

Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21001 N

Entwicklung einer Zink-Polyiodid-Flussbatterie mit hoher volumetrischer Energiedichte für den Einsatz als Stromspeicher an regenerativen Energieerzeugungsanlagen (Zisterne)

Laufzeit:

01.02.2020 - 31.12.2022

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Universität Duisburg-Essen Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik Fachgebiet Energietechnik

Westfälische Hochschule Gelsenkirchen Bocholt Recklinghausen Westfälisches Energieinstitut Arbeitsgruppe Mikrotechnik

iuta.de



Schlussbericht vom 30.05.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 21001 N

Thema

Entwicklung einer Zink-Polyiodid-Flussbatterie mit hoher volumetrischer Energiedichte für den Einsatz als Stromspeicher an regenerativen Energieerzeugungsanlagen (Zisterne)

Berichtszeitraum 01.02.2020 - 31.12.2022

Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.

Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1: Universität Duisburg-Essen, Fachgebiet Energietechnik (UDE)

Forschungseinrichtung 2: Westfälische Hochschule, WEI, Arbeitsgruppe Mikrotechnik (WHS)



Gefördert durch:



Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

1. Einleitung und Zielsetzung

Mit der Energiewende gewinnen regenerative Energiequellen wie Photovoltaik und Windkraft enorm an Bedeutung. Da diese Art der Stromgewinnung natürlichen Schwankungen unterliegt, ist die Speicherung elektrischer Energie unabdingbar, um Engpässe in Zeiten geringer Produktion auszugleichen und damit die Stromversorgung sicherzustellen. Wiederaufladbare Batterien stellen die beste Möglichkeit dazu dar, da elektrische Energie verlustarm in chemische Energie um- und zurückgewandelt werden kann, und somit schnell und effizient wieder zur Verfügung steht.

Derzeit werden vor allem Lithium-Ionen-Batterien für diesen Zweck eingesetzt. Diese sind jedoch, vor allem in großem Maßstab, noch recht kostenintensiv. Zudem erfolgen Herstellung der benötigten Materialien als auch die Zellfertigung größtenteils von wenigen Firmen in Asien. Eine interessante Alternative bieten hingegen Redoxflussbatterien, bei denen der Elektrolyt aus Tanks durch die Zelle gepumpt wird, sodass sich Leistung und Energieinhalt der Batterie unabhängig voneinander skalieren lassen [FAr]. Die Elektrolyte sind außerdem meist wasserbasiert, das Gefahrenpotential einer solchen Batterie ist gegenüber dem der Lithium-Ionen-Batterien also ungleich niedriger.

Die bislang am weitesten verbreiteten Redoxflussbatterien sind das Vanadium- und das Zink-Brom-System. Eine vielversprechende Alternative, deren Entwicklung gegenwärtig insbesondere in Nordamerika und Asien intensiv vorangetrieben wird, stellt jedoch die Zink-Polyiodid-Batterie dar. Diese besitzt eine deutlich höhere volumetrische Energiedichte, die zum einen aus der viel höheren Löslichkeit der aktiven Spezies gegenüber Vanadium-Ionen, und zum anderen aus der Möglichkeit eines der beiden Elektrolytvolumina sehr klein wählen zu können, resultiert. In Summe benötigt die Zink-Polyiodid-Batterie nur etwa ein Zehntel des Elektrolytvolumens der Vanadium RFB.

Lagerstätten an Zinkerz kommen weltweit vor, hauptsächlich sind China, Peru, Australien, Kanada, die Vereinigten Staaten, Mexiko und Südafrika zu nennen. In Europa sind noch einige Zinkminen in Irland, Polen, Finnland, Bulgarien und Schweden aktiv [ZNk]. Iod ist in der Natur weit verbreitet, jedoch nur in Form seiner Verbindungen, zum Beispiel angereichert (0,02 – 1 %) im Chilesalpeter, hauptsächlich in Form von Natriumiodat oder Natriumperiodat [IOd]. Weitere Vorteile sind der relativ niedrige Preis von Zink und das gegenüber anderen Redoxflussbatterien deutlich verringerte Gefahrenpotential, da keine starke Säure oder Base als Elektrolyt eingesetzt werden muss.

Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterien wurden erstmalig im Jahr 2015 vorgestellt [BLi]. Sie zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe volumetrische Energiedichte aus: Es lassen sich bis zu 7 mol Zinkiodid in einem Liter Wasser lösen, was die Löslichkeit elektrochemisch aktiver Spezies in anderen Redoxflussbatterien (RFB) deutlich übersteigt (Vanadium und Zink-Brom: je 2 mol/l). Der Elektrolyt, eine wässrige Zinkiodid-Lösung, wird durch beide Halbzellen gepumpt (vgl. Abbildung 1). Energieinhalt und Leistung der Batterie können daher unabhängig voneinander skaliert werden. Zink und lod sind außerdem ungefährlich, da sie im Gegensatz zu bspw. Blei nicht giftig und im Gegensatz zu bspw. Lithium nicht leicht entzündlich sind. Der Elektrolyt befindet sich zudem im nur leicht sauren pH-Bereich, es wird keine starke Säure oder Base benötigt. Zink ist gesichert und günstig verfügbar, die Kosten für lod sind etwas höher, jedoch geringer als z. B. für Vanadium [AKr].

Bei der Entladung wird Zink auf der Anodenseite oxidiert:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$
 (Gleichung 1)

An der Kathode wird Triiodid zu lodid reduziert

$$I_3^- + 2 e^- \rightarrow 3 I^-$$
 (Gleichung 2)

Die Gesamtreaktionsgleichung lautet:

$$Zn + I_3 \rightarrow Zn^{2+} + 3 I^2$$
 (Gleichung 3)

Da eine wässrige Zinkiodid-Lösung als Elektrolyt verwendet wird, ist die Batterie zu Beginn ungeladen. Beim Ladevorgang wird also auf der Anode Zink abgeschieden und an der Kathode Triiodid gebildet. Bei höheren Ladespannungen können an der Kathode im Prinzip auch weitere Polyiodidspezies und schließlich Iod entstehen. Das Potential des Redoxpaars Triiodid / Iodid ist allerdings deutlich von den Potentialen der höheren Polyiodide getrennt. Im Batteriebetrieb wird durch die Begrenzung der Ladespannung die Bildung unerwünschter Polyiodide vermieden.

Zink-Kationen kommt in der Zink-Polyiodid-Batterie eine Doppelrolle zu. Sie sind einerseits die elektroaktive Spezies an der Anode und fungieren andererseits als Ladungsträger für den notwendigen Ladungstransport zwischen Anode und Kathode. Im Gegensatz zu den meisten anderen Batteriesystemen wird also kein zusätzliches Leitsalz benötigt. Außerdem lässt sich aus diesem Grund das Elektrolytvolumen auf der Anodenseite sehr gering halten, da dort abzuscheidende Zink-Ionen von der Polyiodid-Seite durch die Membran diffundieren können.





Bei Vanadium RFB kommt es dagegen zu kapazitätsmindernden Effekten durch den Übertrag von Vanadium-Ionen der unterschiedlichen Oxidationsstufen (V²⁺, V³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺) durch die Membran und eine ungewollte Vermischung der anodischen und kathodischen Elektrolytvolumina. Es wird ein Anstieg des Füllstands in der negativen Halbzelle beobachtet, der zu Energieverlusten führt, da ein geringerer Tankfüllstand auf einer Seite die Kapazität der

ganzen Batterie begrenzt [AWd, ZWa]. Diese Problematik existiert bei der Zink-Polyiodid RFB nicht, da hier nur zweiwertige Zinkionen durch die Membran wandern.

Die volumetrische Energiedichte (Wh/l) der Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterie wird daher fast ausschließlich durch die Konzentration an Zinkiodid im kathodischen Elektrolyten bestimmt. Diese lässt sich mit Hilfe von Gleichung 4 berechnen:

vol. Energiedichte
$$\left[\frac{Wh}{l}\right] = \frac{c \cdot z \cdot F \cdot U}{a}$$
 (Gleichung 4)

Hierbei sind c = Konzentration der aktiven Spezies [mol/l], z = Anzahl der übertragenen Elektronen [-], F = Faraday-Konstante [26,8 Ah/mol], U = Spannung [V] und a = Anzahl der Elektrolytvolumina [-].

Wenn *a* also gegen 1 strebt wie im Fall der Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterie, ist die volumetrische Energiedichte im Vergleich zu den meisten anderen Redoxflussbatterie-Systemen um den Faktor 2 erhöht. Bei solchen Systemen, bei denen keine der aktiven Spezies durch die Membran diffundieren darf, ist a = 2 (z.B. der Vanadium-Redoxflussbatterie).

Gemäß Gleichung 4 beträgt die theoretische volumetrische Energiedichte einer 5 molaren Zink-Polyiodid-Flussbatterie knapp 350 Wh/I (für a = 1). Damit nähert man sich bereits der Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien an. Mit einer Konzentration von 5 mol/l Zinkiodid konnte bereits eine Energiedichte von 167 Wh/I (bezogen auf nur das Kathodenelektrolytvolumen) demonstriert werden [BLi]. Vanadium-Redoxflussbatterien liegen im Vergleich bei unter 50 Wh/l, Zink-Brom-Systeme erreichen ca. 60 Wh/l, wie in Abbildung 2 gezeigt.



Abbildung 2: Energiedichte in Abhängigkeit der Konzentration für Zink-Polyiodid- und im Vergleich zu anderen RFBs (die Werte berücksichtigen, dass nur zwei Drittel der Iodid-Ionen an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen können) [BLi]

Nach Gleichung 2 können nur zwei Drittel der Iodid-Ionen an der elektrochemischen Oxidation zu Triiodid beim Laden teilnehmen. Der Grund liegt in der Vermeidung der Ausfällung von elementarem Iod entsprechend nachstehender Gleichung 4. Dabei liegt das Gleichgewicht stark auf der Seite des Triiodids, die Gleichgewichtskonstante weist bei Raumtemperatur einen Wert von 720 auf.

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$$
 (Gleichung 5)

Durch Zugabe von Zinkbromid in halber Konzentration des Zinkiodids lässt sich elementares lod jedoch als I₂Br-Anion in Lösung halten, sodass alle im Elektrolyten enthaltenen lodid-Ionen während des Ladevorgangs oxidiert werden können (siehe Abbildung 3).

$$2 I^{-} + Br^{-} \rightarrow I_2 - Br^{-} + 2 e^{-}$$
 (Gleichung 6)

Erste Untersuchungen an der Universität Hong Kong zeigen, dass mit diesem Ansatz die Energiedichte auf etwa 200 Wh/I (nur auf das Kathodenelektrolytvolumen bezogen) gesteigert werden kann [GWg].





Die oben beschriebenen, grundlegenden Untersuchungen zur Funktionsfähigkeit dieses Batterietyps aus dem Jahr 2015, in deren Rahmen bereits hohe Energiedichten im Bereich von 167 Wh/I (5 mol/I Zinkiodid) demonstriert werden konnten, wurden von der US-amerikanischen Arbeitsgruppe von Prof. Wang am Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) publiziert [BLi]. Von dieser Gruppe stammen außerdem zwei Folgearbeiten aus dem Jahr 2016. Zum einen wurden Metal-Organic-Frameworks als Katalysator für die Iodid/Triiod-Reaktion untersucht [BnL] (s.u.) und andererseits Nanocubes der Chevrel-Phase Mo₆S₈ als Zink-Interkalationsverbindung auf der Anode charakterisiert [YCg].

Im Rahmen einer Kooperation des PNNL mit dem Dalian Institute of Chemical Physics (DICP) in China wurde im Jahr 2018 eine neuartige 900 µm dicke Polyolefinmembran getestet und ein Stack demonstriert [CXe]. Das Konzept der Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterie wurde darüber hinaus von zwei weiteren Gruppen in China aufgegriffen und weiterentwickelt. Die Arbeitsgruppe von Professorin Lu an der Universität Hong Kong beschreibt in einer Publikation aus 2017 erstmalig die Verwendung von Zinkbromid als Elektrolyt-Additiv um die Energiedichte in den Bereich von 200 Wh/I zu steigern (s.o.) [GWg]. An der Nankai Universität in Tianjin wird in einer Veröffentlichung aus 2019 MoS₂ als Katalysator für die Iodid/Triiod-Reaktion verwendet (s.u.) [JLu]. Eine kanadische Gruppe an der University of Waterloo in Ontario berichtete im Jahr 2018 über erste Versuche die Zinkseite im alkalischen Milieu zu betreiben, um dadurch die Zellspannung und die Energiedichte zu erhöhen [JZg].

Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterie: Zink-Anode

Eine wichtige Herausforderung stellt, wie bei allen Zink-basierten Batteriesystemen, die Abscheidung und Wiederauflösung von Zink auf der Anode dar. Die Morphologie des abgeschiedenen Zinks ist entscheidend für die Leistungsfähigkeit der Batterie, denn sie bestimmt dessen Wiederauflösbarkeit beim Entladen. Die Morphologien von Zink werden in fünf Kategorien eingeordnet, die verschiedene makroskopische und mikroskopische Erscheinungsbilder sowie Kristallinitäten aufweisen. Exemplarische rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sind in Abbildung 4 gezeigt [RWg].







Dendritic

- 5 μm



Filamentous mossy 1500 nm

Boulder Η 5 μm Layerlike Η 5 μm Abbildung 4: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der fünf verschiedenen Kategorien von Zink-Morphologien [RWg]

In wässrigen Lösungen ist die Bildung von Dendriten typisch für Zink, welche die Membran durchdringen und damit zum Kurzschluss führen können. Dendriten entstehen an Rauhigkeitsspitzen von Elektrodenoberflächen, da die Diffusion von Zink-Ionen zu diesen Spitzen im Vergleich zu Flächen erhöht ist. Dieses Phänomen verstärkt sich selbst und tritt hauptsächlich bei langen Abscheidungen und erhöhten Stromdichten auf [PHr]. In Redoxflussbatterien wird auf Grund des fließenden Elektrolyten jedoch eine deutlich verringerte Dendritenbildung beobachtet, da die Diffusion in diesem Fall nur noch eine untergeordnete Rolle spielt [AKr, Ylo]. Gegenüber den makroskopisch schwarz auftretenden schwammartigen und moosigen Kategorien sind die helleren blockartigen und insbesondere die geschichteten Morphologien für die elektrochemische Wiederauflösung geeignet. Diese können mit verschiedenen organischen und anorganischen Additiven erreicht werden, die man daher auch als Aufheller bezeichnet [AKr]. Freie Zink-Kationen sind generell schwer in Lösung zu halten. Im stark basischen pH-Bereich kann Zn²⁺ als Tetrahydroxidozinkat [Zn(OH)₄]²⁻ komplexiert werden, wie es für Zink-Luft-Batterien und Alkali-Mangan-Zellen üblich ist. Eine Alternative stellt ein, bereits vom historischen Lechlanché-Element bekannter, Ammoniumchlorid enthaltender Elektrolyt da, der im nur leicht sauren pH-Bereich liegt. Hier kann Zn²⁺ in Form verschiedener Ammin- oder Chloridokomplexe, hauptsächlich [Zn(NH₃)₂]Cl₂, in Lösung bleiben. Die Komplexierung von Zink-Kationen führt zu einer geordneten Zinkabscheidung und damit zu homogenen Depositen, die gut wieder aufgelöst werden können [AMr]. Auch organische Additive, wie z.B. Citrat, werden als Komplexbildner eingesetzt.

Seite 7 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 21001 N

Eine weitere Klasse von organischen Additiven bilden Tenside. Diese binden diffusionsbegünstigt, genau wie Zn²⁺-Kationen, an Rauhigkeitsspitzen und verdrängen diese von dort. Dies führt zur Verminderung von Dendritenbildung und generell zu homogeneren Sowohl kationische und anionische Tenside wie Abscheidungen. beispielsweise Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) bzw. Natriumdodecylsulfat (SDS) als auch nichtionische Tenside wie Polyoxyethylenoctylphenylether (Triton X-100) werden hierfür in der Literatur vorgeschlagen [KMi] und sollten auch in diesem Vorhaben eingesetzt werden.

Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterie: Iodid/Polyiodid-Kathode

Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung der Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterie stellt die Beschleunigung der langsamen Reaktionskinetik der Iodid/Triiodid-Reaktion durch Katalysatoren dar. Speziell auf Zink-Polyiodid-RFBs bezogen wurden dazu bereits zwei Versuche unternommen:

Zum einen wurden nanoporöse Metal-Organic-Frameworks in den Kathoden-Graphitfilz eingebracht, welche die beteiligten Anionen in ihren Poren aufnehmen und die Reaktion beschleunigen können. Die Energieeffizienz konnte damit um einige Prozentpunkte von ca. 63 % (mit unmodifizierten Filzen) auf fast 70 % bei einer Stromdichte von 30 mA/cm² und 2,5 M ZnI₂-Elektrolyten gesteigert werden [BnL].

Zum anderen wurden in-situ MoS₂-Nanoplates im Kathoden-Graphitfilz abgeschieden. Als katalytisch aktive Reaktionszentren wurden hier Schwefel-Fehlstellen ausgemacht. Mit Hilfe dieser modifizierten Graphitfilze konnte die Energieeffizienz in einer Zelle mit stationärem Elektrolyten (2,0 M Znl₂ und 30 mA/cm²) im Vergleich zu Versuchen mit unbehandelten Graphitfilzen von ca. 65 % um mehr als 10 % auf ca. 75 % gesteigert werden [JLu].

Darüber hinaus ist das lodid/Triiodid-Redoxpaar auch in Grätzel-Zellen (Farbstoffsolarzellen) von immenser Bedeutung. In dieser elektrochemischen Zelle wird zunächst ein Farbstoff durch Licht angeregt, welcher Elektronen in das als transparente Arbeitselektrode fungierende Titandioxid überträgt. Diese werden zur Gegenelektrode (Kathode) geleitet und reduzieren dort Triiodid zu lodid-Ionen, welche am auf der Anode haftenden Farbstoff wieder oxidiert werden, um den Stromkreis zu schließen [BOr]. Zur Katalyse der Iodid/Triiodid-Reaktion wird üblicherweise Platin als Elektrokatalysator eingesetzt. Aufgrund des hohen Preises von Platin wurde jedoch bereits intensiv an Alternativen geforscht. Neben kohlenstoffbasierten Elektroden und leitfähigen Polymeren kommen hier insbesondere Übergangsmetalloxide, -sulfide, -nitride und -carbide zum Einsatz [MIq]. Aufgrund ihrer hohen Stabilität und platinähnlichen katalytischen Aktivität werden weiterhin insbesondere Wolframverbindungen wie WO₃ [LCh] oder WC [AKo], aber auch Titanverbindungen wie TiN oder TiC oder Chalkogenide wie beispielweise NiCo₂S₄ eingesetzt [EME]. Auch das bereits erwähnte MoS₂ kommt in Grätzel-Zellen zum Einsatz.

Die in Grätzel-Zellen zur Beschleunigung der Iodid/Triiodid-Reaktion eingesetzten Katalysatoren sind auch für den Einsatz im Kathoden-Graphitfilz von Zink/Polyiodid-Flussbatterien vielversprechend und sollten im beantragten Vorhaben zum Einsatz kommen.

Zielsetzung des Projekts

Ziel dieses Vorhabens war die Entwicklung einer mehrzelligen Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterie als Kernkomponente von Energiespeichern mit skalierbarer Leistung und Kapazität. Sie stellt eine Technologiealternative zu Lithiumbatterien dar, die immer noch kostenintensiv sind und ein nicht zu vernachlässigendes Gefahrenpotential bergen. Gegenüber der bislang ausgereiftesten Redoxflussbatterie, dem Vanadium-System, führt der hohe volumetrische Energieinhalt außerdem zu einem deutlich geringeren Platzbedarf und einer kostengünstigeren Bauweise.

Nach Gleichung 4 beträgt die theoretische volumetrische Energiedichte für Zink-Polyiodid-Flussbatterien 348 Wh/I (5 mol/l Zinkiodid), wenn durch Bromid-Zugabe alle lodid-lonen genutzt werden können; für die Vanadium-Flusszelle jedoch nur 34 Wh/I. Ein 10 kWh-Solarstromspeicher in der häuslichen Anwendung bräuchte also nur 30 I eines 5 molaren Zinkiodid-Elektrolyten (zuzüglich eines kleinen Volumens von bspw. 500 ml auf der Anodenseite), während für eine Vanadium-Batterie des gleichen Energieinhalts knapp 300 I Elektrolyt nötig sind. Der Platzbedarf für den Elektrolyten kann hiermit theoretisch also um den Faktor 10 verringert werden. Dieser Faktor setzt sich aus der 2,5-fachen Löslichkeit der aktiven Spezies, einem Zweielektronen- statt eines Einelektronenprozesses und der Notwendigkeit nur eines großen Elektrolytvolumens (auf der Kathode) für die Zink-Polyiodid-Flussbatterie im Vergleich zum Vanadium-System zusammen.

Im Rahmen dieses Vorhabens sollte ein **zehnzelliges Funktionsmuster** im Leistungsbereich 150 W entwickelt werden. Angestrebt wurde dabei eine aktive Fläche von je 250 cm² in beiden Halbzellen und eine Stromdichte von 50 mA/cm². Bei einer mittleren Entladespannung der Zink-Polyiodid-Batterie von etwa 1,2 V ergibt sich in einer Reihenschaltung der zehn Einzelzellen eine Leistung von 150 W bei einer Gesamtspannung von 12 V.

In einem kommerziellen Graphitfilz, der ursprünglich 6 mm dick ist, und auf 50 % komprimiert wurde, lassen sich auf einer Fläche von 250 cm² theoretisch ca. 475 g Zink abscheiden. Dies entspricht einem Energieinhalt von knapp 470 Wh, bzw. 4,7 kWh in Bezug auf den zehnzelligen Stack. Um ein technisch nutzbares Verhältnis zwischen Leistung und Energieinhalt des Funktionsmusters zu erzielen, wurde in diesem Vorhaben bei einer Leistung von 150 W ein Energieinhalt von ca. 600 Wh angestrebt. Dies entspricht einem Volumen von knapp 1,9 l eines 5 molaren Zinkiodid-Elektrolyten, der an den Kathoden umgepumpt wird.

Auf der Basis dieses Funktionsmusters könnte in einem nächsten Entwicklungsschritt eine Hochskalierung der Zink-Polyiodid-Technologie in den kW-Maßstab erfolgen. Hierfür ist die aktive Fläche der einzelnen Zellen von 250 cm² (16 cm x 16 cm) auf etwa 1200 cm² (30 cm x 42 cm) entsprechend zu vergrößern. Nach Rücksprache mit dem PA-Mitglied Volterion GmbH sollten die im beantragten Vorhaben entwickelten konstruktiven Lösungen um einen Faktor 5 auf größere Zellflächen übertragbar sein.

Eine 40-zellige Zink-Polyiodid-Batterie würde dann eine elektrische Leistung von etwa 3 kW aufweisen und könnte für die Entwicklung eines kompletten Batteriespeicher-Funktionsmusters, z.B. für die Speicherung von Solarstrom in Ein- und kleineren Mehrfamilienhäusern und kleineren Gewerbebetrieben, genutzt werden.

2. Bewertung der erzielten Ergebnisse

Die Aufteilung des gesamten Vorhabens ist in Abbildung 5 gezeigt. Die Arbeitspakete der FS 1 und FS 2 wurden jeweils in enger Absprache abgearbeitet. Die Ergebnisse dieser Arbeitspakete werden im Folgenden in der Reihenfolge der AP bewertet.



Abbildung 5: Flussdiagramm der Arbeitspakete im Projekt, die jeweiligen APs sind den entsprechenden Forschungseinrichtungen zugeordnet.

AP 1: Entwicklung und Optimierung der Zink-Elektrode (UDE)

Die Abscheidung und Wiederauflösung von Zink an der Anode ist enorm wichtig für eine leistungsfähige Zink-Polyiodid-Flussbatterie. Ziel dieses Arbeitspaketes war die Entwicklung von zyklenstabilen Elektroden, die mit Stromdichten über 50 mA/cm² betrieben werden können.

Es sollten zum einen die etablierten Graphitfilze und zum anderen metallische Strukturen als Anodenmaterialien Verwendung finden.

Die Oberflächenchemie von Graphitfilzen sollte durch verschiedene Vorbehandlungsmethoden gezielt variiert werden. So lassen sich sauerstoffhaltige Gruppen wie Hydroxid- oder Carboxylgruppen einführen. Verschiedene Graphitfilze und Vorbehandlungsmethoden derselben sollten getestet und mit Hilfe spektroskopischer Methoden wie der Infrarotspektroskopie charakterisiert werden. Als Alternative zu Graphitfilzen sollten außerdem Metallschäume (z.B. Kupfer oder Nickel) getestet werden, auf denen eine Zinkabscheidung elektrochemisch begünstigt sein kann.

Die Morphologie des abgeschiedenen Zinks sollte außerdem durch Erprobung verschiedener organischer und anorganischer Additive systematisch optimiert werden. Elektrochemische (Zyklovoltammetrie) und bildgebende Verfahren (Konfokal- und Rasterelektronenmikroskopie) dienen zur Charakterisierung der Zink-Morphologie auf den Elektrodensubstraten.

➔ Die Zielstellung von AP 1 wurde erreicht. Es wurden verschiedene Graphitfilze und Aktivierungsmethoden derselben verglichen und mittels Infrarotspektroskopie charakterisiert. Darüber hinaus wurden unbehandelte sowie durch das PA-Mitglied Rudolf Clauss GmbH mit verschiedenen Materialien beschichtete Kupfer- und Nickelschäume erprobt. Eine Vielzahl von organischen und anorganischen Elektrolytadditiven wurde getestet und mit Hilfe von u.a. Zyklovoltammetrie verglichen. Mittels REM-Aufnahmen konnten unterschiedliche Zink-Morphologien visualisiert werden. Als Ergebnis konnte dabei eine bei 50 mA/cm² zyklenstabile Zink-Elektrode entwickelt werden.

AP 2: Entwicklung von Triodid/Iodid-Elektroden auf Basis von

aktivierten Graphitfilzen (WHS)

Neben der Entwicklung einer zyklenstabilen Zink-Elektroden, ist die Optimierung der Triodid/lodid-Elektrode ein zentraler Bestandteil für eine leistungsfähige Zink-Polyiodid Flussbatterie. Ziel diese Arbeitspaketes war die Entwicklung von Triodid/lodid- Elektroden auf Basis von unterschiedlichen Graphitfilzen.

Wie auch bei der Zink-Elektrode, sollte die Oberflächenchemie von Graphitfilzen durch verschiedene Vorbehandlungsmethoden gezielt variiert werden. Verschiedene Graphitfilze und Vorbehandlungsmethoden sollten getestet und in Halbzellen elektrochemisch charakterisiert werden. Die hierfür benötigten Halbzellen, in denen als Gegenelektrode z.B. ein Zinkschaum zum Einsatz kommt, werden im Rahmen dieses AP hergestellt und aufgebaut. Ein weiterer Punkt, der in diesem AP bearbeitet werden soll, ist die Optimierung der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten. Hier geht es zum einen um die maximale Konzentration an Iodid-Ionen, die im Elektrolyten gelöst werden können und zum anderen um mögliche Additive, die die Effizienz der Zelle steigern.

→ Die Zielstellung von AP 2 wurde erreicht. Es wurden verschiedene Graphitfilze, -papiere und Aktivierungsmethoden derselben verglichen. Die Charakterisierung der Elektroden erfolgte mittels Kontaktwinkelmessung, optischer Betrachtung im Rasterelektrodenmikroskop und Zyklischer Voltametrie. Die Aufnahme der Zyklovoltamogramme wurde in einer für das Projekt an der WHS konstruierten und gefertigten Halbzelle vermessen. Zudem wurde der Einfluss von bromhaltigen Additiven auf die Effizienz der Zelle und die Erhöhung der nutzbaren lodionen-Konzentration im Elektrolyten untersucht. Als Ergebnis konnten Triiodid/lodid-Elektroden auf Basis von aktivierten Graphit Filzen entwickelt werden. Zudem konnte die Energiedichte der Zelle durch den Einsatz von Bromhaltigen Additiven gesteigert werden.

AP 3: Entwicklung von Triodid/Iodid-Elektroden auf Basis von

katalysierten Graphitfilzen (WHS)

Um die kinetischen Prozesse der Triodid/lodid-Reaktion zu beschleunigen, sollen in diesem Arbeitspaket geeignete Katalysatoren identifiziert und auf Graphitfilze aufgebracht werden. Neben Platin, das als Standard gilt, soll der Schwerpunkt der Untersuchungen auf nichtedelmetallhaltigen Katalysatoren liegen, die auch in den Grätzel-Solarzellen zum Einsatz kommen. Ziel ist es, bei nur geringen Überspannungen die Stromdichten deutlich erhöhen zu können. Im ersten Schritt wird die Aufbringung ausgewählter Katalysator-Systeme auf verschiedene Graphitfilze untersucht. Hierfür müssen Beschichtungsprozeduren entwickelt bzw. adaptiert werden. Die Graphitfilze können entsprechend den Untersuchungsergebnissen des AP 2 thermisch oder chemisch aktiviert sein. Die Homogenität der Katalysatorbeschichtung wird mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Anschließend werden die katalytisch aktivierten Graphitfilze in den in AP 2 aufgebauten Halbzellen, in denen wiederum als

Gegenelektrode z.B. ein Zinkschaum zum Einsatz kommt, elektrochemisch vermessen. Neben der Leistungsfähigkeit der Elektroden (Strom-Spannungs-Kurven, Zyklovoltammetrie) wird die Zyklenstabilität beim Laden (Oxidation von Iodid) und Entladen (Reduktion von Triiodid) ermittelt.

→ Die Zielstellung von AP 3 wurde teilweise erreicht. Es wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um Katalysatoren auf die Elektroden aus AP 2 aufzutragen. Die Charakterisierung der Elektroden erfolgte mittels optischer Betrachtung im Rasterelektrodenmikroskop und Zyklischer Voltametrie. Die Aufnahme der Zyklovoltamogramme wurde in der im AP 2 aufgebauten Halbzelle vermessen. Als Ergebnis konnten Triiodid/Iodid-Elektroden auf Basis von aktivierten und katalysierten Graphit Filzen entwickelt werden. Allerdings zeigten die Eingebrachten Katalysatoren keine Steigerung der Leistung. Gegen über den in AP 2 entwickelten Elektroden haben die katalysierten Elektroden ähnliche Leistungsmerkmale erreicht.

AP 4: Strömungssimulation einer 250 cm² Zink/Polyiodid Vollzelle

(WHS)

In diesem AP sollen verschiedene Flussfeld-Geometrien für eine 250 cm² Zelle untersucht und deren Parameter wie Kanalbreite und -tiefe oder die Anzahl der Kanäle variiert werden. Bei Abscheidung eines Reaktionspartners auf der Elektrode, ist eine homogene Verteilung wichtig, da ein homogenes Schichtwachstum unerlässlich für eine effiziente und zyklenstabile Zelle ist. Auch der Einfluss der Dicke von Graphitfilzen und Metallschäumen sowie deren Kompressionsgrad auf die Elektrolytströmung und damit die Batterieperformance soll simuliert werden. Aus den Simulationsergebnissen werden abschließend Zellkonzepte abgeleitet, die dann für die folgenden AP 5 und AP 6 zur Verfügung stehen. Die Simulation erfolgt mit Hilfe numerischer Lösungsverfahren (beispielsweise mit dem Programm Ansys CFX). Hierfür wird zunächst ein Modell der Zelle entworfen, mit einem Konstruktionsprogramm ein CAD-Modell erstellt und dieses anschließend in das Fluidsimulationsprogramm importiert. Für die Simulation der Interaktion des Fluids mit bestimmten Oberflächen muss zuvor die Definition von Randbedingungen erfolgen, wie zum Beispiel Dichte und Viskosität des Elektrolyten. Durch anschließende Visualisierung der numerischen Berechnung der Strömungsvorgänge können die Ergebnisse bewertet werden.

➔ Die Zielstellung von AP 4 wurde erreicht. Aufgrund der nicht geplanten Personalwechsel im Projekt kam es zu Verzögerungen in der Bearbeitung. Um diese Verzögerung teilweise aufzufangen, wurden Teile diese Arbeitspaketes anders als im Arbeitsplan vorgesehen von der UDE übernommen. An der WHS wurden grundlegende Designvarianten für eine optimale Elektrolytströmung in der Zelle gezeichnet und simuliert. Die finalen Versionen des Zelldesigns konnten erfolgreich mit Hilfe der UDE gezeichnet und simuliert werden.

AP 5: Aufbau und Test von 250 cm² Zink/Polyiodid Vollzellen

(UDE, WHS)

In diesem AP sollten die Ergebnisse der vorherigen Arbeiten zusammengeführt und Vollzellen mit einer aktiven Fläche von 250 cm² konstruiert, aufgebaut und getestet werden. Dazu mussten zunächst Kompatibilitätsversuche durchgeführt werden, um beispielweise sicherzustellen, dass an einer Elektrode möglicherweise vorteilhafte Elektrolytadditive die Funktionsfähigkeit der anderen Elektrode nicht hemmen. Die besten Elektrolyte und Graphitfilze (oder Metallschäume)

aus den APs 1 und 2 sowie die besten Katalysatoren für die Iodid/Triiodid-Reaktion aus AP 3 sollten hier kombiniert werden.

Es sollten zwei verschiedene Vollzellen konstruiert werden, um die in AP 4 entwickelten Konzepte experimentell zu überprüfen. Wie oben erwähnt sollten verschiedene Flussfeld-Geometrien sowie Filz-/Schaumdicken und Kompressionsgrade getestet werden. Nach einem Vergleich der Leistungsfähigkeit der beiden Zellkonzepte kann eine Auswahl für die spätere Stackentwicklung getroffen werden.

➔ Die Zielstellung von AP 5 wurde erreicht. An der UDE wurde in einem ersten Schritt eine Vollzelle mit 100 cm² aktiver Fläche entwickelt. In dieser wurden verschiedene Flussfelder getestet und die Graphitfilzkompression variiert. Es konnten hohe Stromdichten und eine stabile Zyklisierung bei 50 mA/cm² erreicht werden. Darauf aufbauend wurde eine optimierte Zelle mit 250 cm² aktiver Fläche, aber fixer Graphitfilzkompression, konstruiert und getestet.

AP 6: Konstruktion und Aufbau eines mehrzelligen Batterie

Funktionsmusters (UDE)

Aufbauend auf den Ergebnissen der Strömungssimulation aus AP 4 und der Vollzellen aus dem AP 5 sowie ggf. weiterer Entwicklungen aus den parallel weiterlaufenden APs, sollte eine beidseitig durchströmbare, zehnzellige Batterie als Funktionsmuster entwickelt werden. Dabei sollten die Zellen so konstruiert werden, dass das Elektrolytvolumen auf der Zinkseite möglichst klein gehalten und das auf der Kathodenseite beliebig groß gewählt werden kann. Dazu musste auch ein erweitertes Pumpsystem zur gleichmäßigen Versorgung aller Einzelzellen entworfen werden.

Angestrebt wurde ein Funktionsmuster mit 150 W Leistung und einem Energieinhalt von 600 Wh. Es sollte außerdem Wert auf einen modularen Aufbau, der gegebenenfalls erweitert werden kann, sowie auf eine leichte und kompakte Bauweise gelegt werden. Das entworfene System sollte anschließend in der Werkstatt der UDE gefertigt werden, sodass als Ergebnis ein funktionsfähiges Funktionsmuster der Zink-Polyiodid-Flussbatterie zur Verfügung stand.

➔ Die Zielstellung von AP 6 wurde erreicht. Eine zehnzellige Flussbatterie mit 250 cm² aktiver Fläche wurde als Erweiterung der Einzelzelle mit gleicher Fläche entwickelt. Dabei wurde das Elektrolytverteilsystem von Beginn an auf den Zehnzeller ausgelegt. Die Batterie ist modular aufgebaut, sodass die Anzahl der in Reihe geschalteten Zellen frei von 1 bis 10 variiert werden kann. Eine Erweiterung auf noch mehr Zellen wäre ebenfalls möglich.

AP 7: Inbetriebnahme und Charakterisierung des

Funktionsmusters (UDE)

Das in Arbeitspaket 6 entwickelte und gefertigte Funktionsmuster sollte an einem Teststand der UDE durch elektrochemische Methoden charakterisiert werden. Die elektrischen Eigenschaften können durch Strom-Spannungs-Kurven und Impedanzmessungen bestimmt werden. Dabei sollte eine Leistung von 150 W demonstriert werden. Im Zentrum der Untersuchungen sollte die Stabilität der Batterie in Langzeitzyklisierungen stehen. 100 Zyklen mit hohen Coulomb-Effizienzen und geringen Kapazitätsverlusten bei 50 mA/cm² sollten dabei erreicht werden.

Weitere, vielleicht in der mehrzelligen Batterie erstmals auftretende Problemstellungen, wie z.B. Verlustströme, können in diesem Arbeitspaket analysiert und gelöst werden.

➔ Die Zielstellung von AP 7 wurde teilweise erreicht. Das zehnzellige Funktionsmuster wurde erfolgreich in Betrieb genommen, dabei konnten keine nennenswerten Undichtigkeiten beobachtet werden. Mit Hilfe von Strom-Spannungs-Kurven konnten über 350 W Leistung erzielt und damit das Projektziel von 150 W mehr als verdoppelt werden. Der Vergleich mit dem Einzeller zeigte, dass keine relevanten Verlustströme auftraten. Lediglich in der Zyklisierung konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden. Das Problem war hierbei offenbar die Elektrolytversorgung aller Zellen. Diese muss in weiteren Arbeiten verbessert werden.

AP 8: Wirtschaftliche Untersuchungen zur Zink-Polyiodid-

Flussbatterie (UDE)

Auf Grundlage der in Arbeitspaket 7 erzielten Leistungs- und Zyklisierungsdaten sollte eine Wirtschaftlichkeitsberechnung für eine hochskalierte Zink-Polyiodid-Flussbatterie in der häuslichen Anwendung mit einer Leistung von ca. 3 kW und einem Energieinhalt von 10 kWh erfolgen. Dazu sollte ein Kostenmodell entwickelt werden, dass nicht nur Elektrolyt und Elektrodenmaterialien, sondern alle Komponenten der Batterie mit einbezieht. Als Ergebnis sollte eine Einschätzung über die Wirtschaftlichkeit von Zink-Polyiodid-Flussbatterien in einem die Laborgröße überschreitenden Maßstab getroffen werden.

➔ Die Zielstellung von AP 8 wurde erreicht. Die Zelle mit 250 cm² aktiver Fläche wurde entsprechend hochskaliert und es konnten Preise für alle Rohmaterialien des Zellstapels sowohl für die Beschaffung aus Deutschland als auch aus China ermittelt werden. Auch für die Elektrolytkomponenten, Pumpen, Tanks und sonstige Peripherie konnten Preise ermittelt werden. Mit Hilfe einiger realistischer Maßnahmen zur Kostenreduzierung konnte schließlich ein potentieller Verkaufspreis nahe der Zielvorgabe des US-amerikanischen Department of Energy von 100 \$/kWh [DoE] erreicht werden.

3. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 1 (UDE)

3.1 Experimenteller Teil

Zyklisierungsversuche wurden in einer Flusszelle der Firma *Scribner Associates* mit 25 cm² aktiver Fläche durchgeführt. Auch die Strom-Spannungs-Kurven wurden in dieser Zelle gemessen. Zwischen Endplatten aus lackiertem Aluminium und Stromabnehmerplatten aus vergoldetem Kupfer werden die in Abbildung 6 links dargestellten Komponenten gespannt. Auf Graphitplatten mit eingefrästem Serpentinen-Flussfeld werden eine Dichtung, ein Teflon-Flussrahmen und eine weitere Dichtung gelegt. Die Halbzelle wird durch eine Kationenaustauschermembran abgeschlossen, bevor die gleichen Komponenten in umgekehrter Reihenfolge als zweite Halbzelle aufgelegt werden. In die Flussrahmen können Graphitfilze (oder andere Elektrodenmaterialien) eingelegt werden. Die Rahmen sind in verschiedenen Dicken verfügbar, um Elektroden verschiedener Dicken testen zu können. In die beiden Elektrolytbehälter wurden standardmäßig je 20 ml Elektrolyt eingefüllt, die mit Hilfe einer zweikanaligen Schlauchpumpe durch die Flusszelle gepumpt wurden. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 6 rechts gezeigt.



FieldsdichtungenRahmendichtungenbehälterpumpeFlusszelleAbbildung 6: Komponenten der 25 cm²-Flusszelle (links) und gesamter Versuchsaufbau (rechts).

Die als Elektroden genutzten Graphitfilze wurden mittels drei verschiedener Methoden aktiviert:

- Thermisch: Die Filze wurden für 30 h bei 400 °C unter Umgebungsatmosphäre im Muffelofen aktiviert.
- Schwefelsäure: Die Filze wurden in einem gläsernen Reaktionsgefäß mit konzentrierter Schwefelsäure bedeckt und diese mit Hilfe eines Ölbads für 5 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Schwefelsäure wurden die Filze mit VE-Wasser abgewaschen, für 10 min in ein VE-Wasserbad gelegt und erneut abgespült. Die Filze wurden über Nacht an der Luft getrocknet.
- Salpetersäure: Die gesamte Prozedur der Schwefelsäure-Aktivierung wurde mit Salpetersäure statt Schwefelsäure durchgeführt.

Die Kationenaustauschermembranen wurden nach folgender Prozedur nach Weng et al. aktiviert: 1. Rühren für 1 h in 3 % Wasserstoffperoxid-Lösung bei 60 °C, 2. für 1 h in 0,5 M Schwefelsäure bei 60 °C und 3. für 3 h in 1 M Zinkchlorid-Lösung bei einem pH-Wert von 1 (salzsauer). Standardmäßig wurde eine Nafion N115 verwendet. Zur Elektrolytherstellung wurden die entsprechenden Salze abgewogen, in einem Messkolben in VE-Wasser gelöst und der Messkolben aufgefüllt. Zur Vermeidung der Oxidation von Iodid durch UV-Strahlung wurden die fertigen Elektrolyte in Braunglasflaschen gelagert.

Zyklovoltammetrie-Versuche wurden in einer gläsernen Messzelle durchgeführt. Ein passender Deckel hielt dabei die drei Elektroden in konstanter Position (siehe Abbildung 7). Es wurden als Arbeitselektrode eine glassy carbon-Elektrode, als Gegenelektrode ein Platinblech und als Referenzelektrode ein Zinkstab verwendet.



AE: Arbeitselektrode (glassy carbon) GE: Gegenelektrode (Platinblech) RE: Referenzelektrode (Zinkstab)

Abbildung 7: Aufbau der Zyklovoltammetrie-Messzelle (links) und Positionierung der drei Elektroden (rechts).

3.2 Ergebnisse

3.2.1 Graphitfilze und Metallschäume als Elektrodenmaterialien

Zunächst wurden drei verschiedene, literaturbekannte Aktivierungsmethoden für Graphitfilze verglichen. Dies waren die thermische Aktivierung für 30 h bei 400 °C unter Umgebungsatmosphäre, sowie das Kochen in Salpetersäure (HNO₃) oder Schwefelsäure (H₂SO₄) für je 5 h. Dafür wurde ein 4,6 mm dicker Filz, hergestellt aus Polyacrylnitril (PAN), der Firma *SGL Carbon* verwendet. Als Elektrolyt wurde für alle Versuche das System 0,5 M ZnI₂ + 0,25 M ZnBr₂ + 2 M NH₄Cl eingesetzt.

Generell konnten für die thermisch und für die mit Salpetersäure aktivierten Filze sehr ähnliche erzielt werden, wie in Abbildung 8 (oben links) zu Eraebnisse sehen ist. In Zyklisierungsversuchen konnten je ca. 50 Zyklen mit voller Entladekapazität und hoher Coulomb-Effizienz von über 95 % erreicht werden. Die Strom-Spannungs-Kurven (Abb. 8, oben rechts) sind bis ca. 150 mA/cm² fast deckungsgleich, die gleichen Banden in den Infrarot-Spektren (Abb. 8, unten) mit ähnlicher Intensität sind zu sehen. Im Vergleich dazu fallen die Ergebnisse für die mit Schwefelsäure aktivierten Filze hingegen deutlich anders aus. In Zyklisierungsversuchen konnte während der ersten Zyklen nicht die volle Entladekapazität erreicht werden, nach ca. 35 Zyklen bricht die Kapazität ein. Die Steigung der Strom-Spannungs-Kurve ist geringer als für die thermisch und mit HNO₃ aktivierten Filze, der elektrische Widerstand ist also höher für die mit H₂SO₄ aktivierten Filze. Das Infrarot (IR)-Spektrum zeigt deutlich mehr Banden. Zusätzlich zur O-H-Bande bei ca. 3100 cm⁻¹, die die einzige in den Spektren für die thermisch und mit HNO₃ aktivierten Filze ist, sind hier weitere Banden bei 1710 cm⁻¹ (C=O), 1632 cm⁻¹ (C=C-OH) und mehrere um 1000 cm⁻¹ (C-O) zu beobachten. Auf der Oberfläche der mit H₂SO₄ aktivierten Graphitfilze gibt es also mehrere verschiedene sauerstoffhaltige Gruppen, was laut Literatur zu

besseren Ergebnissen führen sollte. Das Gegenteil ist wie erläutert der Fall. Eine Erklärung könnte eine Veröffentlichung bieten, laut der die Einführung von Fehlstellen im Graphit durch die Aktivierung wichtiger sein könnte als die Einführung von sauerstoffhaltigen Gruppen.

Im weiteren Verlauf wurden nur noch thermisch aktivierte Graphitfilze verwendet, da diese, zusammen mit den mit HNO₃ aktivierten Filzen, die besten Ergebnisse zeigen, die Aktivierungsmethode jedoch einen geringen Aufwand bedeutet und auf die giftige Salpetersäure verzichtet werden kann.



Abbildung 8: Kapazität und Coulomb-Effizienz aus Zyklisierungsversuchen (oben links), Strom-Spannungs-Kurven (oben rechts), Infrarotspektren (unten links) und Zuordnung der IR-Banden (unten rechts) für thermisch, mit Salpetersäure und mit Schwefelsäure aktivierte Graphitfilze.

In Abbildung 9 (oben) sind Zyklisierungsergebnisse und Strom-Spannungs-Kurven für drei Filze unterschiedlicher Dicke, alle von *SGL Carbon*, gezeigt. Dabei handelt es sich um 4,6 mm bzw. 6 mm dicke Graphitfilze, die thermisch aktiviert wurden und einen 2,5 mm dicken Kohlenstofffilz, der mit Schwefelsäure aktiviert wurde. Bei letzterem wurden auch die thermische Aktivierung und die mit Salpetersäure versucht, jedoch gingen diese mit hohem Gewichts- und Volumenverlust der Filze einher, sodass diese Filze nicht elektrochemisch getestet werden konnten.

Wie oben beschrieben, konnten mit dem 4,6 mm dicken Filz ca. 50 Zyklen mit voller Kapazität und hoher Coulomb-Effizienz erreicht werden. Diese Werte konnten auch mit dem 6 mm dicken Filz erzielt werden. Die Strom-Spannungs-Kurve zeigte für letzteren jedoch eine deutlich geringere Steigung, der elektrische Widerstand ist also entsprechend erhöht. Einen ähnlichen

Verlauf zeigte auch der 2,5 mm dicke Kohlenstofffilz, jedoch bricht die Spannung bereits bei deutlich geringerer Stromdichte ein. In Zyklisierungsversuchen konnte damit außerdem in keinem Zyklus die volle Entladekapazität erreicht werden. Im weiteren Verlauf wurde deshalb nur der 4,6 mm dicke Filz weiterverwendet.

In der unteren Hälfte von Abbildung 9 sind Ergebnisse für verschiedene Filze mit 4,6 mm oder 4,5 mm Dicke der Hersteller *Mersen* (hergestellt aus PAN) und *CGT* (sowohl aus PAN als auch aus Rayon hergestellt) gezeigt. Für alle drei Filze wurden sehr ähnliche Ergebnisse wie für den 4,6 mm dicken Filz von *SGL Carbon* erzielt, sowohl was die Zyklisierungen als auch die Strom-Spannungs-Kurven angeht. Aus diesem Grunde wurden im Weiteren alle getesteten Filze mit 4,6 mm bzw. 4,5 mm Dicke äquivalent eingesetzt.



Abbildung 9: Zyklisierungsergebnisse (links) und Strom-Spannungs-Kurven (rechts) für Graphitfilze verschiedener Dicken (oben) und für Graphitfilze mit 4,6 mm oder 4,5 mm Dicke, verschiedener Hersteller (unten).

Anstatt eines Graphitfilzes wurde als Anodenmaterial ein Kupferschaum der Firma *AlCarbon Metalfoam UG* (POROFEN Cu110) mit einer Dicke von 4,6 mm eingesetzt, als Kathode weiterhin ein thermisch aktivierter Graphitfilz. In einem ersten Versuch konnten damit über 140 Zyklen mit voller Kapazität und sehr guter Coulomb-Effizienz erreicht werden, wie in Abbildung 10 links oben dargestellt ist. Die Lade- und Entladekurven (Abb. 10, rechts oben) zeigen jedoch deutlich, dass sich bereits beim Entladevorgang des ersten Zyklus´ ein zweites Spannungsplateau bei ca. 0,6 V bildet, es kommt also zu einer Nebenreaktion. Hierbei ist zu beachten, dass es sich am Anfang des ersten Ladevorgangs wahrscheinlich nicht um diese Nebenreaktion, sondern um die bekannte Unterpotentialabscheidung von Zink auf dem edleren Kupfer handelt. Bei fortschreitender Zyklisierung nahm diese Nebenreaktion eine immer dominantere Rolle ein, bis beim 120. Zyklus fast nur noch diese Nebenreaktion auftrat. Es konnte während der gesamten Zyklisierung keine Blaufärbung des Anolyten beobachtet werden, die auf die Präsenz von freien Kupferionen schließen lassen würde. Daher ist eine Beteiligung von Kupfer an der Nebenreaktion unwahrscheinlich. Das Spannungsplateau liegt dazu auch an unpassender Stelle: Bei einer Kupfer-Polyiodid-Chemie würde das Standardpotential bei 0,38 V (wenn man Cu^{II}/Cu^I annimmt) oder bei 0,02 V (Cu^I/Cu⁰) liegen. Denkbar wäre hingegen, dass Kupfer die Wasserspaltung an der Anode katalysiert, die entstehende Luft-Polyiodid-Batterie hätte ein Standardpotential von 0,77 V, was ungefähr zur Lage des Plateaus passen würde.



Abbildung 10: Zyklisierungsergebnisse (links) und Lade-/Entladekurven (rechts) für reine Kupferschäume als Anodenmaterial mit Entladelimit bei 0,1 V (oben) bzw. 1,0 V (unten).

In einem weiteren Versuch wurde ein Entladelimit bei 1,0 V gewählt, um die Nebenreaktion zu unterdrücken. Wie in den zugehörigen Lade- und Entladekurven (Abb. 10, rechts unten) zu sehen ist, konnte dieses Ziel erreicht werden. Jedoch konnten während dieser Zyklisierung nur 25 Zyklen mit voller Kapazität erzielt werden (Abb. 10, links unten), in den folgenden Zyklen beginnt diese abzusinken. Dies entspricht also nur der Hälfte der mit einem Graphitfilz zu erwartenden Zyklenzahl von ca. 50. Ein reiner Kupferschaum ist also insgesamt als Anodenmaterial in Zink-Polyiodid-Batterien ungeeignet und wurde nicht weiter untersucht.

Darüber hinaus wurde ein reiner Nickelschaum (Goodfellow, ursprüngliche Dicke: 6 mm) als Anodenmaterial getestet, die Ergebnisse sind in Abbildung 11 dargestellt. Damit konnten jedoch nur vier Zyklen mit voller Kapazität und hoher Coulomb-Effizienz erreicht werden, bevor beide rapide sanken. Im Inlay in Abb. 11 ist ein Foto des Anolyten zu sehen. Dieser nimmt bereits im ersten Zyklus eine starke, grüne Färbung an, was auf eine hohe Konzentration freier Nickel-Kationen schließen lässt. Der Nickelschaum ist also im Elektrolyten nicht stabil, er beginnt sich aufzulösen. Auch hier kommt es zu Nebenreaktionen, wie an den Spannungsplateaus in den Entladekurven (Abb. 11, rechts) zu sehen ist. Eine Nickel-Polyiodid-Batterie hätte ein Standardpotential von 0,77 V, eine Zink-Nickel-Batterie eines von 0,53 V. Dies mag die Plateaus erklären. Reine Nickelschäume sind also als Anodenmaterial gänzlich ungeeignet.



Abbildung 11: Zyklisierungsergebnisse (links) und Lade-/Entladekurven (rechts) für reine Nickelschäume als Anodenmaterial. Inlay: Foto des grünverfärbten Anolyts nach der Zyklisierung.

Im Weiteren wurde versucht die chemische Stabilität und damit auch die Leistungsfähigkeit von Metallschäumen als Anodenmaterial zu verbessern. Dazu wurden Kupfer- und Nickelschäume durch das PA-Mitglied Rudolf Clauss GmbH & Co. KG mit verschiedenen Legierungen beschichtet. Zunächst wurde eine Nickel-Phosphor-Legierung (NiP) versucht, mit einem Phophor-Gehalt von rund 8 %. Dieser soll eine höhere Korrosionsbeständigkeit gegenüber reinem Nickel aufweisen. Dabei wurden verschieden lange Abscheidezeiten von 30, 45 oder 60 min versucht, was zu Schichtdicken von ca. 10, 15 bzw. 20 µm führen sollte.

Die Zyklisierungsergebnisse in Abbildung 12 (links oben) zeigten jedoch keine Verbesserung der erreichbaren Zyklenzahl im Vergleich zum reinen Nickelschaum. Auch ließen sich keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Schäumen feststellen, welche auf einen Einfluss der Dicke der Beschichtung oder des Trägermaterials schließen lassen würde. Für alle untersuchten Schäume konnten höchstens drei Zyklen mit voller Kapazität verzeichnet werden, für zwei der Schäume kein einziger. Bei allen Schäumen wurde erneut die starke Grünfärbung des Anolyten beobachtet, die Korrosionsbeständigkeit der NiP-Legierung war also nicht hoch genug. Da diese Grünfärbung auch bei den beschichteten Kupferschäumen auftrat, kann geschlossen werden, dass sich wirklich die NiP-Beschichtung auflöst und nicht nur möglicherweise unbeschichtete Stellen des Nickelschaums. In den Strom-Spannungs-Kurven (Abb. 12, rechts oben) konnte kein Trend, die Abscheidedauer oder das Trägermaterial betreffend, gefunden werden. Diese Parameter scheinen also keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Schäume zu haben.

In einem zweiten Schritt wurden weitere Beschichtungen getestet. Erstens die Nickel-Phosphor-Legierung mit erhöhtem Phosphor-Gehalt von mehr als 12 %, zweitens eine Weißbronze (65 % Cu, 35 % Sn, 5 % Zn) und drittens eine Zinn-Nickel-Legierung (65 % Sn, 35 % Zn). Alle drei Materialien werden aufgrund ihrer hohen chemischen Beständigkeit erfolgreich in anderen Anwendungen eingesetzt.



Abbildung 12: Zyklisierungsergebnisse (links oben) und Strom-Spannungs-Kurven (rechts oben) für mit einer Nickel-Phosphor-Legierung beschichtete Kupfer- und Nickelschäume sowie Zyklisierungsergebnisse (unten) für weitere beschichtete Kupfer- und Nickelschäume als Anodenmaterialien.

Die Zyklisierungsergebnisse für die mit der Nickel-Phosphor-Legierung mit erhöhtem Phosphor-Gehalt und die mit der Weißbronze beschichteten Cu- und Ni-Schäume sind in Abbildung 12 (links unten) dargestellt. Für den NiP@Ni-Schaum sinkt die Kapazität erneut nach wenigen Zyklen auf nahezu null ab. Für die gleiche Beschichtung auf Kupfer konnte hingegen eine stabile Zyklisierung mit gleichbleibender Kapazität beobachtet werden, hier wurde aber versehentlich eine geringere Ladetiefe eingestellt. Die mit Weißbronze beschichteten Schäume zeigten die vielversprechendsten Ergebnisse. Mit dem Ni-Schaum konnten ca. 20 Zyklen mit voller Kapazität erreicht werden, also deutlich mehr als für alle anderen Ni-Schäume, die Zyklenzahl ist mit der des reinen Cu-Schaums (s.o.) vergleichbar. Aufgrund des hohen Cu-Anteils der Beschichtung verhält sich dieser Schaum also ähnlich. Für den Weißbronze@Cu-Schaum wurde allerdings eine stark schwankende Kapazität über ca. 35 Zyklen beobachtet. Für die mit der Zinn-Nickel-Legierung beschichteten Cu- und Ni-Schäume konnte in keinem der Versuche eine stabile Zyklisierung beobachtet werden (siehe Abb. 12, rechts unten). Die Entladekapazität sank nach wenigen Zyklen rapide ab oder die volle Kapazität konnte gar nicht erreicht werden. Lediglich für einen Sn-Ni@Cu-Schaum konnten mehr Zyklen, allerdings mit stark schwankender Entladekapazität, erzielt werden.

Eine Grünfärbung des Anolyten wurde hier bei allen beschichteten Ni-Schäumen beobachtet, jedoch bei keinem der Cu-Schäume. Es lässt sich also schließen, dass alle drei Beschichtungen

im Elektrolyten durchaus stabil sind. Die Ni-Schäume wurden jedoch nicht vollständig damit bedeckt, sodass sie sich teilweise auflösen konnten. Auch die Cu-Schäume waren nicht vollständig mit den Beschichtungen bedeckt, aufgrund der charakteristischen Farbe von Kupfer konnte dies leicht mit bloßem Auge erkannt werden.

Im weiteren Projektverlauf wurden keine weiteren Metallschäume eingesetzt, sondern ausschließlich Graphitfilze. Trotzdem könnten beschichtete, poröse Metallmaterialien in Zukunft weiterverfolgt werden. Wichtig ist dabei eine gleichmäßige Bedeckung der Trägermaterialien, um diese vor dem Kontakt mit dem Elektrolyten zu schützen und damit Nebenreaktionen zu verhindern. Dazu könnten entweder großporige Schäume oder andere Materialien wie z.B. Streckmetalle eingesetzt werden.



Abbildung 13: Lade- und Entladekurve für einen einzelnen Zyklus mit Zink-Schaum als Kathodenmaterial (oben links), Ergebnisse einer Zyklisierung mit Zink-Schaum als Kathodenmaterial (unten links) bzw. als Anodenmaterial (rechts).

Ein Zink-Schaum (Goodfellow, ursprüngliche Dicke: 10 mm) wurde sowohl als Anoden- als auch als Kathodenmaterial eingesetzt. Als Anodenmaterial diente dieser als Zinkreservoir, sodass beim Entladevorgang nicht zwingend das beim Ladevorgang abgeschiedene Zink aufgelöst werden musste. Die Zinkseite wurde somit "ausgeblendet" und die Polyiodidseite "isoliert" betrachtet. Wie in Abbildung 13 (rechts) gezeigt, konnte damit die bisherige Limitierung bei ca. 50 Zyklen aufgehoben und über 130 Zyklen erreicht werden. Nach der Zyklisierung war die strukturelle Integrität des Zink-Schaums allerdings kaum noch gegeben. Dieses Ergebnis lässt die Schlussfolgerung zu, dass der Grund für die Limitierung der erreichbaren Zyklenzahl auf der Zinkseite zu suchen ist.

Wurde der Zink-Schaum hingegen als Kathodenmaterial eingesetzt, kam es beim Ladevorgang auf der Kathodenseite zur Oxidation des Zink-Schaums statt zur Iodid-Oxidation. Beim Entladevorgang stand also kein reduzierbares Triiodid zur Verfügung, sodass hier Zink abgeschieden wurde. Damit wurde also die Iodid-Polyiodid-Reaktion eliminiert und die Zinkseite isoliert. Das Potential lag beim Ladevorgang daher nur knapp über 0 V, wie in Abbildung 13 (oben links) zu sehen ist. Beim Entladevorgang lag das Potential zunächst nur knapp unter 0 V, bevor dieses nach ca. drei Vierteln der maximalen Kapazität plötzlich stark absank und ein Plateau bei ca. -1,3 V bildete. Hier kam es also zur lodid-Oxidation auf der Anodenseite. Dies bedeutet, dass entweder das übrige Zink auf dem Anodengraphitfilz nicht wieder aufgelöst werden konnte, oder dass keines mehr vorhanden war. Letzteres würde bedeuten, dass beim Ladevorgang aufgrund einer eventuellen Nebenreaktion weniger abgeschieden wurde als erwartet. Dieses Ergebnis passt zu den häufig beobachteten, schlechten Kapazitäten und Coulomb-Effizienzen im ersten Zyklus einer Zyklisierung (vgl. Abbildungen 10, 15 & 16). In einer Zyklisierung mit dem Zinkschaum als Kathodenmaterial (Abb. 13, unten links) wurden dazu passend ebenfalls geringe Kapazität und Coulomb-Effizienz im ersten Zyklus erreicht. Zwar erhöhten sich diese ab dem zweiten Zyklus, begannen jedoch ab dem zehnten Zyklus wieder abzusinken. Dies unterstreicht die Aussage, dass das Problem bei der Zyklisierbarkeit auf der Zinkseite zu suchen ist.

3.2.2 Test von Elektrolytadditiven und Untersuchung der Zink-

Morphologie

Beim Lösen von Zinkiodid (Znl₂) in Wasser fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der einen leichten Gelbstich zeigt. Letzterer ist auf elementares Iod zurückzuführen. Der farblose Niederschlag wurde mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, das Diffraktogramm ist in Abbildung 14 (links) dargestellt. Darin sind zwei Signale bei 15,1 ° und 26,2 ° eindeutig zu erkennen, bei 30,4 ° ist ein weiteres Signal zu erahnen. Diese drei Signale passen gut zu dreien der vier intensivsten Signale der Referenz C21-1486 für Zinkoxid (ZnO).

Das als Zinkoxid ausgefallene Zink geht für die Zyklisierung verloren, darüber hinaus war eine stabile Zyklisierung mit reiner ZnI₂-Lösung nicht möglich. Daher wurde als erstes Elektrolytadditiv das bereits aus dem Leclanché-Element bekannte Ammoniumchlorid (NH₄Cl) getestet. Zyklisierungsergebnisse mit variierter NH₄Cl-Konzentration sind in Abbildung 14 (rechts) gezeigt. Ohne dieses Additiv war kein einziger Zyklus mit voller Entladekapazität erreichbar, die Coulomb-Effizienz schwankte stark. Mit einer Konzentration von 1 mol/l NH₄Cl konnten die erreichbare Entladekapazität und die Coulomb-Effizienz schon enorm gesteigert werden, ab 2 mol/l war eine stabile Zyklisierung möglich. Sowohl mit 2 als auch mit 3 mol/l konnten ca. 40 Zyklen mit nahezu voller Kapazität und hoher Coulomb-Effizienz von über 95 % erzielt werden. Da für eine

Konzentration von 3 mol/l also keine signifikante Steigerung der Zyklisierbarkeit gegenüber 2 mol/l festgestellt werden konnte, wurde in den weiteren Versuchen NH₄Cl in letztgenannter Konzentration als Elektrolytadditiv eingesetzt.



Abbildung 14: Röntgendiffraktogramm des farblosen Niederschlags beim Lösen von ZnI2 mit Referenzsignalen für ZnO (links) und Zyklisierungsergebnisse für Elektrolyte mit variierter NH4Cl-Konzentration (rechts).

Wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, kann Zinkbromid (ZnBr₂) als Additiv eingesetzt werden, um elementares Iod in der Lösung zu komplexieren und damit alle Iodid-Ionen für die Oxidation bereitzustellen. Um dies zu überprüfen, wurde ein Elektrolyt der Zusammensetzung 0,5 M ZnI₂ + 0,25 M ZnBr₂ + 2 M NH₄CI eingesetzt. In mehreren Zyklisierungsversuchen wurde dabei die Ladetiefe, ausgehend von 67 %, schrittweise bis 100 % erhöht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 (links) dargestellt.



Abbildung 15: Zyklisierungsergebnisse für das System 0,5 M ZnI₂ + 0,25 M ZnBr₂ + 2 M NH4Cl bei verschiedenen Ladetiefen (links) und erreichte Zyklenzahl in Abhängigkeit der Ladetiefe mit Ausgleichsgerade für dieselben Versuche (rechts).

Zunächst lässt sich feststellen, dass durch die Zugabe von ZnBr₂ auch bei der standardmäßigen Ladetiefe eine Erhöhung der erreichbaren Zyklenzahl von ca. 40 (siehe Abb. 14, rechts) auf ca. 50 erzielt werden konnte. Durch die erhöhte Konzentration an komplexbildenden Anionen für elementares lod konnte das Ausfällen des lods also besser verhindert werden. Wurde die Ladetiefe erhöht, verringerte sich die erreichbare Zyklenzahl hingegen: Bei 75 % konnten noch ca. 40 Zyklen und bei 85 % ca. 20 Zyklen mit voller Entladekapazität und guter Coulomb-Effizienz

erreicht werden. Bei 100 % Ladetiefe war keine stabile Zyklisierung mehr möglich. Wie in Abbildung 15 (rechts) gezeigt, ist die Zyklenzahl in diesem Bereich also linear abhängig von der Ladetiefe. Erhöht man die Ladetiefe um 1 %, gehen ca. 1,6 Ladezyklen verloren. In allen anderen Versuchen wurde daher lediglich eine Ladetiefe von 67 % verwendet.

Im Weiteren wurden verschiedene Elektrolytsysteme verglichen, die alle Zink-, lodid-, Bromidund Ammonium-Ionen enthielten. Die einzige Ausnahme bildete der von *Xie* et al. [CXe] verwendete Elektrolyt, der aus ZnBr₂, Kaliumiodid (KI) und Kaliumchlorid (KCI) in Wasser besteht. Mit diesem konnte kein einziger Zyklus mit voller Kapazität erreicht werden, wie in Abbildung 16 zu sehen ist. Die Ergebnisse aus dieser Veröffentlichung konnten hier also nicht reproduziert werden. In einem weiteren Versuch wurde das KCI durch NH₄CI ersetzt. Damit konnten ca. 45 Zyklen erreicht werden. Dies zeigt, dass insbesondere das Ammonium zur Stabilisierung der Zink-Kationen in der Lösung wichtig ist und Chlorid offenbar nur eine geringe Rolle spielt. Daraufhin wurde Ammoniumbromid (NH₄Br) als Ersatz für ZnBr₂ und NH₄CI getestet, womit ebenfalls ca. 45 Zyklen erzielt werden konnten. Die Elektrolytzusammensetzung ZnI₂ + NH₄Br eignet sich aufgrund der insgesamt geringeren Ionenzahl besonders für hohe ZnI₂-Konzentrationen. Die drei hier verglichenen, ammonium-haltigen Elektrolyte können also äquivalent verwendet werden.



Abbildung 16: Vergleich verschiedener Elektrolytsysteme durch Zyklisierungsversuche, darunter die Elektrolytzusammensetzung nach [CXe].

Mit dem Ziel die erreichbare Zyklenzahl weiter zu erhöhen, wurde eine Vielzahl weiterer Elektrolytadditive getestet. In Tabelle 1 sind alle weiteren getesteten Elektrolytadditive mit eingesetzten Konzentrationen und eventuell aufgetretenen Verfärbungen der Lösungen bzw. ausgefallenem Niederschlag aufgelistet. Bei den Additiven handelt es sich um Komplexbildner (Salze und Säuren) sowie oberflächenaktive Stoffe (Tenside und Polymere). Zum Beobachten möglicher Verfärbungen und Niederschläge wurden die jeweiligen Lösungen nach Ansetzen eine Woche unter Lichtausschluss gelagert, um die zusätzliche Oxidation durch UV-Licht zu vermeiden. Dabei zeigt eine Gelbfärbung die Bildung von elementarem lod durch Oxidation von lodid an, je dunkler die Färbung desto höher die Konzentration, desto schneller verläuft also die Oxidation. Aus diesem Grund wurden solche Elektrolyte, die zu einer braunen Färbung, also hoher Oxidationsrate, führen, bereits hier aussortiert. Dies waren die freien Säuren sowie Natriumcitrat. Bei sämtlichen oberflächenaktiven Stoffen wurde das Ausfallen von Zinkoxid beobachtet, da die Zink-Kationen nicht komplexiert wurden. Im Weiteren wurden diese Additive daher nur in Kombination mit NH₄CI eingesetzt.

Tabelle 1: Getestete Elektrolytadditive mit eingesetzten Konzentrationen und eventuell aufgetretenen Verfärbungen der Lösungen bzw. ausgefallenem Niederschlag.

Additiv	c [mol/l]	Verfärbung	Niederschlag
Ammoniumacetat (NH₄OAc)	2	gelb	
Ammoniumchlorid (NH₄CI)	2	gelb	
Cholinacetat	1	gelb	
Cholinchlorid	1; 2	gelb	
Citronensäure	1	braun	
Essigsäure (HAc)	1	braun	
Harnstoff	2; 3	gelb	Harnstoff
Natriumcitrat	2; 0,5	braun	Natriumcitrat
Oxalsäure	0,5	braun	
Tetrabutylammoniumbromid (TBAB)	0,0075	keine	lod, ZnO
Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)	0,0075	gelb	ZnO
Polyacrylsäure	0,0075	orange	ZnO
Polyethylenglykol	0,0075	gelb	ZnO
Triton-X-100	0,0075	gelb	ZnO



Abbildung 17: Aufnahmen verschiedener Lösungen von ZnI2 mit oder ohne Additive in Wasser.

Ein Foto einiger angesetzter Elektrolyte ist in Abbildung 17 gezeigt. Unten rechts (Abb. 17f) sieht man als Vergleich die reine ZnI₂-Lösung. Auch diese zeigt eine leichte Gelbfärbung, eine gewisse lodidoxidation ist also immer zu erwarten. Außerdem ist der ZnO-Niederschlag zu erkennen. Die Lösung, der nur Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) als Additiv zugesetzt ist (Abb. 17b), ist farblos und klar, als Niederschlag sind sowohl ZnO als auch elementares lod zu beobachten.

Dieses Additiv ist also nicht für die Zink-Polyiodid-Batterie geeignet, in der es ein Ausfällen von elementarem lod zu verhindern gilt. Interessant ist aber der Vergleich mit der Lösung, der TBAB und NH₄Cl zugesetzt sind (Abb. 17a). Zwar kommt es auch hier zum Ausfällen von lod, allerdings zeigt die Lösung eine Gelbfärbung und wie erwartet kein ausgefallenes ZnO. Dies bedeutet, dass NH₄Cl offenbar nicht nur Zink-Kationen, sondern auch elementares lod in der Lösung komplexieren kann. Die Abbildungen 17c-e zeigen die verschiedenfarbigen Verfärbungen der Lösungen mit Polyacrylsäure, Citronensäure und Essigsäure sowie den ZnO-Niederschlag für erstere.

In einem vorherigen Experiment wurde der pH-Wert des Anolyts während der Zyklisierung beobachtet. Dazu wurde ein pH-Meter in den entsprechenden Elektrolytbehälter gestellt, wobei der Elektrolyt tropfend in und aus dem Behälter geführt wurde. Somit stand der zu vermessende Elektrolyt nicht im Kontakt mit jenem in der Batterie, was nötig war, um eine Verfälschung des von der pH-Elektrode gemessenen Potentials zu vermeiden. In Abbildung 18 (links) ist zu sehen, dass sich der pH-Wert von anfänglich ca. 4,5 innerhalb der ersten Zyklen auf ca. 5,7 erhöhte und danach langsam wieder absank. Am Ende der Zyklisierung lag der pH-Wert bei ca. 5,6. Außerdem schwankte der pH-Wert innerhalb jedes Zyklus', er stieg während des Ladevorgangs und sank während des Entladens wieder ab.



Abbildung 18: Spannung und pH-Wert während der Zyklisierung eines 0,5 M ZnI₂ + 0,25 M ZnBr₂ + 2 M NH₄Cl-Elektrolyten (links) sowie pH-Wert und Färbung verschiedener Puffersysteme (rechts).

Aufgrund dieser Beobachtungen wurden Puffersysteme untersucht, mit dem Ziel den pH-Wert des Elektrolyts über die Zyklisierung konstant zu halten und damit eine höhere Zyklenzahl zu erreichen. Dazu wurden ein Citratpuffer (bestehend aus Natriumcitrat und Zitronensäure) sowie ein Acetatpuffer (Natriumacetat und Essigsäure), beide auch in Kombination mit NH₄Cl, getestet. In Abbildung 18 (rechts) sind die Verfärbungen der gepufferten Elektrolyte bei verschieden eingestellten pH-Werten dargestellt. Dabei zeigten die Citratpuffer generell eine stärkere Verfärbung, wie auch für deren einzelne Komponenten schon beobachtet (s.o.). Für alle vier Systeme konnte beobachtet werden, dass der Grad der Verfärbung mit sinkendem pH-Wert steigt, die Iodidoxidation ist also pH-Wert-abhängig, was sich mit der Literatur deckt. Auch die acetat-haltigen Additive Ammoniumacetat und Cholinacetat wurde in Kombination mit Essigsäure als Puffersystem getestet, auf diese soll hier aber nicht weiter eingegangen werden.

Alle bis hierhin nicht aus den genannten Gründen verworfenen Elektrolytzusammensetzungen wurden mit Hilfe von Zyklovoltammetrie weiter charakterisiert. Dazu wurden jeweils vier

Zyklovoltammogramme bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten von 50, 100, 250 und 500 mV/s gegen eine Zink-Referenzelektrode (Aufbau siehe Kapitel 3.1) aufgenommen. Zwei Voltammogramme für reine Znl₂-Lösung und Znl₂+ZnBr₂+NH₄Cl mit einer Vorschubgeschwindigkeit von je 250 mV/s sind exemplarisch in Abbildung 19 (links) gezeigt.

Die Messung wurde bei der Ruhespannung des Systems, bei ca. 1,2 V, gestartet und lief zunächst in negative Richtung. Bei ca. -0,07 V fiel der gemessene Strom plötzlich ab, hier begann die Zinkreduktion, elementares Zink wurde auf der Arbeitselektrode abgeschieden. Aufgrund der Kristallisationsüberspannung, die beim Abscheiden von Zink aufgebracht werden muss, begann die Reduktion nicht bereits bei 0 V. Das Umkehrpotential wurde in den hier diskutierten Zyklovoltammogrammen bei -0,6 V gewählt, um die Wasserstoffbildung, die bei niedrigeren Potentialen dominieren würde, zu verhindern. Der Nulldurchgang, bei dem die Zinkoxidation beginnt, lag bei ca. -0,04 V, also höher als der Beginn der Reduktion. Dabei bildete sich der sogenannte "nucleation loop", der bei Abscheidungen üblich ist. Bei ca. 1,24 V begann die lodidoxidation und elementares lod, das als Triiodid komplexiert wird, entstand. Das zweite Umkehrpotential wurde hier bei 1,7 V gewählt, um Nebenreaktion wie die Bildung von elementarem Brom zu verhindern. Der zweite Nulldurchgang lag bei ca. 1,36 V, hier begann schließlich die Reduktion des zuvor gebildeten Triiodids.



Abbildung 19: Zyklovoltammogramme für reine ZnI₂-Lösung und ZnI₂+ZnBr₂+NH4Cl mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s (links) sowie Auftragung des Stroms und der Ladung aus dem Zyklovoltammogramm für den ZnI₂+ZnBr₂+NH4Cl-Elektrolyten gegen die Zeit (rechts).

Mit Hilfe der Zyklovoltammogramme wurde die Reversibilität der Zinkabscheidung und- Auflösung für die verschiedenen Elektrolytsysteme analysiert. Diese ergibt sich aus dem Quotienten der bei beiden Vorgängen geflossenen elektrischen Ladungen nach Gleichung 7. Dabei ist die Ladung des Ladevorgangs Q_{Laden} die Differenz zwischen der bis zum Ende der Reduktion geflossenen Ladung Q_{red} und der Anfangsladung Q_0 und die des Entladevorgangs die Differenz zwischen der bis zum Ende der Oxidation geflossenen Ladung Q_{ox} und Q_{red} . In Abbildung 19 (rechts) sind Strom- und Ladungsverlauf in Abhängigkeit der Zeit exemplarisch für das Zyklovoltammogramm des Znl₂+ZnBr₂+NH₄Cl-Elektrolyten in Abb. 19 (links) dargestellt.

$$Rev. = \frac{Q_{Entladen}}{Q_{Laden}} = \frac{Q_{ox} - Q_{red}}{Q_{red} - Q_0}$$
(Gleichung 7)

Es wurde eine Vielzahl von Elektrolytsystemen mit Additiven in zahlreichen Kombinationen getestet. Alle, die bei der Zyklovoltammetrie erfolgsversprechende Reversibilitäten zeigten und daraufhin auch in Zyklisierungen getestet wurden, sind mit den zusammengefassten Ergebnissen

in Tabelle 2 aufgelistet. Zusätzlich zu den genannten Additiven enthielten alle Lösungen 0,5 M ZnI₂ und 0,25 M ZnBr₂ (die reine ZnI₂-Lösung enthielt keine ZnBr₂).

Tabelle 2: In der Zyklisierung untersuchte Elektrolytsysteme mit Additivkonzentrationen,durchschnittlichen Reversibilitäten aus der Zyklovoltammetrie sowie erreichten Zyklenzahlenund durchschnittlichen Coulomb-Effizienzen aus der Zyklisierung. Die rotmarkierten Systemewurden nicht weiter untersucht.

Additiv(e)	c [mol/l]	Ø Rev.	Z 1	Z ₂	Ø CE
Keines (nur Znl ₂)		65,7 %	1	1	92,3 %
NH₄CI	2	98,1 %	48	43	96,7 %
NH₄OAc	2	84,7 %	31	38	96,2 %
Cholinchlorid	2	95,7 %	2	0	91,8 %
Harnstoff	2	99,0 %	4	11	95,8 %
Harnstoff NH₄Cl	1 1	99,1 %	36	26	96,6 %
Essigsäure (pH 6) Natriumacetat NH₄Cl	0,058 1 2	83,3 %	46	26	97,4 %
Essigsäure (pH 6) Natriumacetat NH₄Cl	0,058 1 1	89,7 %	18	11	97,6 %
CTAB NH₄CI	0,001 1	99,5 %	43	-	97,0 %
Polyethylenglykol	0,0075	95,6 %	0	0	-
Polyethylenglykol NH₄Cl	0,0075 1	95,7 %	1	0	79,4 %

Im Vergleich zur reinen ZnI₂-Lösung (65,7 %) zeigten diese alle Reversibilitäten von über 80 %. Es konnte jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Reversibilität der Zinkreaktion und der erreichbaren Zyklenzahlen in je zwei Zyklisierungen gefunden werden. So konnten beispielsweise mit 2 mol/I Harnstoff als Additiv nur 4 bzw. 11 Zyklen mit nahezu voller Kapazität erreicht werden, obwohl die durchschnittliche Reversibilität der Zinkabscheidung bei 99,0 % lag. Im Gegensatz dazu wurden mit dem acetat-gepufferten Elektrolytsystem bei einem pH-Wert von 6 und 2 M NH₄Cl, das nur 83,3 % durchschnittliche Reversibilität zeigte, bis zu 46 Zyklen erzielt. Mit Cholinchlorid und Polyethylenglykol (bei letzterem trotz Zugabe von NH₄Cl) war gar keine stabile Zyklisierung möglich. Insgesamt konnte mit keinem Elektrolytsystem eine noch höhere Zyklenzahl als mit dem ZnI₂+ZnBr₂+NH₄Cl-System erreicht werden. Die in Tabelle 2 rot markierten Systeme wurden nicht weiter untersucht. Die übrigen, die zufriedenstellende Zyklenzahlen und durchschnittliche Coulomb-Effizienzen von mehr als 96 % aufwiesen, wurden im Folgenden hinsichtlich ihrer Zink-Morphologie untersucht.

Zur Untersuchung der Zinkabscheidungen wurde die Flussbatterie nur einmal geladen und dann der Anoden-Graphitfilz entnommen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Bereits mit bloßem Auge ließ sich erkennen, dass das Zink bei allen Filzen auf der Membranseite recht gleichmäßig und auf der Flussfeldseite hauptsächlich den Serpentinen folgend abgeschieden wurde, wie in Abbildung 20 zu sehen ist.



Abbildung 20: Fotos von Zinkdepositen auf beiden Seiten der Graphitfilze für sechs ausgewählte Elektrolytsysteme.

Die Morphologie der Zinkdeposite wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht, die Aufnahmen der sechs Filze von beiden Seiten mit je tausendfacher Vergrößerung sind in Abbildung 21 gezeigt. Es fällt auf, dass die aus reiner Znl₂-Lösung abgeschiedenen Deposite flache Oberflächen aufwiesen, insbesondere diese auf den Graphitfasern der Flussfeldseite. Auf der Membranseite war eine dicht vernetzte Struktur zu erkennen, deren Oberseite durch die bei der Abscheidung aufliegende Membran ebenfalls flach war. Alle anderen Deposite unterschieden sich davon klar und zeigten untereinander keine signifikanten Unterschiede. Da diese alle aus ammonium-haltigen Elektrolyten stammten, schien dieses Additiv für die erhaltene Zink-Morphologie ausschlaggebend zu sein. Die weiteren Additive beeinflussten diese, wenn sie es taten, also nur in geringem Maße. Die Deposite auf den Graphitfasern an der Flussfeldseite zeigten eine deutlich rauere Oberfläche als die aus reiner Znl₂-Lösung. An der Membranseite entstanden klumpige Deposite, die sich mal auf und mal zwischen den Fasern befanden. Eine großflächige Bedeckung der Filzoberfläche, wie bei den Depositen aus reiner Znl2-Lösung, konnte nicht beobachtet werden. Eine Besonderheit in dieser Gruppe der ammonium-haltigen Elektrolytsysteme zeigte jedoch jenes, das CTAB enthielt. Die daraus abgeschiedenen Zinkdeposite wiesen eine deutlich geringere Größe auf, was aber offenbar keinen Einfluss auf die erreichbare Zyklenzahl ausübte.

Die für alle ammonium-haltigen Systeme beobachteten, raueren Oberflächen der Zinkdeposite sorgten für eine höhere Oberfläche derselben. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich dies positiv auf die Wiederauflösbarkeit und damit auf die erreichbare Zyklenzahl für diese Systeme auswirkte.



Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zinkdepositen auf beiden Seiten der Graphitfilze in tausendfacher Vergrößerung für sechs ausgewählte Elektrolytsysteme.

Für die beiden Systeme reine Znl₂-Lösung und Znl₂+ZnBr₂+NH₄Cl wurde der Graphitfilz an der Stelle eines sichtbaren Serpentinenkanals durchgeschnitten und der entstandene Querschnitt ebenfalls mit Hilfe von REM-Aufnahmen untersucht. Diese sind in Abbildung 21 gezeigt, dafür wurden je drei Aufnahmen kombiniert, um die gesamte Dicke des Filzes abzubilden. Am linken Bildrand sind die jeweils der Membran zugewandten Seiten zu sehen. In beiden Fällen ist direkt auf der Filzoberfläche eine dünne, helle Zinkschicht zu sehen. Direkt innerhalb davon sind hingegen nur wenige Zink-Partikel zu erkennen. Auf der Flussfeldseite scheint die Menge an abgeschiedenem Zink hingegen graduell in Richtung Filzmitte abzunehmen.

Diese Phänomene lassen sich durch die unterschiedlichen Transportmechanismen der Zink-Kationen auf beiden Seiten des Filzes erklären. Auf der Membranseite diffundieren die Kationen durch die Membran zum Filz, was ein langsamer Prozess ist. Sobald sie die Oberfläche des Filzes erreichen, werden sie dort sofort reduziert und abgeschieden. Nur wenige Ionen dringen also in den Filz vor. Auf der Flussfeldseite wird der Elektrolyt durch den Druck der Pumpe in den Filz gedrückt, die Geschwindigkeit der Teilchen ist im Vergleich zu den diffundierenden Teilchen deutlich erhöht. Dadurch kann ein größerer Teil der Zink-Kationen in das Filzinnere gelangen, bevor er reduziert und damit abgeschieden wird.



Abbildung 22: Kombination aus je 3 REM-Aufnahmen von Querschnitten durch den Graphitfilz an der Stelle eines Serpentinenkanals für reine ZnI₂-Lösung (oben) und für den ZnI₂+ZnBr₂+NH₄Cl-Elektrolyten (unten).

Zur Quantifizierung der Zinkverteilung in den Graphitfilzen wurden die REM-Aufnahmen aus Abbildung 22 mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Mit dieser Messmethode können die auftretenden, chemischen Elemente kartiert werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 (links) gezeigt. Die Kombinationen aus den jeweils drei Aufnahmen wurden in zwölf gleichgroße Abschnitte unterteilt und für die ebenfalls jeweils drei EDX-Messungen die Menge an für Zink gemessenen Punkte (blau) für jeden Abschnitt gezählt. Die erhaltenen Werte wurden für jeden Abschnitt in Abbildung 23 (rechts) graphisch dargestellt.

Diese Auswertung zeigte für beide Fälle die höchste Zinkmenge im Abschnitt direkt an der Membranseite und die zweithöchste direkt an der Flussfeldseite. Die plötzliche Abnahme der Zinkmenge von der Membranseite und die graduelle Abnahme von der Flussfeldseite, jeweils in Richtung Filzmitte, konnte für das $ZnI_2+ZnBr_2+NH_4CI-System$ hier gut bestätigt werden. Für die reine ZnI_2 -Lösung wurde für beide Filzseiten ein ähnliches Abnehmen der Zinkmenge in Richtung Filzmitte beobachtet. Das Verhältnis der Zinkmengen an der Membranseite (Abschnitt 1) zur Filzmitte (Durchschnitt in Abschnitt 6) war hier 85/39 = 2,2, für das $ZnI_2+ZnBr_2+NH_4CI-System$ hingegen 100/20 = 5.

Es ergibt sich die Frage, ob solch ein dicker Graphitfilz für diesen Batterietyp zielführend ist, oder ein weniger dicker ausreichend wäre. Mit letzterem könnte, aufgrund eines geringeren elektrischen Widerstands, die erreichbare Leistungsdichte eventuell erhöht werden.



Abbildung 23: EDX-Messungen für Zink (blaue Punkte) mit Aufteilung in je 12 Abschnitte (links) und Zahl der Zink-Punkte pro Abschnitt (rechts) für reine ZnI₂-Lösung (oben) und für den ZnI₂+ZnBr₂+NH₄Cl-Elektrolyten (unten).

3.2.3 Vergleich von Nafion-Membranen unterschiedlicher Dicke

Die drei Nafion-Membranen mit den Bezeichnungen N115, NR212 und NR 211 wurden verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Dicke, durchschnittliche Effizienzen aus Zyklisierungsversuchen und Widerstand aus der linearen Anpassung von Strom-Spannungs-Kurven für drei untersuchte Nafion-Membranen.

Membran	Dicke [µm]	Ø CE [%]	Ø VE [%]	Ø EE [%]	R [mΩ]
NR211	25	88,9	92,5	82,3	126
NR212	50	97,5	92,0	89,7	135
N115	127	97,4	91,6	89,3	145

Die coulombschen (CE), die voltaischen (VE, Verhältnis der durchschnittlichen Entlade- und Ladespannung) und die energetischen Effizienzen (EE, Produkt von CE und VE) für Zyklisierungsversuche mit den drei Membranen sind in Abbildung 24 dargestellt. Für die NR212 und die N115 konnte über die gesamte Zyklisierungsdauer von 30 Zyklen eine konstant hohe CE von über x % beobachtet werden. Bei der NR211 bricht diese (und damit auch die EE) hingegen nach ca. 18 Zyklen ein. Die durchschnittliche CE liegt daher nur bei 88,9 % (Tabelle 3), während sie für die NR212 und N115 fast gleich ist und bei über 97 % liegt. Im Gegensatz dazu wurde für die NR211 die höchste durchschnittliche VE beobachtet, welche mit zunehmender Membrandicke sinkt. Die höchste EE wurde folglich für die die Nafion NR212 mit mittlerer Dicke erreicht, die damit in diesem Vergleich am besten abschneidet.



Abbildung 24: Coulombsche, voltaische und energetische Effizienzen für Zyklisierungen mit drei Nafion-Membranen unterschiedlicher Dicke.

In Abbildung 25 (links) sind die Ergebnisse von Diffusionstests von Iod durch die Membranen dargestellt. Dazu wurde die Flusszelle wie üblich aufgebaut, jedoch wurde statt des Anolyten VE-Wasser und statt des Katholyten eine 0,83 M Kaliumtriiodid-Lösung, welche einer zu zwei Dritteln geladener 2,5 M lodid-Lösung entspricht, eingefüllt. Dann wurden die "Elektrolyte" für 21 h durch die Zelle gepumpt, jedoch ohne elektrischen Stromfluss. Daraufhin wurde der "Anolyt" entnommen und mit einer Natriumthiosulfat-Maßlösung titriert, mit einer Stärke-Lösung als Indikator. Die gemessene Iod-Konzentration im "Anolyten" stieg mit abnehmender

Membrandicke, diese Abhängigkeit scheint exponentiell zu sein. Die Diffusion von Triiodid durch die Membran soll durch die Kationenaustauschermembran verhindert werden, weil dieses mit dem auf der Anode abgeschiedenen Zink abreagieren kann, sodass sich die Zelle selbst entlädt. Mit dieser Selbstentladung lässt sich die geringere durchschnittliche CE und das frühe Abnehmen der CE nach ca. 18 Zyklen für die dünne NR211 erklären. Für die NR212 scheint die Selbstentladung hingegen so gering zu sein, dass kein Unterschied in der CE im Vergleich zur N115 festgestellt werden konnte.

Strom-Spannungs-Kurven für alle drei Membranen sind in Abbildung 25 (rechts) gezeigt. Auch hier lässt sich ein klarer Trend erkennen: Je dicker die Membran, desto schneller fiel die Spannung ab. Legt man an die Kurven im Bereich von 50 bis 100 mA/cm², die dort fast linear verlaufen, Ausgleichsgeraden an, ergeben sich die in Tabelle 3 gezeigten ohmschen Widerstände der gesamten Zellen. Da sich die Aufbauten nur durch die eingesetzte Membran unterschieden, kann die Differenz auf selbige zurückgeführt werden. Mit diesen Unterschieden in den ohmschen Widerständen der Membranen lassen sich die Unterschiede in den durchschnittlichen VE erklären.



Abbildung 25: Iodkonzentration, gemessen nach Diffusionstests und theoretisch verlorene Kapazität pro Zyklus in Abhängigkeit der Membrandicke (links) sowie Strom-Spannungs-Kurven (rechts) für drei verschiedene Nafion-Membranen.

3.2.4 Erhöhung der aktiven Fläche auf 100 cm²

Dem grundlegenden Prinzip der 25 cm²-Zelle folgend wurde eine Vollzelle mit 100 cm² aktiver Fläche konstruiert. Dabei wurden zwischen zwei Gehäuseplatten Kupferplatten als Stromabnehmer, Graphitplatten mit eingefrästen Flussfeldern und Flussrahmen aus PTFE sowie Flachdichtungen aus FKM zwischen den Komponenten eingesetzt. In die Graphitplatten wurden drei verschiedene Typen von Flussfeldern eingefräst: Das "flow-through"-Design (FT), in dem der Elektrolyt zwischen einzelnen Verteilerkanälen an Ein- und Auslass durch den Graphitfilz gepresst wird, das "interdigitated"-Design (IDFF), bei dem viele parallele Ein- und Auslasskanäle über die aktive Fläche alternieren und das Serpentinen-Design (SFF), bei dem der Elektrolyt unter dem Filz entlang geführt wird. Die Flussrahmen wurden in zwei verschiedenen Dicken gefertigt, um die Graphitfilzkompression variieren zu können (11 % und 33 %). Des Weiteren wurde die Elektrolytversorgung durch ein Z-Fluss-System realisiert. Das bedeutet, dass der Elektrolyt durch eine der beiden Gehäuseplatten in die Zelle geleitet wird, aber durch die andere wieder hinaus. Dies ist für eine parallele Versorgung der Zellen in einem Zellstapel nötig, die Zelle ist damit also prinzipiell erweiterbar. Fotografien der Zelle in mehreren Aufbaustadien, sowie Schemata der drei Flussfeldtypen und des Z-Flusses (für einen Zweizeller) sind in Abbildung 26 gezeigt.



Abbildung 26: Fotos vom Aufbau der 100 cm²-Zelle: Gehäuse, Stromableiterplatte und Flussfeldplatte, darauf Flussrahmen und Graphitfilz, darauf Dichtung und Membran, gesamte Zelle (oben von links nach rechts), schematische Darstellungen der drei Flussfeldklassen flowthrough, interdigitated und Serpentinen inkl. Querschnitte sowie des Z-Flusses in einem Zweizeller (unten von links nach rechts).

In Tabelle 4 sind die Parameter für die gefertigten Flussfeldplatten aufgelistet. Wie dort ersichtlich ist, wurden vier verschiedene Ausführungen des Serpentinen-Flussfelds gefertigt. Ausgehend vom SFF 3x1x1x1 wurden dafür je einmal die Kanalbreite und die Anzahl der parallelen Kanäle erhöht bzw. die Kanaltiefe verringert.

Parameter	FT	IDFF	SFF 3x1x1x1	SFF 3x2x1x1	SFF 5x1x1x1	SFF 5x1x1x0.7
Parallele Kanäle	-	2 x 25	3	3	5	5
Kanalbreite [mm]	2	1	1	2	1	1
Stegbreite [mm]	-	1	1	1	1	1
Kanaltiefe [mm]	2	1	1	1	1	0,7

Tabelle 4: Parameter der sechs in der 100 cm²-Zelle verglichenen Flussfelder. Breite und Tiefe
der Verteilerkanäle im IDFF entsprechen denen im FT.

Die sechs verschiedenen Flussfelder wurden zunächst mit Hilfe von Strömungssimulation charakterisiert. Dazu wurden Negative der Konstruktionszeichnungen mit vereinfachten Ein- und
Auslässen in das Simulations-Programm *AVL-Fire* übertragen und mit einem Graphitfilz verbunden. Letzterer wurde als poröser Kasten mit 4 mm Dicke (11 % Kompression), 80 % Porosität und 80 µm durchschnittlichem Porendurchmesser ausgeführt. Der Fluss des Elektrolyten vom Ein- zum Auslass und durch den Graphitfilz wurde mit einer Eingangsflussrate von 120 ml/min und den Eigenschaften von Wasser simuliert. Die resultierenden Fließgeschwindigkeiten des Elektrolyten (kombiniert in alle Raumrichtungen) in der Mitte des Graphitfilzes für alle sechs Flussfelder sind in Abbildung 27 graphisch dargestellt.



Abbildung 27: Fließgeschwindigkeiten des Elektrolyten in der Mitte des Graphitfilzes für die sechs untersuchten Flussfelder (oben). Der Einlass ist (wie in Abb. 26) jeweils unten rechts und der Auslass oben links lokalisiert. Bei den letzten beiden SFF sind die Einlässe nach unten links verschoben. Querschnitt für das IDFF (unten).

Die höchsten Fließgeschwindigkeiten wurden für alle sechs Flussfelder über den jeweiligen Auslasspunkten beobachtet. Für das IDFF sind außerdem erhöhte Fließgeschwindigkeiten an den Übergängen von den Verteiler- zu den einzelnen Kanälen sowie insbesondere am Ende des Einlass-Verteilerkanals zu erkennen. Für alle Ausführungen des SFF konnten Geschwindigkeitsmaxima oberhalb der Serpentinen beobachtet werden. Je geringer die Anzahl der Serpentinen, desto höher fiel entsprechend die Elektrolytgeschwindigkeit aus.

Dies führte bei geringer Serpentinenzahl zu einer unregelmäßigen Verteilung des Elektrolyten im Graphitfilz. Während beim SFF 3x1x1x1 ein großer Bereich gleichmäßiger Geschwindigkeit in der Filzmitte erreicht werden konnte, fielen diese bei den anderen Vertretern dieser Klasse deutlich kleiner aus. Es kam im Vergleich zum SFF 3x1x1x1 außerdem zu größeren Zonen mit sehr

geringen Geschwindigkeiten in den Ecken der Flussfelder. Die größten Veränderungen durch die Verbreiterung der Kanäle (SFF 3x2x1x1) bzw. die Erhöhung der Anzahl paralleler Kanäle (SFF 5x1x1x1) sind also auf die damit einhergehende Verringerung der Serpentinenzahl zurückzuführen. Die Verringerung der Kanaltiefe beim SFF 5x1x1x0.7 führte nur zu einer leicht geringeren Ausprägung der Geschwindigkeitsmaxima oberhalb der Serpentinen im Vergleich zum SFF 5x1x1x1.

Beim IDFF konnten, abgesehen von den oben erwähnten Maxima, auf der gesamten aktiven Fläche nur sehr geringe Fließgeschwindigkeiten am unteren Ende der Skala beobachtet werden. Eine Erklärung dazu liefert der ebenfalls in Abbildung 27 gezeigte Querschnitt. Darin ließ sich erkennen, dass sich der Elektrolyt zum großen Teil nur über die Stege zwischen den Kanälen bewegt, aber gar nicht tief in den Graphitfilz vordringt. Im Gegensatz dazu wurden beim FT gleichmäßig sehr hohe Fließgeschwindigkeiten über die gesamte aktive Fläche erzielt.

Mit Hilfe von Impedanzspektroskopie wurden die ohmschen Widerstände der Gesamtzellen mit den sechs verschiedenen Flussfeldplatten und den jeweils zwei verschiedenen Graphitfilzkompressionsraten ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 dargestellt. Für alle sechs Flussfelder konnte wie erwartet der jeweils niedrigere Widerstand mit der höheren Graphitfilzkompression erreicht werden. Für beide Kompressionsraten wurden die geringsten Widerstände für das FT und die höchsten für das IDFF gemessen. Die Werte für alle SFF lagen dazwischen, unterschieden sich jedoch kaum voneinander. Diese Ergebnisse lassen sich mit denen aus der Strömungssimulation erklären: Das FT zeigte die höchste und gleichmäßigste Elektrolytverteilung, was zu einem geringen elektrischen Widerstand führte, der höchste Widerstand wurde für das IDFF mit den niedrigsten Fließgeschwindigkeiten gemessen.



Abbildung 28: Ohmsche Widerstände für alle sechs Flussfelder und je zwei Graphitfilzkompressionsraten (11 % und 33 %) aus der Impedanzspektroskopie.

Strom-Spannungs-Kennlinien, ebenfalls für alle sechs Flussfelder mit beiden Filzkompressionsraten, sind in Abbildung 29 (oben) gezeigt, bei all diesen Versuchen wurde eine Flussrate von 120 ml/min verwendet. Alle Kurven zeigten ähnliche Verläufe: Sie fielen zunächst nahezu linear und nur langsam ab. Zwischen 100 und 250 mA/cm² begann die Spannung schneller abzunehmen, bevor sie ab ca. 250 mA/cm² sehr plötzlich abfiel und bei ca. 300 mA/cm² die Abbruchspannung von 0,1 V erreichte. Letzteres Phänomen war auf das rapide Abnehmen des Ladezustands bei den hohen Stromdichten zurückzuführen, sodass frischer Elektrolyt nicht mehr schnell genug nachgeführt werden konnte.

Im Falle von 11 % Filzkompression lagen die Kurven für alle sechs Flussfelder sehr nahe beieinander. Lediglich die des IDFF verlief eindeutig unterhalb der übrigen, was sich erneut auf die schlechte Elektrolytverteilung zurückführen ließ. Deutlichere Unterschiede ließen sich bei 33 % Filzkompression erkennen: Die Kurve für das IDFF war hier noch klarer von den übrigen zu unterscheiden und zeigte einen sehr ähnlichen Verlauf zu der bei 11 % Filzkompression. Dies lässt sich mit dem nur geringen Unterschied der ohmschen Widerstände erklären. Für alle anderen Flussfelder war der Betrag der Steigung zu Beginn der Kurven aufgrund der deutlich geringeren Widerstände viel geringer. Hier sind außerdem erstmals klare Unterschiede zwischen den verschiedenen SFF zu erkennen: Die beiden Vertreter mit drei parallelen Kanälen schnitten deutlich besser ab als die beiden mit fünf, innerhalb dieser beiden Gruppen konnten jedoch keine Unterschiede beobachtet werden. Der Parameter Anzahl paralleler Kanäle war also für die SFF der einzige entscheidende Faktor. Wie in der Strömungssimulation gezeigt, ist dies vor allem auf die Anzahl der Serpentinen zurückzuführen, wobei das verhältnismäßig gute Abschneiden des SFF 3x2x1x1 dadurch nicht zu erklären ist. Das eindeutig beste Ergebnis konnte mit dem FT erzielt werden, was auf die gute Elektrolytverteilung und den geringen ohmschen Widerstand zurückzuführen war.



Abbildung 29: Strom-Spannungs-Kennlinien für die sechs untersuchten Flussfelder bei 11 % (oben links) und 33 % Graphitfilzkompression (oben rechts), Coulomb-Effizienzen für Zyklisierungen mit je einem Vertreter der drei Flussfeldklassen bei 11 % Filzkompression und Strom-Spannungs-Kurven mit 2,5 mol/l ZnI2 für je einen Vertreter der drei Flussfeldklassen bei 33 % Filzkompression.

Seite 39 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 21001 N

Aufgrund der insgesamt geringen Unterschiede in der Klasse der SFF wurde im Weiteren nur das SFF 3x1x1x1 weiter mit dem FT und dem IDFF verglichen. Um den Einfluss des rapide absinkenden Ladezustands am Ende der Strom-Spannungs-Kennlinien zu eliminieren, wurden weitere Experimente mit erhöhter Elektrolytkonzentration durchgeführt. Die resultierenden Kurven, die mit der Elektrolytzusammensetzung 2,5 mol/l Znl₂ + 4 mol/l NH₄Br aufgenommen wurden, sind in Abbildung 29 (rechts unten) gezeigt. Die Kennlinien verlaufen durchgehend nahezu linear und fallen nicht bei hohen Stromdichten aufgrund der unzureichenden Elektrolytversorgung ab. Für das FT konnte damit eine Stromdichte von fast 600 mA/cm² erreicht werden, für IDFF und SFF je über 400 mA/cm².

In Abbildung 29 (links unten) sind Zyklisierungsergebnisse für die drei Flussfelder dargestellt. Diese Versuche wurden wieder mit dem bekannten Elektrolyten mit 0,5 M Znl₂ durchgeführt. Auch hier schneidet das FT am besten ab und erreicht ca. 65 Zyklen, bevor die Coulomb-Effizienz plötzlich abfällt. Dies ist also eine Steigerung gegenüber den durchschnittlich 50 Zyklen in der 25 cm²-Zelle. Es folgen das SFF 3x1x1x1 mit knapp 50 und das IDFF mit gut 40 Zyklen hoher Coulomb-Effizienz. Diese Ergebnisse passen gut zu denen aus Strömungssimulation, Impedanzspektroskopie und Strom-Spannungs-Kurven.



3.2.5 Erhöhung der aktiven Fläche auf 250 cm²

Abbildung 30: Fotos der drei verschiedenen gefertigten Flussfeldplatten FT, SFF und IDFF (oben v.l.n.r.), einer SFF-Platte mit erstem Rahmen, mit Flachdichtung und Flussrahmen und der gesamten 250 cm²-Zelle (unten v.l.n.r.).

In einem weiteren Schritt wurde die aktive Fläche weiter auf 250 cm² erhöht. Dazu wurde das Konzept der 100 cm²-Zelle weiterentwickelt und besser für den im weiteren Projektverlauf

angestrebten Zellstapelaufbau angepasst. Es wurde ein weiterer Rahmen aus PTFE pro Halbzelle eingeführt, der die jeweilige Flussfeldplatte in sich aufnimmt. Die Elektrolytverteilung wurde in diesen Rahmen verlegt, damit der Elektrolyt nur auf der aktiven Fläche elektrisch kontaktiert wird. Es wurden drei verschiedene Flussfeldplatten mit je einem Vertreter von FT, SFF und IDFF gefertigt. Fotos der Platten, mit beiden Rahmen und der gesamten Zelle sind in Abbildung 30 gezeigt.

Die gefertigten Vertreter der drei Flussfeldklassen wurden im Vorhinein mit Hilfe von Strömungssimulation ausgewählt. Dazu wurden insgesamt elf verschiedene Flussfelder simuliert, die in Tabelle 5 aufgelistet sind.

FT Kanalbreite x Kanaltiefe [mm]	SFF Kanalanzahl x Kanalbreite x Kanaltiefe x Stegbreite [mm]	IDFF Kanalanzahl x Kanalbreite x Kanaltiefe x Stegbreite [mm]
FT 6x3	SFF 3x3x2x2	IDFF 20x2x2x2
FT 6x2	SFF 3x3x2x1	IDFF 20x2x1x2
FT 7x1	SFF 5x1x1x1	IDFF 27x2x2x1
FT 7x2	-	IDFF 42x1x1x1

Tabelle 5: Auflistung der mittels Strömungssimulation untersuchten Flussfelder mit den jeweiligen Parametern für 250 cm² aktive Fläche.

In Abbildung 31 sind die aus der Simulation erhaltenen Fließgeschwindigkeiten am Ende des Graphitfilzes (also direkt an der Membran) und sogenannte "Streamlines" bei einer Flussrate von 420 ml/min für je zwei Vertreter der drei Flussfeldklassen dargestellt. Ausgewählt wurden jeweils der Vertreter, der schließlich für die Fertigung ausgewählt wurde, und der, dessen Ergebnisse sich am stärksten vom ersten unterschieden. Die Streamlines sind als eine Art Feldlinien zu verstehen und zeigen damit die Bereiche an, durch die sich der Elektrolyt größtenteils bewegt; und zwar nicht nur in der Ebene an der Membran, sondern über die gesamte Filzdicke und die Kanäle der Flussfelder. Sie sollten nicht als Pfade einzelner Teilchen missverstanden werden. In Tabelle 6 sind außerdem Druckverluste, durchschnittliche und maximale Fließgeschwindigkeiten sowie der Faktor zwischen beiden zusammengefasst. Dieser "Gleichmäßigkeitsfaktor" gibt Auskunft über die Gleichmäßigkeit der Elektrolytverteilung über die aktive Fläche:

durchschnittliche Fließgeschw. = Gleichmäßigkeitsfaktor · maximale Fließgeschw.

Insgesamt sind die Simulationsergebnisse gut mit denen für 100 cm² aktive Fläche vergleichbar. Die höchsten Fließgeschwindigkeiten des Elektrolyten wurden auch hier an den Ein- und Auslässen, an den einzelnen Serpentinen sowie am Ende des Verteilerkanals beim IDFF beobachtet. Hohe Fließgeschwindigkeiten über die ganze aktive Fläche konnten für das FT 6x3 erreicht werden. Dies spiegelt auch der mit Abstand höchste Gleichmäßigkeitsfaktor für dieses Flussfeld wieder. Im Gegensatz dazu wurden für das FT 7x1 zwar sehr hohe Fließgeschwindigkeiten auf einer geraden Linie zwischen Ein- und Auslass sowie die höchsten Werte aller Flussfelder beobachtet, jedoch nur sehr geringe in den gegenüberliegenden Ecken. Der Gleichmäßigkeitsfaktor fiel entsprechend gering aus. Die Streamlines für das FT 6x3 zeigten den gewollten Elektrolytweg: Der Elektrolyt wird zunächst im Verteilerkanal auf die gesamte Breite des Flussfelds verteilt, strömt dann in nahezu vertikaler Richtung über die aktive Fläche

und wird im Auslasskanal aufgefangen. Die Streamlines für das FT 7x3 zeigten hingegen, dass der Elektrolyt in diesem Fall größtenteils am Einlasspunkt in den Graphitfilz gedrückt wird und sich diagonal über die aktive Fläche zum Auslass bewegt. Dies lässt sich auf den deutlich geringeren Querschnitt der Verteilerkanäle und den damit verbundenen Flusswiderstand zurückzuführen. Für das FT 7x3 wurde außerdem ein viel höherer Druckverlust als für das FT 6x3 erhalten. Das FT 6x3 schneidet also eindeutig am besten ab und wurde daher für die Fertigung ausgewählt.



Abbildung 31: Fließgeschwindigkeiten am Ende des Graphitfilzes (direkt an der Membran) und "Streamlines" für je zwei Vertreter der drei Flussfeldklassen FT, SFF und IDFF bei einer Flussrate von 420 ml/min, Ein- bzw. Auslass sind jeweils unten rechts bzw. oben links lokalisiert.

Die durchschnittliche Fließgeschwindigkeit fiel für das SFF 3x3x2x2 deutlich niedriger aus als für die untersuchten FT, trotzdem ließ sich eine recht hohe und gleichmäßige Geschwindigkeit in der Mitte der aktiven Fläche beobachten. Lediglich in den beiden Ecken ohne Ein-oder Auslass ist die Fließgeschwindigkeit deutlich erniedrigt. Für dieses Flussfeld wurde der zweithöchste Gleichmäßigkeitsfaktor erhalten, der Druckverlust ist dem des FT 6x3 sehr ähnlich. Die Streamlines zeigen zum Teil ein Verhalten ähnlich dem FT, bei dem der Elektrolyt in vertikaler Richtung zwischen den Kanälen durch den Filz fließt. Die Ergebnisse für das SFF 5x1x1x1 sind gut mit denen des FT 7x1 vergleichen. Auch hier hingegen zu waren hohe Fließgeschwindigkeiten auf der Diagonale zwischen Ein- und Auslass zu beobachten, sowie große Zonen mit niedrigen Geschwindigkeiten in den Ecken. Die Streamlines zeigen auch hier, dass der Elektrolyt zum großen Teil am Punkt des Einlasses in den Graphitfilz gedrückt wird und

diesen diagonal in Richtung Auslass durchfließt. Dies lässt sich erneut auf den geringen Kanalquerschnitt zurückführen. Daraus resultierte zum einen ein deutlich niedrigerer Gleichmäßigkeitsfaktor als für das SFF 3x3x2x2 und zum anderen ein mehr als doppelt so hoher Druckverlust. Aus diesen Gründen wurde das SFF 3x3x2x2 für die Fertigung ausgewählt.

Flussfeld	Druckverlust [Pa]	Durchschnittliche Fließgeschwin- digkeit [mm/s]	Maximale Fließgeschwin- digkeit [mm/s]	Gleichmäßigkeits- faktor
FT 6x3	3105	13,4	76,2	0,176
FT 7x1	5469	18,2	269,0	0,068
SFF 3x3x2x2	3030	9,4	96,3	0,098
SFF 5x1x1x1	6515	16,2	223,6	0,073
IDFF 20x2x2x2	2738	3,5	62,5	0,056
IDFF 42x1x1x1	5654	9,0	116,0	0,078

Tabelle 6: Druckverlust, durchschnittliche und maximale Fließgeschwindigkeiten sowie Gleichmäßigkeitsfaktoren für sechs ausgesuchte Flussfelder bei einer Flussrate von 420 ml/min.

Für das IDFF 20x2x2x2 wurden die niedrigsten durchschnittlichen und maximalen Fließgeschwindigkeiten aller Flussfelder beobachtet. Aus der extrem niedrigen durchschnittlichen Geschwindigkeit resultierte außerdem auch der niedrigste Gleichmäßigkeitsfaktor aller Flussfelder. Die Streamlines zeigen, dass der Elektrolyt durchaus durch die Kanäle fließt, zum Teil aber auch aus dem Verteilerkanal direkt in den Graphitfilz und dann auf direktem Weg in Richtung Auslass. Der Kanalquerschnitt ist also nicht zu klein, könnte für bessere Ergebnisse aber weiter erhöht werden. Für das IDFF 42x1x1x1 wurden deutlich höhere durchschnittliche und maximale Fließgeschwindigkeiten erhalten, auch der Gleichmäßigkeitsfaktor war größer. Allerdings war auch der Druckverlust um den Faktor zwei erhöht. Die Streamlines zeigten, dass der Elektrolyt kaum durch die engen Kanäle floss, sondern vor allem direkt aus dem Verteilerkanal in den Filz gedrückt wurden. Das Fließverhalten erinnert dadurch an ein um 90° gedrehtes FT. Trotz dieser Eigenschaft und des hohen Druckverlustes wurde dieses Flussfeld für die Fertigung ausgewählt. Die schlechte Elektrolytverteilung im Filz beim IDFF 20x2x2x2 ließen auf schlechte elektrochemische Ergebnisse schließen.

Tabelle 7: Ohmsche Widerstände aus der Impedanzspektroskopie und zusammengefassteZyklisierungsergebnisse für die drei gefertigten Flussfelder mit 250 cm² aktiver Fläche.

Gefertigtes Flussfeld	ertigtes Flussfeld Ohmscher Widerstand		Durchschnittliche Coulomb-Effizienz
FT	12,5 mΩ	> 45	99,3 %
SFF	12,5 mΩ	32	96,7 %
IDFF	18,5 mΩ	18	94,9 %

Die gefertigten Flussfelder, im Weiteren einfach wieder als FT, SFF und IDFF bezeichnet, wurden mit Hilfe von Impedanzspektroskopie, Strom-Spannungs-Kurven sowie Lade-Entlade-Zyklisierungsversuchen verglichen. Dabei wurden der Standardelektrolyt (0,5 M ZnI₂ + 0,25 M

ZnBr₂ + 2 M NH₄Cl), ein Graphitfilz von Mersen mit 4,5 mm Dicke (bereits durch Mersen aktiviert) und unaktivierte Nafion NR-212 Membranen eingesetzt. Die aus der Impedanzspektroskopie erhaltenen, ohmschen Widerstände sind in Tabelle 7 aufgelistet. Für FT und SFF wurden dabei die gleichen Werte erhalten, die gut mit dem Ergebnis für das FT bei 33 % Filzkompression und einer aktiven Fläche von 100 cm² zu vergleichen sind (siehe voriges Kapitel). Wie bei 100 cm² aktiver Fläche wurde jedoch ein deutlich höherer Widerstand für das IDFF gemessen. Dies lässt sich durch die in der Simulation beobachteten, schlechteren Elektrolytversorgung an der Membran erklären. Die Strom-Spannungs-Kurven (siehe Abb. 32 links) für alle drei Flussfelder zeigen nahezu lineare Verläufe, es treten also kaum Transportverluste auf. Die Steigungen für FT und SFF sind dabei fast identisch, was gut mit den ohmschen Widerständen aus der Impedanzspektroskopie korreliert. Passend zum hohen ohmschen Widerstand für das IDFF, ist der Betrag der Steigung in der Strom-Spannungs-Kurve deutlich erhöht.

In Abbildung 32 (rechts) sind außerdem die Zyklisierungsergebnisse zusammengefasst, gezeigt sind dabei die ersten 45 Zyklen. Über diesen Bereich erreichte das FT konstant die volle Kapazität mit einer durchschnittlichen Coulomb-Effizienz von 99,3 % (siehe Tabelle 7). Für das SFF begann die Kapazität jedoch nach 32 Zyklen abzusinken, bis dahin konnten durchschnittlich 96,7 % Coulomb-Effizienz erreicht werden. Am schlechtesten schnitt auch hier das IDFF ab, mit nur 18 Zyklen bei 94,9 % durchschnittlicher Coulomb-Effizienz. Im Gegensatz zu den ohmschen Widerständen und Strom-Spannungs-Kurven konnte hier also ein deutlicher Unterschied zwischen FT und SFF beobachtet werden. Die Zyklisierungsergebnisse korrelieren stattdessen mit den aus der Strömungssimulation erhaltenen Gleichmäßigkeitsfaktoren für die drei Flussfelder. Je höher der Gleichmäßigkeitsfaktor, desto höher fielen in der Zyklisierung die erreichte Zyklenzahl und die durchschnittliche Coulomb-Effizienz aus.



Abbildung 32: Strom-Spannungs-Kurven (links) und Zyklisierungsergebnisse (rechts) für die drei verschiedenen Flussfelder bei 250 cm² aktiver Fläche.

3.2.6 Mehrzelleraufbauten

Da in der Einzelzelle die besten Ergebnisse für das FT erreicht wurden, wurde dieses Flussfeld auch in die, für die Mehrzelleraufbauten benötigten, Bipolarplatten gefräst. Wie im vorigen Kapitel erwähnt, wurde für die Realisierung von Mehrzelleraufbauten ein weiterer Rahmen eingeführt, der die Elektrolytverteilung in sich aufnimmt. Eine Skizze des Elektrolytwegs durch die Rahmen sowie ein Foto des zehnzelligen Batteriestacks sind in Abbildung 33 zu sehen.



Abbildung 33: Schema zweier Graphitplatten und zusätzlicher Flussrahmen der Zelle mit 250 cm² aktiver Fläche (links) und Foto des aufgebauten Zehnzellers als Funktionsmuster (rechts).

Die Anzahl der in Reihe geschalteten Zellen wurde kontinuierlich erhöht und dabei jeweils eine Strom-Spannungs-Kurve aufgenommen (2 mA/(cm²·s)). Des Weiteren wurde dabei auf die Dichtigkeit des jeweiligen Aufbaus geachtet. Unabhängig von der Zellenanzahl konnten keine relevanten Undichtigkeiten des Systems beobachtet werden. Zwischen den Versuchen wurde der Zellstapel jeweils lediglich um die entsprechende Anzahl an Komponenten erweitert, ohne in den bereits getesteten Zellen neue Filze einzusetzen; ebenso wurde lediglich weiterer Elektrolyt (0,5 M Znl₂ + 0,25 M ZnBr₂ + 2 M NH₄Cl) hinzugefügt, ohne den bereits genutzten auszutauschen. Die Flussrate blieb konstant bei 420 ml/min. Der in diesem Projekt als Funktionsmuster dienende Zehnzeller wurde hingegen mit frischen Filzen und Elektrolyten ausgestattet, dabei wurde der bekannte, höherkonzentrierte Elektrolyt (2,5 M Znl₂ + 4 M NH₄Br) sowie eine Flussrate von 2000 ml/min verwendet. Die erhaltenen Strom-Spannungs- sowie Leistungskurven sind in Abbildung 34 (oben links) gezeigt.

Die Kurven des Ein- und des Zweizellers verlaufen nahezu linear. Ab dem Vierzeller treten Transportverluste am Ende der Kurven auf, die mit zunehmender Zellenanzahl immer größer werden. Dementsprechend sinkt auch die maximal erreichte Stromdichte von 309 mA/cm² beim Vierzeller auf 250 mA/cm² beim Achtzeller. Beim Zehnzeller, mit höher Elektrolytkonzentration und Flussrate, konnte die höchste Stromdichte von 312 mA/cm² erreicht werden. Durch Eliminieren der Transportverluste könnten hier mit Sicherheit noch höhere Stromdichten realisiert werden. In der Leistungskurve des Zehnzellers konnten bis 365 W erreicht werden, wie in Abbildung 34 (oben rechts) zu sehen ist. Das Projektziel von 150 W wurde also mehr als verdoppelt. In Abbildung 34 (unten) ist ein Vergleich der Strom-Spannungs-Kurve für den Einzeller mit dem durchschnittlichen Spannungsverlauf der Zellen im Zehnzeller dargestellt. Dafür wurde einfach jeder Spannungswert der entsprechenden Strom-Spannungs-Kurve durch 10 geteilt. Erst bei einer Stromdichte von 268 mA/cm² liegt die durchschnittliche Spannung in den Zellen des Zehnzellers unterhalb der für die Einzelzelle gemessen Kurve. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es bei geringeren Stromdichten nicht zu nennenswerten Verlustströmen im Zehnzeller kommt.



Abbildung 34: Strom-Spannungs-Kurven (oben links), Leistungs-Kurven (oben rechts) für 1- bis 10-Zeller-Aufbauten sowie Vergleich der Strom-Spannungs-Kurven des 1-Zellers mit der durchschnittlichen Einzelzellspannung im 10-Zeller (unten).

In Abbildung 35 (links) sind Zyklisierungsergebnisse mit dem Zehnzeller gezeigt. Diese wurden direkt im Anschluss an die zugehörige Strom-Spannungs-Kurve durchgeführt. Im ersten Zyklus konnte eine Kapazität von 40,8 Ah/I erreicht werden, was bei einer mittleren Entladespannung von ca. 1,25 V einer volumetrischen Energiedichte von 50,9 Wh/l entspricht. Mit der noch relativ geringen Konzentration von 2,5 M und demselben Elektrolytvolumen für beide Halbzellen konnte also schon eine doppelt so hohe volumetrische Energiedichte wie für Vanadium-Flussbatterien erzielt werden. Es ist jedoch zu beobachten, dass die Kapazität schon ab dem zweiten Zyklus deutlich absank. Die Begründung dafür lässt sich in der Lade- und Entladekurve (Abb. 35, rechts) erkennen. Am Anfang der Ladevorgänge als auch am Ende der Entladevorgänge lassen sich Spannungsplateaus erkennen. Wenn kurz vor Ende des Entladens in einer der in Reihe geschalteten Zellen kein Zink zur Oxidation mehr zur Verfügung steht, kommt es zur lodidoxidation. Dadurch fällt das Potential der entsprechenden Zelle auf 0 V, die Gesamtspannung verringert sich also um den Beitrag einer Zelle (ca. 1,2 V). Im nachfolgenden Zyklus muss dieses also erst wieder reduziert werden, bevor Zink reduziert werden kann. Dadurch entstehen die Plateaus am Anfang der Ladekurven. Dies führt dazu, dass in diesem Ladevorgang weniger Zink abgeschieden kann, der Effekt verstärkt sich also selbst. Es kann davon ausgegangen werden, dass nicht alle zehn Zellen gleichmäßig mit Elektrolyt versorgt werden und es in den unterversorgten Zellen zum beschriebenen Phänomen kommt. In Zukunft ist es daher wichtig, die Elektrolytverteilung in die Zellen zu untersuchen und die Potentiale der Einzelzellen aufzuzeichnen. Dafür sind jedoch bauliche Veränderungen an der Batterie nötig.



Abbildung 35: Zyklisierungsergebnisse des Zehnzellers (links) sowie Spannungsverlauf während der ersten beiden Zyklen (rechts).

3.2.7 Wirtschaftliche Untersuchungen zur Zink-Polyiodid-Flussbatterie

Die in der Zielsetzung des Projekts erwähnte, hochskalierte Zink-Polyiodid-Flussbatterie mit den Parametern 40 Zellen, 1200 cm² aktive Fläche, 3 kW Leistung und 10 kWh Energieinhalt wurde hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit als potentielles Produkt untersucht. Das Ziel war es, einen potentiell konkurrenzfähigen Verkaufspreis zu erhalten.

Dazu wurden in einem ersten Schritt die Konstruktionszeichnungen des Zehnzellers mit 250 cm² hochskaliert und die Anzahl der Komponenten auf 40 Zellen erweitert. Im Anschluss wurden Preise für die benötigten Rohmaterialien recherchiert, dazu wurden Preise von Anbietern aus dem Internet, bzw. für die Graphit-Compound-Platten ein Angebot der Firma Eisenhuth, zu Rate gezogen. Es wurden zunächst Preise von Unternehmen in Deutschland, in einem zweiten Schritt Preise für die Beschaffung aus China recherchiert. Des Weiteren wurden einige der teuersten Materialien durch Alternativen ersetzt und dafür ebenfalls Preise für die Beschaffung aus China ermittelt. Dabei wurde das Rahmenmaterial PTFE durch PP, das Dichtungsmaterial FKM durch NBR und die Nafion-Membran beispielhaft durch die noch nicht kommerziell erhältliche SPEEK-Membran [XLu] ersetzt. In allen Fällen wurden dafür möglichst hohe Mengen angenommen, um den jeweils niedrigsten Staffelpreis zu erzielen. Bei den Preisen für die Beschaffung aus Fernost wurden zusätzlich Fracht- und Zollkosten sowie die Einfuhrumsatzsteuer aufgerechnet.

Komponenten	Anzahl	Kosten (DE)	Kosten (CHN)	Kosten (CHN) alt.
Gehäuse	2	169€	59€	59€
Kupferplatte	2	201 €	96 €	96 €
Graphitplatte (monop.)	2	110€	66 €	66 €

Tabelle 8: Anzahl der für die hochskalierte Batterie benötigten Komponenten sowie Kosten für die Beschaffung aus Deutschland, China und China mit alternativen Materialien.

Seite 47 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 21001 N

Graphitplatte (bipolar)	39	3400 €	2059€	2059€
Rahmen (monopolar)	2	PTFE: 198 €	PTFE: 130 €	PP: 14 €
Rahmen (bipolar)	78	PTFE: 9301 €	PTFE: 4274 €	PP: 447 €
Graphitfilz	80	1728€	570€	570€
Dichtung (monopolar)	2	FKM: 96 €	FKM: 15€	NBR: 2€
Dichtung (bipolar)	78	FKM: 3742 €	FKM: 575 €	NBR: 97 €
Membran	40	Nafion: 7142 €	Nafion-Alt.: 2263 €	SPEEK: 195 €
Sleeve	4	13€	13 €	13€
O-Ringe klein	160	FKM: 29€	FKM: 13 €	NBR: 2€
O-Ringe groß	80	FKM: 135 €	FKM: 62 €	NBR: 10 €
Summe		26.264 €	10.195€	3632€

In Tabelle 8 sind die Anzahl der benötigten Zellkomponenten sowie die ermittelten Kosten der Rohmaterialien für die Beschaffung aus Deutschland, China und aus China mit alternativen Materialien aufgelistet. Auf den ersten Blick lässt sich erkennen, dass die Beschaffung aller Rohmaterialien aus Deutschland deutlich teurer ist als die Beschaffung aus China: Während für die Beschaffung aller Komponenten aus Deutschland mehr als 26.200 \in zu Buche schlagen würden, würde sich der Preis bei Beschaffung aus China mehr als halbieren, auf knapp 10.200 \in . Durch die Verwendung der alternativen Materialien ließe sich der Preis erneut deutlich senken, auf ca. 3600 \in . Ob diese Materialien tatsächlich geeignet sind, muss mit Hilfe von Langzeit-Materialtests untersucht werden.

In Abbildung 36 sind die prozentualen Kostenverteilungen der einzelnen Komponenten für die drei verschiedenen Beschaffungsvarianten dargestellt. Für die Beschaffung aus Deutschland lässt sich klar erkennen, dass die kostenintensivsten Komponenten die bipolaren Graphitplatten, Rahmen und Dichtungen sowie die Membranen sind. Auch der Graphitfilz ist nicht zu vernachlässigen. Die Kosten für die monopolaren Komponenten (die nur jeweils zweimal im Zellstapel benötigt werden), sowie für Gehäuse, Kupferplatten und O-Ringe sind hingegen sehr gering. Die Anteile der kostenintensivsten Komponenten am Gesamtpreis steigen für die Beschaffung aus China noch an, hier sind die Preise im Vergleich zu den übrigen Komponenten nicht so viel günstiger als in Deutschland. Durch die Verwendung der alternativen Materialien sinken jedoch die Anteile der entsprechenden Komponenten enorm, so machen bspw. die bipolaren Rahmen aus PP statt PTFE nur noch 12 % statt 42 % der Gesamtkosten aus. Über die Hälfte der Kosten entfällt nun auf die bipolaren Graphitplatten, die sich nicht substituieren lassen. Des Weiteren ist zu beobachten, dass sich der Anteil des Graphitfilzes von 6 % auf 15 % fast verdreifacht hat.



Abbildung 36: Prozentuale Kostenverteilungen für die Beschaffung der Rohmaterialien aus Deutschland, China und aus China mit alternativen Materialien.

Für die Beschaffung der Elektrolytkomponenten wurden zwei Methoden verglichen: Zum einen die Beschaffung der elementaren Komponenten Zink, Iod und Brom (sowie zusätzlich Ammoniumchlorid) nach aktuellen Weltmarktpreisen, zum anderen der Import der Salze Zinkiodid, Zinkbromid und Ammoniumchlorid aus China bzw. Indien. Für letztere Methode wurden auch hier Fracht- und Zollkosten sowie Einfuhrumsatzsteuer aufgeschlagen. Für einen Energieinhalt von 10 kWh werden theoretisch 28,7 I eines Elektrolyten der Zusammensetzung 5 mol/l Znl₂ + 2,5 mol/l ZnBr₂ + 5 mol/l NH₄CI benötigt. Die erhaltenen Gesamtkosten sind in Tabelle 9 aufgelistet. Die Preise für Iod bzw. Zinkiodid dominieren die Summe der jeweiligen Gesamtkosten und machen dabei 94 % bzw. 93 % aus. Dies kommt durch die ungünstige Kombination des hohen Kilopreises, der hohen benötigten Konzentration und der hohen Atommasse von Iod (127 u) bzw. molaren Masse von Zinkiodid (319 g/mol) zustande. Des Weiteren fällt auf, dass die Kosten bei Beschaffung der Salze aus Fernost nur etwas mehr als ein Drittel bei Beschaffung der elementaren Komponenten nach Weltmarktpreisen ausmachen. Es bleibt die Frage offen, warum die Salze so viel günstiger angeboten werden können.

Komponenten	Weltmarktpreis	Gesamtkosten	Komponenten	Preis (CHN/IND)	Gesamtkosten
Zink	2,72 €/kg	38€	Zinkiodid	11,85 €/kg	544€
lod	38,13 €/kg	1390 €	Zinkbromid	2,40 €/kg	39€
Brom	3,26 €/kg	37€	Ammonium- chlorid	0,51 €/kg	4€
Ammonium- chlorid	1,51 €/kg	12€			
Summe		1478€	Summe		587€

Tabelle 9: Kosten der elementaren Elektrolytkomponenten und Ammoniumchlorid für Beschaffung nach Weltmarktpreisen bzw. der entsprechenden Salze aus China und Indien.

Im Weiteren wurden Kosten für die Pumpen (Druckluftmembranpumpen mit einer Flussrate von 1920 ml/min), Elektrolyttanks (PP), Befestigung (Gewindestangen, Muttern) und sonstige Peripherie (Wechselrichter, Bedienpanel etc.) ermittelt. Für die Installationskosten wurden 4 % der Materialkosten veranschlagt. Ha et al. [SHa] konnten in einer Studie 159 \$/kWh für die Fertigungs- und Gemeinkosten bei der Fertigung von Vanadium-Flussbatterien in der Größenordnung von 2 GW und 10 GWh pro Jahr berechnen. Dieser Wert wurde hier übernommen. Die erhaltenen Werte und resultierenden Verkaufspreise für die Beschaffung der Materialien aus China bzw. China mit alternativen Materialien sind in Tabelle 10 gezeigt. Unter Einbeziehung aller Kosten konnte für die Beschaffung aus China mit alternativen Materialien.

	Kosten (CHN)	Kosten (CHN) alt.	
Materialkosten	10.195 €	3632€	
Elektrolyt	587 €		
Pumpen	407 €		
Elektrolyttanks	13€		
Befestigung	151 €		
Sonstige Peripherie	91	7€	
Installationskosten	491 € 223 €		
Fertigungs- und Gemeinkosten [SHa]	423 €		
Verkaufspreis	13.184 € 6222 €		
Verkaufspreis pro kWh	1318 € 622 €		

Tabelle 10: Übersicht aller Kosten für die untersuchte Zink-Polyiodid-Flussbatterie mitresultierenden Verkaufspreisen für die Beschaffung der Rohmaterialien aus China bzw. ausChina mit alternativen Materialien.

Im Weiteren wurde versucht, den in Tabelle 10 genannten Verkaufspreis von 622 €/kWh weiter zu minimieren. Als Zielvorgabe dient dabei ein Wert von 100 \$/kWh, der vom US-amerikanischen Department of Energy für eine breite Marktdurchdringung vorgegeben wurde [DoE]. Dazu wurden beispielhaft drei Maßnahmen vorgeschlagen: Zunächst wurde das Verhältnis von Energieinhalt zu Leistung (E/P-Ratio) von ursprünglich 10 kWh/2,88 kW = 3,47 h auf 7 h verdoppelt. Dadurch erhöhten sich zwar entsprechend die Kosten für Elektrolyt und Tank, aber nicht die Materialkosten für den Zellstapel. Daher sank der Verkaufspreis/kWh deutlich auf 343 €/kWh. Als zweite Maßnahme wurde zusätzlich dazu die Stromdichte von 50 mA/cm² auf 100 mA/cm² verdoppelt. Dadurch werden für die vorgegebene Leistung von knapp 3 kW nur noch 20 statt der bislang angenommenen 40 in Reihe geschalteter Zellen benötigt. Die Materialkosten sinken enorm, und ebenso der Verkaufspreis (245 €/kWh). Als dritte Maßnahme wurde zusätzlich die Dicke der bipolaren Graphitplatten von 16 mm auf 8 mm halbiert, was die Materialkosten (nicht nur der Platten, sondern auch der Rahmen) erneut deutlich senkte. Als finaler Verkaufspreis in dieser Untersuchung konnten damit 211 €/kWh erreicht werden. Zwar ist dieser Preis noch ungefähr doppelt so hoch wie der Zielpreis, dennoch konnte hier gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, einen Verkaufspreis in dieser Größenordnung mit Zink-Polyiodid-Flussbatterien zu erreichen. Die drei untersuchten Maßnahmen sind alle als realistisch einzuordnen, die letzten beiden sind in der weiteren Entwicklung des Batterietyps sogar nötig. Prinzipiell wären sogar noch höhere Stromdichten und noch dünnere Graphitplatten denkbar. In Tabelle 11 sind die ermittelten Verkaufspreise zusammengefasst.

Tabelle 11: Verkaufspreise für verschiedene Szenarios der Kostenreduzierung sowie fürVanadium-RFB zum Vergleich.

Szenario	Verkaufspreis	
Beschaffung aus China, alternative Materialien	622 €/kWh	
+ verdoppeltes E/P-Ratio	343 €/kWh	
+ verdoppelte Stromdichte, dadurch halbierte Zellenzahl	245 €/kWh	
+ halbierte Graphitplatten- und Rahmendicke	211 €/kWh	

4. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 2 (WHS)

4.1 Experimenteller Teil

4.1.1 Aufbau eines Halbzellen-Teststands zur Vermessung von Graphitpapieren und -filzen durch Zyklovoltammetrie

Die elektrochemischen Messungen wurden in einer Flächenmesszelle AMZ60 der Firma Zahner durchgeführt. Diese wurde entsprechend für die Anwendungen im Projekt modifiziert. Dazu wurden die vorhandenen Dichtungen gegen Vitondichtungen getauscht, sowie der Zellkörper aus PMMA durch ein Glasrohr ersetzt. Da die Position von Gegen- und Referenzelektrode zur Arbeitselektrode einen großen Einfluss auf die Messergebnisse hat, wurde ein Deckel konstruiert und gefertigt mit dem sowohl eine reproduzierbare Anordnung der Elektroden als auch ein reproduzierbarer Anpressdruck der Arbeitselektrode auf den Graphitstromabnehmer gewährleistet wurde. Gemessen wurde mit einer doppeltgepufferten Ag/AgCI-Referenzelektrode und einer Platindrahtgegenelektrode.



Abbildung 37: Deckel der Messzelle aus PET mittel 3D-Drucker gefertigt mit Eingeklebten Glasrohr für die Positionierung der Gegenelektrode und Glasstäben zum Andrücken der Graphitfilzelektroden

4.1.2 Vergleich von chemischer, thermischer und Plasma basierender Aktivierungsprozesse durch Zyklovoltammetrie und visueller Prüfung im REM anhand unterschiedlicher Graphitpapiere und -filz

Die als Elektroden genutzten Graphitfilze und -papiere wurden mittels drei verschiedener, in der Literatur erwähnten Methoden aktiviert:

- Thermisch: Die Filze wurden für 30 h bei 400 °C unter Umgebungsatmosphäre im Muffelofen aktiviert.
- Schwefelsäure: Die Filze wurden in einem gläsernen Reaktionsgefäß mit konzentrierter Schwefelsäure bedeckt. Anschließend wurden die Filze mit VE-Wasser abgewaschen, für 10 min in ein VE-Wasserbad gelegt und erneut abgespült. Die Filze wurden über Nacht an der Luft getrocknet.
- Sauerstoffplasma: Hierfür wurden die Proben im Barrel Etcher für einige Minuten bei 200 Watt bei 150 mTorr Prozessdruck behandelt. Es wurden alle Elektroden gleichzeitig aktiviert, sodass Schwankungen in den Ergebnissen aufgrund ungenauer Prozessparameter ausgeschlossen werden können. Es wurden zur Ermittlung der optimalen Prozessdauer Plasmaaktivierungen durch schrittweise Verlängerungen der Aktivierungsdauer durchgeführt, welche anschließend mit CV-Messungen untersucht wurden.

Der Benetzungswinkel wurde mit einer Znl₂-Lösung in deionisiertem Wasser mit der Konzentration 1 M gemessen. Mit einer Eppendorf Pipette wurde hierfür ein Tropfen mit 5 μ l Volumen händisch auf das Substrat abgelegt. Anschließend wurde ein Bild des Tropfens aufgenommen und anschließend mit einem entsprechenden Programm der Benetzungswinkel gemessen.

Für die Zyklovoltammetrie wurde die Messung bei 0 V gestartet und anschließend eine Dreiecks-Spannung bis maximal 1,3 V und minimal -0,6 V angelegt. Das Experiment endete nach 3 Zyklen wieder bei 0 V. Der Spannungsvorschub wurde auf 20 mV/s festgelegt.

4.2 Ergebnisse

4.2.1 Graphitfilze und -papiere als Elektrodenmaterialien

Neben den von der Forschungsstelle 1 untersuchten Aktivierungsmethoden für Graphitfilze wurde zusätzlich die Aktivierung im Sauerstoffplasma untersucht. Die Proben wurden dann mit chemisch und thermisch aktivierten Proben verglichen. Die Evaluation der Güte der jeweiligen Probe wurde durch Zyklovoltammetrie, Impendanzspektroskopie und visueller Prüfung im REM durchgeführt. In Hinblick auf das AP3 muss in Erwägung gezogen werden, dass das homogene Einbringen eines Feststoffkatalysators in Filzen auf Grund der Struktur schwierig werden könnte. Daher wurden zusätzlich Graphitpapiere untersucht, welche sich durch ein flachere Oberflächentopografie auszeichnen.

Firma	Bozoichnung	Matorialzusammonsotzung	Dicke /
T IIIIa	Dezelciniung	materialzusainmensetzung	
Mersen	Calcarb	Graphitisiertes Filz mit Polyacrylnitril (PAN)	10
Zoltek	FT-305	Graphitisiertes Filz mit PAN	2,69
Zoltek	FT-450	Graphitisiertes Filz mit PAN	3,46
Zoltek	FT-50	Graphitisiertes Filz mit PAN	0,52
Zoltek	FT-540	Graphitisiertes Filz mit PAN	4,66
HTW Germany	GC	Glassartiger Kohlenstoff	3
SGL	GDL39AA	Graphitpapier GDL	0,28
SGL	GFA6	Graphitisiertes Filz mit Rayon	6
SGL	GFD4.6	Graphitisiertes Filz mit PAN	4,6
Graphite Materials	GM	??	??
Freudenberg	H24C5	Graphitpapier GDL	0,27
SGL	KFD2.5	Carbonisiertess Filz mit PAN	2,5
SGL	GDL29AA	Graphitpapier GDL	0,19
SGL	GDL28AA	Graphitpapier GDL	0,19
AvCarb	MGL190	Graphitpapier GDL	0,19
AvCarb	MGL280	Graphitpapier GDL	0,28
AvCarb	MGL370	Graphitpapier GDL	0,37
Zoltek	Satin Weave	Graphitisiertes Filz, gewebt mit PAN	1,035

 Tabelle 12: Auflistung der getesteten Filze mit Material.
 Output
 Outp

Zunächst wurde vor und nach der Aktivierung der Proben jeweils der Kontaktwinkel gemessen. Im Nachfolgenden Diagramm sind die gemessenen Kontaktwinkel für alle Elektroden und Aktivierungsarten aufgetragen. Bis auf einige Ausnahmen liegt der Kontaktwinkel auch nach der Aktivierung noch bei über 120° und die Oberfläche wird damit immer noch als ultra-hydrophob angesehen. Bei der Messung konnte nur ein leichter Trend zu kleineren Kontaktwinkeln nach der Aktivierung nachgewiesen werden. Nach Betrachtung der Bilder wird jedoch davon ausgegangen, dass der Kontaktwinkel sich für nahezu alle Aktivierungen zumindest ein wenig verkleinert und somit wie gewünscht eine bessere Benetzung liefert. Exemplarisch am Beispiel des GFA6 sind die Bilder der Messungen aufgeführt. In den Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Ermittlung der Kontaktwinkel durch die Raue Oberflächenstruktur erschwert ist. Unterschiede von thermischer zu chemischer Aktivierung können hier nicht ausgemacht werden und die beiden Aktivierungen werden für diese Messmethode als gleichwertig angesehen. Eine Ausnahme bietet hier die Plasmaaktivierung: hier konnte nur bei einer Elektrode (H24C5) überhaupt ein Kontaktwinkel gemessen werden. Die Hydrophobie wurde so weit gesenkt, dass der Tropfen sofort nach dem Absetzen in das poröse Material eindrang. Sie gilt somit als beste Aktivierungsmethode um die Benetzung der Elektroden zu verbessern.



Abbildung 38: Vergleich der Kontaktwinkel zwischen den unterschiedlichen Elektroden und den unterschiedlichen Aktivierungsmethoden



Abbildung 39: Bilder der Kontaktwinkelmessung das GFA6 Filzes

Mit Hilfe eines REMs wurde beurteilt, ob die Struktur der Proben durch die Aktivierung geschädigt wird. Dies war bei allen Proben und den unterschiedlichen Aktivierungsmethoden nicht zu erkennen. Exemplarisch am GFA6 wird die Veränderung der Oberfläche gezeigt. Die einzelnen Fasern der Filze besitzen Längsrillen, die in unbehandelt eher abgerundet erscheinen. Durch die Aktivierung scheinen sich die Rillen zu vergrößern und die Kanten werden schärfer. Am deutlichsten fällt die Änderung bei den im Plasma aktivierten Proben aus.



Abbildung 40: REM-Aufnahmen GFA 6 Vergleich von verschiedenen Aktivierungsmethoden a) unbehandeltes Filz b) chemisch aktiviertes Filz c) Plasma aktiviertes Filz d) thermisch aktiviertes Filz

Die elektrochemische Charakterisierung mittels Zyklischer Voltammetrie in Halbzellen wurde für alle Elektroden mit und ohne Aktivierung durchgeführt. Die Messungen wurden alle mit 20 ml 1M Zinkiodidlösung in der Halbzelle durchgeführt. Zur Beurteilung der Ergebnisse wurde eine Referenzmessung mit einer Glassy-Carbon Elektrode aufgenommen. Deutlich zu erkennen ist die Lage der Reaktionspeaks. Der Strom hingegen kann nicht mit den Filzen oder Papieren verglichen werden, da diese eine größere aktive Oberfläche besitzen.



Abbildung 41: Beispielhafte Zyklovoltammetrie-Messung für 1 M ZnI2-Lösung

Übergreifend kann gesagt werden, dass die Überspannung für die Oxidation so hoch ist, dass in dem elektrochemischen Fenster der entsprechende Peak kaum oder gar nicht sichtbar wurde. Jedoch konnte beim Reduktionspeak eine deutliche Änderung für die verschiedenen Aktivierungen festgestellt werden. Sowohl die Überspannung als auch der maximale Strom konnten verändert werden. Es wurde bewusst auf eine Berechnung der Stromdichte verzichtet, da die aktive Oberfläche der Filze auf Grund der vielen einzelnen Fasern nur mit erheblichem Aufwand zu bestimmen ist.

Um eine Auswahl für weiter folgende Experimente zu treffen, wurde für jede Elektrode die beste Variante ausgewählt und anschließend miteinander verglichen. Da der fließende Strom stark von der inneren Oberfläche abhängig ist und somit nicht für alle Elektroden direkt vergleichbar ist, wurde bei der Beurteilung der Ergebnisse vor allem auf Basis der Überspannung des Reduktionspeaks genommen.



Abbildung 42: Zyklovoltammogramme Vergleich der unterschiedlichen Filze gemessen in der Halbzelle mit Platin Gegenelektrode

Insgesamt ist eindeutig zu sehen, dass die chemische Aktivierung auf die CV den positivsten Einfluss hat, auch wenn bei einzelnen Elektroden die thermische Aktivierung noch etwas besser war. Hier ist wieder darauf zu achten, dass der Gesamtstrom nicht direkt zu vergleichen ist. Betrachtet wird also vor allem die Lage des Reduktionspeaks, hier in absteigender Reihenfolge:

- FT540
- MGL370 PAPIER
- H24C5 PAPIER
- KFD2.5
- GDL39AA PAPIER
- FT305
- Satinweave
- FT50
- FT450
- GM
- GFD4.6
- GFA6
- Calcarb

Hier ist kein spezielles Muster, was die Dicke oder die Hersteller der Elektroden angeht, erkennbar. Zwar scheinen insgesamt die Graphitpapiere eine kleinere Überspannung zu haben, jedoch führt das FT540 die Liste mit einer deutlich größeren Dicke an.

Dies steht scheinbar im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Arbeitspaket 1, bei denen sich eine bessere Performance der Vollzelle bei einer Filzdicke von ca. 4,6 mm eingestellt hat. Zu beachten ist hierbei, dass hier zum einen Halbzellenmessung mit einer Vollzellenmessung verglichen wird. Bedingt durch den Aufbau der Messzellen können sich hier nochmal Unterschiede ergeben. Zudem wurden nur in der Vollzelle auch die Langzeitperformance der Filze betrachtet.

Daher wurde neben den Papieren vor allem auch mit dem SGL GFD4.6 in den weiteren Versuchen gearbeitet.

Bei den wiederholten Messungen ist aufgefallen, dass Papiere, welche keine fluorierten Kunststoffe als Bindemittel enthalten, nicht dauerhaft beständig sind. Es kommt zur vollständigen Zersetzung der Papiere.



Abbildung 43: Aufgelöstes Graphit GDL AVcarb MGL370 nach mehreren CV-Messungen

Daher wurden die Alternativen zu den SGL Papieren, Freudenberg HS415C5 und AVcarb MGL Papiere nicht weiter verwendet.

Des Weiteren wurde anhand des GFD4.6 getestet, ob die Kombination aus Aktivierung im Sauerstoffplasma und die chemische Aktivierung eine weitere Leistungssteigerung ermöglicht. Zunächst wurden hierfür Filze im Plasma aktiviert. Anschließend werden inaktivierte und ebenfalls plasmaaktivierte Filze in hochkonzentrierter Schwefelsäure (H₂SO₄) und in (HNO₃) für 24 Std. eingelegt.



Abbildung 44: Zyklovoltammogramme Vergleich von kombinierten Aktivierungsmethoden gemessen in der Halbzelle mit Platin Gegenelektrode

Wie im Diagramm zu erkennen ist, wurde mit der Aktivierung im Sauerstoffplasma zwar die höchste Stromstärke erreicht, allerdings auch die höchste Überspannung. Die Kombination aus Plasma- und Säureaktivierung sowie die Aktivierung mittels Schwefelsäure, konnten die Überspannung für die Oxidation so senken, dass diese bei ca. 1 V gemessen werden konnte. Das Optimum hat sich bei dieser Messung bei dem chemisch in Schwefelsäure Aktivierten Filz eingestellt.

Neben der Optimierung der Elektroden wurde untersucht, ob durch Additive wie Zinkbromid die lodionen stabilisiert werde können, so dass die theoretisch mögliche Energiedichte des Redoxsystems erreicht werden kann. Dazu wurden die Elektrolytsystem 1 Mol Znl₂, 2,5 Mol Znl₂ 4,0 Mol NH₄Br und 0,5 Mol Znl₂ 0,25 Mol ZnBr₂ 2,0 Mol NH₄Cl untersucht. Bei der Untersuchung in der Halbzelle hat sich gezeigt, dass das Elektrolytsystem mit Ammoniumbromid eine Erhöhung des maximalen Stroms bei gleichbleibender Reaktionsüberspannung gegen über einer 1 mol Zinkiodidlösung ergeben hat. Das System in dem Zinkbromid und Ammoniumchlorid als Additiv hinzugegeben wurden, weist eine verringerte Überspannung beider Reaktionen auf. Die maximale Stromstärke bei dem Reaktionspeak im Zyklovoltammogramm (Abbildung) ist 50 mA geringer als beim System mit Ammoniumbromid.



Abbildung 45: Zyklovoltammogramme Vergleich der unterschiedlicher Elektrolytsysteme gemessen in der Halbzelle mit Platin Gegenelektrode und plasmaaktivierter GLD39AA Arbeitselektrode

Insgesamt ist davon auszugehen, dass das System mit der kleinsten Reaktionsüberspannung die meisten Freien Iodidionen zur Verfügung stellt. Um dies zu verifizieren, wurden beide Systeme in einem Vollzellen Aufbau getestet.



Abbildung 46: Kapazitäts- Spannungsdiagramm bei 16mA/cm² (Ladeparameter) und 8mA/cm² (Entladeparameter) aufgenommen in einer 25cm² Zelle mit Filzelektroden von Mersen 4.5mm stark.

Die Messung zeigt für beide Systeme eine gesteigerte Kapazität und somit auch eine gesteigerte Energiedichte. Das System mit Ammoniumchlorid und Zinkbromid Zusatz erreicht eine höhere Kapazität beim Zyklisieren der Zelle.

Um auszuschließen, dass die Filze mit hohen Stromstärken mit dem Nachteil einer höheren Reaktionsüberspannung, nicht doch Vorteile in der Vollzelle haben, wurden als Anode und Kathode jeweils Plasmaaktivierte Filze gegenüber thermisch aktivierten Filzen getestet. Die thermische Aktivierung hat sich in AP1 als beste Aktivierungsmethode für die Vollzelle erwiesen.



Abbildung 47: bei 16mA/cm² Ladestromdichte und 8mA/cm² Entladestromdichte aufgenommen in einer 25cm² Zelle mit 0,5 Mol ZnI₂ 0,25 Mol ZnBr₂ 2,0 Mol NH₄Cl.

Die Auswertung der Messungen im Diagramm zeigt, dass die Coulomb-Effizienz bei den plasmaaktivierten Filzen etwas geringer ist als bei den thermisch aktivierten. Zudem nimmt die Kapazität ab dem 30sten Lade/Entladezyklus ab.

4.2.2 Entwicklung von Beschichtungsprozessen für Graphitfilze und -papiere

Neben dem Edelmetall Platin werden in der Literatur vor allem Metalloxide wie z.B. TiO₂ als geeignete Katalysatoren für die Grätzelzelle beschrieben. Da viele dieser Katalysatoren einen Schmelzpunkt oberhalb des Flammpunktes von Graphit besitzen, können Verfahren wie z.B. das Sintern oder Schichtung in Schmelzbädern nur unter Ausschluss von Sauerstoff stattfinden.

Zudem sind nicht alle der möglichen Katalysatoren elektrisch leitfähig, daher würde eine dicke flächige Beschichtung der Elektroden den Innenwiederstand der Zelle negativ beeinflussen.

Mit Hilfe der Kathodenzerstäubung mittels Gleichstromplasma können Schichten auf Substrate abgeschieden werden, ohne dass das schichtbildende Material aufgeschmolzen werden muss. Gleiches gilt für die elektrochemische Abscheidung mittels einer Galvanik. Diese Verfahren haben den Nachteil, dass die Materialauswahl der Schichten auf elektrisch leitende Materialen beschränkt ist.

Eine weitere Möglichkeit, Schichten substratschonend aufzutragen, ist das Flammspritzen. Hierbei wird das pulverförmige Beschichtungsmaterial mit Hilfe eines Acetylen-Sauerstoff Brenners aufgeschmolzen und durch die kinetische Energie der ausströmenden Gase auf das Werkstück aufgetragen.

Als letzte Möglichkeit wurde das Auftragen mittels leitfähiger Bindemittel evaluiert. Dabei wurden sowohl lösemittelbasierte Graphitsuspensionen getestet als auch durch thermisches Aufschmelzen von Polymeren, welche mit leitfähigen Additiven versetzt waren.

Die letzten beiden Verfahren haben den Vorteil, dass sie auch für nicht leitfähige Katalysatorschichten eingesetzt werden können.

Die ausgewählten vier Katalysatoren wurden in der Literatur für die Grätzelzelle erfolgreich getestet. In der nachfolgenden Aufstellung wird aufgelistet welcher Katalysator mit welchem Beschichtungsverfahren aufgetragen wurde.

	Platin	Tantaloxid	Titandioxid	BaSrCoFeO2
Galvanik	Х			
Kathodenzerstäubung	Х			Х
Bindemittel		Х	Х	Х

Tabelle 13: Liste der getesteten Katalysatoren mit der Jeweiligen Beschichtungsmethode

Die Beschichtungsversuche von Graphitpapier mittels einer Platingalvanik wurden am Westfälischen Energieinstitut der Westfälischen Hochschule durchgeführt. Es wurden die verschiedenen Papiere aus AP2 versuchsweiße mit Platin beschichtet. Der am Westfälischen Energieinstitut etablierte Prozess war ungeeignet, um homogene Schichten herzustellen. Wie in der exemplarisch ausgewählten REM-Aufnahme (Abbildung 48) zu sehen, haftet an nur wenigen Stellen Platin, zu erkennen an den weißen Punkten. Dies wurde durch eine EDX-Analyse bestätigt.



Abbildung 48: REM-Aufnahme GDL39 AA Filz nach der Platingalvanik, die weißen Punkte wurden mittels EDX als Platin Identifiziert

Parallel zu den Galvanikversuchen wurden Versuche gestartet, um mittels Kathodenzerstäubung Platinschichten auf Graphitfilze aufzubringen. Die Analyse der Proben mittels REM und EDX hat ergeben, dass die Filze an der Oberfläche gleichmäßig mit einer Schichtplatin beschichtet wurden (Abbildung 49).



Abbildung 49: REM-Aufnahme GFD 46 Filz nach Platinbeschichtung mittels Kathodenzerstäubung

Da mit der Kathodenzerstäubung reproduzierbar weitestgehend homogene Platinschichten auftragen werden konnten, wurde darauf verzichtet eine weitere Optimierung der Parameter für die Platingalvanik vorzunehmen.

Für den perowskiten Katalysator BSCF wurde eine Beschichtung mittels Flammspritzpistole erprobt. Dazu wurde die Flamme des Acetylensauerstoffbrenners nach dem im Handbuch beschriebenen Prozess nach optischem Eindruck eingestellt. Das BSCF-Pulver wurde mittels Siebanlage auf eine Korngröße >200µm klassifiziert. Durch die Variation der Einwirkzeit der Hitze konnten, wie in den REM Aufnahmen zu sehen, unterschiedliche Morphologie der Schichten erzeugt werden. Eine kürze Hitzeexposition führt zu eher kugelförmigen Abscheidungen (Abbildung 51 b), während eine längere Hitze Exposition eher zu dünneren Schichten auf einzelnen Fasern führt (Abbildung 51 a). Nachteilig hat sich bei diesem Prozess erwiesen, dass die Filze durch Verbrennen der Graphitfasern 2-4 mm Dicke verlieren können, wie in Abbildung 50 zu sehen ist.



Abbildung 50: GFA6 Filz nach Beschichtung mit BSCF mittels Flammspritzen



Abbildung 51: REM-Aufnahmen GFA 6 mit flammgespritzen BSCF; Vergleich zwischen Längere Wirkzeit der Hitze am Filz a) / Kürzere Wirkzeit der Hitze b)

Graphitsuspensionen werden vor allem für die Präparation von Proben. die im Rasterelektronenmikroskop untersucht werden sollen, verwendet. verschiedenen In Flussbatterietypen hat sich das Produkt Plano Carbon N650 als zuverlässiger Kleber in verschiedenen sauren Elektrolyten erwiesen. Daher wurde die Suspension als vielversprechender Kandidat ausprobiert. Des Weiteren wurden Leit-C nach Göcke und Aguadag Kolloidaler Graphit in Wasser getestet. Während Leit-C grundsätzlich auch beständig gegen den Elektrolyten ist, hat sich Aguadag Kolloidaler Graphit in Wasser sofort im Elektrolyten gelöst. Nachteilig bei Leit-C gegenüber dem N650 ist die kürzere Verarbeitungszeit, da die Lösemittel schneller verdampfen. Dies erschwert das gleichmäßige Bestreichen von größeren Elektroden z.B. für die 25cm² Zellen. Im Folgenden wurde dann aus den genannten Gründen mit dem Plano Carbon N650 alle weiteren Versuche durchgeführt. In CV-Messungen konnte gezeigt werden, dass der Kleber N650 mindestens 250 Zyklen lang in dem Elektrolyten beständig ist.

Daraufhin wurden die verschiedenen Katalysatoren mit dem Kleber vermischt und mit einem Pinsel auf die Filze/Papiere aufgebracht. Anschließend wurden dann die elektrochemischen Messungen durchgeführt.

Bei diesen ist aufgefallen, dass große Teile des Titanoxids aus dem getrockneten Kleber bei Kontakt mit dem Elektrolyten, bzw. mit VE-Wasser, ausgewaschen werden (Abbildung 52). Daher wurde als Alternative zu dem lösungsmittelbasierten Kleber, eine Einbindung der Katalysatoren in die Elektroden mittels leitfähiger Polymere untersucht. Das Polymer dient hierbei als Heißkleber und wird mit Hilfe eines Ofens aufgeschmolzen. Hierzu wurde auf ein leitfähiges Filament aus dem 3D-Druck auf Basis von PLA zurückgegriffen. Dieses wurde mit Hilfe einer Labormühle zermahlen und mit dem jeweiligen Katalysator vermengt. Anschließend wurde die Probe mit dem Pulvergemisch bestreut und in einem Ofen bei 250°C für ca. 2 Stunden das PLA zum Schmelzen gebracht. Anschließend wurden nicht verklebte Partikel mit VE-Wasser ausgewaschen.



Abbildung 52: Ausgewaschenes Titandioxid aus getrockneter Titandioxid/Plano N650 Suspension

4.2.3 Elektrochemische Charakterisierung katalysierter Filze

Im Folgenden werden die Ergebnisse der unterschiedlichen mit Katalysatoren beschichteten Elektroden vorgestellt. Die Zyklische Voltammetrie wurde in der oben bereits beschriebenen Halbzelle durchgeführt. Als Elektrolyt wurde für alle Versuche das System 0,5 M ZnI₂ + 0,25 M ZnBr₂ + 2 M NH₄Cl eingesetzt.

Für die Vermessung der mit Platin beschichteten Filze wurden diese im Vorhinein aktiviert. Dabei wurden auch wieder die unterschiedlichen Aktivierungsmethoden miteinander verglichen.



Abbildung 53: Zyklovoltammogramm Platinbeschichtete Filze, Vergleich zwischen unterschiedlichen Aktivierungsmethoden

Bei allen Messungen fällt auf, dass die Überspannung der Reaktion gegenüber den nicht mit Platin beschichteten Filzen größer geworden ist. Neben den in Schwefelsäure aktivierten GFD4.6 zeigt bei dieser Messung auch das in Salpetersäure aktivierte GFA 6 Filz gegenüber den anderen Filzen in dieser Versuchsreihe die geringste Überspannung. Die Vermutung, dass mit Platin die Reaktionsüberspannung gesenkt werden kann, konnte mit dieser Messung widerlegt werden. Für die elektrochemische Charakterisierung der mittels Flammspritzen beschichteten Filze wurden auf Grund des Materialverlustes im Prozess die dickeren GFA6 Filze für die Versuche gewählt. Vor der Beschichtung wurden diese Filze chemisch aktiviert, da dies die beste Verbesserung an AP 2 für dies Filz gezeigt hat.



Abbildung 54: Zyklovoltammogramm Vergleich zwischen verschmolzenem und körnigem Katalysator

Die mittels Flammspritzen beschichten Elektroden besitzen eine höhere Überspannung als die Platinbeschichteten Elektroden. Zudem ist auch die maximale Stromstärke geringer als bei den meisten mit Platin beschichteten Filzen, was auch durch die höhere Überspannung bedingt ist. Die Morphologie des Katalysators spielt eine untergeordnete Rolle. Die verschmolzene Katalysatorschicht hat gegenüber der körnigen Schicht eine leicht erhöhte Stromstärke gezeigt.

Auf Grund dieser Verschlechterung der Leistungsfähigkeit der Elektrode wurde auf weitere Beschichtungsversuche mittels Flammbeschichtung verzichtet. Um Auszuschließen, dass der Katalysator grundsätzlich ungeeignet ist, wurde die Messung mit mittels Graphitsuspension geklebten Katalysator wiederholt. In der CV-Messung zeigt sich, dass der geklebte Filz eine deutlich geringere Überspannung besitz gegenüber dem flammgespritzten Filz. Allerdings ist auch die maximale Stromstärke etwas geringer.



Abbildung 55: Zyklovoltammogramm Vergleich zwischen geklebtem BSCF und flammbeschichtetem BSCF

Wie schon bei den nicht katalysierten Filzen wurde eine Vergleichsmessung der unterschiedlichen Aktivierungsarten durchgeführt. Neben den GFA6 wurde auch das GFD 4.6 vermessen.



Abbildung 56: Zyklovoltammogramm Vergleich zwischen GFD 46 und GFA6 mit geklebtem BSCF und verschiedenen Aktivierungsmethoden vorbehandelt.

Die Messungen zeigen bei der Auswertung der Überspannungspotentiale auch hier wieder, dass das GFD 4.6 aktiviert in Schwefelsäure die geringste Überspannung zeigt. Ein Einfluss des Katalysators auf die Überspannung ist nicht festzustellen. Die Methode der Aktivierung scheint den größten Einfluss auf die Ergebnisse zu haben.

Bei den Messungen wurde jeweils vor dem Einbringen des Katalysators gemessen. Damit ausgeschlossen werden kann, dass der Zeitpunkt der Aktivierung vor oder nach dem Katalysatoreintrag einen Einfluss auf die Messungen hat, wurden dahingehend Testreihen durchgeführt. Zudem wurden weitere mögliche Katalysatoren getestet. Da als Kleber für diese Versuche das PLA-Polymer verwendet wurde, konnte auf Grund der Beständigkeit des PLAs gegenüber Hitze und den Säuren nur eine Plasmaaktivierung auch nach dem Klebevorgang durchgeführt werden. Daher sind trotz der schlechteren Ergebnisse in den vorhergehenden Versuchen alle Filze mittels Sauerstoffplasma aktiviert. In einem ersten Schritt wurden die Katalysatoren miteinander verglichen.



Abbildung 57: Zyklovoltammogramm Vergleich zwischen heißgeklebten Katalysatoren

Dabei weisen, wie im Diagramm zu erkennen ist, alle Filze eine ähnliche Überspannung auf. Bei den Filzen mit Katalysator ist der maximal gemessen Strom rund 50 mA geringer, gegenüber dem Filz ohne Katalysator.

Die Messungen wurden wiederholt mit Filzen, die nach dem Bekleben aktiviert wurden. Der Einfluss ist vernachlässigbar gering. Hier exemplarisch am Beispiel des Titanoxids gezeigt. Die Überspannung verringert sich nicht und die Maximale Stromstärke ist wenige Milliampere größer.



Abbildung 58: Zyklovoltammogramm zur Untersuchung des Einflusses des Zeitpunktes der Aktivierung



Abbildung 59: Platin beschichtete Filze im Vergleich zu thermisch beschichteten Filzen Zyklisierung in der Vollzelle

Zur Überprüfung der Ergebnisse der Halbzelle wurden mit Platin beschichtete GFD 4.6 Filze als Kathode in der Vollzelle verwendet. Als Vergleichswert wurde hier wieder die thermische Aktivierung genutzt. Die Ergebnisse der Messung zeigen nochmal eine Verschlechterung gegenüber den mit Plasma aktivierten Filzen. Nach 20 bzw. bei wiederholter Messung nach 30 Zyklen sinkt die Kapazität der Zelle schnell ab. Da Platin auch eine geringe Überspannung gegenüber Wasserzersetzung besitzt, ist in Betracht zu ziehen, dass bei einem erhöhten Innenwiederstand der Zelle es zur Wasserzersetzung kommen kann.

Es konnte kein Nachweis erbracht werden, dass die ausgewählten Katalysatoren die Reaktionsenthalpie der Triodid/Iodid Reaktion herabsetzen können. Sowohl die Halbzellenmessungen als auch die Messung von platinbeschichteten Filzen in der Vollzelle durch die Forschungsstelle 1 hat keine leistungssteigernden Eigenschaften zeigen können. Dies könnte zum einen an der schon vorhandenen katalytischen Leistung des Graphits in den Elektroden liegen. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass die katalytische Wirkung nur durch Anregung mit Licht funktioniert.

4.2.4 Simulation

Ein relevanter Parameter für einer Fluidiksimulation ist die Dichte der zu simulierenden Fluide. Für die unterschiedlichen im Projekt verwendeten Elektrolyte wurden entsprechende Messungen durchgeführt.
Elektrolyt	gemessene Dichte	
1 mol/l Znl₂	1,2707g/cm³	
0,5 mol/l ZnI ₂ 0,25 mol/l ZnBr ₂ 2,0 mol/l NH ₄ Cl	1,2004g/cm³	
2,5 mol/l Znl ₂ 4,0 mol/l NH ₄ Br	1,8258g/cm³	

 Tabelle 14: Messung der Dichte mittels Densitymeter des Elektrolyten

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit die Filzelektrode direkt zu durchströmen (flow through-FT) oder durch eine Verteilerstruktur in der Stromabnehmerplatte von hinten (flow by-FB) mit Elektrolyten zu versorgen. Das FT-Design ist aufgrund der Struktur der Graphitpapiere nicht anwendbar. Da zu Beginn dieser Arbeiten noch nicht abzusehen war, welche Elektrode favorisiert wird, wurden Konzepte für beide Elektrodentypen entwickelt. Aus den Erfahrungen mit Vanadium Redoxflussbatterien konnte eine geeignete Verteilerstruktur für das FT-Design einer 250 cm² großen Zelle simuliert werden. Als Parameter wurde hier ein Filz angenommen mit einer Porosität von 80% und als Fluid Wasser.



Abbildung 60: Simulation einer Fluidstromverteilstruktur für eine 250cm² Zelle bei der der Filz durchströmt wird

Das Ergebnis in Abbildung 60 zeigt den Einlassbereich vor dem Filz. Zur besseren Übersicht wurde in dieser Ansicht der Filz ausgeblendet. Die Verteilstruktur zeigt eine gleichmäßige Aufteilung der Strömung über die gesamte Breite des Filzes. Zu beachten ist, dass durch das Abscheiden elementaren Zinks an der Anode die Porosität des Filzes geringer wird. Dadurch erhöht sich einseitig in der Zelle der Flusswiderstand des Elektrolyten. Es kommt zur einseitigen Druckerhöhung innerhalb der Zelle. Dies könnte Schäden an der Ionentauschermembran

hervorrufen. Beim FB-Design führt die Veränderung der Porosität der Elektrode nicht zu einer großen Änderung des Gegendrucks, da die Verteilstruktur wie ein Bypass wirkt.

Daher könnte ein FB-Design von Vorteil sein. Eine mögliche Verteilstruktur für ein FB-Design bei der möglichst viel Elektrodenfläche von Fluidkanälen abgedeckt wird, wurde designt und simuliert.



Abbildung 61: Simulation eines Designs einer Flow By Elektrolytverteilung für eine 250cm² Zelle.

Für die Simulation wurde das Elektrolytsystem 0,5 mol ZnI₂, 0,25 mol ZnBr₂, 2,0 mol NH₄Cl bei einer Einflussgeschwindigkeit von 0,3 m/s angenommen. Die Simulation zeigt eine nahezu gleichmäßige Verteilung der Strömung in den Kanälen. Die in dem Projekt umgesetzten Designs wurden durch die Forschungsstelle 1 erarbeitet und simuliert, wie dem Ergebnisteil der Forschungsstelle 1 (Kapitel 3) zu entnehmen ist.

5 Verwendung der Zuwendung

5.1 Forschungseinrichtung 1 (UDE)

5.1.1 Personaleinsatz

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte der von der UDE durchgeführten Arbeiten wurden von mehreren wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A) im Gesamtumfang von 27,53 Personalmonaten durchgeführt. Die ursprünglich geplanten 30 Personalmonate wurden somit um 2,47 Personalmonate leicht unterschritten.

Dieses Personal war unter anderem für Konstruktion und Betrieb von Zink-Polyiodid-Einzelzellen sowie Design, Aufbau und Inbetriebnahme eines mehrzelligen Zink-Polyiodid-Flussbatterie Funktionsmusters verantwortlich. Aufgaben waren darüber hinaus die Verfassung von Berichten und die Präsentation der wissenschaftlichen Ergebnisse im Rahmen der PA-Sitzungen.

5.1.2 Geräte

Im Rahmen des Projektes wurde im Haushaltsjahr 2020 ein BaSyTec CTS-LAB XL Batterietestsystem planmäßig beschafft und erfolgreich in Betrieb genommen. Das Batterietestsystem wurde zum Zyklisieren (Entladen und Laden) der Zink-Polyiodid-Flussbatterien in Halbzellen, Vollzellen und des mehrzelligen Funktionsmusters benötigt.

Dem Projektantrag entsprechend wurde ebenfalls ein Gamry 5000P Potentiostat beschafft. Der Potentiostat / Galvanostat wurde zur elektrochemischen Charakterisierung (Strom-Spannungs-Kurven, Cyclovoltammetrie, Impedanzmessungen, Zyklenstabilität) der Zink-Elektroden eingesetzt.

5.1.3 Leistungen Dritter

Nicht beantragt

5.2 Forschungseinrichtung 2 (WHS)

5.2.1 Personaleinsatz

Der Personaleinsatz ergibt sich aus den zahlenmäßigen Nachweisen. Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und –B) im Umfang von 29,26 PM eingesetzt, minimal unter dem beantragten Umfang von 30 PM.

Dieses Personal war unter anderem für die Entwicklung von Triiodid/lodid- Elektroden auf Basis von Graphitfilzen, sowie die Entwicklung von Triiodid/lodid- Elektroden auf Basis von katalysierten Graphitfilzen. Durch die Simulation von Flussverteilerstrukturen konnte zudem die Konstruktion des mehrzelligen Funktionsmusters unterstützt werden. Dieses Personal unterstützte ebenfalls die Erstellung von Berichten und die Präsentation der Ergebnisse im Rahmen der PA-Sitzungen.

5.2.2 Geräte

Dem Projektantrag entsprechend wurde ein Simulationsrechner und ein Dichtemessgerät beschafft. Mit dem Dichte Messgerät wurde die Dichte der unterschiedlich Zusammengesetzten Elektrolyte ermittelt. Mit Hilfe des Leistungsstarken Simulationsrechner konnten effizient die komplexen Simulationen berechnet werden. Die Geräte waren zur Durchführung des Vorhabens notwendig und werden nach Abschluss des Vorhabens weiterhin in öffentlich geförderten Projekten an der WHS verwendet.

5.2.3 Leistungen Dritter

Nicht beantragt

6 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten der beteiligten Forschungseinrichtungen lassen sich den beantragten Arbeitspaketen direkt zuordnen und entsprechen innerhalb des Projektzeitraums weitgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens und zum Erreichen der Projektziele notwendig und angemessen.

Eine zentrale Aufgabe im Projekt bestand in der Konstruktion, dem Aufbau und dem Betrieb eines zehnzelligen Zink-Polyiodid-Batterie Funktionsmusters. Bedingt durch die Corona-Pandemie gab es Verzögerungen bei der Detailkonstruktion des Funktionsmusters. Auch die Fertigung des Funktionsmusters in der mechanischen Werkstatt der FE1 beanspruchte unter diesen Bedingungen mehr Zeit, so dass Fertigung, Aufbau und Betrieb des Funktionsmusters nicht wie geplant erfolgen konnten.

Daher wurde eine kostenneutrale Verlängerung um 6 Monate notwendig, innerhalb derer diese Arbeiten erfolgreich abgeschlossen werden konnten.

7 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse

Der **wissenschaftlich-technische Nutzen** der erzielten Ergebnisse liegt in der Entwicklung von Schlüsselelementen einer elektrisch wieder aufladbaren Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterie als Kernkomponente von Energiespeichern mit skalierbarer Leistung und Kapazität.

Die im Vorhaben entwickelte Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterie basiert auf Komponenten, die in idealer Weise von KMU optimiert und gefertigt werden können. Als Beispiele seien hier die Fertigung und Konditionierung von Substraten (z.B. Graphitfilzen) für die Elektroden der Zink-Polyiodid-Batterie, die Fertigung von Zellrahmen und Medienverteilung für Zink- Polyiodid-Batterien und die Produktion von Kunststoff Compounds für die Bipolarplatten genannt.

Die Machbarkeit dieses technologischen Ansatzes wurde im Projektverlauf mit neu entwickelten Elektrolytzusammensetzungen und verschiedenen Bipolarplatten-Flussfeldern demonstriert. Die entwickelte Technologie erlaubte es, die an 100 cm² Einzelzellen gemessenen Leistungsparameter (Stromdichte, Leistungsdichte) auf größere 250 cm² Zellen und Zellstapel zu übertragen. Es konnten hohe Stromdichten von mehreren 100 mA/cm² und eine stabile Zyklisierung bei 50 mA/cm² erreicht werden.

Im Projektverlauf konnte ein vertieftes Verständnis zwischen den elektrochemischen Leistungsdaten und Material- und Architekturparametern den der Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterie erzielt werden. Das zehnzellige Funktionsmuster wurde erfolgreich in Betrieb genommen. Mit Hilfe von Strom-Spannungs-Kurven konnten über 350 W Leistung erzielt und damit das Projektziel von 150 W mehr als verdoppelt werden. Das aufgebaute modulare Zellsystem bildet eine gute Basis für die zukünftige Weiterentwicklung der Zink-Polyiodid-Technologie. Weiterentwicklungsbedarf besteht jedoch noch bei der Demonstration des zyklenstabilen Dauerbetriebs der Batterien. Das im Projektverlauf generierte Wissen kann auf weitere Batteriesysteme wie Zink-Luft-Flussbatterien übertragen werden. Die Forschungsergebnisse ermöglichen daher die Erhöhung von Marktchancen und die Erschließung innovativer Verfahren und Märkte durch kleine und mittelständische Unternehmen. Auf der Grundlage der Projektergebnisse wird die Position deutscher Firmen im Bereich der Herstellung von Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterien verbessert.

Der wirtschaftliche Nutzen der im vorliegenden Vorhaben erzielten Resultate adressiert daher in erster Linie kleine und mittelständische Unternehmen aus der Batterie- und Zulieferindustrie. Die Zusammensetzung des Projektbegleitenden Ausschusses (PA) repräsentiert eine Reihe von KMU als potentielle Nutzer der Projektergebnisse, sodass gute Voraussetzungen für die Weiterentwicklung und eine erfolgreiche wirtschaftliche Umsetzung der Ergebnisse vorliegen. Für Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterien im Leistungsbereich von einigen Kilowatt besteht in den Marktsegmenten stationäre Energiespeicher für PV-Anlagen und unterbrechungsfreie Stromversorgung (USV) ein erhebliches Marktpotenzial. Die erzielten Ergebnisse ermöglichten bereits die Vorbereitung und Durchführung eines weiteren Vorhabens auf dem Gebiet der Zink-Polyiodid-Batterietechnologie (IGF-Vorhaben "ZimBa", 22755 N), an dem sich über den Projektbegleitenden Ausschuss erneut viele Industrievertreter beteiligen, die sich bereits in diesem Vorhaben engagiert haben.

Die demonstrierten Zn-Luft-Batterie Betriebskonzepte erlauben prinzipiell den Aufbau von größeren und leistungsstärkeren Batteriestapeln und dienen somit der Steigerung der Leistungsund Wettbewerbsfähigkeit von kmU. Zur wirtschaftlichen Nutzung muss die neue Batterietechnologie allerdings noch konsequent weiterentwickelt werden. Sowohl die Batteriestapel, die benötigten Peripheriekomponenten sowie auch die daraus aufgebauten Gesamtsysteme werden in der Regel von kmU gefertigt, die über keine nennenswerten eigenen Forschungskapazitäten und Finanzierungsmittel verfügen. Mit diesem Projekt wurde ein Beitrag dazu geleistet, dass kleine und mittlere Unternehmen, die sich im Bereich der Herstellung von Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterien engagieren und am wirtschaftlichen Erfolg von Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterien partizipieren können. Mit der mittelfristigen Verfügbarkeit von Zellstapeln im Leistungsbereich um 5 kW könnten im Anschluss größere Energiespeicher für Industrie- und Gewerbekunden realisiert werden, sodass sich hier ebenfalls neue Geschäftsfelder für die beteiligten Firmen ergeben können.

8 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

8.1 Umgesetzte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
1. PA-Sitzung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Fortschritts- bericht, Diskussion, Abstimmung	Webkonferenz	10.08.2020
2. PA-Sitzung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Fortschritts- bericht, Diskussion, Abstimmung	Webkonferenz	09.06.2021
3. PA-Sitzung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Fortschritts- bericht, Diskussion, Abstimmung	Webkonferenz	16.03.2022
4. PA-Sitzung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Fortschritts- bericht, Diskussion, Abstimmung	Webkonferenz	07.12.2022
Konferenzbeiträge			
Vortrag & Minipaper auf dem "International Flow Battery Forum"	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Webkonferenz	30.06 02.07.2020, verlegt auf 19 21.01.2021
Vortrag bei "Young Researchers Flow Battery Conference", Fraunhofer ICT	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Webkonferenz	11.03.2021
Vortrag beim "240 th ECS Meeting"	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	geplant in Orlando, USA, durchgeführt als Webkonferenz	1014.10.2021
Poster/Kurzvortrag bei der CENIDE-Jahresfeier der Universität Duisburg-Essen	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Webkonferenz	02.12.2021
Vortrag & Minipaper auf dem "International Flow Battery Forum"	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Brüssel	2729.06.2022

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Vortrag & Minipaper auf dem "Electrochemical Cell Concepts Colloquium"	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Webkonferenz	05.05.2023
Berichte / Beratung			
Zwischenbericht	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse		2020
Zwischenbericht	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse		2021
Veröffentlichung der Projektinformationen über die Internetseiten der Forschungsvereinigung und der beteiligten Forschungsstellen	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Internet	fortlaufend
Akademische Lehre von Herrn Prof. Hoster (Universität Duisburg- Essen) und Herrn Prof. Schlüter (Westfälische Hochschule Gelsenkirchen)	Information von Studierenden zur Batterietechnik vor ihrem Eintritt ins Berufsleben	Universität Duisburg-Essen und Westfälische Hochschule Gelsen- kirchen, Durchführung von Lehrveranstaltungen	bis Wintersemester 2022/23

8.2 Geplante Transfermaßnahmen nach Abschluss des Projektes

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Abschlussbericht	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse	Internet	2023
Einreichung von Publikationen bei wiss. Fachzeitschriften	Darstellung von Ergebnissen für ein breites Fachpublikum		In Arbeit; Veröffentlichungen in 2023 geplant
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Direkter Know-how Transfer in die Unternehmen		fortlaufend

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Veröffentlichung der Projektinformationen und Schlussberichte über die Internetseiten der Forschungsvereinigung und der beteiligten Forschungsstellen	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Internet	fortlaufend
Akademische Lehre von Herrn Prof. Hoster (Universität Duisburg-Essen)	Information von Studierenden zur Batterietechnik vor ihrem Eintritt ins Berufsleben	Universität Duisburg-Essen, Durchführung von Lehrveranstaltungen	ab Wintersemester 2021/22

9 Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Die im Plan zum Ergebnistransfer aufgeführten Maßnahmen lassen sich sehr gut realisieren und werden zur Verbreitung der erzielten Ergebnisse beitragen.

10 Publikationen

Der Projektpartner UDE arbeitet an einer Veröffentlichung im Bereich der Zink-Polyiodid-Flussbatterie-Forschung, die in begutachteten Fachzeitschriften (Peer-Review) erscheinen sollen.

Im Projektverlauf veröffentlichte Minipaper:

- 1. L. Siefert, J. Kapp, F. Mahlendorf, A. Heinzel, Influence of different flow fields on a 100 cm² high energy density zinc/polyiodide RFB, International Flow Battery Forum 2021.
- 2. L. Siefert, F. Mahlendorf, H. Hoster, Investigation of zinc deposition in a zinc/polyiodide redox flow battery, International Flow Battery Forum 2022.
- L. Siefert, A. Madappat, L. Stemper, F. Mahlendorf, H. Hoster, Comparison of flow fields with CFD simulations and electrochemical experiments within a 250 cm² zinc/polyiodide RFB, Electrochemical Cell Concepts Colloquium 2023.

Im Projektverlauf gehaltene Vorträge:

- L. Siefert, J. Kapp, F. Mahlendorf, A. Heinzel, Influence of different flow fields on a 100 cm² high energy density zinc/polyiodide RFB, International Flow Battery Forum, online, 19.-21. Januar 2021.
- L. Siefert, J. Kapp, M. Afsar, F. Mahlendorf, A. Heinzel, Unprecedented Current Densities for Zinc/Polyiodide Redox Flow Batteries, Young Researchers Flow Battery Conference, online, 11. März 2021.

- L. Siefert, J. Kapp, M. Afsar, F. Mahlendorf, A. Heinzel, Highest Ever Achieved Current Densities for Zinc/Polyiodide Redox Flow Batteries, 240th ECS Meeting, geplant in Orlando, USA, durchgeführt online, 10.-14. Oktober 2021.
- 4. L. Siefert, F. Mahlendorf, H. Hoster, Investigation of zinc deposition in a zinc/polyiodide redox flow battery, International Flow Battery Forum, 27.-29. Juni 2022.
- L. Siefert, A. Madappat, L. Stemper, F. Mahlendorf, H. Hoster, Comparison of flow fields with CFD simulations and electrochemical experiments within a 250 cm² zinc/polyiodide RFB, Electrochemical Cell Concepts Colloquium, online, 05. Mai 2023.

An der FE 1 (UDE) wurden im Projektverlauf folgende Bachelorarbeiten durchgeführt:

- 1. Mümtaz Orcun Afsar, Performance Optimization of a Flow Cell for Zinc-based Redox Flow Batteries, November 2020.
- 2. Sara Flad, Untersuchung von Elektrolytadditiven zur Steigerung der Reversibilität von Zink-Polyiodid-Redoxflussbatterien, Februar 2022.
- 3. Michael Stoschek, Wirtschaftliche Untersuchungen zur Zink-Polyiodid-Flussbatterie, April 2023.
- 4. Lukas Stemper, Charakterisierung eines zehnzelligen Zellstapels für Zink-Polyiodid-Flussbatterien, Mai 2023.

An der FE 1 (UDE) wurde im Projektverlauf folgende Masterarbeit durchgeführt:

1. Ajay Madappat, Design and Analysis of a Ten-Cell Zinc-based Redox Flow Battery Stack for the Application in Grid Energy Storage, Dezember 2021.

11 Förderhinweis und Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz für die Förderung dieses IGF Forschungsvorhabens mit der Fördernummer 21001 N. Dem projektbegleitenden Ausschuss sei für die Unterstützung durch Materialproben sowie die wertvollen Hinweise aus den fruchtbaren Diskussionen gedankt.

12 Literaturverzeichnis

- [AKo] A-R. Ko, J. Oh, Y.-W. Lee, S.-B. Han, K.-W. Park, Characterizations of tungsten carbide as a non-Pt counter electrode in dye-sensitized solar cells, Materials Letters 65 (2011) 2220–2223.
- [AKr] A. Khor, P. Leung, M.R. Mohamed, C. Flox, Q. Xu, L. An, R.G.A. Wills, J.R. Morante, A.A. Shah, *Review of zinc-based hybrid flow batteries: From fundamentals to applications*, Materials Today Energy **8** (2018) 80-108.
- [AMr] A. R. Mainar, E. Iruin, L. C. Colmenares, A. Kvasha, I. de Meatza, M. Bengoechea, O. Leonet, I. Boyano, Z. Zhang, J. Alberto Blazquez, An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc, Journal of Energy Storage 15 (2018) 304–328.
- [AWd] A. H. Whitehead, M. Harrer, *Investigation of a method to hinder charge imbalance in the vanadium redox flow battery*, J. Power Sources **230** (2013) 271-276.
- [BLi] B. Li, Z. Nie, G. Li, J. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery, 6:6303 (2015) DOI: 10.1038/ncomms7303.

- [BnL] B. Li, J. Liu, Z. Nie, W. Wang, D. Reed, J. Liu, P. McGrail, V. Sprenkle, Metal-Organic Frameworks as Highly Active Electrocatalysts for High-Energy Density, Aqueous Zinc-Polyiodide Redox Flow Batteries, Nano Lett. 16 (2016) 4335–4340.
- [BOr] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature **353** (1991) 737-740.
- [CXe] C. Xie, H. Zhang, W. Xu, W. Wang, X. Li, A Long Cycle Life, Self-Healing Zinc–Iodine Flow Battery with High Power Density, Angew. Chem. Int. Ed. 57 (2018) 11171-11176.
 [DoE] https://www.energy.gov/eere/vehicles/batteries
- [EMe] E. Meyer, R. Taziwa, D. Mutukwa and N. Zingwe, A Review on the Advancement of Ternary Alloy Counter Electrodes for Use in Dye-Sensitised Solar Cells, Metals 8 (2018) 1080-1101.
- [FAr] F. Ausfelder, A. Heinzel, F. Mahlendorf et al., *Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung*, Chem. Ing. Tech. **87** (2015) 17 89.
- [GWg] G.Weng, Z. Li, G. Cong, Y. Zhou, Y. Lu, Effects of Deposition Conditions on the Morphology of Zinc Deposits from Alkaline Zincate Solutions, Energy Environ Sci. 10 (2017) 735-741.
- [IOd] https://de.wikipedia.org/wiki/Iod
- [JLu] J. Liu, T. Ma, M. Zhou, S. Liu, J. Xiao, Z. Tao, J. Chen, *MoS*₂–*modified Graphite Felt* as *High Performance Electrode Material for Zinc–polyiodide Redox Flow Battery*, Inorg. Chem. Front. (2019) Advance Article.
- [JZg] J. Zhang, G. Jiang, P. Xu, A. G. Kashkooli, M. Mousavi, A. Yu, Z. Chen, An allaqueous redox flow battery with unprecedented energy density, Energy Environ. Sci. 11 (2018) 2010-2015.
- [KMi] K. Miyazaki, A. Nakata, Y.-S. Lee, T. Fukutsuka, T. Abe, Influence of surfactants as additives to electrolyte solutions on zinc electrodeposition and potential oscillation behaviour, J. Appl. Electrochem. 46 (2016) 1067-1073.
- [LCh] L. Cheng, Y. Hou, B. Zhang, S. Yang, J. W. Guo, L. Wu and H. G. Yang, *Hydrogentreated commercial WO*₃ as an efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dyesensitized solar cells, Chem. Comm. **49** (2013) 5945-5947.
- [MIq] M. Z. Iqbal, S. Khan, *Progress in the performance of dye sensitized solar cells by incorporating cost effective counter electrodes*, Solar Energy **160** (2018) 130–152.
- [PHr] P. Hülser, Verwendung organischer Additive bei der elektrolytischen Band- und Rohrbeschichtung mit Zink und Zinklegierungen, Galvanotechnik **91** (2000) 2440-2448.
- [RWg] R. Y. Wang, D. W. Kirk, and G. X. Zhang, *Review of zinc-based hybrid flow batteries: From fundamentals to applications,* Journal of The Electrochemical Society, **153**, 5 (2006) C357-C364.
- [SHa] S. Ha, and K. G. Gallagher, *Estimating the system price of redox flow batteries for grid storage,* Journal of Power Sources, **296** (2015) 122-132.
- [XLu] X. Lou, H. Fu, J. Xu, Y. Long, S. Yan, H. Zou, B. Lu, M. He, M. Ding, X. Zhu, C. Jia, *Cost-Effective Membrane and Advanced Electrode for Stable Polysulfide-Ferricyanide Flow Battery*, Energy Material Advances (2011) 9865618.
- [YCg] Y. Cheng, L. Luo, L. Zhong, J. Chen, B. Li, W. Wang, S. X. Mao, C. Wang, V. L. Sprenkle, G. Li, J. Liu, *Highly Reversible Zinc-Ion Intercalation into Chevrel Phase Mo*₆S₈ *Nanocubes and Applications for Advanced Zinc-Ion Batteries*, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 13673-13677.
- [YIo] Y. Ito, M. Nyce, R. Plivelich, M. Klein, D. Steingart, S. Baerjee, *Zinc morphology in zinc-nickel flow assisted batteries and impact on performance*, J Power Sources **196** (2011) 2340-2345.

[ZNk] http://de.wikipedia.org/wiki/Zink