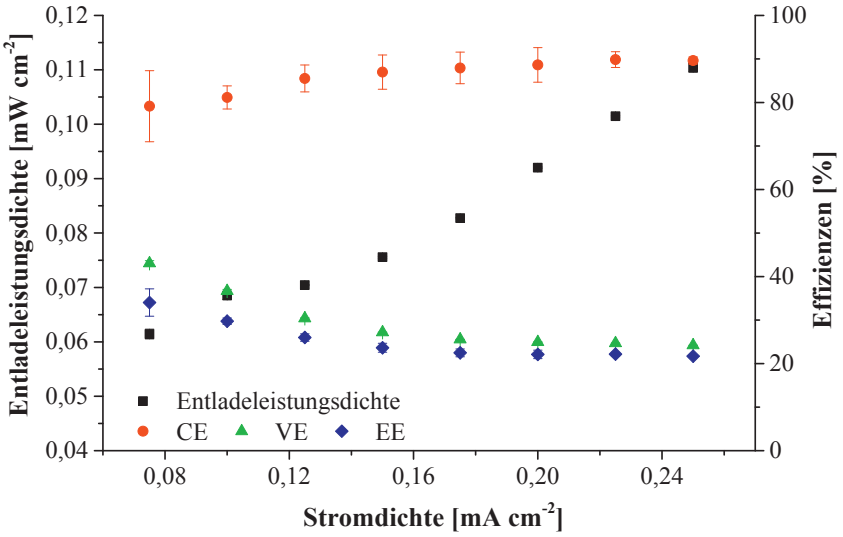


Abbildung 33: Energie- (EE), Spannungs- (VE), Coulombeffizienzen (CE) und Entladeleistungsdichte von einer Batterie, die 0,05 M V(acac)$_3$, 0,1 M $TBAPF_6$, und Acetonitril enthielt, Mittelwerte aus 6 Messpunkten

Abbildung 34 zeigt die Membran nach zwei Wochen Verwendung im Flow-Aufbau. Es ist zu sehen, dass sie sich aufgewölbt und viel Vanadium aufgenommen hat. Hinweise auf letzteres gaben REM-Untersuchungen.

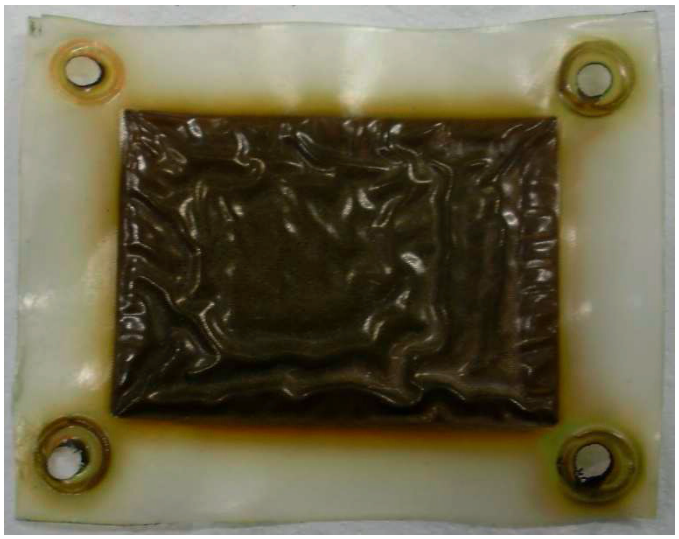
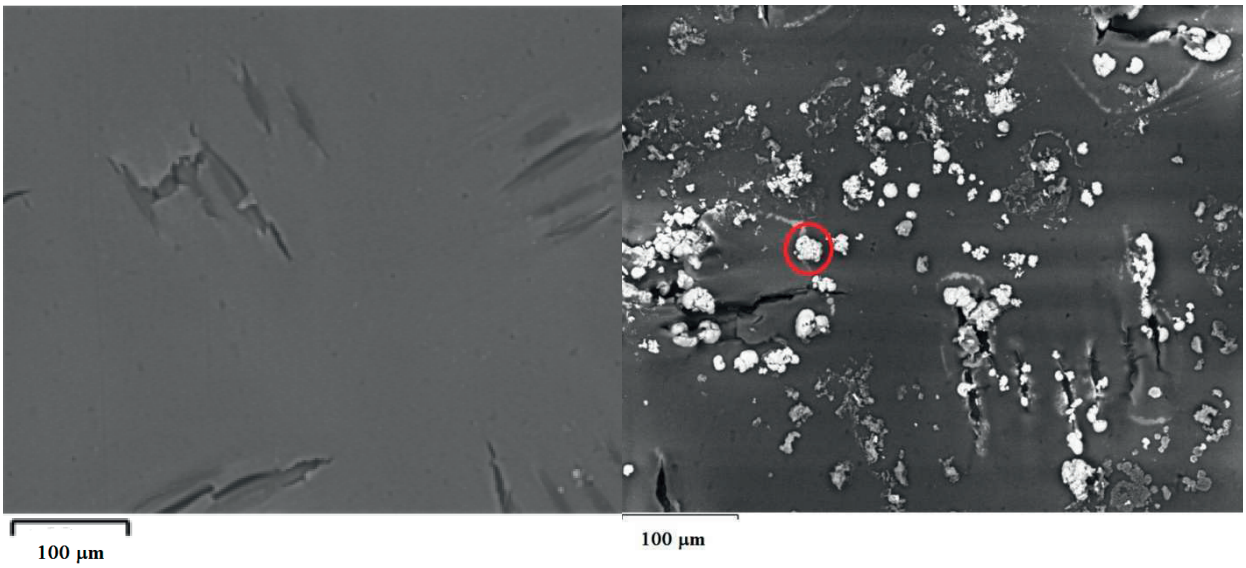


Abbildung 34: Neosepta AHA Membran nach zwei Wochen Verwendung im Flow-Aufbau

In Abbildung 35 ist der Unterschied zwischen einer neuen und einer benutzten Neosepta AHA Membran deutlich zu sehen. Auf der benutzten Membran haben sich viele Partikel angesammelt. Mittels EDX-Aufnahme des rot markierten Partikels konnte gezeigt werden, dass es sich bei den weißen Ablagerungen um eine Vanadium-Verbindung handelt.



A) B)

Abbildung 35: REM-Aufnahmen mit BSD-Detektor (500x Vergrößerung) von Neosepta AHA Anionen-Austauschermembran: A) neu; B) nach Verwendung

Außerdem können die Spannungsverluste davon resultieren, dass am Ende des Lade- bzw. Entladevorganges aufgrund der zu geringen Pumpgeschwindigkeit nicht genug redoxaktive Substanz an die Elektrode transportiert werden kann. Dadurch steigt die Spannung zum Schluss steil an und die Abbruchspannung wird schneller erreicht, als es zu erwarten wäre [117]. Es gibt aber auch Druckverluste, die die Zellperformance beeinträchtigen.

Um sicherzugehen, dass die Batterie nahezu vollständig geladen ist, wurde die Ladeschlussspannung auf 2,5 V erhöht (Abbildung 36), da erst bei dieser Spannung sich der Anolyt blau färbte. Das bedeutet die Anwesenheit der reduzierten Form von V(acac)$_3$. Somit kann die Kapazität der Zelle besser ausgenutzt werden.

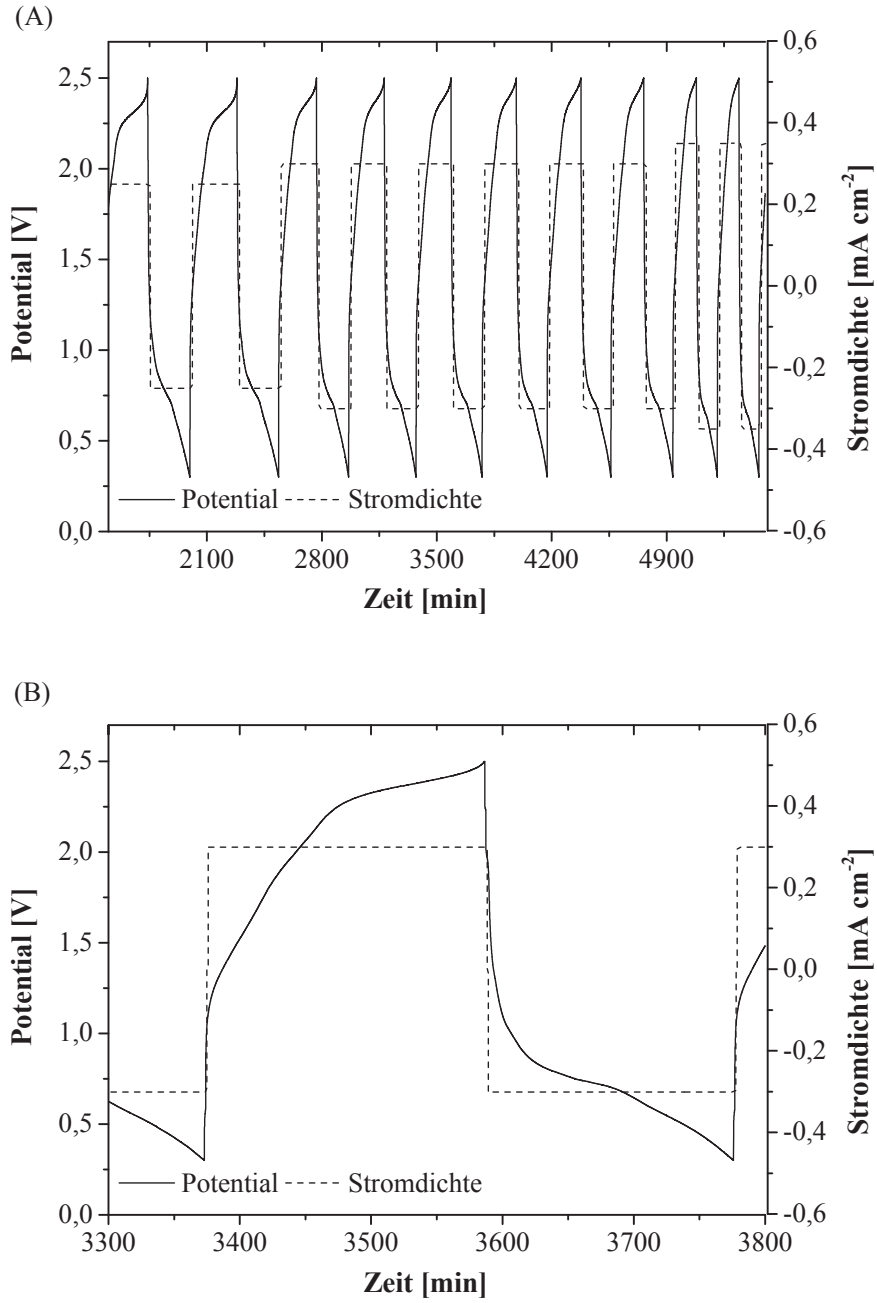


Abbildung 36: A) Lade/Entladezyklen und Stromdichteverlauf einer Batterie mit: 0,05 M V(acac)$_3$, 0,1 M $TBAPF_6$, ADD, Neosepta AHA, 40 cm^2 Elektrodenoberfläche; B) Dritter Zyklus bei 0,3 mA/cm^2

Bei einem Zyklus bei 0,3 mA/cm^2 ist es zu sehen, dass zu Beginn die Spannung schnell auf 1,15 V und dann langsam bis ca. 2,23 V angestiegen ist. Das Hauptplateau liegt zwischen 2,3 V und 2,5 V. Im Laufe der OCV Messung ist die Spannung schnell auf 2,22 V nach 60 sec gesunken. Beim Entladen gab es ein Plateau mehr. Erst ist die Spannung schnell bis 1,99 V, dann langsam auf 1,89 V, dann schnell auf 0,85 V gesunken. Zum Schluss kam das letzte Hauptplateau zwischen 0,85 V und 0,3 V. Zusätzliche Reaktionsschritte sind auch hier durch die Nebenreaktionen zu erklären [33].

Im Vergleich zu den stationären Systemen, die im Rahmen dieser Arbeit beschrieben wurden, fällt auf, dass in ADD eine starke Polarisation auftritt. Das Plateau, welches vermutlich der Reduktionsreaktion entspricht, tritt sehr kurz bei ~1,9 V auf. Im Laufe der Zyklen fällt es dann auf ~1,6 V. Die hohe Polarisation (auch Überspannung genannt), wird auch bei diesem System durch die niedrige Leitfähigkeit des Elektrolyten und durch einen hohen Membranwiderstand, was den ohmschen Widerstand beeinflusst, verursacht.

In Abbildung 37 ist der Verlauf der Effizienzen sowie der Kapazität in Abhängigkeit von der Stromdichte zu sehen. Jeder Punkt erfasst 6 Zyklen. Trotz der steigenden Coulombeffizienz sinkt die Kapazität schon nach dem ersten Zyklus um etwa 40 %. Das ist vermutlich mit der Nebenreaktion zum $VO(acac)_2$ verbunden. Denn obwohl das Experiment unter Sauerstoffausschluss durchgeführt wurde, ist es nicht auszuschließen, dass Sauerstoff oder auch Wasser aus der Luft in das System durch Schläuche oder andere Systemteile gelangt sind. Dementsprechend ist auch eine Reaktion zum $VO(acac)_2$ nicht auszuschließen. Dabei gehen etwa 5 % der Kapazität nach jedem Zyklus verloren.

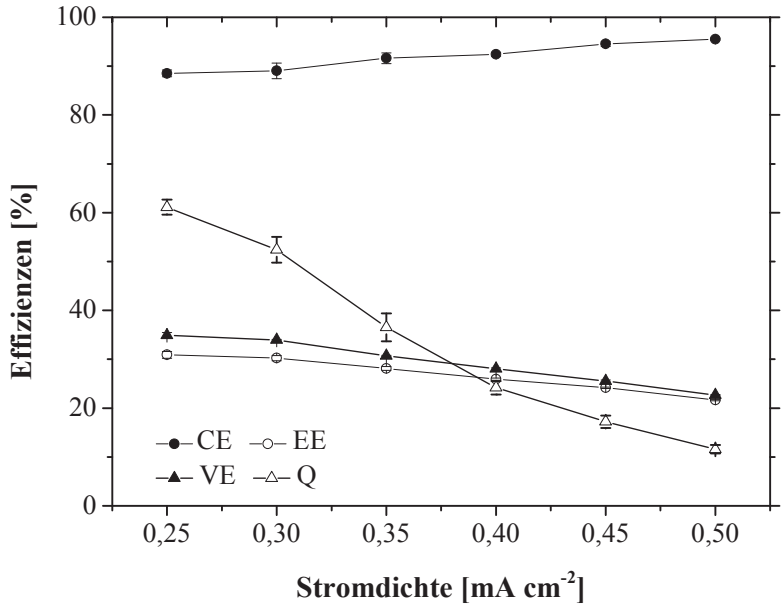


Abbildung 37: Energie- (EE), Spannungs- (VE), Coulombeffizienzen (CE) und die Kapazität (Q) von einer Batterie, die 0,05 M V(acac)$_3$, 0,1 M TBAPF$_6$, und ADD enthielt, Mittelwerte aus 6 Messpunkten

Nichtsdestotrotz kann eine Coulombeffizienz von etwa 95 % bei der höchsten Stromdichte erreicht werden. Dieser Wert ist auch mit CE des wässrigen Systems vergleichbar (~90 % [14]). Der Hauptgrund für die Verringerung von CE ist hauptsächlich das „crossover" durch die Membran. VE und EE sind mit den Werten aus dem Acetonitril-System vergleichbar. Die maximale Entladeleistung betrug ca. 0,25 mW/cm^2.

3.1.6. Schlussfolgerung zum Kapitel 3.1

In Kapitel 3.1 wurden fünf verschiedene Lösungsmittel und ein Lösungsmittelgemisch auf die Eignung in einer RFB untersucht. Das Ziel war in erster Linie damit die Löslichkeit von V(acac)$_3$ zu steigern. Deshalb wurde bei der Auswahl der Lösungsmittel auf Parameter, wie Permittivität, Dipolarität/Polarisierbarkeit, Donor- und Akzeptorzahlen geachtet. Denn diese haben vor allem Einfluss auf die Dissoziation der Moleküle, die Fähigkeit eines Lösungsmittels sich der Umgebung der redoxaktiven Substanz anzupassen und Elektronen/-paare zu übertragen bzw. aufzunehmen. Die letzte Eigenschaft ist außerdem für die Kinetik des Elektronentransfers und dementsprechend für die Batterieleistung verantwortlich. Das

bedeutet, je nach Lösungsmittel können bestimmte Effekte bzgl. der Batterieleistung erreicht werden.

Das gleiche gilt für die Lösungsmittelgemische. Der Vorteil ist, dass durch Kombination mehrerer Lösungsmittel komplett neue Eigenschaften erhalten werden können als mit einem einzelnen Lösungsmittel. Es konnte z.B. gezeigt werden, dass durch geringe Zugabe von Dimethylsulfoxid zu Acetonitril sich die Löslichkeit von $V(acac)_3$ fast verdoppelte, obwohl die Löslichkeit in DMSO halb so hoch ist wie in ACN. Das lag daran, dass sich beide Lösungsmittel gegenseitig beeinflussen, in dem ACN-Assoziate und die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen von DMSO-Molekülen gebrochen bzw. geschwächt wurden. Aus der Analyse der Schwingungen im IR- und Raman-Spektren kann gefolgert werden, dass $V(acac)_3$ bevorzugt von DMSO solvatisiert wird. Da die Löslichkeit direkten Einfluss auf die Energiedichte hat, bedeutet dies einerseits eine Verdoppelung der Energiedichte des Systems – oder Halbierung des Volumens für die gleiche Energiemenge – und dementsprechend Platzersparnis in der praktischen Anwendung.

Die Umgebung um die redoxaktive Substanz beeinflusst außerdem auch dessen elektrochemisches Verhalten. Je nach Stärke der Wechselwirkungen zwischen der gelösten redoxaktiven Substanz und dem Lösungsmittel ändert sich die Fähigkeit der Redoxspezies Elektronen aufzunehmen oder zu übertragen. Dadurch kann auf die Effizienz und Leistung der Batterie zurückgeschlossen werden. In allen eingesetzten Lösungsmitteln durchlief $V(acac)_3$ zwei quasi-reversible Redoxübergänge. Da eine quasi-reversible Reaktion bei bestimmten Bedingungen reversibel wird (Kapitel 2.2.1), sind alle Lösungsmittel in Kombination mit $V(acac)_3$ theoretisch für die Verwendung in einer RFB geeignet. Beim näheren Betrachten der Ergebnisse kann jedoch festgestellt werden, dass in der Praxis nicht alle Lösungsmittel verwendet werden können. Z.B. erwiesen sich DIOX und THF aufgrund deren zu geringen Leitfähigkeit (Tabelle 12) eher als ungeeignet. Durch die zu geringe Leitfähigkeit war in diesen Lösungsmitteln die Differenz zwischen den Spitzenpotentialen am größten. Das bedeutet, es sind größere Überspannungen für einen Elektronenübergang notwendig, was in einem Batterietest zu einer geringeren Effizienz und Leistung führt. In diesen Lösungsmitteln wurde auch der höchste Elektrolytwiderstand gemessen. Bei den anderen vier Lösungsmitteln (ACN, ADD, DMSO und Hacac) wurden viermal kleinere Differenzen zwischen den Peakpotentialen und Elektrolytwiderstand gemessen, was auf eine bessere Eignung hindeutet. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten der letzten vier Lösungsmittel waren teilweise sogar größer als im wässrigen System, was durch die

unterschiedlichen Aktivierungsenergien des Elektronenüberganges erklärt werden kann (Marcus-Theorie). Im Vergleich zum wässrigen System müssen im organischen keine Vanadium-Sauerstoff-Bindungen gebrochen oder neu gebildet werden. Als Ergebnis können in diesen Lösungsmitteln die Reaktionen schneller und einfacher ablaufen und dadurch die Effizienz und Leistung der Batterie positiv beeinflussen.

Auswertung der CVs nach Nicholson Kriterien deutete auf einen EC-Mechanismus (ein Elektronenübergang mit nachgelagerten chemischer Reaktion). Bei der chemischen Reaktion handelte es sich um eine Bildung von $VO(acac)_2$. Dies ist eine irreversible Nebenreaktion, die in Anwesenheit von Wasser stattfindet und aufgrund der Irreversibilität zu Kapazitätsverlusten in der Batterie führt. Für die praktische Anwendung bedeutet dies, dass das Wasser aus dem System entfernt werden sollte. Das spiegelt sich in den Coulombeffizienzen wieder, welche nicht ganz 100 % sowohl für stationäre als auch für gepumpte Batterie-Systeme betragen. Eine geringe Leitfähigkeit und deshalb auch hohe Überspannungen führen in DIOX- und THF-Elektrolytlösungen außerdem zu den geringsten Spannungseffizienzen. Dieses Verhalten der beiden Lösungsmittel wurde bereits im Rahmen der CV-Messungen vorhergesagt. Im Zelltest wurde bei diesen Lösungsmitteln auch die geringste Leistung gemessen. Von den stationär gemessenen Systemen erwies sich der DMSO-Elektrolyt mit der höchsten Energieeffizienz und Leistung am geeignetsten für eine Redox-Flow-Batterie-Anwendung. Dies kann aufgrund der Wasserbindung zu DMSO und der dadurch gehemmten Nebenreaktion erklärt werden. Nachteilig bei dem DMSO-Elektrolyt ist jedoch die geringe Löslichkeit von $V(acac)_3$ und die dadurch relativ niedrige Energiedichte. Bei den gepumpten Zelltests, die ACN und ADD als Lösungsmittel enthielten, ergab sich in etwa die gleiche CE, aber geringere VE und EE. Die zusätzlichen Verluste entstehen zum größten Teil durch die Konzentrationsüberspannungen an der Elektrode. Die erreichte Leistung war in ADD jedoch eine der höchsten welche im Rahmen dieser Arbeit erreicht wurde. Dies liegt an der hohen Leitfähigkeit und den schnellen Elektronenübergängen, die sich aufgrund einer bevorzugten Solvatation von $V(acac)_3$ ergeben.

Insgesamt hat sich am Ende aufgrund der höchsten Löslichkeit und besseren Batterieleistung das System mit dem ADD-Lösungsmittelgemisch als am geeignetsten erwiesen, und wurde genauer charakterisiert. Bei diesen Experimenten, welche in Kapitel 3.2 beschrieben werden, handelt es sich um die Einflüsse von Sauerstoff, Wasser, Acetylaceton-Zugabe, Endladeschlussspannungen und Temperatur.

3.2. Analyse verschiedener Einflussfaktoren

Eine praktische Anwendung der Redox-Flow-Batterie setzt voraus, dass das Elektrolytsystem über einen längeren Zeitraum stabil bleibt. Es sollte z. B. keine chemische Reaktion zwischen der redoxaktiven Substanz und dem Leitsalz stattfinden. Auch das Lösungsmittel sollte gegenüber anderen Bestandteilen inert bleiben. Bei den nicht-wässrigen Systemen gibt es jedoch weitere Einflussfaktoren, welche die Stabilität des Elektrolyten beschränken können. Vornehmlich wurde der Einfluss von geringen Spuren an Wasser oder Sauerstoff untersucht, da der Elektrolyt in der Praxis i.d.R. nicht unter Schutzatmosphäre betrieben wird. Des Weiteren kann die Temperatur die Stabilität und die Funktionalität der Batterie einschränken, da z.B. bei tiefen Temperaturen Reaktionen langsamer ablaufen. Bis zu welchem Ausmaß die Stabilität des Elektrolyten und die Funktionalität der Batterie beeinflusst wird, wird im folgenden Abschnitt untersucht und diskutiert. Als Elektrolytsystem wird $V(acac)_3$ in ACN-DMSO-DIOX Gemisch verwendet, da es das vielversprechendste System ist.

3.2.1. Einfluss von Wasser und Sauerstoff

Im Kapitel 3.1.3 wurde bereits der Effekt von Wasser auf $V(acac)_3$ erwähnt. Es wurde vermutet, dass das Wasser die Bildung von $VO(acac)_2$ verursacht. Die Reaktion ist irreversibel und führt demnach zu Kapazitätsverlusten in der Batterie. Um das Ausmaß des Einflusses von Wasser zu bestimmen, wurde die Methode der zyklischen Voltammetrie angewendet. Mit dieser Methode können Änderungen in der Reversibilität leicht festgestellt werden. In Abbildung 38 ist ein CV von $V(acac)_3$ in ADD dargestellt. Die dick durchgezogene Linie beschreibt dabei den Grundzustand der Lösung gemessen in einer Glovebox. Drei weitere CVs entstanden nach der Zugabe von 1 vol% bzw. 2 vol% Wasser. Eines davon wurde in einem größeren Potentialfenster vermessen. Auf den ersten Blick ist zu sehen, dass das Wasser zum größten Teil einen Einfluss auf die Redoxreaktion, die bei ca. -1,5 V auftritt, hat. Dabei verschieben sich der Oxidations- und Reduktionspeaks zu positiveren und negativeren Potentialen. Mit der Zeit werden die Peaks flacher. Bereits bei 1 vol% Wasser ist diese Änderung der Reversibilität zu beobachten. Bei Erweiterung des Potentialfensters ist zu erkennen, dass die Oxidationsreaktion von $V(acac)_3^-$ nicht stark von der Messung ohne Zugabe von Wasser abweicht. Der Reduktionspeak wird aber unabhängig vom Potentialfenster flacher. Das lässt darauf schließen, dass die Reduktion von $V(acac)_3$ in

Anwesenheit von Wasser langsamer verläuft und im Batterietest den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen wird.

Außerdem lassen sich Peaks bei etwa 0,25 V beobachten, die vermutlich den Reaktionen des Liganden entsprechen. Ein ähnlicher Verlauf wurde auch in reinem Acetonitril beobachtet [33].

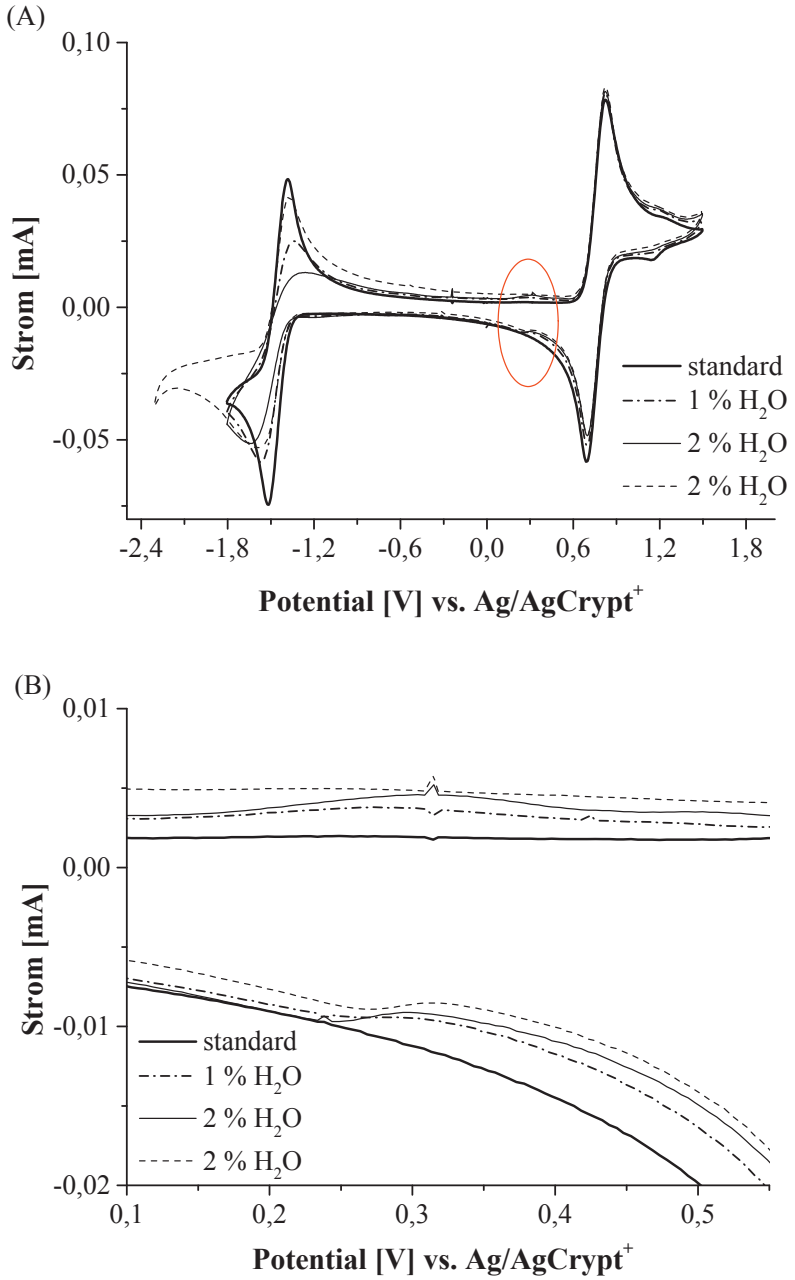


Abbildung 38: Einfluss von Wasser auf das elektrochemische Verhalten von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in ADD, gemessen an der Glaskohlenstoffelektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. $Ag/AgCrypt^+$-Referenzelektrode, A) ein komplettes CV, B) Vergrößerung des markierten Bereiches in A)

In Bezug auf die erhöhte Stabilität des $V(acac)_3$ im ADD-Mix gegenüber reinem Acetonitril (Abbildung 19) bedeutet dies, dass bereits Spuren von Wasser die elektrochemischen Reaktionen stark beeinflussen. Daher sollte das System unter Wasserausschuss betrieben werden.

Sauerstoff hat ebenfalls einen Einfluss auf die Redoxchemie des $V(acac)_3$. In Abbildung 39 sind drei CVs dargestellt. Eines davon ist ein CV von $V(acac)_3$ in ADD-Mischung gemessen in der Glovebox (durchgezogene Linie), ein zweites ist ein CV nach 2 minütiger Begasung mit Sauerstoff (gestrichene Linie) und ein drittes ist ein CV nach anschließender 1 minütiger Spülung der Lösung mit Stickstoff (dick durchgezogene Linie). Es ist zu sehen, dass nach der O_2-Begasung ein Redoxpeak von Sauerstoff bei -0,75 V entstanden ist. Der Reduktionsübergang findet in diesem Zustand kaum noch statt. Bei der Oxidationsreaktion gab es allerdings kaum Veränderungen, außer zusätzlichen Oxidationspeaks zwischen 0 V und 0,75 V. Diese werden vermutlich durch Sauerstoffspuren und einem der vorhandenen Elektrolytbestandteile verursacht.

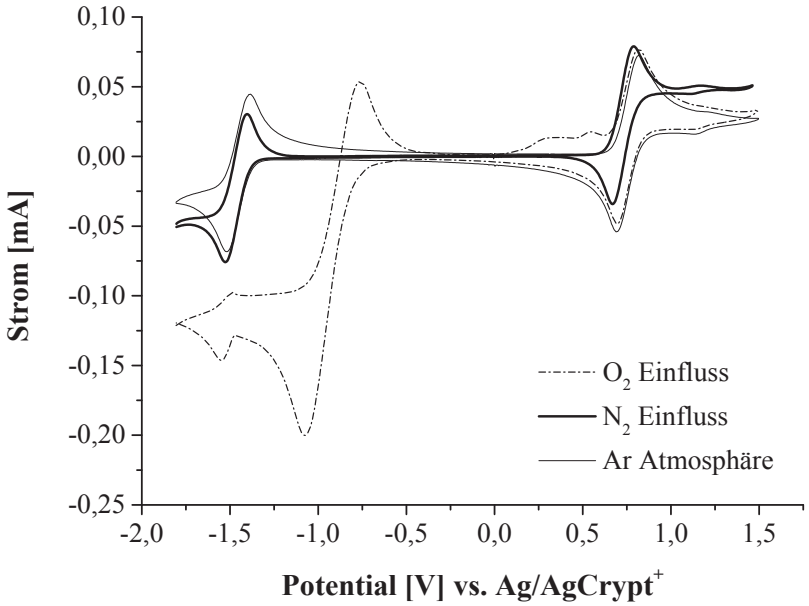


Abbildung 39: Einfluss von Sauerstoff auf das elektrochemische Verhalten von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in ADD, gemessen an der Glaskohlenstoffelektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. $Ag/AgCrypt^+$-Referenzelektrode

Nachdem jedoch die Lösung wieder mit Inertgas (hier: N_2) gespült wird, verschwindet dieser Sauerstoffpeak komplett. Auch die Oxidationspeaks zwischen 0 V und 0,75 V sind nicht mehr messbar. Das CV am Ende der Messung sieht fast genauso wie am Anfang aus (vgl. durchgezogene und dick durchgezogene Linien). Für die Stabilität des Systems bedeutet dies, dass reiner Sauerstoff keine irreversible Wirkung hat. Allerdings sollte das System von der Umgebungsluft isoliert betrieben werden, damit dieser Einfluss nicht die Batterieleistung beeinträchtigt.

3.2.2. Nebenreaktion zu $VO(acac)_2$ und Regeneration von $V(acac)_3$

Die im vorigen Kapitel beschriebene Nebenreaktion zu $VO(acac)_2$ hat einen negativen Einfluss auf die zur Verfügung stehende Kapazität im System. Daher ist es wünschenswert, dass diese Reaktion zumindest teilweise gehemmt wird.

In Abbildung 40A sind die zwei ersten Zyklen eines Zyklovoltammogramms von $V(acac)_3$ in Acetylaceton dargestellt. Es ist zu sehen, dass der Oxidationspeak von $acac^-$ bei ~0,7 V im ersten Zyklus nicht beobachtet wird. Im zweiten Zyklus ist der Oxidationspeak jedoch zu sehen und der Oxidationspeak von $VO(acac)_2$ bei ~1,24 V ist weniger ausgeprägt. In dem Fall, wenn ein CV nur im positiven Potentialbereich aufgenommen wird, tritt das Phänomen nicht auf und es ist keine Änderung der Zyklen mit der Zyklenzahl zu beobachten. Die Bildung vom freien Ligand sowie eine Veränderung der $VO(acac)_2$ Redoxreaktion in dem letzten Fall sind nicht zu beobachten (Abbildung 40B).

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Bildung von $acac^-$ erst im negativen Potentialbereich stattfindet und mit der $VO(acac)_2$ Redoxreaktion in Verbindung steht. Der Grund dafür ist, dass die Bildung von $acac^-$ die Konzentration von $V(acac)_3$ erhöht, da der Strom für die darauffolgende $V(acac)_3$ Oxidation bei 1 V auch zunimmt.

Diese Überlegung bestätigt die Arbeiten von Nawi et al., der eine Regeneration von $V(acac)_3$ in seiner Arbeit beschreibt [98–100]. Die Regeneration findet in diesem Fall im Überschuss von Acetylaceton bei den Potentialen unter -2 V vs. SCE statt. Der mögliche Mechanismus des Ligandenaustausches wurde von Aiji Watanabe et al. [118] vorgeschlagen.
Somit kann Acetylaceton nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Additiv für die Stabilisierung des Elektrolytsystems eingesetzt werden.

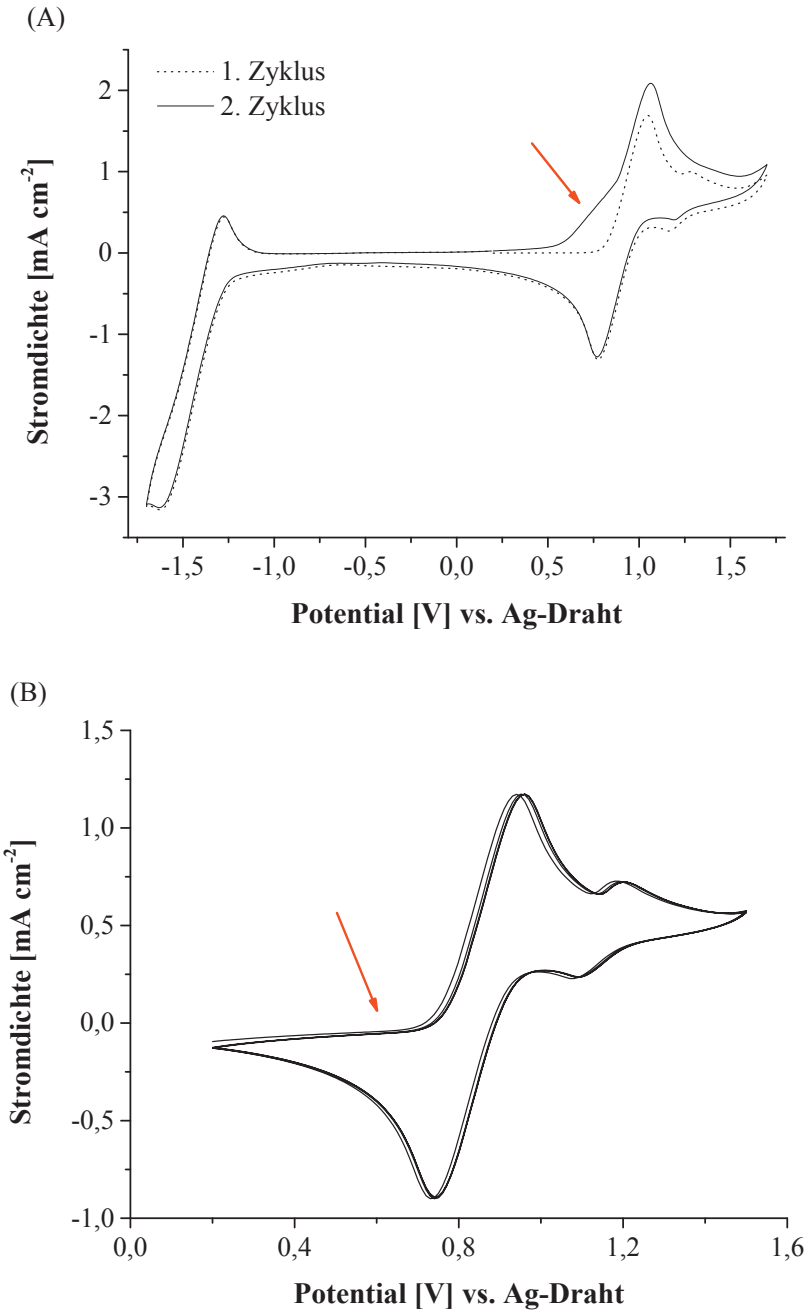


Abbildung 40: Einfluss des Potentialfensters auf das zyklische Voltammogramm von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in Acetylaceton, gemessen an der Glaskohlenstoffelektrode (A=0,07 cm^2) bei 50 mV/s vs. Ag-Draht, A) Potentialfenster zwischen -1,7 V und 1,7 V, der Pfeil zeigt auf die Oxidation von $acac^-$; B) Potentialfenster zwischen 0,2 V und 1,5 V, der Pfeil zeigt die Abwesenheit der $acac^-$-Oxidation

3.2.3. Einfluss von Temperatur

Außer dem größeren stabilen Potentialfenster weisen organische Systeme gegenüber den wässrigen Systemen prinzipiell auch größeren Temperaturfenster auf. Das bedeutet, dass eine Redox-Flow-Batterie mit nicht-wässrigen Elektrolyten theoretisch in einem größeren Temperaturbereich ohne Nachteile für den Elektrolyten eingesetzt werden kann. Damit wäre eine Anwendung z.B. in kalten Regionen, wo viel Windenergie stationär gespeichert werden kann, möglich. Im folgenden Kapitel wird die Leistung der Zelle bei 0 °C und bei -25 °C im Vergleich zu 25 °C untersucht. Dabei werden elektrochemische Aspekte als auch Batterietests betrachtet.

3.2.3.2. Elektrochemische Charakterisierung bei tiefen Temperaturen

In der Regel hat die Temperatur einen großen Einfluss auf die elektrochemischen Vorgänge einer Verbindung. Nach Arrhenius hat die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \tag{25}$$

In Abbildung 41 werden CVs von $V(acac)_3$ in ADD-Mischung bei 25 °C mit den CVs bei 0 °C und bei -25 °C verglichen. Es fällt auf, dass die kapazitiven Ströme stark sinken und die $VO(acac)_2$ Redox-Reaktion bei diesen Temperaturen kaum noch stattfindet, was ein Vorteil für das System darstellt. Allerdings sinken auch die Ströme für die V(IV→III) und V(II→III) Übergänge. Das bedeutet, dass bei diesen Teilreaktionen weniger von der aktiven Substanz umgesetzt wird, was vor allem bei einer Temperatur von -25 °C beobachtet werden kann.

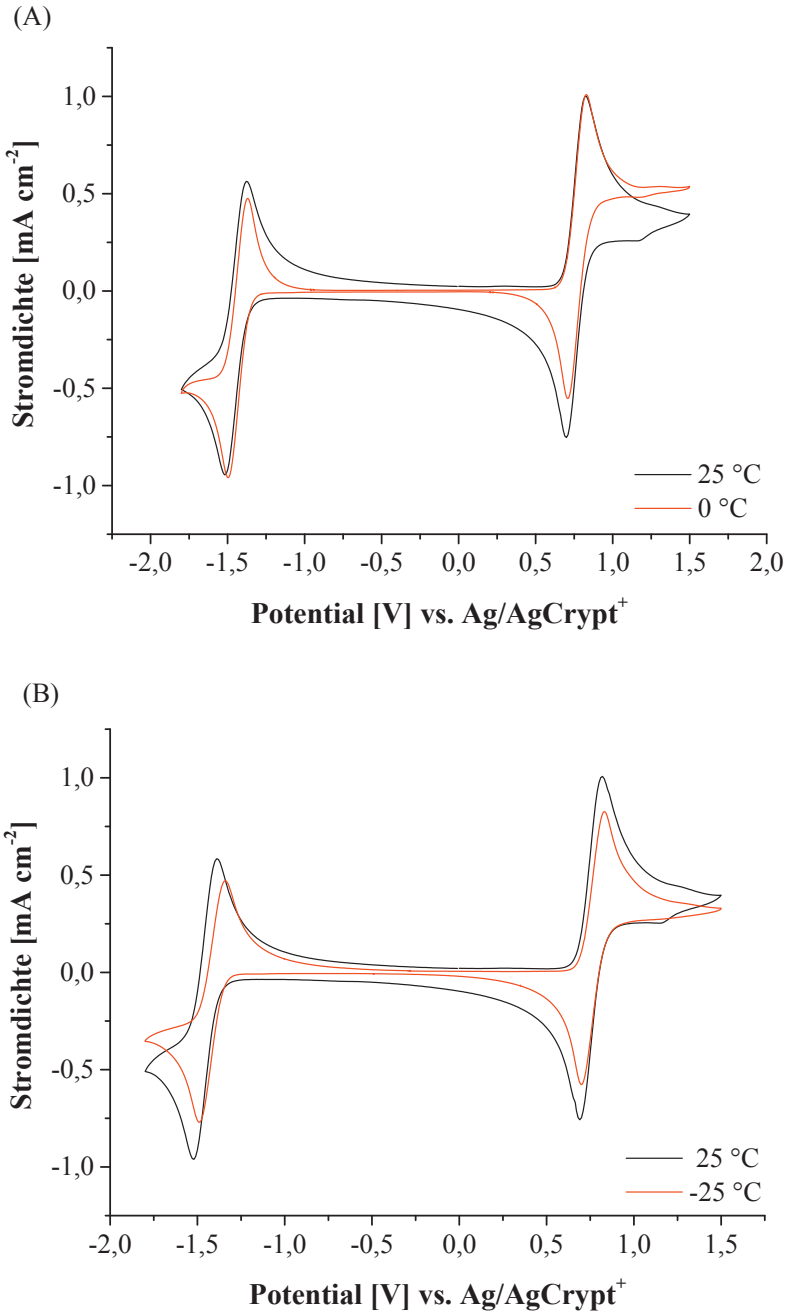


Abbildung 41: Einfluss von tiefen Temperaturen auf das elektrochemische Verhalten von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in ADD im Vergleich zu 25 °C. A) bei 0 °C; B) bei -25 °C, gemessen an der Glaskohlenstoff-elektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. $Ag/AgCrypt^+$-Referenz-elektrode

Die wichtigsten Parameter, die den CVs entnommen wurden, sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Vergleich der CV Parameter von $V(acac)_3$ in ADD bei unterschiedlichen Temperaturen

	$E^{Ox}_{1/2}$ [V]	$E^{Red}_{1/2}$ [V]	$\Delta E_{1/2}$ [V]	ΔE^{Ox}[V]	ΔE^{Red}[V]	$i_{pc}/i_{pa}(1)$	$i_{pa}/i_{pc}(2)$
25 °C	0,75	-1,45	2,20	0,118	0,126	1,01	1,02
0 °C	0,76	-1,41	2,17	0,125	0,121	0,96	0,98
-25 °C	0,76	-1,39	2,15	0,135	0,132	1,01	1,00

Tabelle 14 zeigt, dass die Temperatur in Bezug auf die Peakpotentiale $E^{Ox}_{1/2}$ und $E^{Red}_{1/2}$ auf die Reduktion von $V(acac)_3$ den größten Einfluss hatte. Der Redoxpeak hat sich immer stärker zu positiveren Potentialwerten verschoben, wodurch sich auch die Potentialdifferenz verringert hat. Die Differenz zwischen den Spitzenpotentialen ΔE^{Ox} und ΔE^{Red} ist mit sinkender Temperatur größer geworden, was eine schlechtere Reversibilität bedeutet. Auch die Änderung der Differenz zwischen den Spitzenpotentialen mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit ist größer geworden. Für die Oxidationsreaktion betrug die Änderung 44 mV bei 0 °C und 53 mV bei -25 °C, für die Reduktion betragen die Werte 33 mV und 60 mV. Die Peakstromquotienten sind in etwa gleich geblieben und der Verlauf des Peakstroms vs. Wurzel aus der Potentialvorschubgeschwindigkeit blieb linear, was auf eine diffusionskontrollierte Reaktion hindeutet (Abbildung 42).

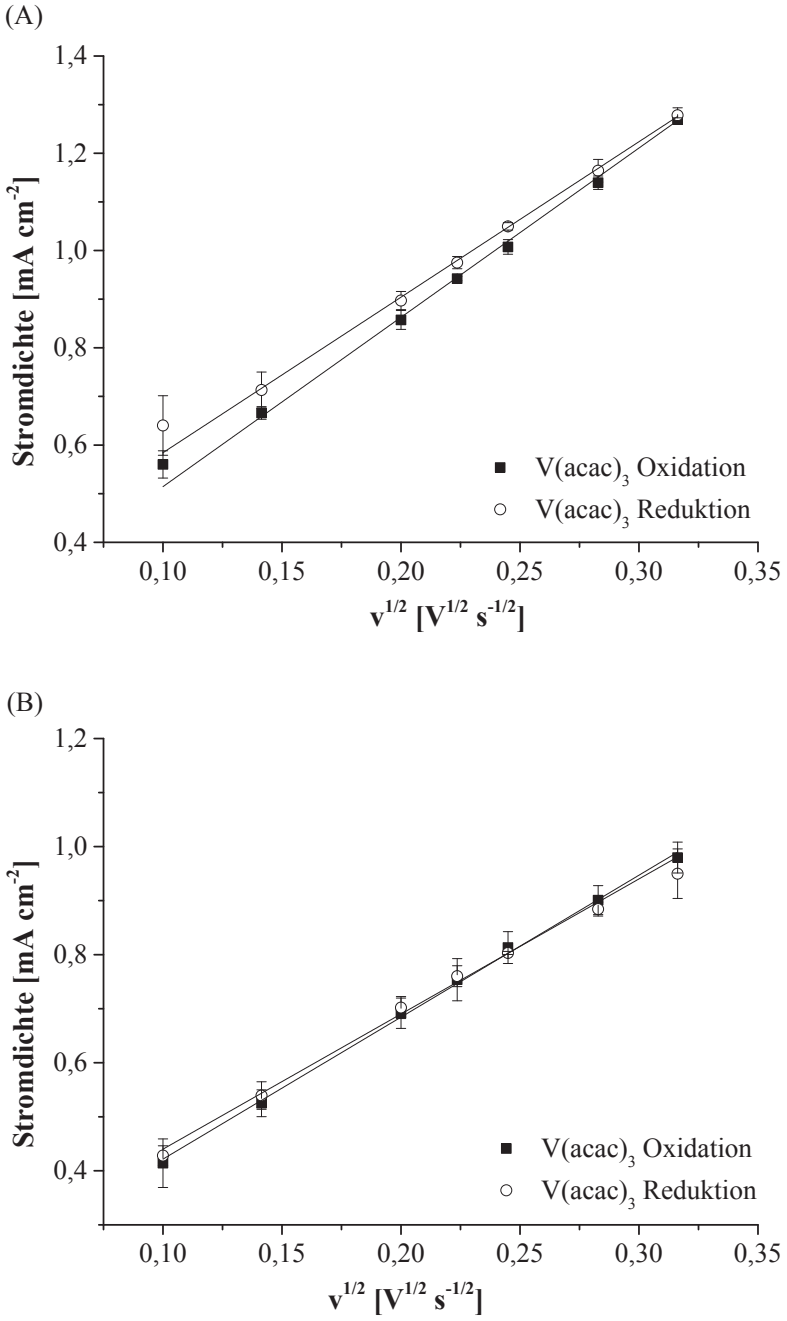


Abbildung 42: Randles-Sevcik Plots (nach Gleichung 5) für beide Redoxübergänge in ADD bei A) 0 °C und B) -25 °C, Mittelwerte aus 3 Messpunkten

Anhand der Geschwindigkeitskonstanten und Diffusionskoeffizienten (Tabelle 15) ist der Effekt der tiefen Temperaturen sehr deutlich zu erkennen. Vor allem die Verringerung der Temperatur auf 0 °C zeigte keine Änderung der Kinetik (die Geschwindigkeitskonstanten sind fast gleich geblieben). Bei einer Verringerung der Temperatur auf -25 °C treten jedoch erhebliche Hemmungen auf. Das kann auf die Erhöhung der Viskosität nach Marcus-Theorie zurückgeführt werden (Abbildung 43) [119–121].

Tabelle 15: Kinetische Daten der Oxidation und Reduktion von $V(acac)_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen, berechnet bei 50 mV/s

	25 °C		**0 °C**		**-25 °C**	
	Ox	**Red**	**Ox**	**Red**	**Ox**	**Red**
ΔE [mV]	126	118	125	121	135	132
Ψ	0,32	0,38	0,33	0,35	0,28	0,30
k [cm/s]	$2{,}44 \times 10^{-3}$	$1{,}97 \times 10^{-3}$	$2{,}10 \times 10^{-3}$	$2{,}12 \times 10^{-3}$	$1{,}43 \times 10^{-3}$	$1{,}50 \times 10^{-3}$
D[cm²/s]	$7{,}11 \times 10^{-6}$	$6{,}40 \times 10^{-6}$	$6{,}70 \times 10^{-6}$	$5{,}65 \times 10^{-6}$	$3{,}82 \times 10^{-6}$	$3{,}46 \times 10^{-6}$

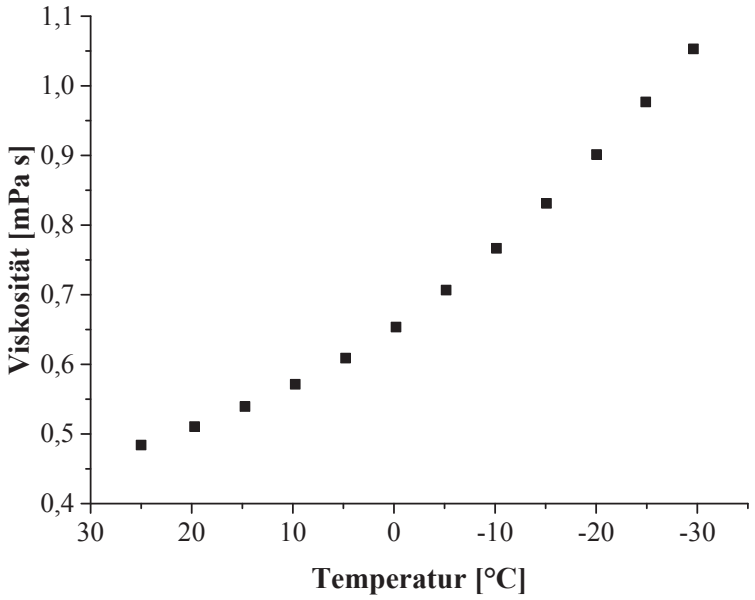


Abbildung 43: Viskosität des ADD-Elektrolyten in Abhängigkeit von Temperatur

3.2.3.2. Batterietests bei tiefen Temperaturen

Auch wenn bei den elektrochemischen Untersuchungen bei RT und 0 °C keine große Änderung der Kinetik zu beobachten war, ist eine Verschlechterung der Batterieperformance zu erkennen. In Abbildung 44 sind z.B. die Nyquist-Plots von drei gleichartigen Batterien, die bei verschiedenen Temperaturen getestet wurden, zu sehen.

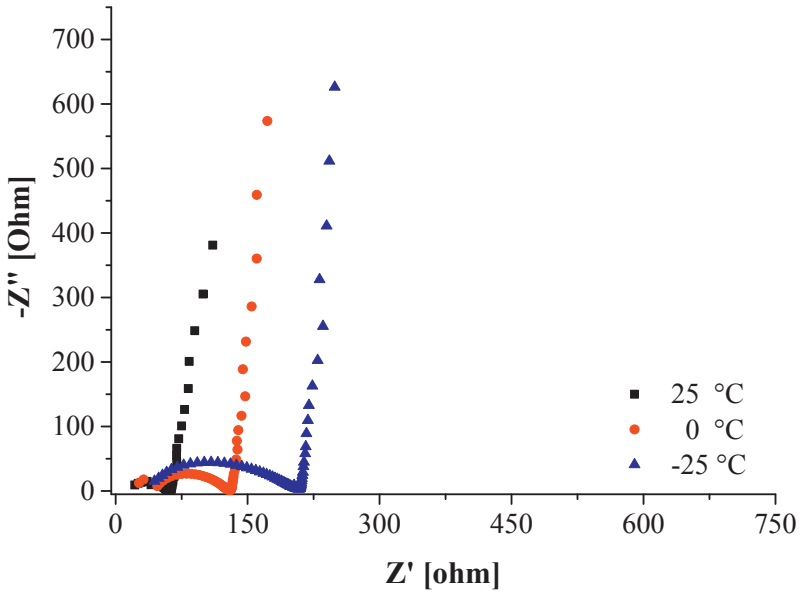


Abbildung 44: Nyquist-Diagramme von 0,05 M $V(acac)_3$ mit 0,1 M $TBAPF_6$ in ADD bei unterschiedlichen Temperaturen, gemessen in der 40 cm^2 Zelle mit Neosepta AHA, vs. OCV, SoC = 0

Es ist zu sehen, dass sich der Elektrolytwiderstand mit sinkender Temperatur stark vergrößert hat. Die Elektrolytwiderstände betragen 28 Ω, 85 Ω, 173 Ω bei 25 °C, 0 °C und -25 °C. Dieses steht ebenfalls mit der Erhöhung der Viskosität mit sinkender Temperatur und somit geringerer Leitfähigkeit in Verbindung.

In Abbildung 45 sind jeweils ein Zyklus bei 0 °C (0,05 mA/cm^2) und -25 °C (0,02 mA/cm^2) dargestellt. Beide Zyklen zeigen zwei Plateaus, die auch bei vorherigen Batterietests erwähnt wurden. Das Plateau, das zur Hauptreaktion gehört, liegt bei der Messung bei 0 °C, wie auch bei der Messung bei Raumtemperatur etwa bei 2 V (Zeitintervall b). Da hier mit kleinen Stromdichten entladen wurde, kann das Plateau gut beobachtet werden. Im Vergleich dazu liegt das Plateau der Hauptreaktion bei -25 °C ca. 200 mV tiefer, was auf höhere Über-

spannungen in diesem System hindeutet (Zeitintervall b). Nach dem ersten Plateau folgt ein steiler Abfall der Spannung und das Ausbilden des zweiten Plateaus zwischen 0,8 V und 0,4 V, welches der Nebenreaktion zugeschrieben wird (Zeitintervall c).

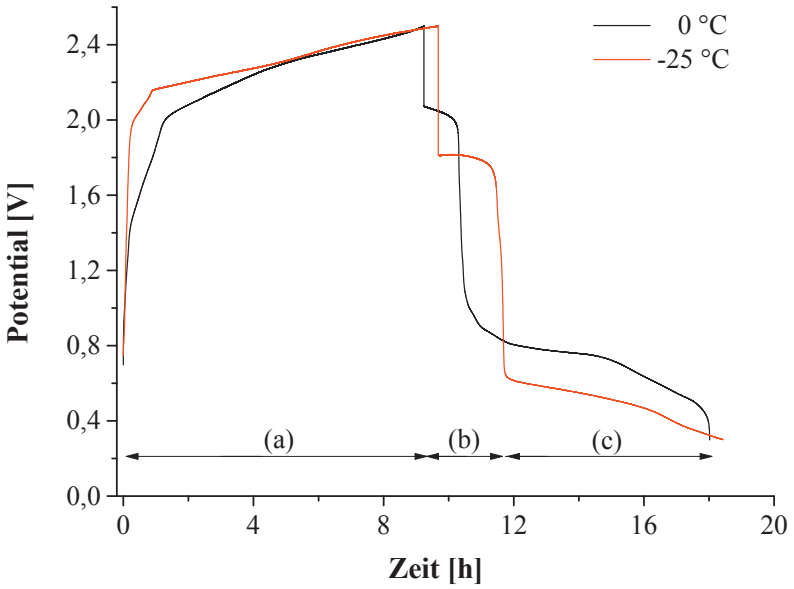


Abbildung 45: Lade/Entladezyklen einer Batterie mit: 0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$, ADD, Neosepta AHA, 40 cm^2 Elektrodenoberfläche bei 0 °C (0,05 mA/cm^2) und bei -25 °C (0,02 mA/cm^2); a) Hauptplateau beim Laden, b,c) Plateaus beim Entladen

Die Effizienzen, die bei der höchsten angelegten Stromdichte erhalten wurden, sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Da die Zelle bei RT unter Fluss untersucht wurde, sind deren Effizienzen geringer, als sie vermutlich bei einer stationären Zelle wären. Da jedoch alle Effizienzen in der Tabelle ähnlich sind, sollte bei tieferen Temperaturen aufgrund höherer Überspannungen ein Abfall der Effizienzen stattgefunden haben, was auch zu erwarten ist.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Lade-/Entladeexperimenten in Abhängigkeit von der Temperatur

	CE [%]	VE [%]	EE [%]	P_{Out} [mW cm^{-2}]	j [mA cm^{-2}]
***25 °C**	96	23	22	0,25	0,50
0 °C	98	27	26	0,15	0,25
-25 °C	~100	28	28	0,03	0,05

*Flow-Zelle

Ein Vergleich der Entladeleistungsdichten ist in Abbildung 46 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Entladeleistungsdichte der Zelle mit abnehmender Temperatur stark sinkt, dennoch ist die Leistung der Zelle bei 0 °C vergleichbar mit der Leistung einer Batterie mit Acetonitril-Elektrolyt, wo die Leistung bei 0,25 mA/cm^2 ca. 0,11 mW/cm^2 betrug.

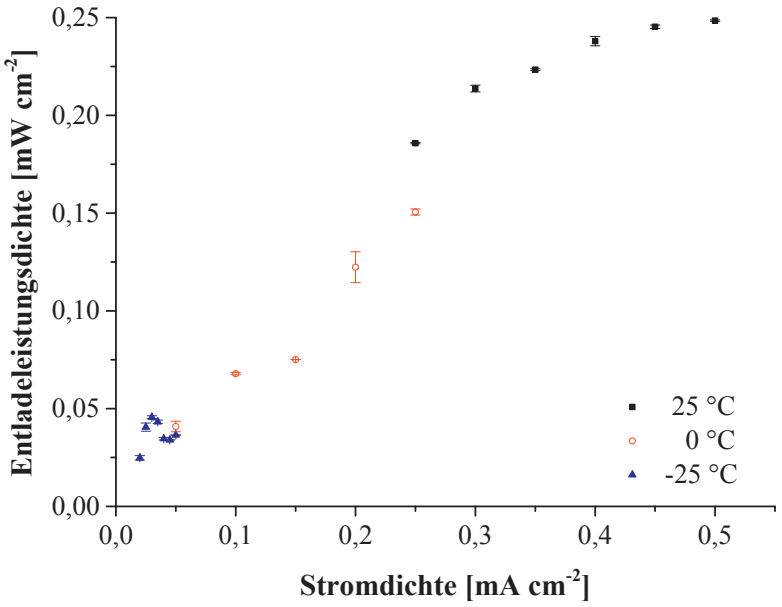


Abbildung 46: Entladeleistungsdichte bei unterschiedlichen Temperaturen einer Batterie, die 0,05 M V(acac)$_3$, 0,1 M TBAPF$_6$ und ADD-Mischung enthielt, Mittelwerte aus 6 Messpunkten

3.2.4. Einfluss von Lade-/Entladeschlussspannungen

Lade- bzw. Entladeschlussspannungen spielen beim Betrieb einer Batterie eine wichtige Rolle. Li-Ionen Batterien werden meistens zwischen 4,2 V und 2,5 V zyklisiert, weil außerhalb dieser Grenzen Nebenreaktionen auftreten, die bei aufladbaren Li-Batterien zu Sicherheitsrisiken führen [122]. Auch bei den Redox-Flow-Batterien müssen diese Spannungen geeignet gewählt werden. Die wässrige Vanadium-RFB wird z.B. bis 1,6 V geladen und bis 0,8 V entladen. Nach der genannten Entladeschlussspannung sinkt die Zellspannung schnell auf 0 V. Demnach ist es nicht zielführend über 0,8 V hinaus zu entladen.

Die nicht-wässrige RFB wurde standardgemäß bis 2 V geladen und bis 0,3 V entladen. Die Ergebnisse der Batterietests zeigten, dass sich bei den Entladekurven ein zusätzliches Plateau gebildet hat, das zu einer Nebenreaktion gehört. Dadurch sind u.a. in der Zelle große Über-

spannungen entstanden, die zu niedrigen Effizienzen führten. Um die Energieverluste durch die Nebenreaktion zu vermeiden, wurden andere Schlussspannungen anhand der vorherigen Ergebnisse ausgewählt und getestet.

In Abbildung 47 sind die Effizienzen der Zelle, die bis 2,3 V geladen und nur bis 1 V entladen wurde, gezeigt.

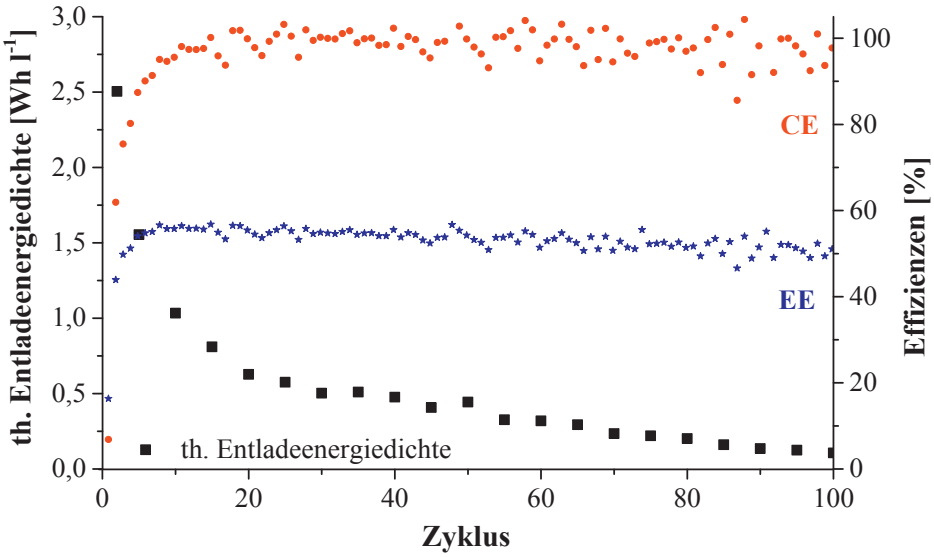


Abbildung 47: Energie- (EE), Coulombeffizienzen (CE) und die maximale theoretische Entladeenergiedichte von einer Batterie, die 0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$ und ADD-Mischung enthielt; geladen bis 2,3 V, entladen bis 1 V

Es ist zu sehen, dass die Energieeffizienz im Vergleich zu einer Zelle, die bis 0,3 V entladen wurde, auf 50 % gestiegen ist und auch nach 100 Zyklen so hoch war. Es ist aber auch zu sehen, dass die theoretisch maximale Entladeenergiedichte (im Falle der höchsten Konzentration an $V(acac)_3$) schon nach dem ersten Zyklus von den theoretischen 32 Wh/l auf etwa 2,5 Wh/l gesunken ist. Nach dem 10. Zyklus beträgt sie nur 1 Wh/l und nach dem hundertsten nur 0,1 Wh/l. Es gibt mehrere denkbare Gründe für dieses Verhalten. Normalerweise dauert der erste Ladevorgang am längsten, danach kann die Zelle 10x so schnell entladen werden, was Verlust an Ladung und Effizienz bedeutet. Erst nach dem ersten Zyklus stabilisieren sich die Zyklen und die Entladezeit nähert sich der Ladezeit an. Das zeigt, dass im ersten Zyklus bei dem Ladevorgang ein Prozess stattfindet, was den Ladungsverlust hervorruft.

Zum einen kann es daran liegen, dass im ersten Zyklus außer der Hauptreaktion auch eine Nebenreaktion auftritt. Das kann die Bildung von $VO(acac)_2$ und somit die Abspaltung des Liganden sein. Dafür können der restliche Sauerstoff im Filz und das restliche Wasser im Lösungsmittel verantwortlich sein.

Zum anderen kann es an einer Oberflächenveränderung des Filzes liegen. Im wässrigen System wird der Filz vor der Anwendung mittels hohen Temperaturen oxidiert [123]. Durch die Funktionalisierung mit polaren Gruppen laufen die Redoxreaktionen im wässrigen Medium besser ab, was zu Steigerung der Effizienz und der Leistung der Zelle führt. Bei der nicht-wässrigen Zelle wird solche Funktionalisierung aufgrund anderer Medien nicht durchgeführt. Das kann dazu führen, dass der Filz nicht in optimaler Form für die Reaktionen vorliegt. Und genau diese Umformung kann im Laufe des ersten Zyklus stattfinden.

Maurya et al. [124] testeten Neosepta AHA in Acetonitril und haben genauere Spannungsgrenzen festgelegt. Die Zelle wurde bis 2,5 V geladen und nur bis 1,7 V entladen. In diesem Potentialfenster soll die Hauptreaktion stattfinden. Dabei lieferte die Zelle eine Energieeffizienz um 85 %. Angewendet auf die Zelle mit der ADD-Mischung ergab sich für die EE im Schnitt nur 50 %, die Entladeenergiedichte blieb aber für die 7 Zyklen bei 1,5 Wh/l etwa konstant. Das gleiche gilt für Entladeleistungsdichte (Abbildung 48).

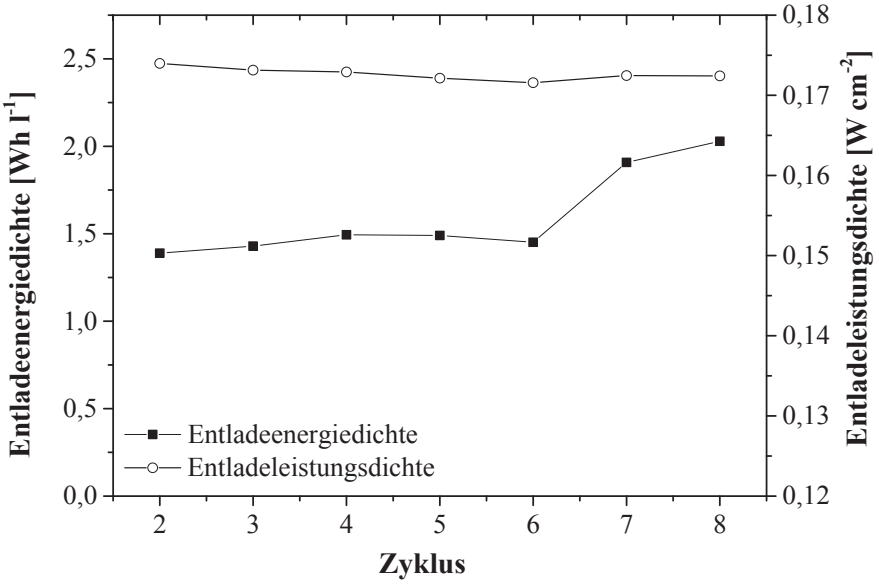


Abbildung 48: Die maximalen theoretischen Entladeenergiedichte und –leistungsdichte der 7 Zyklen von einer Batterie, die 0,05 M $V(acac)_3$, 0,1 M $TBAPF_6$, und ADD-Mischung enthielt; geladen bis 2,5 V, entladen bis 1,7 V

Diese Ergebnisse zeigen, dass nicht nur solche äußerliche Gegebenheiten wie Luft, Wasser und Temperatur, die Batterieperformance beeinflussen können, sondern auch die richtigen Lade-/Entladeschlussspannungen. Somit können höhere Effizienzen erreicht werden, wenn alle erwähnten Parameter optimiert werden.

3.2.5. Schlussfolgerung zum Kapitel 3.2

In dem Kapitel 3.2 wurde der Einfluss von Wasser, Sauerstoff, Zugabe von Acetylaceton, tiefe Temperaturen und Entladeschlussspannungen auf das elektrochemische Verhalten von $V(acac)_3$ in ADD beschrieben.

Sowohl Wasser als auch Sauerstoff haben einen negativen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten besonders der Reduktionsreaktion von $V(acac)_3$. Bereits eine Zugabe von 1 vol% Wasser verschlechtert die Reversibilität, die Differenz zwischen den Peakpotentialen wird größer und die Peakströme kleiner. Das bedeutet, der Elektronenübergang findet langsamer statt und die Aktivierungsbarriere wird größer. Die Änderung der Peakform deutet auf eine Änderung des Transferkoeffizienten hin. Das kann daran liegen, dass sich die Dicke der Helmholtz-Schicht durch die unterschiedliche adsorbierte Elektrolytteilchen und dem zusätzlichen Wasser ändert. Außerdem fördert die Anwesenheit von Wasser die Bildung von $VO(acac)_2$, welches irreversible Kapazitätsverluste fördert und vermutlich auch zur Änderung der Helmholtz-Schicht beiträgt. Luftsauerstoff hat einen weniger dramatischen Einfluss, weil dieser reversibel ist. Falls jedoch Sauerstoff in das System gelangt, findet die Reduktion von $V(acac)_3$ nur bedingt statt. Außerdem entstehen zusätzliche Addukte aus Sauerstoff und Elektrolytbestandteilen, die redoxaktiv sind. Beim anschließenden Begasen mit Stickstoff zerfallen jedoch die Addukte und das CV nimmt die ursprüngliche Form wieder an. Nichtsdestotrotz sollte sowohl das Wasser als auch Sauerstoff aus dem System entfernt werden, um einen Kapazitätsverlust der Batterie zu vermeiden.

Das gebildete $VO(acac)_2$ kann aber auch wieder zu $V(acac)_3$ umgewandelt werden, indem ein Überschuss an Acetylaceton hinzugegeben wird und eine Spannung unter -2 V vs. SCE gehalten wird. Das kann dazu führen, dass die Kapazität konstant bleibt.

Messungen bei tiefen Temperaturen haben gezeigt, dass diese einen großen Einfluss auf die Kinetik der Redoxübergänge haben. Sowohl bei der Reduktion als auch bei der Oxidation von $V(acac)_3$ wurden kleinere Peakströme und größere Differenzen zwischen den Peakpotentialen

gemessen. Das bedeutet, dass bei gegebenen Potentialen einerseits weniger Substanz umgesetzt wird, und andererseits die kapazitiven Ströme sinken. Auch die Geschwindigkeitskonstanten und Diffusionskoeffizienten werden mit sinkender Temperatur kleiner, vor allem bei -25 °C. Dieses liegt an der steigenden Viskosität der Lösung. Das wirkt sich auch in der Leistung der Batterie aus. Der Elektrolytwiderstand steigt mit sinkender Temperatur. Im Rahmen des anschließenden Batterietests bei tiefen Temperaturen konnte verifiziert werden, dass die Leistung und Stromdichte aufgrund der Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten und der Diffusionskoeffizienten sinken. Hohe Überspannungen führten zu einem Abfall der Zelleffizienz.

Anhand der Lade-/Entladekurven wurde festgestellt, dass die zuvor erwähnte Nebenreaktion von $VO(acac)_2$ unter einem Potential von ca. 1 V stattfindet. Das bedeutet, dass im Falle einer Abbruchspannung, die oberhalb dieser Grenze liegt, keine Nebenreaktion stattfinden sollte. Das würde die Effizienz und die Kapazität der Batterie steigern bzw. aufrechterhalten. Tatsächlich konnte damit die Energieeffizienz um bis zu 50 % gesteigert werden. Die Energiedichte sank aber trotzdem schnell ab. Möglicher Grund dafür könnte die für diese Reaktionen nicht optimierte Elektrodenoberfläche sein. Dadurch wurde jedes Mal ein sehr langer erster Zyklus beobachtet, währenddessen die Optimierung stattfinden könnte, jedoch auf Kosten der Elektrolytdegradation und eventueller Bildung von zusätzlichem $VO(acac)_2$. Das lässt darauf schließen, dass optimale Vorbehandlungen für die Batteriebestandteile entwickelt und eingesetzt werden sollten. Dadurch würden die Effizienz, Leistung und die Batterielebensdauer steigen.

5. Zusammenfassung

Eine Redox-Flow-Batterie (RFB) ist eine vielversprechende Speichertechnologie, die sich seit den 60er Jahren in der Entwicklung befindet. Bisher haben sich die meisten Untersuchungen auf wässrige Vanadium-Systeme konzentriert. Heute stellen diese auch das am meisten bekannte und fortgeschrittene System mit einer hohen Energieeffizienz (EE) dar. Der Nachteil von diesem System besteht in der Limitierung des Potentialfensters auf ~1,5 V durch die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel. Da das Potentialfenster direkt proportional zur Energiedichte ist, wird damit auch die Energiedichte der Batterie begrenzt. Ein weiterer Nachteil des wässrigen Vanadium-Systems ist der durch die Stabilität des Elektrolyten begrenzte Temperaturbereich, der zwischen 10 °C und 40 °C liegt. Im Vergleich zu den wässrigen Lösungen können organische Lösungsmittel aufgrund des breiteren Potentialfensters zu höheren Energiedichten und aufgrund des breiteren Temperaturfensters zu erhöhter Stabilität bei tiefen sowie hohen Temperaturen führen.

Ein sehr gängiges Lösungsmittel für nicht-wässrige RFB ist Acetonitril (ACN). Dieses Lösungsmittel zeigt eine hohe Leitfähigkeit, eine geringe Viskosität und gute Löslichkeitsparameter. Das bekannteste nicht-wässrige RFB-System beinhaltet $V(acac)_3$ als redoxaktive Substanz und Acetonitril als Lösungsmittel. Das Potentialfenster beträgt 2,2 V und die Löslichkeit von $V(acac)_3$ ist ~0,6 M. Beide Redoxübergänge sind quasi-reversibel. Die Coulombeffizienz (CE) und EE, die in einer H-Zelle, also stationär, gemessen wurden, betragen 70 % bzw. 34 %.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die $V(acac)_3$-RFB weiterentwickelt und optimiert. Es wurden erstmalig organische Lösungsmittel untersuch und zwar: Dimethylsulfoxid (DMSO), 1,3-Dioxolan (DIOX), Tetrahydrofuran (THF) und Acetylaceton (Hacac). Ebenso wurden Lösungsmittelgemische erstmalig erfolgreich eingesetzt. Dabei handelt es sich um Lösungsmittelgemische, die Acetonitril, Dimethylsulfoxid und 1,3-Dioxolan (ADD-Mischung) enthalten. In allen Lösungsmittel/-gemischen konnten wie auch in reinem ACN zwei Hauptredoxübergänge von $V(acac)_3$ beobachtet werden. Die Peakdifferenzen liegen zwischen 2,2 V in ADD und 2,6 V in THF. Diese Reaktionen waren in allen Lösungsmitteln quasi-reversibel.

Unter Verwendung dieses Lösungsmittelgemisches konnte die Löslichkeit von $V(acac)_3$ um 80 % im Vergleich zu dem bekannten Acetonitril-System gesteigert werden (1,1 M in ADD vs. 0,6 M in ACN). Der Grund dafür waren die Wechselwirkungen zwischen DMSO und

Acetonitril, die zu einer verbesserten Solvatation und dementsprechend höheren Löslichkeit von $V(acac)_3$ führen. Den größten Einfluss auf die Steigerung der Löslichkeit im Gemisch hatte DMSO, das über eine hohe Elektronendonatorfähigkeit und Polarität verfügt. Aus diesem Grund kann DMSO Ionen und vor allem Kationen gut solvatisieren.

Obwohl die Löslichkeit von $V(acac)_3$ in DMSO eher gering war (~0,25 M), konnte zwischen den nicht fließenden Systemen die höchste Energieeffizienz (~44 %) in DMSO erzielt werden, was eine Steigerung um 22 % gegenüber dem bekannten ACN-System (34 %) bedeutet. Durch die gute Solvatation der Ionen in der Lösung können diese besser und schneller zu und von der Elektrode transportiert werden. Das verringert die Überspannungen und Spannungsverluste in der Zelle und erhöht somit die Energieeffizienz. Auch die Leistung der Zelle in stationären Systemen war bei der Verwendung von DMSO am höchsten, da DIOX, THF und Hacac geringere Leitfähigkeiten aufweisen. Bei den Flow-Systemen zeigte das System mit der ADD-Mischung die höchste Leistung, die im Rahmen dieser Arbeit erreicht werden konnte.

Am Beispiel von ADD-Mischungen wurde der Einfluss von Wasser und Sauerstoff untersucht. Wie auch auf das bekannte ACN-System wurde ein negativer Einfluss beobachtet. Der Elektrolyt wird zersetzt und die Batterie verliert an Kapazität. Das bedeutet, dass die Zelle nur unter Inertgasatmosphäre betrieben werden kann, um die Lebensdauer der Zelle zu steigern.

Außerdem konnte zum ersten Mal im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die nichtwässrige $V(acac)_3$-Redox-Flow-Batterie bis zu Temperaturen von -25 °C funktionsfähig ist. Die tiefe Temperatur hat nur wenig Einfluss auf die Reversibilität der Übergänge, die Kinetik wurde jedoch stark gehemmt. Das liegt daran, dass bei tiefen Temperaturen die Viskosität der Lösung ansteigt. Der Elektrolytwiderstand verdreifachte sich von RT zu 0 °C und verdoppelte sich im Bereich zwischen 0 °C und -25 °C. Das spiegelt sich vor allem in der Leistung der Zelle, die stark sinkt.

6. Ausblick

Anhand der in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse kann folgendes festgehalten werden: Die nicht-wässrige Redox-Flow-Batterie bietet noch ein breites Spektrum an Entwicklungsmöglichkeiten. Die höchste Herausforderung liegt jedoch im Speichermedium. Der Elektrolyt soll elektrochemisch geeignet sein und eine hohe Zellspannung liefern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde $V(acac)_3$ als potentielle Substanz vorgestellt. Es hat im Vergleich mit dem in Wasser gelösten $VOSO_4$ eine höhere Zellspannung. Dies ist aber kein endgültiges Limit, denn organische Lösungsmittel bieten ein viel größeres mögliches Potentialfenster. Daher müssen weitere chemische Verbindungen identifiziert werden, die dieses Potential ausschöpfen. Obwohl anfänglich von höheren Löslichkeiten bei nicht-wässrigen Systemen ausgegangen wurde, zeigte sich, dass die Löslichkeit des Komplexes doch relativ gering ist. Um eine höhere Löslichkeit zu erreichen, gibt es mehrere Ansätze. Zunächst sollte aber ein grundlegenderes Verständnis über die Chemie dieser Komplexe aufgebaut werden. Erste Ansätze dazu, die in dieser Arbeit nicht erwähnt wurden, haben gezeigt, dass die Löslichkeit vom Liganden als auch vom Zentralatom abhängt. Für $Mn(acac)_3$ wurde ein ähnliches Löslichkeitsverhalten in einem Lösungsmittelgemisch beobachtet, bei $Cr(acac)_3$ war es nicht der Fall. Es können also Komplexe gezielt synthetisiert werden, um die Löslichkeit zu steigern. Anhand der Ergebnisse, die gezeigt haben, dass sowohl die Löslichkeit der redoxaktiven Substanz als auch das Potential der einzelnen Redoxübergänge durch verschiedene Lösungsmittel verändert werden können, ist es naheliegend, nach weiteren Lösungsmitteln zu suchen. Hierbei sollten die Erkenntnisse über die Lösungsmitteleigenschaften mit in Betracht gezogen werden.

Des Weiteren sind Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen interessant. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Batterie bei Temperaturen bis -25 °C funktioniert. Das ist eine gute Option für die Anwendung dieser Batterie in kalten Regionen. In vielen Regionen kommt es eher selten zu solchen Temperaturen. Im Sommer kann die Temperatur viel häufiger über 25 °C ansteigen. Eine Abkühlung des Elektrolyten würde noch viel mehr Energie benötigen, als das System zu erwärmen. Daher ist ein weiterer wichtiger Entwicklungsschwerpunkt die Batterie auch bei Temperaturen über 25 °C zu untersuchen. Denn bei hohen Temperaturen verlaufen die meisten Prozesse in der Regel schneller. Bei einem schnelleren Ionentransport würde sich dementsprechend die Effizienz der Zelle erhöhen. Auch die Löslichkeit wird mit hoher Wahrscheinlichkeit steigen.

Neben den oben erwähnten Punkten, muss an dem kompletten Batteriesystem weiter gearbeitet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch gezeigt, dass das System gegenüber Umwelteinflüssen anfällig ist. Daher sollte das System so optimiert werden, dass keine Luft und kein Wasser in die Zelle eintreten kann. Auch die Vorbehandlung der Filze muss optimiert werden, da unbehandelte Filze eine Quelle für ungewünschten Wassereintrag sind. Durch weitere Erhöhung der Lade-/Entladeschlussspannungen können Steigerungen in der Batterieleistung erreicht werden.

Damit ist die vorliegende Arbeit eine gute Grundlage für weitere Entwicklungen für die nicht-wässrigen Redox-Flow-Batterie.

7. Literaturverzeichnis

[1] Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg; Umweltbundesamt: "Erneuerbare Energien in Zahlen", Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2014.

[2] J. Jonck, M. Hodsman: "Ziele der Erneuerbaren-Energien-Politik in den Bundesländern", Solarzeitalter 1, (2012) 50–56.

[3] M. Wietschel; M. Arens; C. Dötsch; S. Herkel; W. Krewitt; P. Markewitz; D. Möst; M. Scheufen: "Energietechnologien 2050 - Schwerpunkte für Forschung und Entwicklung", Fraunhofer Verlag, Stuttgart, (2010).

[4] H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron: "Energy storage systems—Characteristics and comparisons", Renewable and Sustainable Energy Reviews 12, (2008) 1221–1250.

[5] F. Díaz-González, A. Sumper, O. Gomis-Bellmunt, R. Villafáfila-Robles: "A review of energy storage technologies for wind power applications", Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, (2012) 2154–2171.

[6] M. Kazacos, M. Skyllas-Kazacos: "Performance Characteristics of Carbon Plastic Electrodes in the All-Vanadium Redox Cell", Journal of The Electrochemical Society 136, (1989) 2759–2760.

[7] M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem: "Progress in Flow Battery Research and Development", Journal of The Electrochemical Society 158, (2011) R55-R79.

[8] H.-J. Gores, J. Barthel: "Non-aqueouselectrolytesolutions", Naturwissenschaften 70, (1983) 495-503.

[9] W. Kangro, DE Patent 914264: "Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie", 28. Juni 1954.

[10] W. Kangro, H. Pieper: "Zur Frage der Speicherung von elektrischer Energie in Flüssigkeiten", Electrochimica Acta 7, (1962) 435–448.

[11] L. H. Thaller, US Patent 3,996,064: "Electrically rechargeable redox flow cell", 7. Dezember 1976.

[12] H. S. Lim, A. M. Lackner, R. C. Knechtli: "Zinc-Bromine Secondary Battery", Journal of The Electrochemical Society 124, (1977) 1154–1157.

[13] S. Barnartt, D. A. Forejt: "Bromine-Zinc Secondary Cells", Journal of The Electrochemical Society 111, (1964) 1201–1204.

[14] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, F. C. Walsh: "Redox flow cells for energy conversion", Journal of Power Sources 160, (2006) 716–732.

[15] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu: "Redox flow batteries: a review", Journal of Applied Electrochemistry 41, (2011) 1137-1164.

[16] P. Leung, X. Li, C. Ponce de Leon, L. Berlouis, C. T. J. Low, F. C. Walsh: "Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage", RSC Advances 2, (2012) 10125–10156.

[17] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang: "Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development", Advanced Functional Materials 23, (2013) 970–986.

[18] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro: "Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews 29, (2014) 325–335.

[19] 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: "A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery", Nature 505, (2014) 195–198.

[20] S. H. Ge, B. L. Yi, H. M. Zhang: "Study of a high power density sodium polysulfide/bromine energy storage cell", Journal of Applied Electrochemistry 34, (2004) 181-185.

[21] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A: G. Fane, M. A. Green: "New All-Vanadium Redox Flow Cell", Journal of The Electrochemical Society 133, (1986) 1057–1058.

[22] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, US Patent 4,786,567: "All-vanadium redox battery", 22. November 1988.

[23] E. Sum, M. Skyllas-Kazacos: "A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications", Journal of Power Sources 15, (1985) 179–190.

[24] E. Sum, M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos: "Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery", Journal of Power Sources 16, (1985) 85–95.

[25] M. Skyllas-Kazacos, F. Grossmith: "Efficient Vanadium Redox Flow Cell", Journal of The Electrochemical Society 134, (1987) 2950–2953.

[26] G. Oriji, Y. Katayama, T. Miura: "Investigation on V(IV)/V(V) species in a vanadium redox flow battery", ElectrochimicaActa 49, (2004) 3091–3095.

[27] G. Oriji, Y. Katayama, T. Miura: "Investigations on V(IV)/V(V) and V(II)/V(III) redox reactions by various electrochemical methods", Journal of Power Sources 139, (2005) 321–324.

[28] M. I. S. Sastry, S. Singh: "Self-association of dimethyl sulphoxide and its dipolar interactions with water: Raman spectral studies", Journal of Raman Spectroscopy 15, (1984) 80–85.

[29] L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, J. Liu, Z. Yang: "A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage", Advanced Energy Materials 1, (2011) 394–400.

[30] Q. Liu, A. E. S. Sleightholme, A. A. Shinkle, Y. Li, L. T. Thompson: "Non-aqueous vanadium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries", Electrochemistry Communications 11, (2009) 2312–2315.

[31] A. A. Shinkle, A. E. S. Sleightholme, L. T. Thompson, C. W. Monroe: "Electrode kinetics in non-aqueous vanadium acetylacetonate redox flow batteries", Journal of Applied Electrochemistry 41, (2011) 1191-1199.

[32] T. Herr, J. Noack, P. Fischer, J. Tübke: "1,3-Dioxolane, tetrahydrofuran, acetylacetone and dimethyl sulfoxide as solvents for non-aqueous vanadium acetylacetonate redox-flow-batteries", ElectrochimicaActa 113, (2013) 127–133.

[33] A. A. Shinkle, A. E. S. Sleightholme, L. D. Griffith, L. T. Thompson, C. W. Monroe: "Degradation mechanisms in the non-aqueous vanadium acetylacetonate redox flow battery", Journal of Power Sources 206, (2012) 490–496.

[34] T. Herr, P. Fischer, J. Tübke, K. Pinkwart, P. Elsner: "Increasing the energy density of the non-aqueous vanadium redox flow battery with the acetonitrile-1,3-dioxolane–dimethyl sulfoxide solvent mixture", Journal of Power Sources 265, (2014) 317–324.

[35] Q. Liu, A. A. Shinkle, Y. Li, C. W. Monroe, L. T. Thompson, A. E. S. Sleightholme: "Non-aqueous chromium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries", Electrochemistry Communications 12, (2010) 1634–1637.

[36] A. E. S. Sleightholme, A. A. Shinkle, Q. Liu, Y. Li, C. W. Monroe, L. T. Thompson: "Non-aqueous manganese acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries", Journal of Power Sources 196, (2011) 5742–5745.

[37] M. H. Chakrabarti, E. P. L. Roberts, C. Bae, M. Saleem: "Ruthenium based redox flow battery for solar energy storage", Energy Conversion and Management 52, (2011) 2501–2508.

[38] M. Kumari, D. K. Sharma: "Electrochemical Behaviour of (2,4-difluoro-phenyl)-(2-phenyl-1H-quinolin-4-ylidene)-amine in Aprotic Media", Journal of the Korean Chemical Society 55, (2011) 50–56.

[39] D. Zhang, H. Lan, Y. Li: "The application of a non-aqueous bis(acetylacetone)ethylenediamine cobalt electrolyte in redox flow battery", Journal of Power Sources 217, (2012) 199–203.

[40] F. R. Brushett, J. T. Vaughey, A. N. Jansen: "An All-Organic Non-aqueous Lithium-Ion Redox Flow Battery", Advanced Energy Materials 2, (2012) 1390–1396.

[41] M. H. Chakrabarti, R. A. W. Dryfe, E. P. L. Roberts: "Evaluation of electrolytes for redox flow battery applications", ElectrochimicaActa 52, (2007) 2189–2195.

[42] M. H. Chakrabarti, R. E. P. Lindfield M. Saleem: "Charge–Discharge Performance of a Novel Undivided Redox Flow Battery for Renewable Energy Storage", International Journal of Green Energy 7, (2010) 445–460.

[43] M. H. Chakrabarti, F. S. Mjalli, I. M. AlNashef, M. A. Hashim, M. A. Hussain, L. Bahadori, C. T. J. Low: "Prospects of applying ionic liquids and deep eutectic solvents for renewable energy storage by means of redox flow batteries", Renewable and Sustainable Energy Reviews 30, (2014) 254–270.

[44] S.-H. Shin, S.-H.Yun, S.-H. Moon: "A review of current developments in non-aqueous redox flow batteries: characterization of their membranes for design perspective", RSC Advances 3, (2013) 9095–9116.

[45] T. T. Perles: "The Vanadium Supply Chain", Vortrag bei The International Flow Battery Forum IFBF", 2010.

[46] P. J. Cappillino, H. D. Pratt, N. S. Hudak, N. C. Tomson, T. M. Anderson, M. R. Anstey: "Application of Redox Non-Innocent Ligands to Non-Aqueous Flow Battery Electrolytes", Advanced Energy Materials 4, (2014) n/a.

[47] M. Duduta, B. Ho, V. C. Wood, P. Limthongkul, V. E. Brunini, W. C. Carter, Y.-M. Chiang: "Semi-Solid Lithium Rechargeable Flow Battery", Advanced Energy Materials 1, (2011) 511–516.

[48] Q. Huang, H. Li, M. Gratzel, Q. Wang: "Reversible chemical delithiation/lithiation of LiFePO4: towards a redox flow lithium-ion battery", Physical Chemistry Chemical Physics 15, (2013) 1793–1797.

[49] Y. Lu, J. B. Goodenough: "Rechargeable alkali-ion cathode-flow battery", Journal of Materials Chemistry 21, (2011) 10113–10117.

[50] Y. Lu, J. B. Goodenough, Y. Kim: "Aqueous Cathode for Next-Generation Alkali-Ion Batteries", Journal of American Chemical Society 133, (2011) 5756–5759.

[51] Y. Wang, Y. Wang, H. Zhou: "A Li–Liquid Cathode Battery Based on a Hybrid Electrolyte", ChemSusChem 4, (2011) 1087–1090.

[52] A. A. Shinkle, T. J. Pomaville, A. E. S. Sleightholme, L. T. Thompson, C. W. Monroe: "Solvents and supporting electrolytes for vanadium acetylacetonate flow batteries", Journal of Power Sources 248, (2014) 1299–1305.

[53] C. L. Staiger; H. D. Pratt III; J. C. Leonard; D. Ingersoll; T. M. Anderson: "MetILs: A Family Of Metal Ionic Liquids For Redox Flow Batteries", Vortrag bei Electrical Energy Storage Applications & Technologies (EESAT) Conference", 2011.

[54] D. Lloyd, T. Vainikka, M. Ronkainen, K. Kontturi: "Characterisation and application of the Fe(II)/Fe(III) redox reaction in an ionic liquid analogue", ElectrochimicaActa 109, (2013) 843–851.

[55] D. Lloyd, T. Vainikka, K. Kontturi: "The development of an all copper hybrid redox flow battery using deep eutectic solvents", ElectrochimicaActa 100, (2013) 18–23.

[56] Y.H. Wen; H.M. Zhang; P. Qian; H.T. Zhou; P. Zhao; B.L. Yi; Y.S. Yang: "A study of the Fe(III)/Fe(II)–triethanolamine complex redox couple for redox flow battery application", ElectrochimicaActa 51, (2006) 3769–3775.

[57] Y. Katayama, I. Konishiike, T. Miura, T. Kishi: "Redox reaction in 1-ethyl-3-methylimidazolium–iron chlorides molten salt system for battery application", Journal of Power Sources 109, (2002) 327–332.

[58] J. Noack, J. Tübke, K. Pinkwart, DE Patent 10 2009 009 357 A1: "Methode zur Speicherung von elektrischer Energie in ionischen Flüssigkeiten", 2. September 2010.

[59] Y. Matsuda, K. Tanaka, M. Okada, Y. Takasu, M. Morita, T. Matsumura-Inoue: "A rechargeable redox battery utilizing ruthenium complexes with non-aqueous organic electrolyte", Journal of Applied Electrochemistry 18, (1988) 909-914.

[60] J.-H. Kim, K. J. Kim, M.-S.Park, N. J. Lee, U. Hwang, H. Kim, Y.-J. Kim: "Development of metal-based electrodes for non-aqueous redox flow batteries", Electrochemistry Communications 13, (2011) 997–1000.

[61] J. Mun, M.-J.Lee, J.-W.Park, D.-J. Oh, D.-Y. Lee, S.-G. Doo: "Non-Aqueous Redox Flow Batteries with Nickel and Iron Tris(2,2′-bipyridine) Complex Electrolyte", Electrochemical and Solid-State Letters 15, (2012) A80-A82.

[62] T. Yamamura, Y. Shiokawa, H. Yamana, H. Moriyama: "Electrochemical investigation of uranium β-diketonates for all-uranium redox flow battery", ElectrochimicaActa 48, (2002) 43–50.

[63] Z. Li, S. Li, S. Liu, K. Huang, D. Fang, F. Wang, S. Peng: "Electrochemical Properties of an All-Organic Redox Flow Battery Using 2,2,6,6-Tetramethyl-1-Piperidinyloxy and N-Methylphthalimide", Electrochemical and Solid-State Letters 14, (2011) A171-A173.

[64] Y. Marcus: "The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents", Chemical Society Reviews 22, (1993) 409–416.

[65] K. Izutsu: "Electrochemistry in Nonaqueous Solutions", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2002).

[66] A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz: "ElectrochemicalDictionary", Springer-Verlag, Berlin, (2008).

[67] A. J. Parker: "The effects of solvation on the properties of anions in dipolar aprotic solvents", Quarterly Reviews, Chemical Society 16, (1962) 163–187.

[68] C. Reichardt: "Solvent effects in organic chemistry", VerlagChemie GmbH, Weinheim, (1979).

[69] V. Sasirekha, P. Vanelle, T. Terme, V. Ramakrishnan: "Solvatochromism and preferential solvation of 1,4-dihydroxy-2,3-dimethyl-9,10-anthraquinone by UV–vis absorption and laser-induced fluorescence measurements", SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 71, (2008) 766–772.

[70] M. Morita, F. Tachihara, Y. Matsuda: "Dimethyl sulfoxide-based electrolytes for rechargeable lithium batteries", ElectrochimicaActa 32, (1987) 299–305.

[71] A. Maitra, S. Bagchi: "UV-Visible Spectroscopic Study of Solvation in Ternary Solvent Mixtures: Ketocyanine Dye in Methanol + Acetone + Water and Methanol + Acetone + Benzene", Journal of Physical Chemistry B 112, (2008) 2056–2062.

[72] A. Ben-Naim: "Preferential solvation in two-component systems", Journal of Physical Chemistry 93, (1989) 3809–3813.

[73] J. Jadżyn, J. Świergiel: "On Intermolecular Dipolar Coupling in Two Strongly Polar Liquids: Dimethyl Sulfoxide and Acetonitrile", Journal of Physical Chemistry B 115, (2011) 6623–6628.

[74] E. Bernardi, H. Stassen: "Molecular dynamics simulations of acetonitrile/dimethyl sulfoxide liquid mixtures", The Journal of Chemical Physics 120, (2004) 4860–4867.

[75] C. Daniel, J. O. Besenhard: "Handbook of battery materials", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2011).

[76] R. A. Marcus: "On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I", The Journal of Chemical Physics 24, (1956) 966–978.

[77] A. J. Bard, L. R. Faulkner: "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001).

[78] M. C. Henstridge, E. Laborda, N. V. Rees, R. G. Compton: "Marcus–Hush–Chidsey theory of electron transfer applied to voltammetry: A review", Electrochemical Science and Technology State of the Art and Future Perspectives On the occasion of the International Year of Chemistry (2011) 84, (2012) 12–20.

[79] A. Kapturkiewicz, B. Behr: "Solvent effect on electrode reaction kinetics of transition metal salene complexes", Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 179, (1984) 187–199.

[80] A. D. Clegg, N. V. Rees, O. V. Klymenko, B. A. Coles, R. G. Compton: "Marcus theory of outer-sphere heterogeneous electron transfer reactions: High precision steady-state measurements of the standard electrochemical rate constant for ferrocene derivatives in alkyl cyanide solvents", Journal of Electroanalytical Chemistry 580, (2005) 78–86.

[81] R. A. Marcus: "Electron transfer reactions in chemistry theory and experiment", Journal of Electroanalytical Chemistry 438, (1997) 251–259.

[82] J. Heinze: "Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie" des Elektrochemikers", Angewandte Chemie 96, (1984) 823–840.

[83] R. G. Compton, G. E. Banks: "Understanding Voltammetry", Imperial College Press, London, (2011).

[84] B. Speiser: "Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie", Chemie in unserer Zeit 15, (1981) 62–67.

[85] H. Matsuda, Y. Ayabe: "Zur Theorie der Randles-Sevčikschen Kathodenstrahl-Polarographie", Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 59, (1955) 494–503.

[86] R. S. Nicholson, I. Shain: "Theory of Stationary Electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled between Two Charge Transfers", Analytical Chemistry 37, (1965) 178–190.

[87] R. S. Nicholson: "Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics", Analytical Chemistry 37, (1965) 1351–1355.

[88] X-Z. Juan, C. Song, H. Wang, J. Zhang: "Electrochemical impedance spectroscopy: theory, experiment and applications", John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, (2005).

[89] P. Kurzweil, H.-J.Fischle: "A new monitoring method for electrochemical aggregates by impedance spectroscopy", Eighth Ulmer ElectrochemischeTage 127, (2004) 331–340.

[90] P. Kurzweil, DE Patent 102 20 172 B4: "Verfahren und Vorrichtung zur Überwachung des Betriebszustandes einer elektrochemischen Vorrichtung", 12. Januar 2006.

[91] A. Lasia: "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications", Springer New York, New York, (2014).

[92] K. Izutsu, M. Ito, E. Sarai: "Silver-Silver Cryptate(2, 2) Ion Electrode as a Reference Electrode in Nonaqueous Solvents", Analytical Sciences 1, (1985) 341–344.

[93] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer: "Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review", Journal of Membrane Science 377, (2011) 1–35.

[94] T. Xu: "Ion exchange membranes: State of their development and perspective", Journal of Membrane Science 263, (2005) 1–29.

[95] D. Martin, A. Weise, H.-J. Niclas: "Das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid", Angewandte Chemie 79, (1967) 340–357.

[96] C. D. Ritchie, A. L. Pratt: "The Solvation of Polar Groups. III. Conformational and Chemical Effects of the Solvation of Polar Groups", Journal of American Chemical Society 86, (1964) 1571–1576.

[97] 1,3-Dioxolane, "Safety data sheet", Novolyte Technologies, (2009).

[98] M. A. Nawi, T. L. Riechel: "Electrochemical studies of vanadium(III) and vanadium(IV) acetylacetonate complexes in dimethylsulfoxide", Inorganic Chemistry 20, (1981) 1974–1978.

[99] M. A. Nawi, T. L. Riechel: "Electrochemical studies of vanadium(V) acetylacetonate complexes in dimethyl sulfoxide", Inorganic Chemistry 21, (1982) 2268–2271.

[100] M. Kitamura, K. Sasaki, H. Imai: "Studies of Electrode Processes of Oxovanadium (IV). IV. Catalytic Reduction of Acetylacetone Coupled with Cathodic Reduction of Bis(acetylacetonato)oxovanadium(IV)", Bulletin of the Chemical Society of Japan 50, (1977) 3199–3201.

[101] B. J. Barker, J. Rosenfarb, J. A. Caruso: "Harnstoffe als Lösungsmittel in der chemischen Forschung", Angewandte Chemie 91, (1979) 560–564.

[102] Stroka, J.; Herfort, I.; Schneider, H.: "Dimethylpropyleneurea-water mixtures: 1. Physical properties", Journal of Solution Chemistry 19, (1990) 743-753.

[103] V. Gutmann, A. Scherhaufer: "Donorstärken in 1,2-Dichloräthan, 4. Mitt", Monatshefte für Chemie 99, (1968) 335-339.

[104] H.-J. Gores, J. M. G. Barthel: "Nonaqueous electrolyte solutions: New materials for devices and processes based on recent applied research", Pure and applied Chemistry 67, (1995) 919–930.

[105] W. A. Alves, P. S. Santos: "Using Raman spectroscopy to investigate donor–acceptor reactions in the formamide/dimethylsulfoxide/acetonitrile system", Journal of Raman Spectroscopy 38, (2007) 1332–1337.

[106] B. Vlčková, B. Strauch, M. Horák: "Measurement and interpretation of infrared and raman spectra of vanadyl acetylacetonate", Collection of Czechoslovak Chemical Communications 52, (1987) 686.

[107] A. Al-Alousy, J. Burgess.: "Solubilities and solvation of β-diketonate complexes", The Intenational Journal for Inorganic and Organometallic Chemistry 11, (1992) 531–539.

[108] N. Zhang, W. Li, C. Chen, J. Zuo: "Molecular dynamics simulation of aggregation in dimethyl sulfoxide–water binary mixture", Computational and Theoretical Chemistry 1017, (2013) 126–135.

[109] N. O. Mchedlov-Petrossyan, D. Y. Filatov, S. T. Goga, A. V. Lebed: "Ionic equilibrium in mixtures of protophobic and protophilic polar non-hydrogen bond donor solvents: acids, salts, and indicators in acetone containing 5 mol% DMSO", Journal of Physical Organic Chemistry 23, (2010) 418–430.

[110] M. N. Roy, R. Chanda, P. Chakraborti, A. Das: "Conductivity is a contrivance to explore ion-pair and triple-ion structure of ethanoates in tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide and their binaries", Fluid Phase Equilibria 322–323, (2012) 159–166.

[111] R. S. Nicholson, I. Shain: "Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems", Analytical Chemistry 36, (1964) 706–723.

[112] P.R. Moses; W.L. Bowden, US Patent 4,490,449: "Cell solvent", 25. Dezember 1984.

[113] W. Linert, E. Herlinger, P. Margl, R. Bočka: "Spectroscopic, electrochemical and quantum mechanical investigations of Vanadyl(IV)-acetylacetonate in non-aqueous solutions", Journal of Coordination Chemistry 28, (1993) 1–16.

[114] R de Levie: "On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects", Electrochimica Acta 8, (1963) 751–780.

[115] R. de Levie: "On porous electrodes in electrolyte solutions—IV", Electrochimica Acta 9, (1964) 1231–1245.

[116] H. Keiser, K. D. Beccu, M. A. Gutjahr: "Abschätzung der Porenstruktur poröser Elektroden aus Impedanzmessungen", Electrochimica Acta 21, (1976) 539–543.

[117] A. Tang, J. Bao, M. Skyllas-Kazacos: "Studies on pressure losses and flow rate optimization in vanadium redox flow battery", Journal of Power Sources 248, (2014) 154–162.

[118] A. Watanabe, H. Kido, K. Saito: "Kinetics and mechanism of ligand isotopic exchange of tris(acetylacetonato)vanadium(III) in acetylacetone and in organic solvents", Inorganic Chemistry 20, (1981) 1107–1111.

[119] N. G. Tsierkezos: "Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K", Journal of Solution Chemistry 36, (2007) 289-302.

[120] X. Zhang, J. Leddy, A. J. Bard: "Dependence of rate constants of heterogeneous electron transfer reactions on viscosity", Journal of American Chemical Society 107, (1985) 3719–3721.

[121] X. Zhang, H. Yang, A. J. Bard: "Variation of the heterogeneous electron-transfer rate constant with solution viscosity: reduction of aqueous solutions of [(EDTA)chromium(III)]- at a mercury electrode", Journal of American Chemical Society 109, (1987) 1916–1920.

[122] J.-M.Tarascon, M. Armand: "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", Nature 414, (2001) 359–367.

[123] J. Noack, J. Tübke: "A Comparison of Materials and Treatment of Materials for Vanadium Redox Flow Battery", ECS Transactions 25, (2010) 235–245.

[124] S. Maurya, S.-H.Shin, K.-W.Sung, S.-H. Moon: "Anion exchange membrane prepared from simultaneous polymerization and quaternization of 4-vinyl pyridine for non-aqueous vanadium redox flow battery applications", Journal of Power Sources 255, (2014) 325–334.

[125] X.-P.Gao, H.-X. Yang: "Multi-electron reaction materials for high energy density batteries", Energy Environmental Science 3, (2010) 174–189.

Publikationsliste

1. T. Herr, J. Noack, P. Fischer, J. Tübke: “1,3-Dioxolane, tetrahydrofuran, acetylacetone and dimethyl sulfoxide as solvents for non-aqueous vanadium acetylacetonate redox-flow-batteries“, Electrochimica Acta 113 (2013) 127-133.

2. T. Herr, P. Fischer, J. Tübke, K. Pinkwart, P. Elsner: ”Increasing the energy density of the non-aqueous vanadium redox flow battery with the acetonitrile-1,3-dioxolane–dimethyl sulfoxide solvent mixture“, Journal of Power Sources 265 (2014) 317-324.

3. T. Herr, P. Fischer, J. Tübke, K. Pinkwart, P. Elsner: ”Low-temperature, high energy density non-aqueous redox flow battery“, ECS Transactions 64 (2015) 41-50.

4. J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer: “Die Chemie der Redox-Flow-Batterien”, Angewandte Chemie 127 (2015) 9912-9947.

Anhang

a. Grundlegende Begriffe und Definitionen

Kapazität

Kapazität einer Batterie beschreibt die Menge der Energie, die nach dem Ladevorgang entnommen werden kann [4]. In einer Redox-Flow-Batterie, wo die redoxaktive Substanz in einem Lösungsmittel gelöst wird, setzt sie sich dementsprechend aus der Konzentration und dem Volumen von einem Tank zusammen:

$$Q_{th} = n \cdot F \cdot c \cdot V \tag{26}$$

Aus der theoretischen Kapazität, Q_{th}, kann der prozentuale Verlauf des Kapazitätsabfalls berechnet werden.

Energiedichte

Die Energiedichte beschreibt die Verteilung der Energie in einem Volumen (volumetrische Energiedichte in [Wh/l]) oder bezogen auf die Masse (gravimetrische Energiedichte in [Wh/kg]) des Elektrolyten.

Die volumetrische Energiedichte, $W_{vol,th}$, berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$W_{vol,th} = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E}{V_{Elektrolyt}} \tag{27}$$

Bei der Berechnung der gravimetrischen Energiedichte, $W_{vol,th}$, muss die Masse, M_i, aller Bestandteile des Elektrolyten miteinbezogen werden. Damit setzt sich die Energiedichte zu [125]:

$$W_{grav,th} = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E}{\sum M_i} \tag{28}$$

$$\sum M_i = M_{Redoxsubstanz} + M_{Leitsalz} + M_{Lösungsmittel} + M_{Additive} \tag{29}$$

Sowohl bei der volumetrischen als auch bei der gravimetrischen Energiedichte wird die Energiedichte in der Regel durch zwei geteilt, d.h. es wird das Volumen oder die Masse nur von einem Reservoir genommen. Das kommt daher, da in beiden Reservoirs gleichzeitig zwei entgegengesetzte Reaktionen ablaufen. (In dieser Arbeit werden nicht geteilte Werte angegeben.)

Je nach Anwendung werden verschiedene Werte berechnet. Da in einer Redox-Flow-Batterie der Elektrolyt flüssig ist, wird die volumetrische Energiedichte kalkuliert. Im stationären Bereich spielt die Masse keine große Rolle. Wenn es jedoch um transportable Energiespeicher geht, wo die mitführende Masse eine Rolle spielt, wird die gravimetrische Energiedichte berechnet.

b. Abbildungen

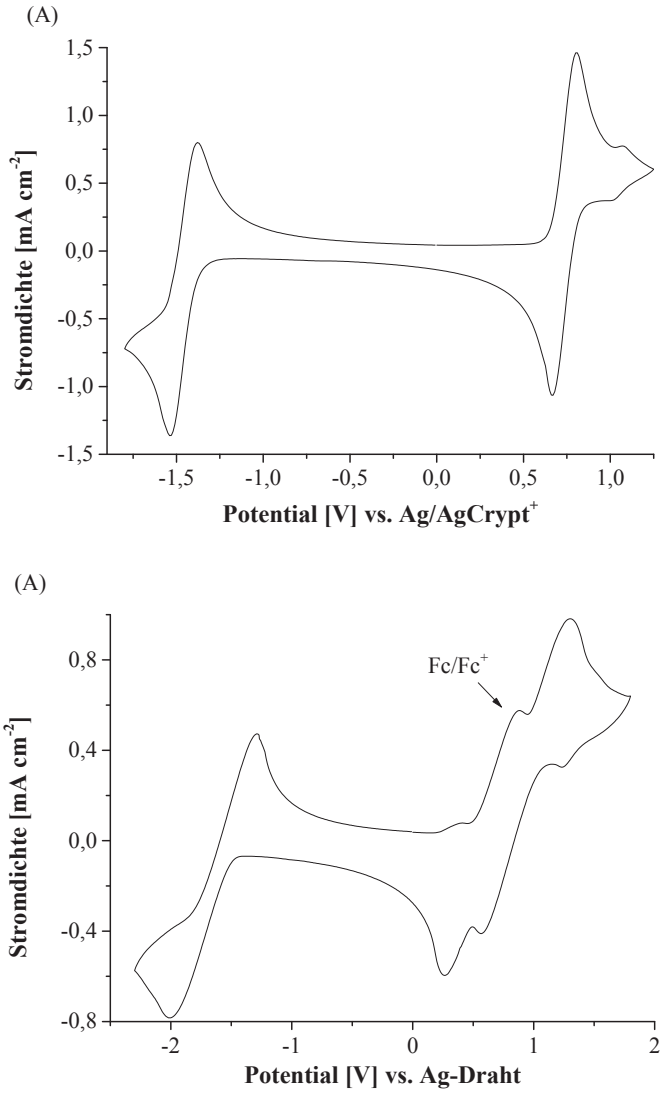


Abbildung 49: Zyklische Voltammogramme von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in: A) Acetonitril, B) 1,3-Dioxolan, gemessen an der Glaskohlenstoffelektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. Ag-Draht mit Fc als interner Standard oder vs. Ag/AgCrypt^{+}-Referenzelektrode

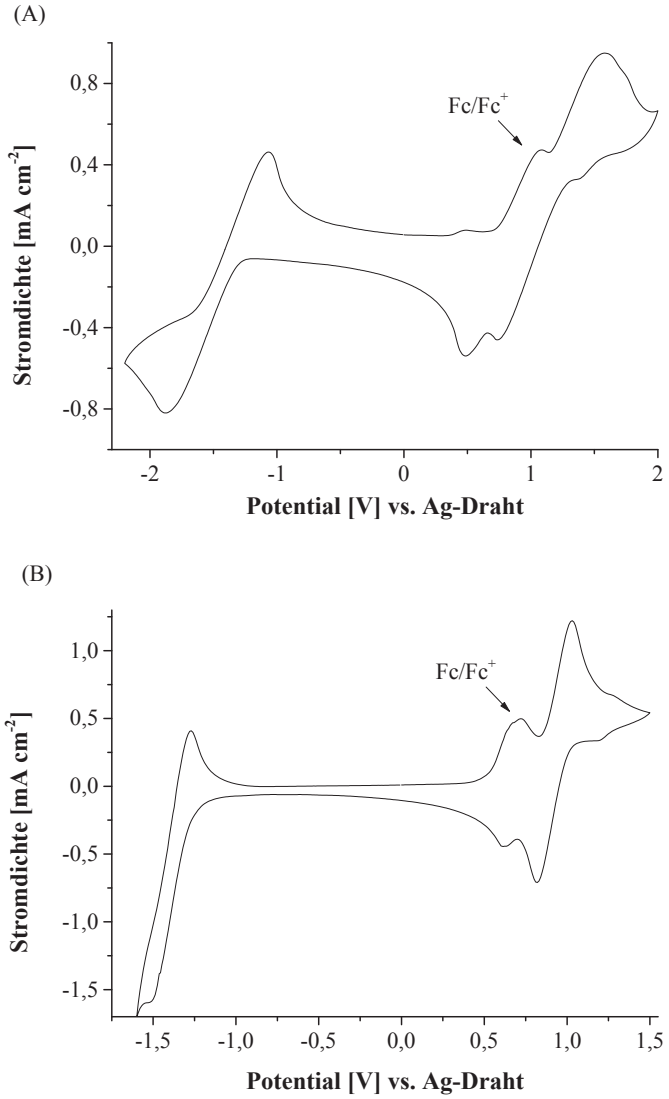


Abbildung 50: Zyklische Voltammogramme von 0,005 M $V(acac)_3$ mit 0,05 M $TBAPF_6$ in: A) Tetrahydrofuran, B) Acetylaceton, gemessen an der Glaskohlenstoffelektrode (A=0,07 cm^2) bei 100 mV/s vs. Ag-Draht mit Fc als interner Standard

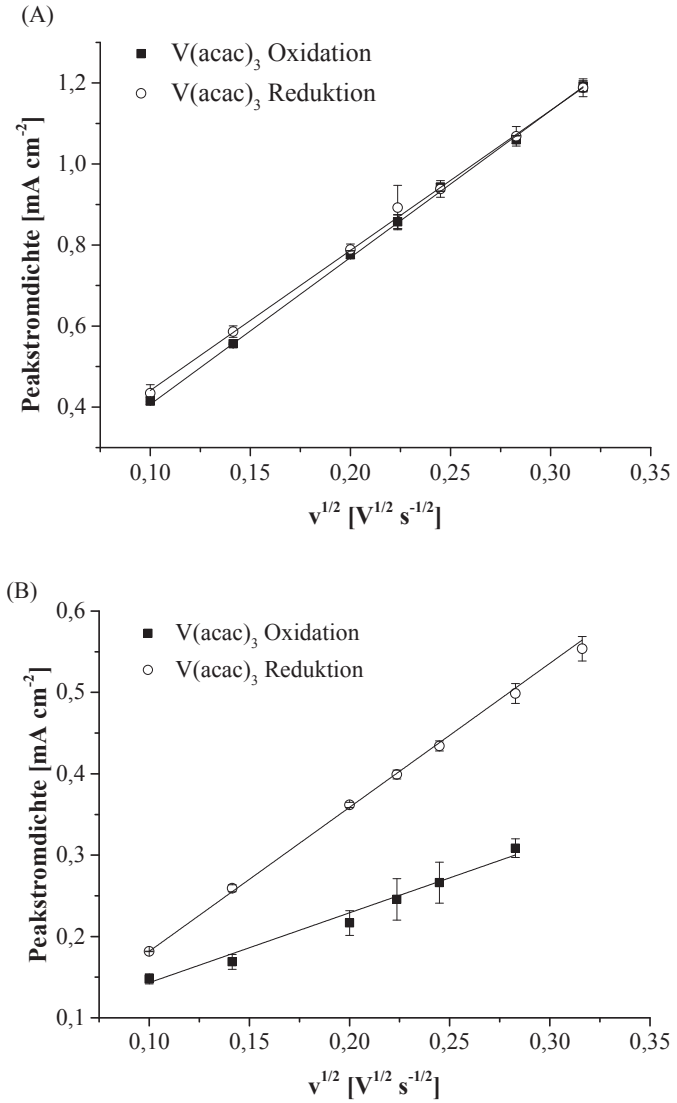


Abbildung 51: Randles-Sevcik Plots (nach Gleichung 9) für beide Redoxübergänge in A) ACN, B) DMSO, Messwerte aus 3 Messpunkten

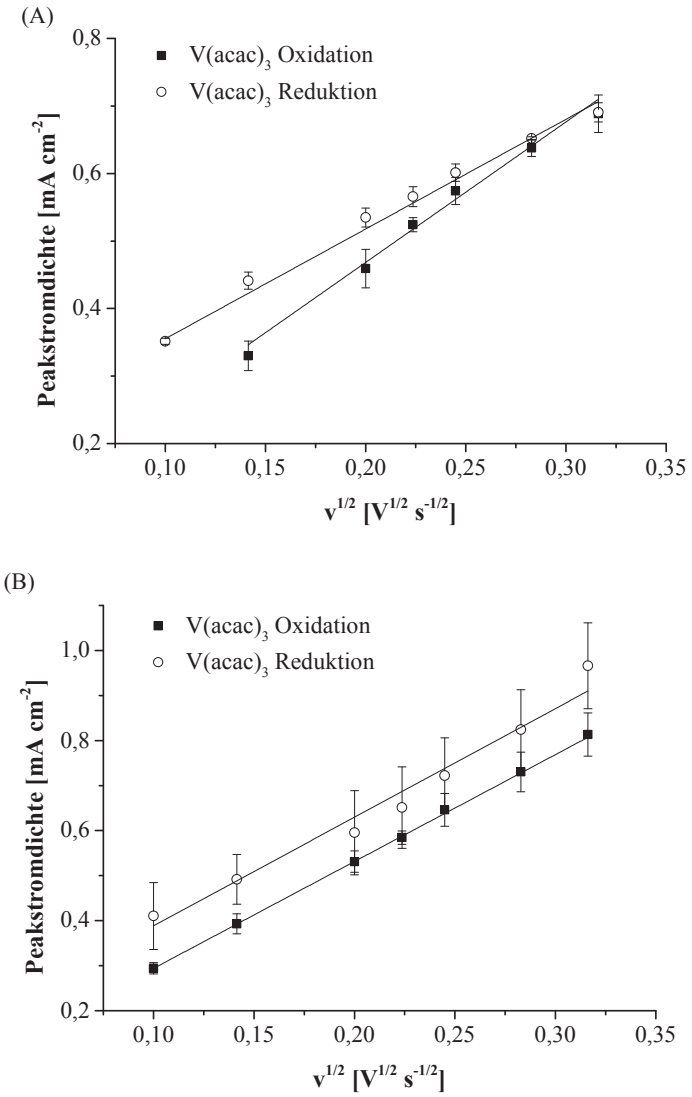


Abbildung 52: Randles-Sevcik Plots (nach Gleichung 9) für beide Redoxübergänge in A) THF, B) Hacac, Mittelwerte aus 3 Messpunkten

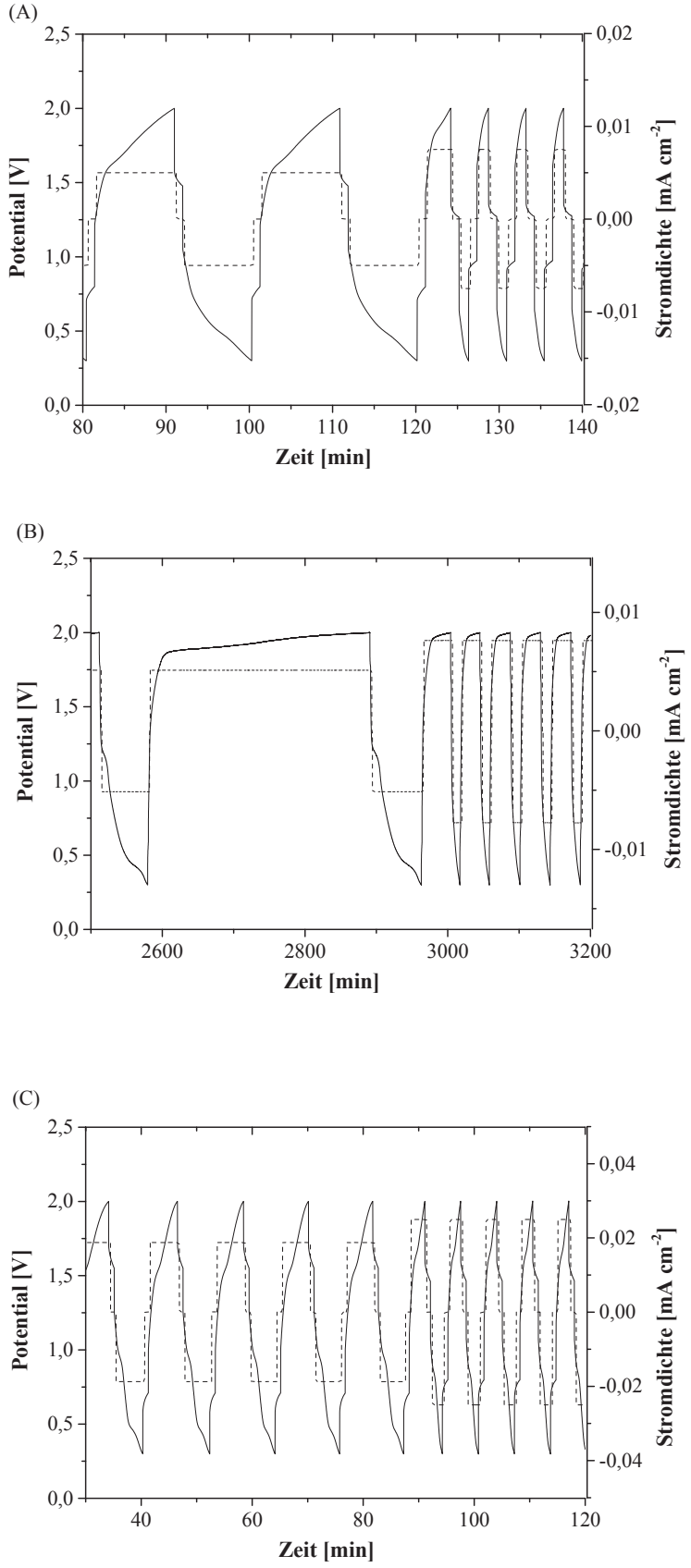


Abbildung 53: Lade/Entlade Zyklen und Stromdichteverlauf von 0,05 M $V(acac)_3$ und 0,1 M $TBAPF_6$ in A) DIOX; B) THF; C) Hacac (Neosepta AHA Anion-Austauschermembran, 40 cm^2 Elektrodenoberfläche)

Redox-Flow-Batterie ist eine vielversprechende Speicherungsmöglichkeit für stationäre Anwendungen. Bei dieser Batterie wird die Energie in einem flüssigen Elektrolyt gespeichert, wobei die Energiedichte von der Konzentration und dem Potentialfenster der gelösten redoxaktiven Substanz abhängt.

Zur Steigerung der Energiedichte einer nicht-wässrigen Vanadium-Acetylacetonat-Redox-Flow-Batterie wurden organische Lösungsmittel, welche ein Potentialfenster bis zu 5 V aufweisen, und Lösungsmittelgemische, welche aufgrund der selektiven Solvatation zur Steigerung der Löslichkeit der redoxaktiven Substanz führen, eingesetzt.

Ausgewählte Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische wurden mittels elektrochemischer Methoden und Batterietests auf die Eignung in einer Redox-Flow-Batterie untersucht.

ISSN 0933-0062

Herausgeber:
Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT
Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7
76327 Pfinztal (Berghausen)
Telefon +49 721 4640-0
Telefax +49 721 4640-111
info@ict.fraunhofer.de
www.ict.fraunhofer.de

ISBN 978-3-8396-0920-0