

1 Motivation

In der aktuellen Situation sollte die Dringlichkeit einer Energiewende aufgrund des bereits begonnenen Klimawandels keiner Erläuterung mehr bedürfen. Auch der erhöhte Speicherbedarf zum Abpuffern der fluktuierenden Verfügbarkeit von Sonnen- und Windenergie ist hinlänglich bekannt. Lithiumbatterien sind aufgrund ihrer hohen Energiedichte insbesondere für mobile Anwendungen stark verbreitet, werden aber zunehmend auch für stationäre Anwendungen eingesetzt. Aufgrund des noch nicht abschließend geklärten Recyclings, eines erhöhten Brandrisikos der Batterien sowie der ethisch fragwürdigen Bedingungen beim Abbau der benötigten Lithium- und Kobaltverbindungen gibt es allerdings Bestrebungen, alternative Speicherkonzepte voranzubringen. Insbesondere für stationäre Anwendungen, für die eine niedrigere Energiedichte weniger problematisch ist, kommen andere Batteriekonzepte infrage. Eine interessante Technologie ist die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB), die sich durch ihre hohe Langzeitstabilität und geringe Degradation des Elektrolyten sehr gut als Langzeitspeicher eignet. Ein weiterer Vorteil der VRFB ist die getrennte Skalierbarkeit von Leistung und Speicherkapazität, da der Elektrolyt nicht innerhalb der elektrochemischen Zelle gespeichert wird, sondern in externen Tanks. Außerdem haben VRFB im Vergleich zu Lithiumbatterien kein erhöhtes Brandrisiko, da der Elektrolyt selbst nicht entzündlich ist.

Der in den externen Tanks gespeicherte Elektrolyt wird während des Betriebs der Batterie durch die elektrochemische Zelle gepumpt, in der die Batterie durch Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen geladen bzw. entladen wird. Die Stromableitung wird über Stromkollektoren aus Graphit-Komposit-Material gewährleistet, in die häufig Strömungsfelder einge-



bracht werden, um für einen besseren Durchfluss und eine gleichmäßige Verteilung des Elektrolyten zu sorgen. Die beiden Elektrodenräume sind durch einen Separator getrennt, dabei kommen sowohl poröse Materialien als auch ionenselektive Membranen (wie z.B. NafionTM) zum Einsatz. In VRFB kommt in beiden Halbzellen Vanadium als aktive Spezies zum Einsatz. Dies ist möglich, da Vanadium in vier unterschiedlichen Oxidationsstufen (als V(II), V(III), V(IV) und V(V)) vorliegen kann. Dies ist ein großer Vorteil der VRFB gegenüber anderen Redox-Flow-Batterien, die heterogene Elementpaare wie Eisen-Chrom oder Mangan-Titan einsetzen, weil ein Übergang der Spezies durch den Separator den Elektrolyten nicht nachhaltig schädigen kann. Dies ermöglicht eine lange Lebensdauer der Batterie, da der Elektrolyt selbst kaum altert.

Die porösen Elektroden bestehen in beiden Halbzellen aus Kohlenstoffmaterialien, wie Filze oder Gestricke. Diese sind sowohl chemisch beständig im korrosiven, schwefelsauren Vanadiumelektrolyt als auch elektrisch leitfähig. Außerdem weisen sie durch ihre Porosität eine hohe spezifische Oberfläche auf. Dies ermöglicht eine erhöhte Leistungsdichte, sorgt allerdings auch für einen erhöhten Druckverlust der Elektrode.

Für weitere Optimierungen der verschiedensten Vorgänge innerhalb der Batterie, wie z.B. den elektrochemischen Reaktionen, den Transportprozessen innerhalb der Elektrode und der Membran sowie des Gesamtprozesses inklusive hydraulischer und elektrischer Peripherie, werden häufig mathematische Modelle zur Beschreibung genutzt. Damit mit diesen Modellen eine sinnvolle Anpassung möglich ist, sind detaillierte Kenntnisse über die einzelnen Vorgänge essentiell. Für die Beschreibung der elektrochemischen Reaktionen sind daher detaillierte Informationen über die kinetischen Vorgänge an den porösen Elektroden nötig. Die Erfassung dieser Vorgänge gestaltet sich durch die Struktur der Elektrodenmaterialien allerdings als Herausforderung. Zum einen erschwert die Porosität eine exakte Erfassung der aktiven Oberfläche, zum anderen weisen Kohlenstoffmaterialien in sich eine starke Inhomogenität auf, was reproduzierbare Messungen erschwert. Durch die mit Elektrolyt gefüllten Poren der Elektrode, die im Vergleich eine deutlich schlechtere

Leitfähigkeit aufweisen, kommt es zusätzlich zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Stromdichte innerhalb der Elektrode. Zusammengefasst resultieren komplizierte Bedingungen für eine korrekte Erfassung der kinetischen Prozesse an den eingesetzten Elektrodenfilzen.

Häufig wird daher zur Beschreibung der Prozesse auf Kinetikparameter der Vanadiumionen-Reaktionen zurückgegriffen, die an Modellelektroden ermittelt werden. Diese Elektroden aus Glaskohlenstoff (GC, von engl. "Glassy Carbon") oder hoch geordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG, von engl. "highly oriented pyrolytic Graphite") sind zwar ebenfalls aus Kohlenstoff, sind aber durch ihre ideal gleichmäßige Struktur nicht vergleichbar mit den realen, porösen Elektrodenmaterialien. Zusätzlich werden kinetische Messungen häufig bei sehr niedrigen Vanadiumkonzentrationen durchgeführt. Einige Studien lassen allerdings vermuten, dass diese Ergebnisse nicht direkt auf die in einer VRFB vorliegenden Konzentrationen übertragbar sind. Das Ziel dieser Arbeit ist daher, die elektrochemische Kinetik der Reaktionen der Vanadium-Ionen an realen Elektrodenmaterialien zu charakterisieren. Die Untersuchung soll sich dabei nicht auf ideale Bedingungen, wie sehr niedrige Konzentrationen und Modellelektroden beschränken. Außerdem soll der Einfluss der Porosität untersucht und bewertet werden, um sicherzustellen, dass die kinetischen Parameter nicht verfälscht werden. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen dann zur einer Gesamtbeschreibung der Elektrodenperformance genutzt werden, um die Möglichkeiten und Grenzen weiterer Optimierung zu bewerten.



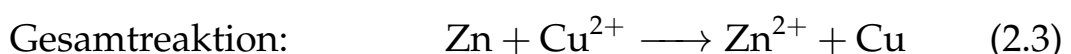


2 Theorie

2.1 Elektrochemische Grundlagen

Elektrochemische Prozesse sind dadurch gekennzeichnet, dass sie chemische Energie in elektrische Energie umwandeln und umgekehrt. In diesem Kapitel werden einige grundlegende Begriffe der Elektrochemie aufgegriffen und erläutert. Generell wird für das Verständnis dieser Arbeit ein naturwissenschaftliches Grundwissen vorausgesetzt. Der Fokus liegt daher auf der Erläuterung spezifisch nötiger Fachbegriffe.

Eine Batterie ist ein klassischer elektrochemischer Prozess, ein Beispiel dafür ist das sogenannte Daniell-Element (vgl. Abbildung 2.1). Im Daniell-Element besteht die Anode aus einer Zink-Elektrode in Zinksulfat-Lösung, während die Kathode eine Kupfer-Elektrode in Kupfersulfat-Lösung ist. Bei der Entladung der Batterie, also der Umwandlung von in der Zelle gespeicherter chemischer in elektrische Energie, geht das Zink unter Abgabe von Elektronen in Lösung über. An der Kathode werden dagegen Kupfer-Ionen unter Aufnahme von Elektronen als festes Kupfer abgeschieden. Das Zink wird oxidiert und ist der sogenannte Donator, da es Elektronen abgibt (2.1), während Kupfer reduziert und als Akzeptor bezeichnet wird (2.2). Die Gesamtreaktion (2.3) wird als Redoxreaktion bezeichnet.



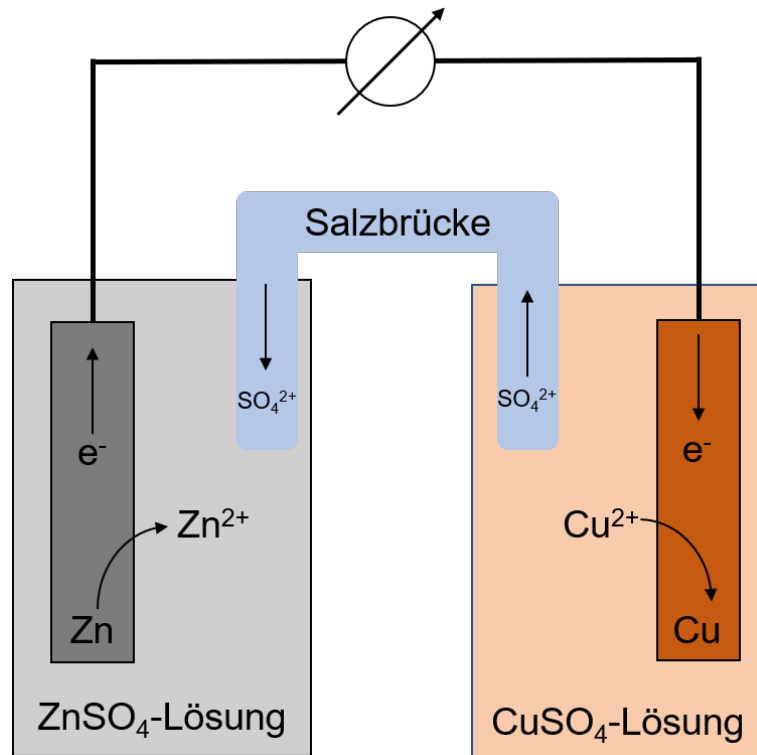


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Daniell-Elements.

Zwischen den beiden Elektroden ist eine Leerlaufspannung messbar, das durch die Potentialdifferenz der beiden Elektroden bestimmt wird. Das jeweilige Elektrodenpotential beschreibt dabei die Bereitschaft der betrachteten Ionen, Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben. Diese Bereitschaft kann immer nur im Vergleich zu einer anderen Reaktion gemessen werden. Das Potential einer Halbzelle kann demnach auch nur gegen eine sogenannte Referenzelektrode gemessen werden. Dazu wird meist eine Standard-Wasserstoffelektrode (SHE, von englisch *Standard Hydrogen Electrode*) verwendet, die per Definition das Potential 0 V hat. Die gegen eine SHE unter Standardbedingungen gemessenen Standard-Potentiale E^0 verschiedener Reaktionen sind in der elektrochemischen Spannungsreihe aufgelistet [6]. Für die Berechnung eines Elektrodenpotentials unter anderen Bedingungen kann die Nernst-Gleichung (Formel 2.4) angewandt werden. Hier gehen neben der allgemeinen Gaskonstante R_g , der Anzahl der übertragenen Elektronen z , sowie der Faraday-Konstante F auch Reaktionsbedingungen wie die Temperatur



T sowie die Aktivitäten der beteiligten Reaktionpartner a_i ein. Da die Aktivitäten im allgemeinen schwer zu bestimmen sind, werden häufig Annahmen verwendet. Für besonders niedrig konzentrierte Lösungen $c_i < 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ wird beispielsweise näherungsweise direkt mit den Konzentrationen der Reaktionspartner c_i gerechnet.

$$E = E^0 + \frac{R_g \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}\right) \approx E^0 + \frac{R_g \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}\right) \quad (2.4)$$

Im realen Betrieb einer elektrochemischen Zelle wird das Potential durch weitere Faktoren beeinflusst. In Abbildung 2.2 ist die Strom- Spannungskennlinie einer Batterie dargestellt, die den Verlauf des Potentials einer Batterie unter zunehmendem Stromfluss beschreibt. Wie dargestellt, ist die reale Leerlaufspannung (OCV, von engl. *Open Circuit Voltage*) niedriger als das Standardpotential E^0 sowie das bereits korrigierte Nernstpotential. Diese Differenz wird durch Ruheüberspannungen verursacht, die durch vorliegende Mischpotentiale durch das gleichzeitige Ablaufen verschiedenster Elektrodenprozesse, wie z.B. Wasserstoff- und Sauerstoffbildung oder Oxidation der Kohlenstoffelektrode, hervorgerufen werden. Die resultierende Kennlinie ist in drei Bereiche eingeteilt. Bereich I beschreibt den sogenannten kinetischen Bereich, in dem es durch die Durchtrittsüberspannung zu einem exponentiellen Abfall der Zellspannung kommt. Bereich II ist durch einen linearen Abfall der Spannung gekennzeichnet, der durch die ohmschen Verluste innerhalb der Zelle hervorgerufen wird. In Bereich III schließlich begrenzt der Stofftransport die elektrochemische Reaktion und es kommt zu einem rapiden Einbruch der Zellspannung. Da in dieser Arbeit die kinetischen Prozesse in einer VRFB behandelt werden, wird fast ausschließlich Bereich I, also der Bereich mit geringen Stromdichten betrachtet.

2.2 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschäftigt sich mit der Beschreibung des Ablaufs und der Geschwindigkeit einer Reaktion. Für irreversible Reaktion wird

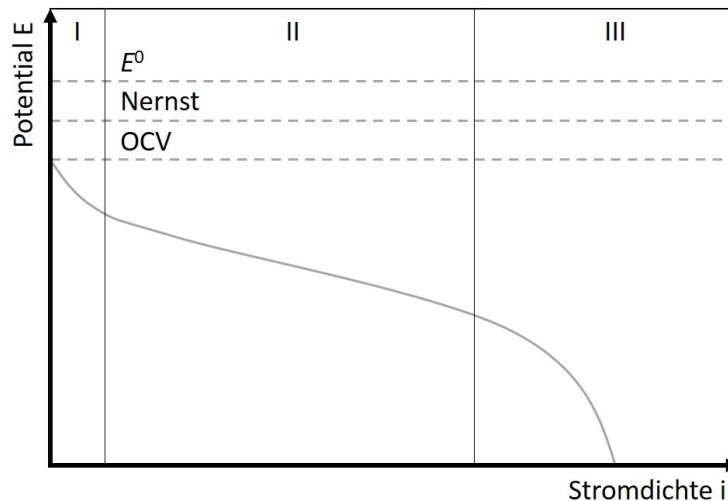


Abbildung 2.2: Beispielhafte Strom-Spannungs-Kennlinie mit kinetischem Bereich (I), ohmschem Bereich (II) und Stofftransport-kontrolliertem Bereich (III).

meist folgender empirischer Ansatz zur Beschreibung des Reaktionsfortschritts angewandt [7]:

$$r = k(T) \prod_{i=1}^N c_i^{n_i} \quad (2.5)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r ist demnach abhängig von den Konzentrationen aller in der Reaktionsmischung vorhandenen Komponenten c_i mit ihrer jeweiligen Reaktionsordnung n_i sowie der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(T)$, die nach der Beschreibung von Arrhenius temperaturabhängig ist. Die Reaktionskinetik teilt sich außerdem in die Beschreibung von Makro- und Mikrokinetik auf. Die Mikrokinetik beschränkt sich dabei ausschließlich auf die Beschreibung der reinen elektro-/chemischen Reaktion, während die Makrokinetik zusätzlich die für die Reaktion nötigen Stoff- und Wärmetransportprozesse betrachtet. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Betrachtung der Mikrokinetik. Für elektrochemische Reaktionen kann die Reaktionsgeschwindigkeit r durch die Stromdichte i beschrieben werden, da der Stromfluss direkt durch die elektrochemische Umsetzung bestimmt wird. Für die Beschreibung des Reaktionsmechanismus muss grundlegend zwischen chemischen und elektrochemischen Reaktionen unterschieden werden, da bei elektro-



chemischen Reaktionen neben den allgemeinen Reaktionsbedingungen wie Druck, Temperatur und Konzentrationen zusätzlich der Einfluss des Potentials betrachtet werden muss. Nichtsdestotrotz gibt es auch Theorien, die für beide Reaktionsarten gültig sind. So lassen sich sowohl chemische als auch elektrochemische Reaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen beschreiben. Auch für elektrochemische Reaktionen gilt der Arrhenius-Ansatz für die Beschreibung der Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur [8]. Die Elektrolytlösungen einer VRFB sind allerdings nur in einem recht kleinen Temperaturfenster stabil (ca. 15 °C–35 °C), daher wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet [9].

2.2.1 Butler-Volmer-Gleichung

Die Butler-Volmer-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der bei elektrochemischen Prozessen fließenden Stromdichte i , also der Stromstärke bezogen auf die aktive Elektrodenfläche, und der Überspannung η (vgl. Formel 2.6). Dabei wird angenommen, dass an der betrachteten Elektrode sowohl eine Oxidations- als auch Reduktionsreaktion stattfindet und sich beide Prozesse im Bereich der Gleichgewichtsspannung überlagern. Die Gleichung setzt sich demnach aus einem kathodischen und einem anodischen Ast zusammen, die einen exponentiellen Zusammenhang mit der Überspannung zeigen. Neben der Faraday- und allgemeiner Gaskonstante sind die Verläufe der beiden Äste insbesondere von den Ladungsübertragungskoeffizienten α_{an} für die anodische Reaktion sowie α_{cat} für die kathodische Reaktion abhängig. Beide Äste werden außerdem von der Austauschstromdichte i_0 beeinflusst, die durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_0 sowie die Reaktionsordnungen bestimmt wird. Die Parameter Austauschstromdichte, Reaktionsordnung und Ladungsübertragungskoeffizienten sowie ihr Einfluss auf die kinetischen Prozesse werden im Folgenden genauer erläutert.



$$i = i_0 \cdot \left(\exp\left(\alpha_{\text{an}} \frac{F}{R_g T} \cdot \eta\right) - \exp\left(-\alpha_{\text{cat}} \frac{F}{R_g T} \cdot \eta\right) \right) \quad (2.6)$$

2.2.2 Tafel-Gleichung

Die Tafel-Gleichung beschreibt ebenfalls den Zusammenhang von Stromdichte und Überspannung und gilt in Bereichen von $|\eta| > 0,1 \text{ V}$. Als Grenzfall der Butler-Volmer-Gleichung kann hier vereinfacht folgender Zusammenhang zwischen der logarithmierten Stromdichte und der Überspannung angenommen werden:

$$\eta = \left(\frac{R \cdot T}{\alpha_i \cdot z \cdot F} \right) \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2.7)$$

Der Faktor vor dem natürlichen Logarithmus wird in diesem Zusammenhang auch als Tafel-Steigung bezeichnet. Dieser Parameter kann bei der Auswertung des Tafelplots (vgl. Abbildung 2.3) durch das Anlegen einer sogenannten Tafelgeraden an den anodischen bzw. kathodischen Ast des Plots zur schnellen Bestimmung der Ladungsübertragungskoeffizienten α_i genutzt werden. Die Bestimmung der Steigung ist dabei zum Teil stark abhängig vom betrachteten Spannungsbereich, in dem die Steigung zwingend konstant sein muss. Diese Bedingung trifft allerdings nicht auf alle Reaktionen zu, beispielsweise kann die Steigung beim Vorliegen mehrerer Einzelschritte im betrachteten Überspannungsbereich variieren.

2.2.3 Austauschstromdichte

Bei einer elektrochemischen Gleichgewichtsreaktion laufen bei einer Überspannung von 0 V in beide Richtungen durchgehend elektrochemische Prozesse ab. Die hierbei resultierenden sehr geringe Stromdichte von wenigen mA m^{-2} bezeichnet man als Austauschstromdichte. Bei Anlegen einer Überspannung überlagert die Austauschstromdichte zusätzlich die fließenden Ströme als eine Art Grundrauschen, sodass bei einer Oxidationsreaktion immer auch ein geringer Anteil (wenige Prozente) reduktiver Strom fließt. Die Austauschstromdichte einer Reaktion kann