

Freiburg, 27.06.2025

Verbundvorhaben NextRedox

Neue Membranen für Vanadium-Redox-Flow-Batterien der nächsten Generation

**Teilvorhaben der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg – Institut für
Mikrosystemtechnik, Professur für Anwendungsentwicklung**

Sachbericht zum Verwendungsnachweis - Teil I: Kurzbericht

Stand:	27.06.2025
Einreichungsdatum TIB (Teil I+II):	27.06.2025
Partnerin/Partner:	Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik
Autorinnen/Autoren:	A. Münchinger, F. Junginger
Fördertitel:	Verbundvorhaben NextRedox: Neue Membranen für Vanadium-Redox-Flow-Batterien der nächsten Generation
Laufzeit:	01.01.2021 bis 31.12.2024
Förderkennzeichen:	03EI3018A
Disclaimer:	Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Teil I – Kurzbericht

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung sowie wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Energiewende stellt eine zentrale gesellschaftliche Herausforderung dar und erfordert leistungsfähige, skalierbare Energiespeicherlösungen. Redox-Flow-Batterien, insbesondere die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRB), gelten dabei als eine der Schlüsseltechnologien für die stationäre Energiespeicherung. Im Projekt NextRedox wurde gezielt die Membran als zentrales Bauteil der Batteriezelle weiterentwickelt. Statt dicker, teurer PFSA-Membranen ($> 50 \mu\text{m}$) wird eine dünne ($< 20 \mu\text{m}$), fluorfreie Kompositmembran angestrebt. Diese besteht aus einer chemisch und mechanisch stabilen, porösen Trägerfolie sowie einer nur $1\text{--}2 \mu\text{m}$ dicken, anionenleitenden Ionomerschicht, die gezielt Vanadiumionen zurückhält. Die Herstellung erfolgt über etablierte Verfahren wie Sprühbeschichtung, was Skalierbarkeit und Kosteneffizienz gewährleistet. Der Industriepartner Fumatech bringt seine Erfahrung in der Membranherstellung ein, um eine marktorientierte Entwicklung zu sichern. Ziel ist es, die neuartige Membran bereits im Projektverlauf auf eine 600 cm^2 große Demonstratorzelle zu übertragen. Weitere Partner wie Fraunhofer UMSICHT und SCHMALZ validieren die Performance im realen Anwendungskontext und leisten elektrochemische sowie mechanische Charakterisierung.

Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRB), ursprünglich in den 1970er-Jahren von der NASA entwickelt, gilt heute als Schlüsseltechnologie für stationäre Energiespeicherung. Die Batterie nutzt Vanadiumelektrolyte in Kombination mit Kohlenstoffvlies-Elektroden und einer Ionomermembran, die Protonen leitet, aber Anode und Kathode elektrisch trennt. Der gängige Standard, Nafion-Membranen auf PFSA-Basis, bietet zwar geringe Widerstände, jedoch auch hohe Vanadium-Durchlässigkeit, was zur Selbstentladung führt. Zudem sind Nafion-Membranen teuer ($200\text{--}500 \text{ \$/m}^2$) und schwer zu recyceln. Alternative Kompositmembranen mit verbesserter Selektivität wie Nafion XL existieren, bleiben aber kostenintensiv. Neuartige anionenleitende Membranen (AEMs), entwickelt im Zuge der AEM-Brennstoffzellentechnologie, bieten nun eine vielversprechende Lösung: Sie verhindern den Durchtritt multivalenter Kationen wie Vanadium durch Donnan-Repulsion. Im Projekt NextRedox wird deshalb eine neue, unter $20 \mu\text{m}$ dünne Kompositmembran entwickelt. Diese besteht aus einem kostengünstigen, porösen Polymerträger (z. B. PP, PVC) und einer dünnen AEM-Beschichtung, die vom Projektpartner HI-ERN bereitgestellt wird. Ziel ist eine kostengünstige, skalierbare und leistungsfähige Membranlösung, die sowohl wirtschaftlich als auch ökologisch eine attraktive Alternative zu bisherigen PFSA-Membranen darstellt.

2. Ablauf des Vorhabens

Das Gesamtvorhaben NextRedox ist in fünf große Arbeitspakete (AP) gegliedert. In AP 1 findet die Synthese der verschiedenen Ionomere statt. Die Ionomere werden im Anschluss an das IMTEK übergeben, wo in AP 2 die Herstellung der Membran durch Beschichtungsmethoden wie Sprühbeschichtung oder Rakelbeschichtung erfolgt. Gleichzeitig findet am IMTEK und HIERN die umfassende ex-situ und in-situ Charakterisierung der Membranen im Rahmen von AP 3 statt. Hierfür stehen verschiedene In-situ und Ex-Situ Messmethoden bei IMTEK und HI-ERN zur Verfügung. In AP 4 werden vom IMTEK und Fraunhofer UMSICHT projektbegleitend die Hochskalierung und die Alterung der in AP 1 und AP2 entwickelten Materialien validiert und umgesetzt. SCHMALZ wird als Stack-Hersteller im Rahmen von AP 5 Materialtests im Labormaßstab und Montagetesten sowie elektrochemische Untersuchungen durchführen.

Die Projektkoordination wurde vom IMTEK übernommen.

3. Wesentliche Ergebnisse

Im Rahmen von Arbeitspaket 2 wurde am IMTEK die Verarbeitung neu entwickelter anionenleitender Ionomere (AEM), synthetisiert am HIERN in AP 1 zu funktionalen Membranen für Redox-Flow-Batterien erforscht. Ziel war die Identifikation geeigneter Lösungsmittel und Casting-Bedingungen für den Herstellungsprozess. Für unterschiedliche Ionomere wurden jeweils passende Lösungsmittel und optimale Feststoffkonzentrationen ermittelt, um stabile, homogene Gießlösungen zu erzeugen. Die Membranen wurden mit einem automatisierten Filmziehgerät unter definierten Bedingungen hergestellt. Dabei wurde die Prozessführung (Temperatur, Trocknungszeit, Schichtdicke) abhängig von der Ionomerstruktur systematisch angepasst.

Eine wesentliche Entdeckung war die Porenbildung während des Castings bestimmter Poly((4-Acetylpyridin)-co-(para-terphenyl)) (PAPT)-Ionomere, wodurch robuste, poröse Membranen ohne zusätzliche Trägerschichten gefertigt werden konnten. Dieser im Vergleich zur ursprünglichen Projektidee stark vereinfachende Herstellungsansatz senkt Aufwand und Materialbedarf und verbessert zugleich mechanische Stabilität sowie Verarbeitung. Darauf aufbauend wurde PAPT mit unterschiedlichen Molekulargewichten untersucht. Die Porenstruktur der Membranen ließ sich gezielt über das Ionomer-Molekulargewicht beeinflussen.

In Arbeitspaket 3 wurden die Membranen strukturell und elektrochemisch charakterisiert. SEM-Aufnahmen belegten die Korrelation zwischen Molekulargewicht und Porosität. Ex-situ-Tests zeigten, dass eine höhere Porosität zu erhöhter Elektrolytaufnahme und reduzierten ohmschen Widerständen führte. In-situ-Tests in Einzelzellen belegten die hohe Effizienz poröser PAPT-Membranen, die die kommerzielle Referenzmembran FAPQ 330 sogar übertrafen. Allerdings führte hohe Porosität, beim Vergleich unterschiedlich poröser PAPT-Membranen auch zu verstärktem Vanadium-Crossover. Langzeittests zeigten ein Abfallen der Spannungs- und Energieeffizienz, was auf eine Degradation der Membraneigenschaften schließen lässt.

Arbeitspaket 4 diente der standardisierten Membranproduktion für Projektpartner (Fraunhofer UMSICHT, Schmalz). Dank der verbesserten Laborinfrastruktur konnten homogene PAPT-Membranen bereitgestellt werden, um verlässliche Vergleichsdaten und aussagekräftige Systemtests zu ermöglichen.

Fazit: Die Arbeiten lieferten wesentliche Erkenntnisse zur Herstellung und Optimierung poröser AEM-Membranen. Insbesondere die gezielt steuerbare Porenbildung eröffnet neue Perspektiven für leistungsstarke, kosteneffiziente Membranen in Redox-Flow-Batterien.

4. Zusammenarbeit mit anderen (Forschungs-)Einrichtungen

Im Rahmen von NextRedox pflegte das IMTEK einen regelmäßigen Austausch in gemeinsamen Online-Meetings mit allen Projektpartnern im Turnus von drei Wochen. Darüber hinaus bestand über die gesamte Projektlaufzeit hinweg ein intensiver bilateraler Austausch mit dem HIERN, sowohl hinsichtlich Materialien als auch Daten. Insbesondere in der zweiten Hälfte des Projekts war das IMTEK durch die Bereitstellung von Membranen für sämtliche Partner eng mit allen Beteiligten abgestimmt.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Freiburg, 27.06.2025

Verbundvorhaben NextRedox

Neue Membranen für Vanadium-Redox-Flow-Batterien der nächsten Generation

**Teilvorhaben der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg – Institut für
Mikrosystemtechnik, Professur für Anwendungsentwicklung**

Sachbericht zum Verwendungsnachweis - Teil II: Eingehende Darstellung

Stand:	27.06.2025
Einreichungsdatum TIB (Teil I+II):	27.06.2025
Partnerin/Partner:	Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik
Autorinnen/Autoren:	A. Münchinger, F. Junginger
Fördertitel:	Verbundvorhaben NextRedox: Neue Membranen für Vanadium-Redox-Flow-Batterien der nächsten Generation
Laufzeit:	01.01.2021 bis 31.12.2024
Förderkennzeichen:	03EI3018A
Disclaimer:	Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Teil II: Eingehende Darstellung

5. Ergebnisse

5.1. Arbeitspaket 2: Membranherstellung

Im Rahmen von Arbeitspaket 2 wurde am IMTEK die Verarbeitung der am HIERN neu entwickelten AEM-Ionomere (anionenleitende Ionomere) aus Arbeitspaket 1 zu funktionalen Membranen untersucht und gezielt weiterentwickelt. Ziel war es, geeignete Verarbeitungsbedingungen zu identifizieren, mit denen sich stabile, leistungsfähige Membranen für den Einsatz in Redox-Flow-Batterien herstellen lassen.

Lösungsmittelentwicklung und Formulierung der Gießlösungen

Zu Beginn des Arbeitspakets lag der Fokus auf der Auswahl geeigneter Lösungsmittel für die verschiedenen vom HIERN bereitgestellten Ionomere mit unterschiedlichen Backbones und funktionellen Gruppen. Für jedes Material wurden spezifische Lösemittel identifiziert, um eine vollständige und prozesssichere Lösung zu gewährleisten. Im Anschluss wurde die Feststoffkonzentration variiert und auf die für das Membran-Casting erforderlichen Viskositäten und Zieldicken eingestellt. Dies bildete die Grundlage für die reproduzierbare Herstellung homogener Ionomerlösungen.

Membranherstellung mittels Casting-Verfahren

Zur Membranherstellung wurde im Rahmen von „NextRedox“ ein automatisiertes, beheizbares Filmziehgerät beschafft und in staubreduzierter Umgebung in Betrieb genommen. Die hergestellten Ionomerlösungen konnten damit unter definierten Bedingungen mit einer Rakel (*Doctor blade*) auf Glasplatten zu homogenen Dünnschichten gezogen und direkt vorgetrocknet werden. Hierbei wurden Parameter wie Temperatur, Schichtdicke, Trocknungszeit und -umgebung systematisch variiert. Als finaler Schritt wurde das Lösemittel in einem Vakuumofen verdampft und abgezogen, sodass lösemittelfreie Membranen entstanden.

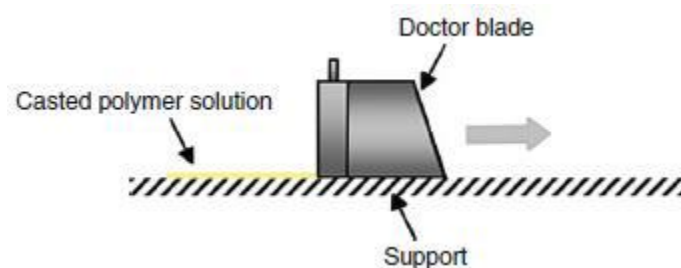


Abbildung 1: schematische Darstellung des Filmziehverfahrens, wie es mit dem für NextRedox beschafften Filmziehgeräte zur Membranherstellung genutzt wurde¹

Im Verlauf des Projekts wurden unterschiedliche AEM-Ionomere verarbeitet, wobei sich zeigte, dass die Produktionsparameter der chemischen Struktur des jeweiligen Ionomers teilweise stark angepasst werden mussten und von dieser abhängig waren. Die hergestellten Membranen wurden in Arbeitspaket 3 hinsichtlich ihrer chemisch-physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften umfassend charakterisiert. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse flossen direkt in die Optimierung der Casting-Parameter zurück.

Entwicklung poröser Membranen als alternativer Ansatz

Im Zuge der Casting-Versuche zeigte sich, dass unter bestimmten Bedingungen poröse Membranen direkt aus der Ionomerlösung hergestellt werden konnten – ohne die ursprünglich vorgesehene Kombination mit einem porösen Trägermaterial. Diese Entdeckung stellte einen bedeutenden Fortschritt gegenüber dem initialen Konzept dar: Anstelle einer anspruchsvollen Herstellung ultradünner ($< 5 \mu\text{m}$) Membranen auf Trägerstruktur konnten nun robustere poröse Membranen direkt produziert werden, die ebenfalls niedrige Vanadium-Crossover-Raten aufwiesen.

Diese Vereinfachung des Herstellungsprozesses im Vergleich zum ursprünglichen Projektplan bringt mehrere Vorteile mit sich:

- Verzicht auf eine zusätzliche Trägerkomponente
- Geringerer Produktionsaufwand und Materialeinsatz
- Verbesserte Handhabbarkeit bei der Verarbeitung
- Potenziell bessere mechanische Stabilität im Batteriebetrieb
- Keine Gefahr der Delamination von Membranbeschichtung und porösem Träger im Betrieb

Dieser Ansatz wurde daher gezielt weiterverfolgt und bildete eine zentrale Grundlage für die Membranherstellung im Kontext von NextRedox.

Im Rahmen des Projekts wurde gemeinsam mit den Partnern das Ionomer Poly((4-Acetylpyridin)-co-(para-terphenyl)) (PAPT) als das mit den besten Performance-Eigenschaften identifiziert. Auf Basis der vielversprechenden Ergebnisse in Arbeitspaket 3 (AP 3) wurde PAPT als Modellpolymer für die detaillierte Untersuchung der Porenbildung ausgewählt.

Um die Einflüsse der Casting-parameter auf die Membranstruktur zu untersuchen, wurden Lösungen aus PAPT-Ionomer mit unterschiedlichen Molekulargewichten hergestellt. Zusätzlich wurde im Zuge der Membranherstellung die Casting-Temperatur des Vakuumofens gezielt variiert, sodass sowohl der Einfluss der Temperatur als auch der des Molekulargewichts auf die Entstehung und Ausprägung der Porenstruktur analysiert werden konnte.

Nach dem Trocknungsprozess im Vakuumofen wurden die Membranen im Rahmen von AP 3 charakterisiert, um die Porosität, die Porengrößenverteilung sowie die Oberflächeneigenschaften der Membranen zu bestimmen.

Die gewonnenen Erkenntnisse tragen maßgeblich zum Verständnis der komplexen Wechselwirkungen zwischen Herstellungsbedingungen und Membranstruktur bei und bilden dadurch eine Basis für die weitere Optimierung und Anwendung poröser Membranen.

Fazit: In diesem Arbeitspaket wurden geeignete Herstellungsverfahren für Membranen aus Ionomeren unterschiedlicher Art erarbeitet. Es wurden Löslichkeitstest mit verschiedenen Lösemitteln und Ionomer- zu Lösemittelverhältnissen durchgeführt und daraus Membranen hergestellt um diese charakterisieren und aus diesen ein für VRFB geeignetes Membran-Ionomer auswählen zu können.

Durch den glücklichen Zufall der Porenbildung beim der Herstellung von PAPT-Membranen konnten nicht nur wichtige Vereinfachungen in der Herstellung erzielt werden, die gleich mehrere Vorteile mit sich bringen, es konnte dadurch auch Erkenntnisse über

Zusammenhänge von Castingparametern, Molekulargewicht und Porenbildung gewonnen werden, was die Möglichkeit eröffnet die Porenbildung gezielt zu steuern.

Durch die Beschaffung eines automatisierten, beheizbaren Filmziehergeräts konnte die Infrastruktur der Arbeitsgruppe EES des IMTEK für die Herstellung von Membranen, aber auch anderer dünner Filme dauerhaft auf ein deutlich verbessertes Niveau gehoben werden.

5.2. Arbeitspaket 3: Charakterisierung

In Arbeitspaket 3 wurden die im Rahmen von AP 2 hergestellten AEM-Membranen umfassend charakterisiert, um deren Eignung für den Einsatz in Redox-Flow-Batterien zu bewerten. Dabei kamen sowohl ex situ- als auch in situ-Untersuchungsmethoden zum Einsatz.

Ex-situ-Charakterisierung

Zur strukturellen und physikalischen Bewertung der Membranen wurden Rasterelektronenmikroskopie (SEM) sowie Quellversuche durchgeführt. Die SEM-Analysen der Membranquerschnitte ermöglichten Aussagen zur Oberflächen- und Querschnittsmorphologie der Membranen, insbesondere hinsichtlich Homogenität, Porosität und Schichtaufbau. Die Elektrolytaufnahme wurde als Maß für die Quellfähigkeit und Ionenleitfähigkeit der Membranen untersucht und diente zudem zur Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Ionomer-rezepturen.

Die in Abschnitt 5.1 erwähnte Porosität der Membranen aus unterschiedlichen Chargen des PAPT-Ionomers ist bereits anhand einer Trübung zu sehen. In Abbildung 2 ist dies auf den drei Fotos links a), b) und c) der Membranen, hergestellt aus Ionomer unterschiedlichen Molekulargewichts, zu sehen. Hier zeigt sich eine stärker ausgeprägte Trübung bei Membranen die aus Ionomer höheren Molekulargewichts gecasted wurden.

Zur eingehenderen Untersuchung der Membranmorphologie wurden jeweils SEM-Aufnahmen der Membranquerschnitte gemacht, die ebenfalls in Abbildung 2, auf der rechten Seite, in d), e) und f) gezeigt sind. Die Untersuchten Membranen weisen eine deutlich unterschiedliche Morphologie auf. Während die Membran aus dem PAPT-Ionomer mit dem geringsten Molekulargewicht weitgehend porenfrei ist, entstehen während des Castings aus hohem Molekulargewicht sehr poröse Membranen mit schwammartigen Strukturen.

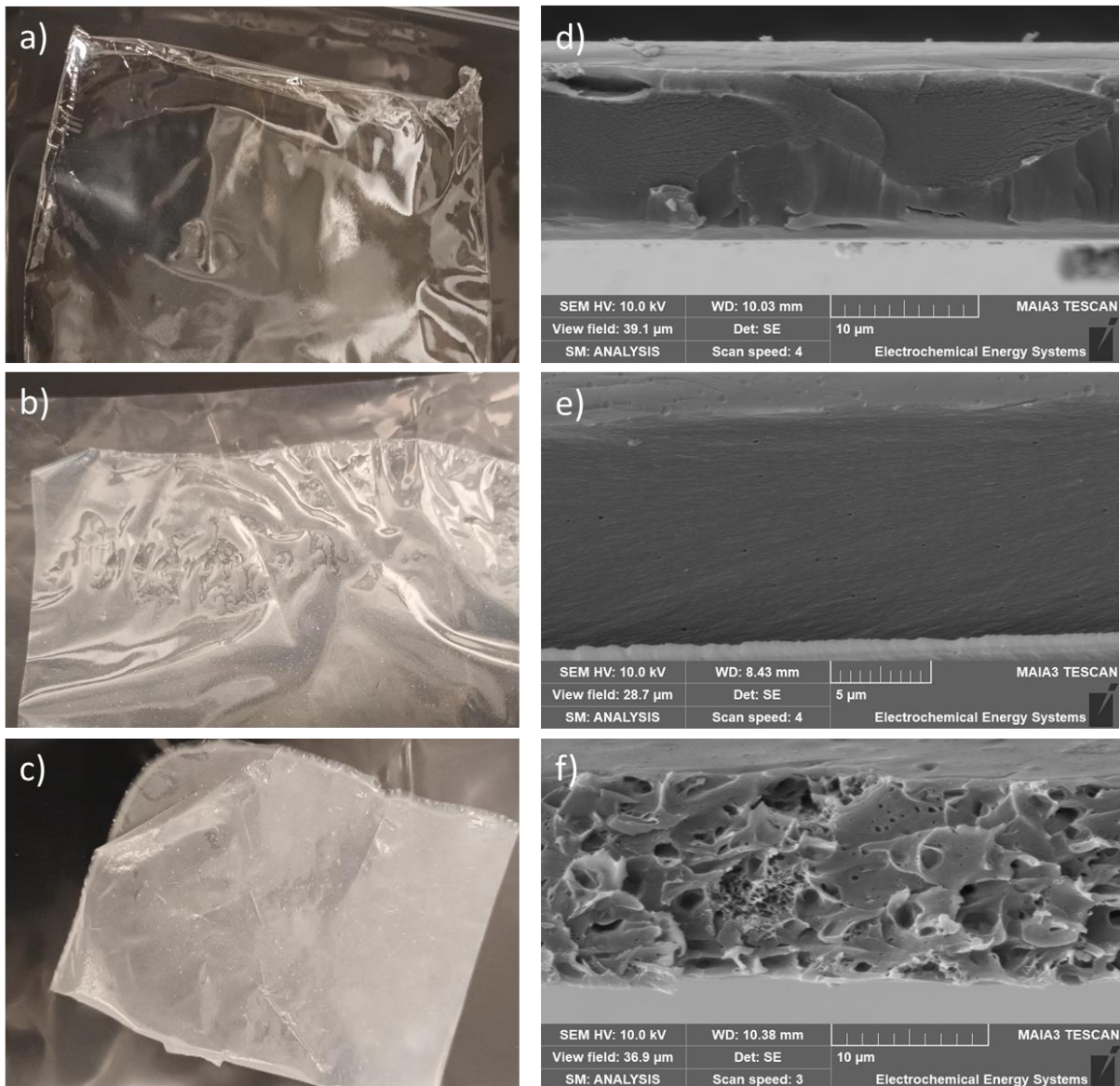


Abbildung 2:

links: Fotos der Membranen, die am IMTEK aus PAPT hergestellt wurden. a): PAPT-Membran aus Ionomer mit niedrigem Molekulargewicht, b) PAPT-Membran aus Ionomer mit mittlerem Molekulargewicht, c) PAPT-Membran aus Ionomer mit hohem Molekulargewicht.

rechts: Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop der jeweiligen Membranen links. d) Aufnahme des Membranquerschnitts der PAPT-Membran aus Ionomer mit niedrigem Molekulargewicht, e) Aufnahme des Membranquerschnitts der PAPT-Membran aus Ionomer mit mittlerem Molekulargewicht, f) Aufnahme des Membranquerschnitts der PAPT-Membran aus Ionomer mit hohem Molekulargewicht

Ergänzend wurde in Quellversuchen die Elektrolytaufnahme der unterschiedlich porösen PAPT-Membranen analysiert. Diese wurde anhand der Massenzunahme trockener Membranen nach 5 Minuten Quellzeit im Vanadium-Elektrolyt bestimmt und ist gemeinsam mit dem Hochfrequenzwiderstand (HFR, gemessen bei 10 kHz) bei einer Stromdichte von 100 mA/cm^2 in Tabelle 1 aufgeführt. Hier zeigt sich ebenfalls ein klarer Trend und Zusammenhang, von Molekulargewicht, Membranporosität und Elektrolytaufnahme.

Tabelle 1: Gemessene Werte für Elektrolytaufnahme (ex-situ) und den Hochfrequenzwiderstand (in-situ) der untersuchten Membranen

Membran	Niedriges Molekulargewicht (batch JS270)	mittleres Molekulargewicht (batch JS304)	hohes Molekulargewicht (batch JS217)
Massenzunahme	35 %	42 %	56 %
HFR @100mA/cm ²	658 mΩ*cm ²	600 mΩ*cm ²	485 mΩ*cm ²

Der positive Einfluss der Elektrolytaufnahme auf den HFR zeigt, dass die Porosität der Membranen aus PAPT eine zentrale Rolle für deren Leistung spielt. Die Messergebnisse legen nahe, dass sich insbesondere die Poren der Membran mit Elektrolyt füllen. Da der Vanadiumelektrolyt eine deutlich höhere ionische Leitfähigkeit aufweist als das Membranmaterial selbst, führt eine ausgeprägte Porosität im Betrieb der RFB zu einer verbesserten Ionenleitung. Dies resultiert letztlich durch den reduzierten Zellwiderstand in einer höheren voltaischen Effizienz und damit zu einer besseren Energieeffizienz des Gesamtsystems.

In-situ-Charakterisierung

Die elektrochemische Performance der Membranen wurde in einem eigens dafür aufgebauten Zelltestsystem in Einzelzellen von *Scribner LLC*, deren schematischer Aufbau in Abbildung 3 gezeigt ist, evaluiert. Als Referenz für die Neuentwicklungen in NextRedox diente eine Einzelzellmessung mit der kommerziellen Membran FAPQ 330 vom assoziierten Projektpartner *Fumatech GmbH*. Für alle Messungen, auch mit neu entwickelten NextRedox-Membranen, wurden aktivierte Kohlenstoffvlieselektroden von *SGL Carbon SE* (Dicke: 4,6 mm) eingesetzt. Diese Materialien wurden in der Anfangsphase des Vorhabens von allen Projektpartnern für ihre jeweiligen Charakterisierungen beschafft. Bewertet wurden insbesondere folgende Parameter:

- Coulombic Efficiency (CE) – zur Beurteilung des Vanadium-Crossover-Verhaltens
- Voltage Efficiency (VE) – als Maß für inneren Widerstand des Systems und die einhergehenden ohmschen Verluste
- Energy Efficiency (EE) – als Gesamtwirkungsgrad der Zelle im Lade-/Entladebetrieb
- Selbstentladung – Ergänzend zur Beurteilung des Vanadium-Crossovers durch CE

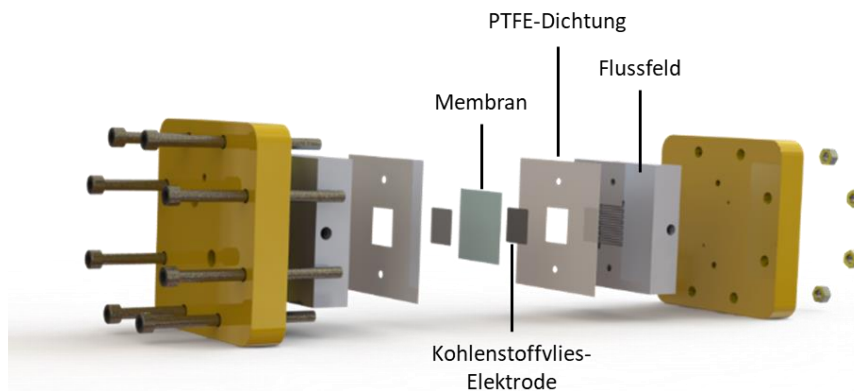


Abbildung 3: Explosionszeichnung des Aufbaus einer Einzelzelle wie, sie am IMTEK für die in situ Tests in NextRedox verwendet wurde.

Die Ergebnisse eines Performance-Tests mit einer ca. 20 μm dicken, porösen PAPT-Membran sind in Abbildung 4 (links) in Form der Effizienzen (CE, VE, EE) dargestellt. Das projektintern gesetzte Ziel einer VE von mindestens 85 % bei 100 mA/cm^2 konnte mit diesem Zellaufbau deutlich (um ca. 5 %) übertroffen werden. Auf im Vergleich mit der Referenzmembran FAPQ330 des Projektpartners Fumatech GmbH (Abbildung 4, rechts) zeigt die PAPT-Membran etwas höhere Effizienzen.

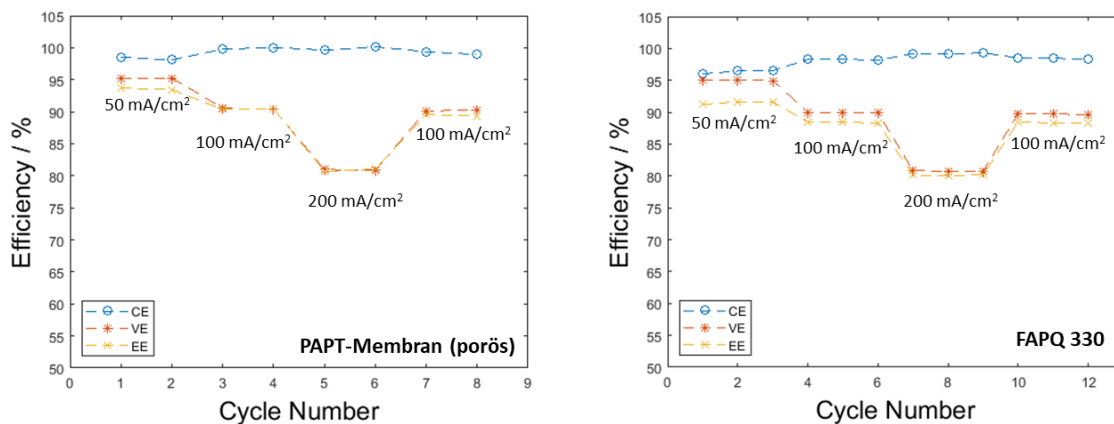


Abbildung 4: Effizienzen (CE, VE, EE) einer Zelle mit poröser PAPT-Membran (Dicke ca. 20 μm), hergestellt aus Ionomer mit hohem Molekulargewicht (links). Im Vergleich zur Referenzmembran FAPQ 330 von Fumatech (Dicke zwischen 25 μm und 35 μm) (rechts)

Abbildung 5 zeigt den Verlauf der Effizienzen CE, VE und EE eines Zellaufbaus mit PAPT-Membran im Langzeitversuch über 99 Lade- und Entladezyklen. Während die Coulomb-Effizienz (CE) mit kleinen Schwankungen über die gesamte Versuchsdauer hinweg auf einem konstant hohen Niveau nahe 100 % verbleibt, ist ein leichter kontinuierlicher Rückgang der Spannungs- (VE) und somit auch Energieeffizienz (EE) zu beobachten. Über 99 Zyklen wurde dabei ein Effizienzverlust von etwa 5 % erlitten. Da die Tanks des Teststandes nicht absolut dicht sind, kann ein Teil des Leitfähigkeitsverlustes auch mit einer Alterung des Elektrolytes erklärt werden.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

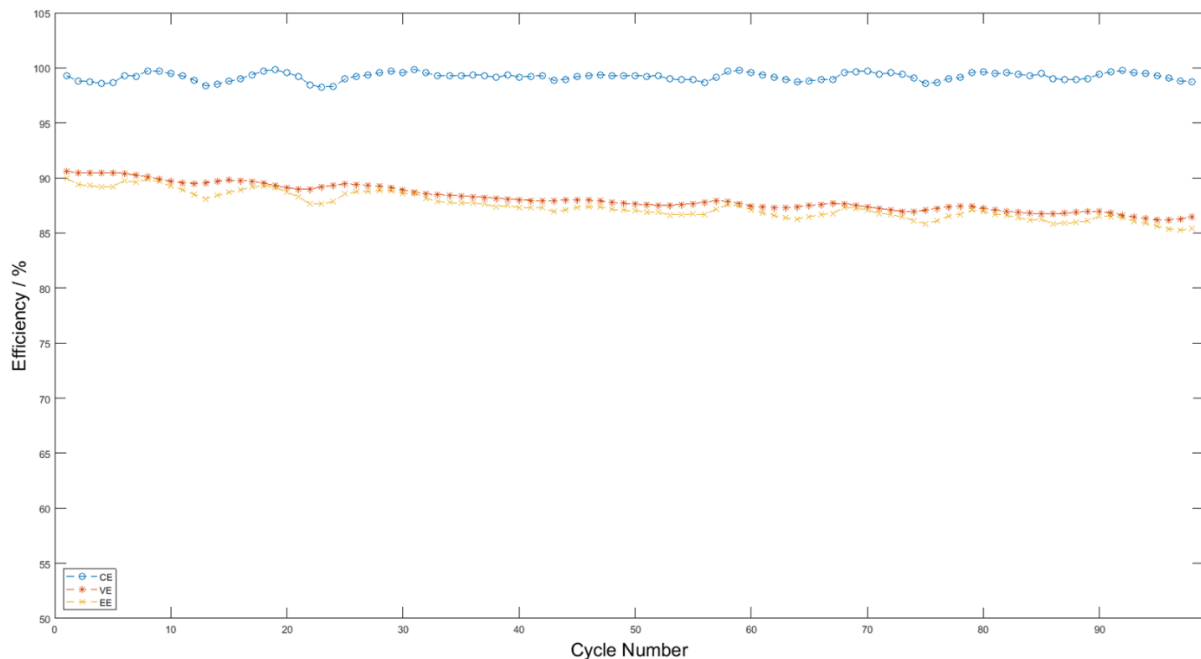


Abbildung 5: Langzeittest einer Einzelzelle mit poröser PAPT-Membran über 99 Lade- und Entladezyklen bei 100 mA/cm².

Am Ende der Performance-Tests wurden bei abgeschalteten Pumpen statische Selbstentladungstests durchgeführt, was eine Aussage über den Vanadiumübertritt durch die Zellmembran erlaubt. Hierbei wurde, wie in Abbildung 6 zu sehen ist, das Abfallen der Spannung von 1,3 V auf 0,9 V innerhalb der Testzelle aufgenommen und mit Zellaufbauten mit anderen Membranen verglichen. Im gezeigten Bild wird die Überlegenheit der PAPT-Membranen trotz der geringeren Dicke von ca. 20 μm gegenüber der FAPQ330 (Dicke: 25 μm bis 35 μm) hinsichtlich des Vanadiumübertrittes deutlich. Gleichzeitig sind starke Unterschiede der Membranen gleichen Polymers zu erkennen, die auf die unterschiedliche Porosität zurückzuführen sind. Es zeigt sich hier ein starker Einfluss der auf die Selbstentladung je nach Ausprägung der Porosität mit dem klaren Trend: Je poröser die Membran, desto stärker die der Vanadiumübertritt. Das entspricht dem trivialen Zusammenhang: Je besser die flächenspezifische Ionenleitfähigkeit (hohe voltaische Effizienz), desto höher der Vanadiumübertritt (niedrige Coulomb Effizienz). Vergleicht man jedoch die Werte mit der kommerziellen FAPQ-330, so ist dieser *trade-off* bei den (porösen) PAPT-Membranen weniger ausgeprägt. Die poröse PAPT-Membran (JS270) hat bei gleichem Flächenwiderstand wie die kommerzielle Alternative eine bedeutend längere Entladezeit, was sich insbesondere in der besseren Effizienz bei niedrigen Stromdichten (50 mA/cm²) widerspiegelt.

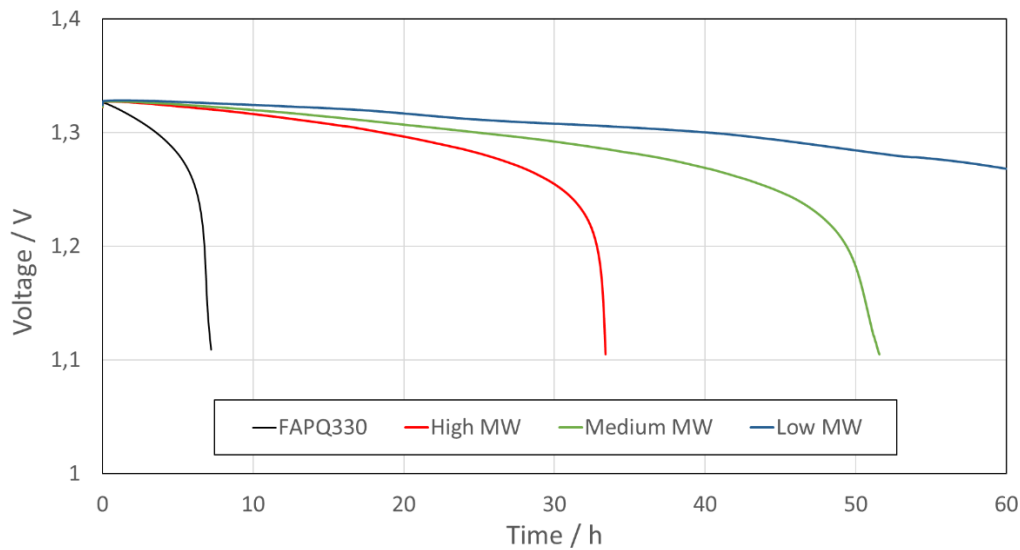


Abbildung 6: Selbstentladung der Einzelzelltests mit Referenzmembran FAPQ330 und poröser (high MW), leicht poröser (medium MW) und nicht poröser (low MW) PAPT-Membranen.

Ex-situ-Charakterisierung (H-Zelle)

Zur Ergänzung der Selbstentladungstests aus Arbeitspaket 3 wurden zusätzlich ex situ Versuche mit einer H-Zelle durchgeführt, um den Vanadiumdurchtritt durch die Membran zu quantifizieren.

Dazu wurde eine Halbzelle mit verdünntem Vanadium(VI)-Elektrolyt befüllt, während die zweite Halbzelle anstelle von Vanadylsulfat eine wässrige Lösung mit identischer Zusammensetzung enthielt, jedoch mit Magnesiumsulfat als Ersatzstoff für Vanadylsulfat.

Über einen Zeitraum von mehr als 150 Stunden wurden regelmäßig Proben aus der magnesiumhaltigen Halbzelle entnommen, um mittels UV/Vis-Spektroskopie anhand der Absorption den Anstieg der Vanadiumkonzentration über die Zeit zu bestimmen. Der Anstieg der Absorption diente dabei als Maß für den Vanadiumdurchtritt durch die Membran.

Die in Abbildung 7 dargestellten Ergebnisse bestätigen den klaren Trend der zuvor durchgeführten in-situ-Selbstentladungstests nicht.

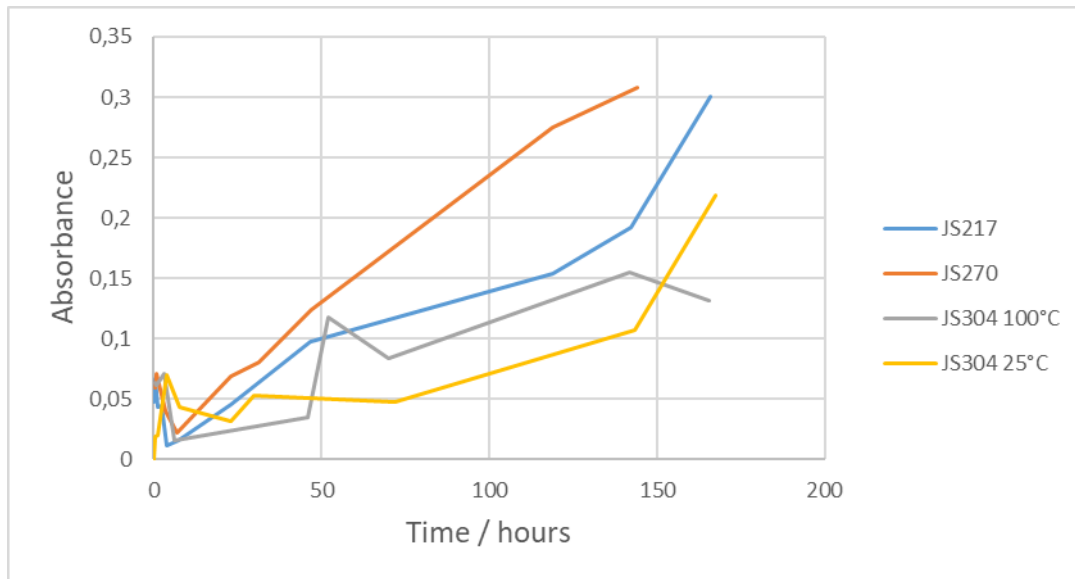


Abbildung 7: UV/Vis-Messung der Absorption, hervorgerufen durch den Anstieg der Vanadiumkonzentration. Der Polymerbatch mit dem niedrigsten Molekulargewicht (JS270, siehe Tabelle 1) zeigt den schnellsten Konzentrationsanstieg.

Weitere Charakterisierungen

Im Rahmen von NextRedox wurden am HIERN eine Vielzahl an AEM-Ionomeren synthetisiert, von denen einige am IMTEK zu Membranen verarbeitet und charakterisiert wurden. Entweder hinsichtlich Performance, Selbstentladung oder Haltbarkeit konnte jedoch mit keinem anderen Ionomer die Qualität der PAPT-Membranen erreicht werden. Auf weitere Synthesen und die Bereitstellung größerer Mengen dieser Materialien durch das HIERN wurde daher verzichtet. Neben PAPT-Membranen wurden in NextRedox folgende weitere Polymere untersucht:

- Poly(vinylbenzylchlorid) (PVBCl)
- Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC)
- Polynorbone
- Polyhydroxyalkylbasierte Polymere

Die Experimente zur Selbstentladung eines Einzelzelltests mit Polynorbonenmembran sowie eines Zelltests polyhydroxyalkylbasierten Polymermembranen wurde gemeinsam mit dem Projektpartner HIERN veröffentlicht.

Fazit: Durch die am IMTEK durchgeführten ex situ- und in situ-Charakterisierung konnten wertvolle Rückschlüsse auf die Material-Performance der neu entwickelten Membranen gezogen werden. Insbesondere der Nachweis der Porenbildung beim Membran-casting und deren Abhängigkeit vom Molekulargewicht des verwendeten Ionomers bedeuten eine neue Erkenntnis für die Arbeitsgruppe. Der zusätzliche Benefit für die Performance von Redox-Flow-Batterien eröffnet neue Möglichkeiten für künftige Membrandesigns.

Im Langzeittest zeigte sich im stetigen Abfallen der Spannungseffizienz (VE) möglicherweise eine Schwäche der entwickelten Membranchemie.

Diese Ergebnisse bilden eine fundierte Grundlage für die Auswahl und Weiterentwicklung geeigneter Membrantypen für den Einsatz in Redox-Flow-Batterien.

Teile der Arbeiten wurden in entsprechenden Fachzeitschriften frei zugänglich (*open access*) veröffentlicht^{2,3}.

5.3. Arbeitspaket 4

In Arbeitspaket 4 wurden am IMTEK Membranen für weitere Untersuchungen der Projektpartner hergestellt.

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden die verschiedenen vom HIERN bereitgestellten Ionomertypen zu Membranen verarbeitet um diese den Projektpartnern Fraunhofer UMSICHT und Schmalz für weiterführende Untersuchungen zur Verfügung zu stellen. Ziel war es, eine möglichst einheitliche, homogene und vergleichbare Materialbasis zu schaffen, um systematische Untersuchungen unter standardisierten Bedingungen zu ermöglichen und Unterschiede durch Herstellungsvariationen zu minimieren. Die Basis für dieses Arbeitspaket wurde in AP 1 mit der Entwicklung geeigneter Membranherstellungsmethoden für die jeweiligen Ionomere geschaffen. Mit dem gewonnenen Know-How und der teils neu geschaffenen Infrastruktur (automatisiertes, beheizbares Filmziehgerät) in staubreduzierter Umgebung konnte den Partnern ein konsistentes Ausgangsmaterial für ihre Arbeiten zur Verfügung gestellt werden.

Der Fokus lag dabei auf der Herstellung von Membranen aus PAPT, die in AP 3 die beste Performance zeigten und daher als geeignetes Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen ausgewählt wurde. Für deren eingehende Untersuchungen nach mechanischen Kriterien wurde eine Vielzahl großformatiger 20 µm dicker Membranen dem Projektpartner UMSICHT zur Verfügung gestellt. Für den Projektpartner Schmalz wurden ebenfalls Membranen gezogen, um die Arbeiten des IMTEK in AP 3 punktuell zu ergänzen und hinsichtlich der Performance-Ergebnisse zu bestätigen.

Die in Arbeitspaket 4 für die Projektpartner hergestellten Membranen wurden in Abmessungen von etwa 13 × 20 cm (B × L) gefertigt. Eine weitere Skalierung des Herstellungsprozesses war jedoch nicht möglich, da aufgrund des aufwendigen Syntheseverfahrens vom Projektpartner HIERN nur begrenzte Mengen an Ionomer zur Verfügung gestellt werden konnten. Für die Arbeiten der Projektpartner Schmalz und UMSICHT konnten jedoch ausreichend Membranmaterialien zur Verfügung gestellt werden.

Fazit: In diesem Arbeitspakt wurden Membranen aus synthetisierten Polymeren des HIERN hergestellt, die den Projektpartnern zur weiteren Verwendung und Untersuchung im Projekt zur Verfügung gestellt wurden. Grundlage hierfür bildeten die in AP 2 erarbeiteten Herstellungsverfahren und die aufgebaute, verbesserte Infrastruktur für Membrancasting. So konnten zuverlässig einheitliche, homogene und dünne Membranen hergestellt und weiterverteilt werden.

Die Aufgebaute Infrastruktur nutzt der Arbeitsgruppe EES am IMTEK auch in weiteren Forschungsarbeiten insbesondere bei der Herstellung dünner Filme von hoher Qualität.

6. Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Neben den Personalkosten, gab es folgende relevanten Ausgaben:

Biologic-Potentiostat VSP300 49.528,40 €: Der Potentiostat wurde benötigt für den Aufbau eines Teststandes für Einzelzellversuche.

Isolationsgehäuse für WITec Mikroskop 12.126,10 €: Das Isolationsgehäuse wurde benötigt für Mikroskopische ex situ Charakterisierungen.

Filmziehgerät Proceq screening eagle 8.366,75 €: Das Filmziehgerät wurde benötigt um Nassfilme aus Ionomerlösungen für die Membranherstellung zu ziehen.

Vacuum-Pumpenmodul für Memmert Vakuumofen 5.084,63 €: Das Pumpenmodul wurde bei der Membranherstellung für die Trocknung der Ionomer-Nassfilme benötigt.

7. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die Umsetzung des geplanten Vorhabens war mit eigenen Mitteln nicht möglich. Es war daher essentiell, eine Finanzierung für die im Finanzierungsplan genannten Kosten zu erhalten.

Der Projektantrag wurde im Rahmen des 7. Energieforschungsprogramms des BMWi gestellt, da seitens der EU keine passende Ausschreibung zur Thematik vorlag. Das hier beantragende Konsortium deckt alle Aspekte mit Partnern aus Deutschland ab.

8. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses – auch konkrete Planungen für die nähere Zukunft - im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Durch das gewonnene Verständnis der Zusammenhänge vor allem von Molekülgröße des Ionomers, aber auch der Casting-Temperatur und der Porenbildung bei der Membranherstellung besteht beispielsweise für den assoziierten Projektpartner Fumatech GmbH die Möglichkeit einen Prozess zur Herstellung poröser Membranen zu entwickeln und skalieren. Solche, auf die Anforderungen von VRFBs zugeschnittenen Membranen können beispielsweise durch Schmalz im Stackbau eingesetzt werden.

Für das IMTEK eröffnet sich durch die Erkenntnisse aus NextRedox die Möglichkeit mögliche Benefits fein- oder grobporiger Membranen auch in anderen Anwendungen zu untersuchen und die gezielte Steuerung und Herstellung solcher Membranen weiter zu verfolgen und zu testen.

9. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Keine

10. Liste der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses

10.1. Beiträge in Fachzeitschriften

- J. Stonawski, F. Junginger, A. Münchinger, L. Hager, S. Thiele and J. Kerres, Fluorine-Free Polynorbornene Membranes Based on a Sterically Hindered Pyridine for Vanadium Redox Flow Batteries, *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, **6**, 13512–13517.
- J. Stonawski, M. Schroeder, J. Gördes, F. Junginger, L. Hager, P. Lauf, M. M. Ikhsan, D. Henkensmeier, S. Thiele and J. Kerres, Pyridine-Containing Polyhydroxyalkylation-Based Polymers for Use in Vanadium Redox Flow Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 2024, **7**, 10834–10845.

10.2. Präsentationen auf Fachtagungen

Keine

11. References

- 1 F. Bazzarelli, L. Giorno and E. Piacentini, in *Encyclopedia of Membranes*, ed. E. Drioli and L. Giorno, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015, pp. 1–3.
- 2 J. Stonawski, F. Junginger, A. Münchinger, L. Hager, S. Thiele and J. Kerres, Fluorine-Free Polynorbornene Membranes Based on a Sterically Hindered Pyridine for Vanadium Redox Flow Batteries, *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, **6**, 13512–13517.
- 3 J. Stonawski, M. Schroeder, J. Gördes, F. Junginger, L. Hager, P. Lauf, M. M. Ikhsan, D. Henkensmeier, S. Thiele and J. Kerres, Pyridine-Containing Polyhydroxyalkylation-Based Polymers for Use in Vanadium Redox Flow Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 2024, **7**, 10834–10845.