

Low-Cost Membranen für die Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Dennis Düerkop^{1,*}, Hartmut Widdecke¹, Ulrich Kunz², Carsten Schilde³ und Achim Schmiemann¹

DOI: 10.1002/cite.202100033

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Gewebeverstärkte Protonenaustauschermembranen (gPEM) werden durch die Verarbeitung einer Polymersuspension bestehend aus gelöstem Polyethersulfon (PES) und dispersem Polystyrol (vernetzt, sulfonyliert und sulfoniert) mit Polymergewebe hergestellt und charakterisiert. Unter Verwendung eines Gewebes aus Polyetheretherketon (PEEK) mit einer Dicke von 128 μm weisen die hergestellten gPEM gegenüber Selemion CMVN und Nafion N115 eine höhere Protonenleitfähigkeit bei 25 °C auf. Die Energieeffizienz der bei 100 mA cm^{-2} getesteten Vanadium-Redox-Flow-Zelle liegt mit Nafion N115 bei 68,6 %, mit CMVN bei 53,1 % und mit gPEM bei 69,4 %.

Schlagwörter: Ionenaustauschermembran, Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Eingereicht: 18. April 2021; *akzeptiert:* 10. Juni 2021

Low-Cost Membranes for Vanadium Redox-Flow Batteries

Reinforced proton exchange membranes (gPEM) are fabricated by coating a polymer suspension onto a polymer mesh. The polymer suspension contains solved poly(ether sulfone) (PES) and dispersed poly(styrene). The poly(styrene) is cross linked, sulfonated and sulfonated. By using a poly(ether ether ketone) (PEEK) mesh with a thickness of 128 μm higher proton conductivities were measured compared to Selemion CMVN and Nafion N115 at 25 °C. An energy efficiency of 68.6 % was measured with Nafion N115, an energy efficiency of 53.1 % with CMVN and an energy efficiency of 69.4 % with a fabricated reinforced membrane at a current density of 100 mA cm^{-2} in a vanadium redox flow cell.

Keywords: Ion exchange membrane, Vanadium redox flow battery

1 Einleitung

Redox-Flow-Batterien stellen eine vielversprechende Technologie zur stationären Speicherung elektrischer Energie dar [1]. Die all-Vanadium basierte Redox-Flow-Batterie (VRFB) zeichnet sich durch den stabilen Elektrolyten über viele Lade-/Entladezyklen von über 10 000 aus [2]. Beim Laden und Entladen der Batterie wird über eine Membran der Ladungsausgleich ermöglicht, um den Stromkreis zu schließen. Wie in [3] beschrieben ist die Kostenreduktion von Batteriekomponenten, insbesondere der Membran, ein wichtiger Aspekt hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit der Batteriesysteme. Bei der Membran nimmt neben den Materialkosten die abgesetzte Produktionsmenge wesentlichen Einfluss auf die spezifischen Kosten. Ebenso hat die Lebensdauer von Membranen in den Speichersystemen einen Einfluss auf die Betriebskosten.

In unserem Ansatz sollen durch die Verwendung fluorfreier Massenkunststoffe die Materialkosten der Membran

reduziert werden. Dafür wird als Protonenleiter sulfoniertes, sulfonyliertes Polystyrol eingesetzt. Im Gegensatz zu den in [4] beschriebenen Formulierungsätzen wird hier die Verwendung einer Kombination aus Verstärkungsgewebe und Polyethersulfon als einbettende Matrix der dispersen protonenleitenden Phase untersucht.

¹Dennis Düerkop, Prof. Dr. Hartmut Widdecke, Prof Dr.-Ing. Achim Schmiemann
den.dueerkop@ostfalia.de

Ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften, Institut für Recycling, Robert-Koch-Platz 8a, 38440 Wolfsburg, Deutschland.

²Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz

TU Clausthal, Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik, Leibnizstraße 17, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland.

³Prof Dr.-Ing. Carsten Schilde

TU Braunschweig, Institut für Partikeltechnik, Volkmaroder Straße 5, 38104 Braunschweig, Deutschland.

Als Referenzmaterial werden Nafion N115 und das Styrolbasierte Selemion CMVN (AGC Engineering Co., Ltd.) eingesetzt. CMVN ist die neue und aktuelle Weiterentwicklung von CMV. Das bei CMV verwendete Polyvinylchlorid (PVC) basierte Verstärkungsmaterial wurde durch einen porösen Polyolefinfilm ersetzt. Mittels Grafting wird Styrol nun chemisch an die mechanisch stabile Struktur gebunden.

2 Experimente

2.1 Herstellung Styrol basierter Protonenaustauschermembranen

Die in dieser Arbeit untersuchten Protonenaustauschermembranen werden aus vernetztem (Divinylbenzol) Polystyrol hergestellt, welches wie in [4] beschrieben mittels Suspensionspolymerisation synthetisiert wird. Als Initiator wird Benzoylperoxid eingesetzt. Anschließend wird das vernetzte Polystyrol sulfoniert und sulfoniert (ssPS). Nach der Zerkleinerung der gereinigten ssPS-Perlen in einer Planetenmühle (Fritsch, Pulverisette 7) werden diese bei 120 °C in einem Halogentrockner (Kern, DBS) getrocknet. Für die Membranherstellung kommen außerdem die in Abb. 1 dargestellten Polymere (Polyethersulfon, Polyetheretherketon und Polybenzimidazol) zum Einsatz.

Bei der Herstellung der Protonenaustauschermembranen wird eine Suspension aus ssPS-Partikeln und in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) gelöstes PES auf ein Polymergewebe aufgebracht. Das Polymergewebe dient als Verstärkungsmaterial. Schematisch wird die Herstellung in Abb. 2 dargestellt. Zunächst erfolgt das Dispergieren der ssPS-

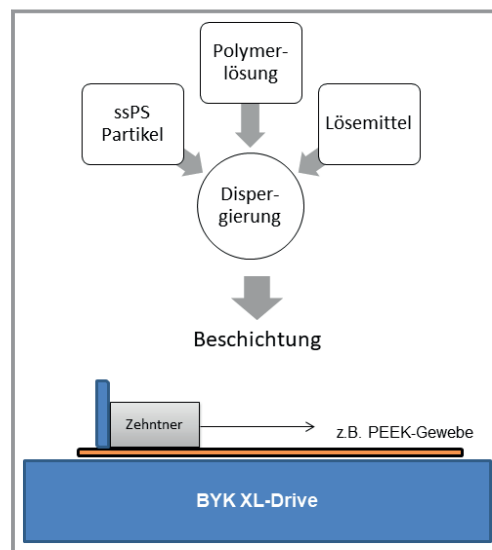


Abbildung 2. Schema zur Herstellung der gewebeverstärkten Protonenaustauschermembranen.

Partikel in der PES-Lösung mittels Planetenmühle und anschließend die Beschichtung des Polymergewebes mittels Beschichtungsapparat (BYK, xl-drive) und Filmziehrahmen (Zehntner). Der Vorschub beträgt bei allen Versuchen 30 mm s⁻¹. Die Rakelhöhe variiert zwischen 50 und 200 µm.

Für die Herstellung der Protonenaustauschermembranen werden die in Tab. 1 aufgeführten Polymergewebe eingesetzt. Sie unterscheiden sich durch die aufgeführten Parameter, im Wesentlichen jedoch in ihrer Dicke (128 und 27 µm).

Für die folgenden Untersuchungen werden drei Membranmuster hergestellt. Bei der Beschichtung des Gewebes

kommt jeweils eine Polymermischung mit den Feststoffmassenanteilen von 0,7 (ssPS) und 0,3 (PES) zum Einsatz (Tab. 2). Ergänzend wird bei Membranprobe 3 eine PBI-OO-Lösung mit einer Schichtdicke von 50 µm auf die angetrocknete Membran aufgetragen. Die Beschichtung erfolgt auf Glaträgern. Die anschließende Verdampfung des Lösemittels erfolgt auf einer Heizplatte bei ca. 90 °C und weiter in einem Trockenschrank bei 120 °C.

2.2 Membrancharakterisierung

Von dem Partikelkollektiv der zerkleinerten ssPS-Perlen wird eine Partikelgrößenanalyse (Malvern Panalytical, Typ: Mastersizer 3000 + Hydro MV) durchgeführt. Dafür werden Partikelkollektive in Wasser oder Ethanol je mit oder ohne Ultraschall dispergiert. Die Dispergierung mit Ultraschall erfolgt für 30 s.

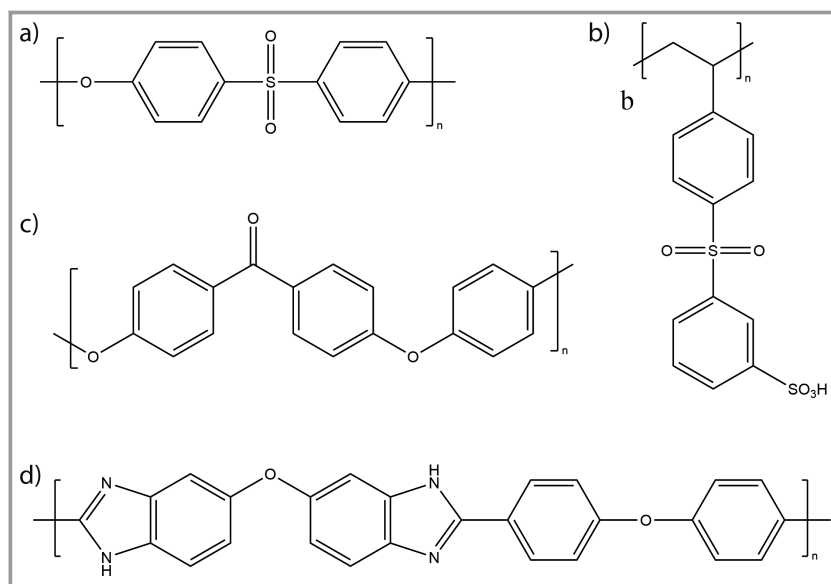


Abbildung 1. Strukturformeln der verwendeten Polymere zur Herstellung der Membranproben M1, M2 und M3: a) PES (BASF, E2010), b) unvernetztes ssPS, c) PEEK und d) PBI-OO.

Tabelle 1. Verwendete Verstärkungsmaterialien zur Herstellung der Protonenaustauschermembranen.

Verstärkungsmaterial	Hersteller/Vertrieb	Bezeichnung	Dicke [μm]	Offene Fläche [%]	Fadendicke [μm]
PEEK	SEFAR AG	PEEKTEX 17-220-56	128	57	71
VNEXT	PVF GmbH/NBC Meshtec Inc.	TLCP 0047/49 PW	27	49	20

Tabelle 2. Zusammensetzung der Protonenaustauschermembranen.

Membranprobe	Verstärkung	Massenanteile der Polymere (w_i , ssPS und PES in der Polymermischung / PBI-OO in Lösung)			Rakelhöhe [μm]
Nr.	Material	ssPS	PES	PBI-OO	
1	PEEK (128)	0,7	0,3	-	200
2	VNEXT	0,7	0,3	-	100
3	PEEK (128)	0,7	0,3	0,065	200

Die Membrandicken (d) wurden mittels Bügelmessschraube (Mitutoyo) bestimmt. Die Wasseraufnahme (WU) und die Volumenzunahme (VZ) der mit entionisiertem Wasser gesättigten Membran gegenüber den trockenen Membranen wurden nach Gln. (1) und (2) berechnet. Dafür wurden die Membranproben 24 h in entionisiertes Wasser eingelegt.

$$WU = \frac{m_g - m_t}{m_t} \cdot 100 \% \quad (1)$$

$$VZ = \frac{a_g b_g d_g - a_t b_t d_t}{a_t b_t d_t} \cdot 100 \% \quad (2)$$

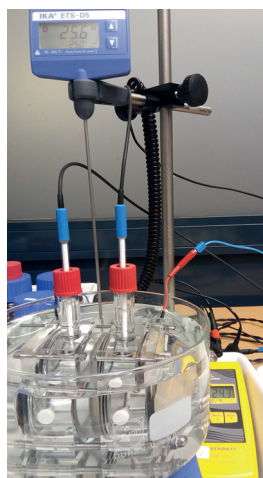
In den Gln. (1) und (2) stehen m_g und m_t für die Masse in Wasser gequollener und getrockneter Proben. Die Kantenlängen werden mit a und b abgekürzt. Für die Untersuchungen wird das Probenmaterial mittels quadratischer Stanze mit einer Fläche von $2 \times 2 \text{ cm}^2$ vorbereitet.

Zur Bestimmung der Ionenaustauschkapazität (IEC) werden die Proben für 24 h in gesättigte Natriumchloridlösung gegeben und die Säure gegen 0,1 molare Natriumhydroxidlösung (Merck) titriert. Die Berechnung der IEC erfolgt entsprechend Gl. (3). Hierbei sind V_{NaOH} und C_{NaOH} das Volumen und die Konzentration der titrierten Natriumhydroxidlösung und m_t das Trockengewicht der eingesetzten Probe.

$$IEC = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{m_t} \quad (3)$$

Die Protonenleitfähigkeit wurde in Anlehnung an [5] in 2,5 molarer Schwefelsäure bestimmt. Die dafür eingesetzte Messzelle zur Untersuchung der Membranproben wird in Abb. 3 dargestellt. Die von der Membran getrennten identischen Zellen sind mit einer Graphitelektrode (SGL Carbon, BMA5), einem Stromableiter aus Kupfer und Pt-1000 Temperatursensoren (SI Analytics, W5780 NN/Greisinger, GMH 285) ausgestattet. Die Versuchstemperatur

von $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ wurde mittels Wasserbad und Regler (IKA, RCT basic + ETS-D5) eingestellt. Der ohmsche Widerstand der Messzelle wurde mittels Impedanzspektroskopie (Solartron, Modulab Xm CHAS 08) bestimmt. Dabei wurde der Widerstand der Messzelle mit (r_1) und ohne Membran (r_2) ermittelt.

**Abbildung 3.** Messzelle zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes.

Die Leitfähigkeit berechnet sich nach Gl. (4), wobei d die Dicke der Membran, A die Fläche der Membran und r_1 den elektrischen Widerstand der Messzelle mit Membran und r_2 den elektrischen Widerstand der Messzelle ohne Membran darstellt.

$$\sigma = \frac{d}{A(r_1 - r_2)} \quad (4)$$

2.3 Vanadium-Redox-Flow-Batterie-Tests

Für die Untersuchung der Membranen in einer VRFB wurde der in Abb. 4 dargestellte Versuchsaufbau verwendet. Die Vollzelle mit einer aktiven Fläche von $2 \times 4 \text{ cm}^2$ ist mit Batteriefilz (SGL Carbon, GFD4.6EA) und 2 mm dicken Bipolarplatten (Eisenhuth) ausgestattet. Der Filz wurde in einem Muffelofen über 12 h bei 400°C vorbehandelt und weist in der Zelle eine Kompression von 13 % auf. Der Batterieelektrolyt (GFE, vel, 20 mL) wird bei den Lade- und Entladeversuchen mittels Taumelkolbenpumpen (Ismatec) mit einem Volumenstrom von 50 mL Min^{-1} durch die VRFB gefördert. Das Laden und Entladen des Batterieelektrolyten erfolgt mit einem Labornetzteil (Rigol, DP831) und einer elektronischen Last (Rigol, DL3021). Die Stromdichte beträgt 100 mA cm^{-2} .

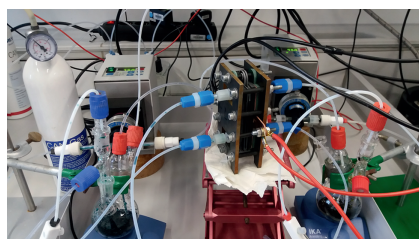


Abbildung 4. Verwendete Vanadium-Redox-Flow-Batterie zur Untersuchung von Membranproben.

Die Energieeffizienz (EE) kann aus dem Quotienten von mittlerer Entladeleistung (P_{ent}) und mittlerer Ladeleistung (P_{lad}) berechnet werden (Gl. (5)).

$$EE = \frac{\overline{P_{\text{ent}}}}{\overline{P_{\text{lad}}}} \quad (5)$$

3 Ergebnisse

Die Zerkleinerung der vernetzten ssPS-Perlen führt zu den in Abb. 5 aufgeführten Partikelgrößenverteilungen. Die Ergebnisse unterscheiden sich in der Art der Probenvorbereitung. Bei der Herstellung der Suspension mit Wasser zeigt das Partikelkollektiv unter Verwendung von Ultraschall einen Durchgang von 10 % bei $2,04 \mu\text{m}$, einen Durchgang von 50 % bei $5,98 \mu\text{m}$ und einen Durchgang von 90 % bei $15,8 \mu\text{m}$. Die herangezogenen Vergleichsmembranen aus Tab. 3 weisen eine Dicke von $145,5 \mu\text{m}$ (N115) und $84,9 \mu\text{m}$ (CMVN) auf. Diese Messwerte entsprechen in etwa den angegebenen Werten aus den jeweiligen Datenblättern der Hersteller. Die hergestellten gPEM weisen gequollen in Wasser eine Dicke von $175,6 \mu\text{m}$ (M1), $66,3 \mu\text{m}$ (M2) und $155,6 \mu\text{m}$ (M3) auf.

Die Quellversuche in entionisiertem Wasser zeigen, dass bei Raumtemperatur gPEM mit 39,4 % bis 62,1 % höhere Wasseraufnahmen ermöglichen als CMVN und N115. Die Volumenzunahme dagegen ist mit 17,67 % (M3), 24,22 % (M2) und 25,24 % (M1) kleiner als bei CMVN (36,64 %) und N115 (48,5 %). Dies lässt sich mit dem unterschiedlichen Aufbau der Membranen erklären. Die Ionenaustauschkapazität entspricht bei N115 mit $0,91 \text{ mmol g}^{-1}$ in etwa dem angegebenen Wert aus dem Datenblatt. CMVN und gPEM weisen ähnliche Ionenaustauschkapazitäten zwischen $1,69 \text{ mmol g}^{-1}$ (M2) und $1,89 \text{ mmol g}^{-1}$ (M1) auf. Mit $16,1 \text{ m}\Omega\text{m}$ zeigt CMVN den geringsten elektrischen Widerstand bei 25°C . Die höchste Protonenleitfähigkeit

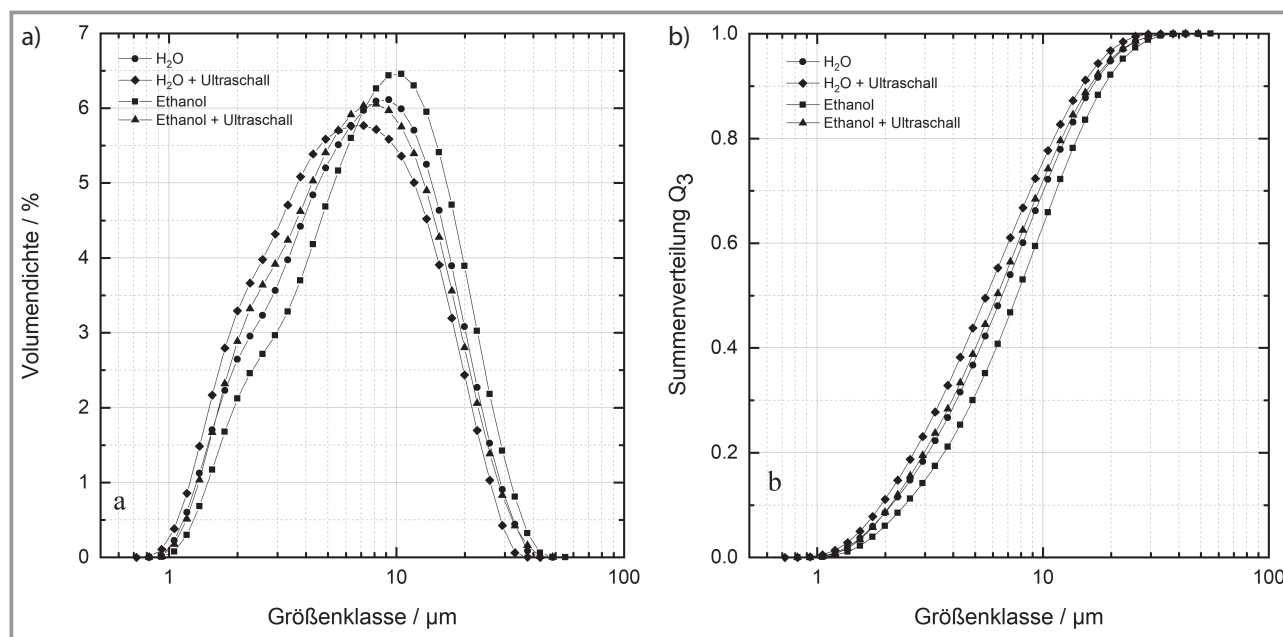


Abbildung 5. Ergebnisse der Partikelgrößenanalysen: a) Volumendichte und b) normierte Summenverteilung Q_3 .

Tabelle 3. Ergebnisse der Membrancharakterisierung.

Membran	d (trocken)	d (nass)	WU	VZ	IEC	R	σ
Probe	[μm]	[μm]	[%]	[%]	[mmol g^{-1}]	[$\text{m}\Omega$]	[mS cm^{-1}]
M1	$145,3 \pm 4,2$	$175,6 \pm 4,1$	39,4	25,24	1,89	20,9	52,8
M2	$56,3 \pm 4,3$	$66,3 \pm 3,6$	47,1	24,22	1,69	18,6	22,4
M3	$143,9 \pm 12,5$	$155,6 \pm 8,0$	62,1	17,67	1,72	20,2	48,6
CMVN	$84,9 \pm 3,0$	$97,2 \pm 2,3$	19,5	36,64	1,87	16,1	38,1
N115	$127,7 \pm 0,7$	$145,5 \pm 1,1$	25,2	48,5	0,91	27,4	33,7

wird für M1 mit $52,8 \text{ mS cm}^{-1}$ berechnet. In Tab. 3 werden alle Ergebnisse der Membrancharakterisierung zusammengefasst.

Die Energieeffizienz der Vanadium Redox Flow Zelle wurde aus dem zweiten Lade-/Entladezyklus berechnet (Abb. 6). Bei der Verwendung von N115 wurde eine Energieeffizienz von 68,6 %, mit CMVN eine Energieeffizienz von 53,1 % und mit M3 eine Energieeffizienz von 69,4 % ermittelt.

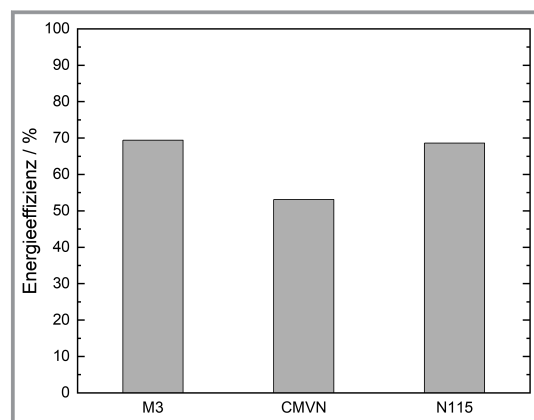


Abbildung 6. Energieeffizienzen der VRFB-Zelle unter Verwendung der unterschiedlichen Membranproben N115, CMVN und M3 bei 100 mA cm^{-2} .

4 Zusammenfassung und Ausblick

Der Ansatz zur Herstellung von Protonenaustauschermembranen auf der Basis von sulfoniertem und sulfonyliertem Polystyrol für Vanadium-Redox-Flow-Batterien wurde aufbauend auf [4] weiterverfolgt und zeigt in ersten Tests die Möglichkeit seiner Verwendung als kostengünstiges Membranmaterial. Die mechanische Stabilität wird durch eine Gewebeverstärkung erreicht, eine hohe Protonenleitfähigkeit dagegen durch einen hohen ssPS-Anteil in der Materialmischung. Hinsichtlich der Durchlässigkeit für Vanadiumkationen müssen die Membranen noch optimiert werden. Hierfür könnten zum Beispiel weitere Beschichtungsstrategien betrachtet werden oder eine Anpassung der Feststoffmassenanteile in der Beschichtungssuspension zu dichteren Membra-

nen führen. Weiterhin sind Batterietests über zahlreiche Lade-/Entladezyklen durchzuführen, um die Langzeitstabilität der neuen Membranen zu untersuchen.

Wir danken dem Niedersächsischen Ministerium für Wissenschaft und Kultur und der Volkswagen Stiftung für die Unterstützung der Arbeiten im Rahmen des Vorhabens „Zukünftige Fahrzeugtechnologien im Open Region Lab – ZuFOR“. Bei der BASF SE bedanken wir uns für das zur Verfügung gestellte Polyethersulfon. Bei dem Fraunhofer ICT bedanken wir uns für das im Jahr 2012 zur Verfügung gestellte PBI-OO von der fumatech GmbH. Ebenfalls bedanken wir uns bei PVF Mesh & Screen Technology GmbH und der Sefar AG für die zur Verfügung gestellten Polymergewebe. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Formelzeichen

a	[cm]	Seitenlänge Membranprobe
A	[cm^2]	Membranfläche
b	[cm]	Seitenlänge Membranprobe
C	[mol L^{-1}]	Konzentration
d	[cm]	Membrandicke
EE	[%]	Energieeffizienz
IEC	[mmol g^{-1}]	Ionenaustauschkapazität
m	[g]	Masse Membran
P	[W]	Leistung
t	[s]	Zeit
V	[mL]	Volumen
w	[-]	Massenanteil

Griechische Symbole

σ	Leitfähigkeit
----------	---------------

Indizes

1	elektrischer Widerstand mit Membran
2	elektrischer Widerstand ohne Membran
ent	Entladen
g	mit Wasser gesättigt
i	Stoff
lad	Laden
t	trocken
NaOH	Natriumhydroxid

Abkürzungen

DMAc	N,N-Dimethylacetamid
gPEM	gewebeverstärkte Protonenaustauschermembran
M1	Membranmuster 1
PBI-OO	Polybenzimidazol
PEEK	Polyetheretherketon
PES	Polyethersulfon
PVC	Polyvinylchlorid
R	elektrischer Widerstand
ssPS	sulfoniertes, sulfonyliertes Polystyrol
SU	Volumenänderung
VRFB	all-Vanadium-Redox-Flow-Batterie

VZ	Volumenzunahme
WU	Wasseraufnahme

Literatur

- [1] R. Ye, D. Henkensmeier, S. J. Yoon, Z. Huang, D. K. Kim, Z. Chang, S. Kim, R. Chen, Redox Flow Batteries for Energy Storage: A Technology Review, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage* **2018**, *15* (1), 010801. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.4037248>
- [2] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, Review of Material Research and Development for Vanadium Redox Flow Battery Applications, *Electrochim. Acta* **2013**, *101*, 27–40. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.067>
- [3] C. Minke, U. Kunz, T. Turek, Techno-Economic Assessment of Novel Vanadium Redox Flow Batteries with Large-area Cells, *J. Power Sources* **2017**, *361*, 105–114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.066>
- [4] D. Düerkop, H. Widdecke, A. Schmiemann, U. Kunz, C. Schilde, Low-Cost-Membranen für die Vanadium-Redox-Flow-Batterie, *Chem. Ing. Tech.* **2019**, *91* (8), 1192–1197. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201900035>
- [5] X. Zhou, R. Xue, Y. Zhong, Y. Zhang, F. Jiang, Asymmetric Porous Membranes with Ultra-High Ion Selectivity for Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Membr. Sci.* **2020**, *595*, 117614. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117614>

DOI: 10.1002/cite.202100033

Low-Cost Membranen für die Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Dennis Düerkop, Hartmut Widdecke, Ulrich Kunz, Carsten Schilde, Achim Schmiemann*

Kurzmitteilung: Sulfoniertes, sulfonyliertes und vernetztes Polystyrol ermöglicht als disperser Protonenleiter in einer polymerfaserverstärkten Ionenaustauschermembran hohe Leitfähigkeiten bei 25 °C. Dadurch lässt sich in einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie eine vergleichbar hohe Energieeffizienz wie z. B. mit Nafion 115 darstellen.

