

Freiburg im Breisgau, 31.08.2020

Autoren: Prof. Dr. Ingo Krossing
Alexei Schmidt
Maximilian Schmucker
Dr. Simeon Benedikt Burgenmeister
Dr. Michael Hog

Schlussbericht zum Teilprojekt

„Membranfreie Hybrid- und All-Mangan-RFB“

**„Universität Freiburg“
im Projekt**

„Erforschung von ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz
als Aktivmassen in neuartigen Redox-Flow-Batterien
(IL-RFB)“

Förderkennzeichen:03SF0526A

Projektlaufzeit: 01.09.15 bis 29.02.20

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



**Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei
den Autoren.**

Inhalt

I.	Kurzdarstellung	1
I.1.	Aufgabenstellung	1
I.2.	Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde	2
I.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	2
I.4.	Stand der Wissenschaft und Technik	7
I.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
II.	Eingehende Darstellung	8
II.1.	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	8
II.2.	Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	24
II.3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	25
II.4.	Verwertbarkeit der Ergebnisse	25
II.5.	Bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen 26	
II.6.	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts	26
IV.	Literaturverzeichnis:	29

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
3-MP	3-Methoxypropionitril
€	Euro
ν	Kinematische Viskosität
η	Dynamische Viskosität
ρ	Dichte
σ	Leitfähigkeit
μm	Mikrometer
AK	Arbeitskreis
ASR	Flächenspezifischer Widerstand (englisch <i>area specific resistance</i>)
AP	Arbeitspaket
Bulm	1-Butylimidazol
[BMP] ⁺	1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium
[C ₂ MIm] ⁺	1-Ethyl-3-methylimidazolium
[cat] ⁺	Kation
CE	Coulombeffizienz; Gegenelektrode (englisch <i>counter electrode</i>)
cm ⁻¹	Wellenzahl
CV	Cyclovoltammetrie, Cyclovoltammogramm
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
[EMP] ⁺	1-Ethyl-methyl-pyrrolidinium
[EMPO] ⁺	1-Methoxyethyl-1-methylpyrrolidinium
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
GBL	γ -Butyrolacton
h	Stunde
[HMIM] ⁺ , [C ₆ MIm] ⁺	1-Hexyl-3-methyl-imidazolium
IL	Ionische Flüssigkeit (englisch <i>ionic liquid</i>)
K	Kelvin
LM	Lösungsmittel
M	Molare Masse
mA	Milliampere
mAh·L ⁻¹	Milliamperestunden pro Liter
MeCN	Acetonitril

mm	Millimeter
MN	Nicotinsäuremethylester
mS·cm ⁻¹	Millisiemens pro Zentimeter
[N _{wxyz}] ⁺	Ammoniumkation (wxyz= Länge der Alkylketten) z.B. [N ₂₂₂₅] ⁺ = Triethylpentylammonium
[N ₁₂₂₂₀] ⁺	1-(2-Methoxyethyl)-1-methylpyrrolidinium
[NBu ₄] ⁺	Tetrabutylammonium
NMR	Kernspinresonanz (englisch <i>nuclear magnetic resonance</i>)
OCV	Offene Klemmspannung (englisch <i>open circuit voltage</i>)
p-XRD	Pulverdiffraktometrie; Pulverdiffraktogramm (englisch <i>X-ray powder diffraction</i>)
[P _{wxyz}] ⁺	Phosphoniumkation (wxyz= Länge der Alkylketten) z.B. [P ₂₂₂₅] ⁺ = Triethylpentylphosphonium
PC	Propylencarbonat
[PMP] ⁺	1-Methyl-1-propyl-pyrrolidinium
[PPN] ⁺	μ-Nitrido-bis(triphenylphosphan)-Kation
PTFE	Polytetrafluorethylen
RE	Referenzelektrode
RFB	Redox-Flow-Batterie
RT	Raumtemperatur
RTIL	Raumtemperatur ionische Flüssigkeit (englisch <i>roomtemperature ionic liquid</i>)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (englisch <i>scanning electron microscope</i>)
SoC	Ladezustand (englisch <i>State of charge</i>)
V	Volt
WE	Arbeitselektrode (englisch <i>working electrode</i>)
Wh·L ⁻¹	Wattstunden pro Liter

I. Kurzdarstellung

I.1. Aufgabenstellung

Ziel des Projekts „(Membranlose) Redox-Flow-Batterien auf Basis von Metall-Polyhalogenid-Ionischen Flüssigkeiten (IL-RFB)“ war die Untersuchung von Konzepten für „(Hybrid-) Redox-Flow-Batterien (RFB) basierend auf Ionischen Flüssigkeiten (ILs: Ionic Liquids) als aktive Massen. Bei den im Rahmen des Projekts verwendeten ILs sollte es sich um Halometallat- und Polyhalogenidanionen-haltige, bei Raumtemperatur flüssige ILs handeln. Zunächst wurden vier Modellsysteme vorgeschlagen (IL-RFB, Hybrid-IL-RFB, Membranfreie Hybrid-RFB und All-Mangan-RFB), welche im Verbund durch Experimente analysiert und im Anschluss das beste System identifiziert werden sollte. Das ausgewählte IL-RFB System sollte anschließend in größer werdenden Testzellen untersucht werden. Zum Ende der Projektlaufzeit sollte ein zyklisierbarer Demonstrator mit einer Leistungsauslegung im Wattbereich, einer Elektrolyt Energiedichte von mindestens 150 Wh L^{-1} und einer Standzeit von drei Monaten bei mindestens 80 % Restkapazität präsentiert werden können. Ein weiteres Projektziel war die Erforschung neuer Konzepte, welche im Gegensatz zur herkömmlichen RFB auf eine kostspielige Membran verzichten können. Die Bearbeitung der chemischen Fragestellungen erfolgte durch die universitären Projektpartner (AK Krossing (Universität Freiburg), AK Hasenstab-Riedel (Freie Universität Berlin)). Die technische Realisierung erfolgte durch das Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE). Die assoziierten Industriepartner FuMa-Tech (Membranen), IoliTec (ILs) und RENA (Anlagenbau) gewährten eine fortwährende Unterstützung des Projekts durch die Bereitstellung von Arbeitskraft, Expertise, Material und dem Zugriff auf Werkstätten.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Das Vorhaben wurde in enger interdisziplinärer Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen Krossing (Universität Freiburg), Hasenstab-Riedel (Freie Universität Berlin), dem Fraunhofer ISE, den assoziierten Industriepartnern FuMa-Tech, IoliTec und RENA durchgeführt. Durch die räumliche Nähe der meisten Partner konnten stets kurzfristige Treffen zur Diskussion und Problemlösung vereinbart werden. Außerdem wurde regelmäßig telefonisch Rücksprache gehalten. Des Weiteren waren die universitären Projektpartner bereits vor Start des IL-RFB Projekts eng miteinander vernetzt und im stetigen Austausch. Alle Partner haben eine ausgewiesene Expertise auf Ihren Fachgebieten und besitzen einen Grundstock an entsprechenden Geräten/Materialien, welche für eine erfolgreiche Bearbeitung des Projekts zwingend notwendig waren

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Zu Beginn des Projekts wurden fünf Meilensteine festgelegt, an welchen sich die Arbeitspakete der Projektpartner orientierten. Innerhalb dieser Arbeitspakete (AP) erfolgte eine Aufteilung in gemeinsame Arbeitsschwerpunkte, welche von mehreren Projektpartnern in Zusammenarbeit bearbeitet wurden (**APs 1, 4, 5 und 6**) und in Arbeitsschwerpunkte, welche vorrangig von einem Projektpartner durchgeführt wurden (**APs 2, 3 und 7**). Im Folgenden sind die Arbeitsschwerpunkte mit Beteiligung der Universität Freiburg aufgelistet.

AP 1: Protokoll zum Materialscreening

Ziel dieses Arbeitsschwerpunkts war die gemeinsame Erarbeitung von Protokollen zur Synthese und Charakterisierung der benötigten ILs. Dies diente zum Angleichen und Optimieren von Arbeitsabläufen einzelner Gruppen.

AP 2: All-Mangan-RFB und membranfreie Hybrid-RFB

Ziel dieses Arbeitsschwerpunkts war die Synthese, sowie die vollständige strukturelle, elektrochemische und physikalische Charakterisierung der Zielsysteme. Unterstützend sollten quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden. Dabei sollten Kationen variiert werden und die abgeschiedenen Metalle, sowie Deckschichten mikroskopisch und spektroskopisch analysiert werden.

AP 2.1: All-Mn-RFB

AP 2.1.1: Membran- und Elektrodenscreening

Unter Einbezug der Expertise von FuMa-Tech sollten verschiedene Kationen- und Anionentauschermembranen auf Eignung für die All-Mn-RFB getestet werden. Dabei sollte vor allem auf die Stabilität gegenüber dem Elektrolyten, sowie auf mechanische Stabilität geachtet werden. Die Elektroden sollten ebenfalls auf Stabilität im Elektrolyten untersucht werden. Als Anodenmaterialien wurden elementares Mangan, manganhaltige Legierungen und inerte Materialien in Betracht gezogen. Als mögliche Kathodenmaterialien wurden Graphit oder kohlenstoffhaltige Verbundwerkstoffe erwägt.

AP 2.1.2: Anolyt

Im Fokus dieses APs stand die Synthese, sowie die strukturelle und physikalische Charakterisierung des Mangan(II)-Anolyten. Zusätzlich sollte die Manganabscheidung aus dem Elektrolyten untersucht werden.

AP 2.1.3: Katholyt

Ziel dieses APs war die Synthese, sowie die strukturelle und physikalische Charakterisierung eines Mn(IV)-Katholyten. Zudem sollte das flüssige Redoxpaar $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ untersucht werden.

AP 2.2: Membranfreie Hybrid-RFB

AP 2.2.1: Elektrodenscreening

In Kompatibilitätsversuchen sollten geeignete Elektrodenmaterialien für den Elektrolyten gefunden werden. Dabei wurden elementares Metall, Legierungen und inerte Elektroden für die Anode in Betracht gezogen. Für die Kathode wurden elektrochemisch inerte Materialien auf Kohlenstoffbasis oder reines Graphit erwägt.

AP 2.2.2: Elektrolytmischungen

Dieses AP sieht die Synthese, sowie strukturelle und physikalische Untersuchung von Elektrolytmischungen der membranfreien Hybrid-RFB vor. Dabei sollen zum Beispiel

Flüssigkeitsbereiche als auch Dampfdrücke in Abhängigkeit des Mischverhältnisses beobachtet werden und die Metallabscheidung aus diesen Elektrolyten untersucht werden.

AP 2.2.3: Deckschicht

Um eine membranfreie Hybrid-RFB zu ermöglichen, muss eine Deckschicht vorhanden sein. Diese muss auf ihren Bildungsmechanismus und ihre Eigenschaften (Leitfähigkeit, mechanische Belastbarkeit, Dicke, Oberflächenstruktur) untersucht werden. Dazu sollten verschiedene Metall-Halogen-Kombinationen untersucht werden und die gebildeten Deckschichten mikroskopisch und spektroskopisch untersucht werden.

AP 3: IL-RFB und Hybrid-RFB

Aufgabe der Uni Freiburg war die Untersuchung der Haloaluminat-Hybrid-RFB innerhalb dieses Projekts.

AP 3.1: Synthese und Charakterisierung geeigneter ILs:

Ziel dieses APs war die Synthese einer RTIL mit möglichst hoher Leitfähigkeit, niedriger Viskosität und hoher Stabilität.

AP 3.2: Membran- und Elektrodenscreening

Die im **AP 1** festgelegten Elektrodenmaterialien und Membranen sollten auf ihre Kompatibilität mit den ILs untersucht werden.

AP 3.3: Detaillierte Untersuchungen der Leitfähigkeitsmechanismen in der IL

Mit Hilfe von elektrochemischen und spektroelektrochemischen Methoden sollten die in den ILs ablaufenden Prozesse, während der Lade- und Entladevorgänge untersucht werden.

AP 4: Statischer Betrieb

AP 4.1: Messprotokolle und experimenteller Aufbau

Für statische Batteriemessungen sollten Messprotokolle, sowie Verbesserungen im Aufbau entwickeln werden.

AP 4.2: Durchführung der Messungen

Anhand der AP 2 gewonnenen Erkenntnisse sollten umgesetzt werden und einen statischen Batteriebetrieb zu ermöglichen. Dabei sollten Eigenschaften wie die Selbstentladung, Leerlaufspannung und die Effizienz beachtet werden. Außerdem sollten *Post-Mortem* Analysen von Elektrolyten, Elektroden und Membran durchgeführt werden.

AP 5: Einfacher Flow-Betrieb

AP 5.1: Messprotokolle und experimenteller Aufbau

Aufbauend auf Erfahrungen aus dem statischen Betrieb sollte ein experimenteller Aufbau zur Durchführung erster Experimente im Flow-Betrieb realisiert werden. Messprotokolle in Abstimmung mit dem Fraunhofer ISE sollten erarbeitet werden.

In einem Projektmeeting wurde beschlossen, dass der Flow-Betrieb ausschließlich am ISE stattfinden soll. Die erworbene Hardware der Uni Freiburg wurde deshalb ans ISE übergeben, da die Pumpe und das Gehäuse benötigt wurden. Die Bearbeitung von **AP 5.2** und **5.3** wurde daher hinfällig.

AP 6: Optimierung der Batterie

AP 6.1: Detaillierte Untersuchung der Mechanismen

Die Lade- und Entlademechanismen der Batterie sollten untersucht werden und mit der Theorie verglichen werden.

AP 6.4: Einweisung in Diffusionsmessungen

Es sollten NMR-Diffusionsmessungen durchgeführt werden, um die Diffusionskonstanten der Ionen der aktiven Massen zu bestimmen.

AP 6.5: Optimierung der IL

Die Leitfähigkeit, Viskosität, Schmelzpunkt und der Flüssigkeitsbereich der ILs sollte anhand von Kationenvariation verbessert werden.

AP 6.6: Additive und Lösungsmittel

Durch den Einsatz von Additiven und Lösungsmitteln sollten Viskosität, Leitfähigkeit und das Verhalten bei der Metallabscheidung untersucht werden.

AP 6.7: Asymmetrische Spaltung von Metallsalzen

Durch Zugabe von geeigneten Donoren sollten aus dimeren Metallsalzen flüssige Metallsalze synthetisiert werden, welche die Metallabscheidung verbessern. Die Verwendung dieser Salze in der Batterie sollte geprüft werden.

AP 6.8: Langzeittest Halbzellen

Aufbauend auf den Erfahrungen aus **AP 2** und **AP 6.2-6.7** sollten Katholyt und Anolyt in ihren jeweiligen separierten Halbzellen untersucht werden.

AP 6.9: Langzeittest Batterie

Aufbauend auf den in **AP 4.2** und **5.3** gewonnenen Erkenntnissen sollten Langzeit-Batteriemessungen mit optimierten Elektrolyten durchgeführt werden.

Ein Gantt-Chart des Zeitplans ist in Tabelle 1 abgebildet.

Tabelle 1: Zeitliche Abfolge der einzelnen Arbeitspakete. Rot: AKR; orange: ISE; blau: AKK; hellblau: parallel zur Synthese der Elektrolyte ablaufende Diffusionsmessungen

Zeitplan		Jahr 1				Jahr 2				Jahr 3				Jahr 4			
	Arbeitspaket	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
1	Protokoll zum Materialscreening	AKK															
2	All-Mn und membranfreie Hybrid-RFB																
2.1	All-Mn-RFB																
2.1.1	Membran- und Elektrodenscreening		AKK	AKK	AKK												
2.1.2	Anolyt	AKK	AKK	AKK	AKK												
2.1.3	Katholyt	AKK	AKK	AKK	AKK												
2.2	Membranfreie Hybrid-RFB																
2.2.1	Elektrodenscreening		AKK	AKK	AKK												
2.2.2	Elektrolyt	AKK	AKK	AKK	AKK												
2.2.3	Deckschicht	AKK	AKK	AKK	AKK												
3	IL-RFB und Hybrid-IL-RFB																
3.1	ILs	AKK	AKK	AKK	AKK												
3.2	Elektroden und Membranen	AKK	AKK	AKK	AKK												
3.3	Untersuchung der Leitfähigkeit Elektrolyt		AKK	AKK	AKK	AKK											
4	Statischer Betrieb																
4.1	Messprotokolle und exp. Aufbau		AKK														
4.2	Durchführung und Messung		AKK	AKK	AKK	AKK	AKK										
5	Einfacher Flow-Betrieb																
5.1	Messprotokolle und exp. Aufbau						AKK	AKK	AKK								
5.2	Messprotokolle erweiterter Flow-Betrieb						AKK	AKK	AKK	AKK							
5.3	Durchführung und Messung						AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK
6	Optimierung der Batterie																
6.1	Mechanismusuntersuchungen										AKK	AKK	AKK				
6.2	Aufbau Spektroelektrochem. Zelle						AKK	AKK	AKK								
6.3	Spektroelektrochem. Untersuchung RFB						AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK					
6.4	Diffusionsmessungen	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK
6.5	Optimierung der ILs	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK	AKK
6.6	Additive und Lösungsmittel													AKK	AKK	AKK	AKK
6.7	Asymm. Spaltung von Metallsalzen													AKK	AKK	AKK	AKK
6.8	Langzeittest Halbzellen													AKK	AKK	AKK	AKK
6.9	Langzeittest/Zyklusstabilität Elektrolyt													AKK	AKK	AKK	AKK
			MS 1	MS 2		MS 3	MS 4						MS 5				

I.4. Stand der Wissenschaft und Technik

Ein umfassendes Wissen bezüglich Redox-Flow-Batterien und ionischer Flüssigkeiten war bereits zu Beginn des Projekts vorhanden. In der Literatur wurden bereits Studien, sowie ein Patent von Noack et al.^[1] gesichtet, bei denen ILs vorwiegend als Elektrolyt für verwendet wurden.^[2] Es waren jedoch keinerlei Studien zu RFBs auf Basis von ILs bekannt. Des Weiteren waren keine Arbeiten bekannt in denen Daten zur Zyklierbarkeit bzw. den Flow-Betrieb von RFBs mit ILs als Aktivmassen verwendet wurden. Als Forschungsschwerpunkt wurde somit die Untersuchung der Vorteile bei der Verwendung von ILs in RFBs festgelegt.

Vor Beginn des Projekts wurden bereits Vorarbeiten und Lösungsansätze durch die Projektpartner geleistet. Die verwendeten Chemikalien und Metalle sollten weltweit und kostengünstig verfügbar sein und großtechnisch produziert werden können. Außerdem wurden die vier Modelle, welche während des Projekts untersucht werden sollten, auf ihre Funktionsprinzipien evaluiert und die benötigten ILs im Voraus synthetisiert und charakterisiert. Für den statischen Batteriebetrieb wurden variable Batterieschraubzellen entwickelt, welche inert betrieben werden können. Abschließend wurden Entladungstests durchgeführt, um die Energiedichten der Systeme zu bestimmen.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt wurde in enger Abstimmung zwischen allen beteiligten Projektpartnern durchgeführt. Zur Abstimmung und Koordination wurden halbjährliche Projekttreffen, sowie alle drei Monate Arbeitstreffen angesetzt, in denen der wissenschaftliche Stand sowie weiteres Vorgehen diskutiert wurde. Durch ein Wiki, welches seitens FU Berlin eingerichtet wurde, konnten Daten und Ergebnisse, sowie Protokolle ausgetauscht werden. Die Partner und Doktoranden standen zudem regelmäßig in telefonischen Kontakt. Bei Bedarf wurden persönliche Treffen und Telefonkonferenzen vereinbart, um Fragen zu klären, Arbeiten zu koordinieren oder Versuche gemeinsam durchzuführen.

II. Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Die eingehende Darstellung der all-Mn-Batterie erfolgt im Erfolgskontrollbericht, da die Publikation der experimentellen Befunde in einem Fachjournal zum Zeitpunkt der Abgabe des Schlussberichts noch aussteht.

AP 1: Protokoll zum Materialscreening

Aufreinigung der Edukte

Um die ILs möglichst rein zu erhalten, wurden die Edukte aufgereinigt und getrocknet. ILs wie [HMIM]Br, [BMP]Cl und diverse Ammoniumbromide und -chloride wurden vor der Verwendung erhitzt und unter Vakuum getrocknet bis das Endvakuum erreicht wurde. Auch MnCl_2 wurde auf diese Weise getrocknet. Br_2 wurde destilliert und über P_4O_{10} gelagert. SnBr_4 wurde destilliert und in einer Ar-Glovebox gelagert. 1-Butylimidazol (Bulm), 2-Methylpyridine, 2-Ethylpyridin und 2-Propylpyridin wurden über P_4O_{10} , Na oder K getrocknet. Lösungsmittel wurden nach literaturbekannten Vorschriften getrocknet und in einer Ar-Glovebox gelagert. AlBr_3 wurde aus den Elementen synthetisiert und anschließend sublimiert.

Sn-IL-Synthese

Die Synthese der Zinnbromid-ILs wurde durchgeführt, indem zu einer IL (z.B. [HMIM]Br) die benötigte Menge SnBr_4 kondensiert wurde. Die Mischung wurde im Ölbad erhitzt bis eine homogene Flüssigkeit entstanden ist.

Haloaluminat-Synthese

Die Synthese der Haloaluminat-ILs erfolgte, indem in einer Ar-Glovebox vorsichtig AlBr_3 oder AlCl_3 im gewünschten Verhältnis zu den verwendeten Imidazolen, Pyridinen oder IL-Halogeniden gegeben wurde. Nach Abkühlen wurde das Produkt in spektroskopisch reiner Form erhalten.

Membranen:

Da nicht viele Daten zu Membranen in nichtwässrigen Lösungsmitteln existieren, wurde nach Absprache mit FuMa-Tech beschlossen eine FAPQ-375-PP Membran als Standardmembran zu verwenden. Diese Anionentauschermembran ist mit einem Polypropylen-Rückgrat verstärkt und sollte die sicherste Variante bei ersten Experimenten darstellen. Als

Kationentauschermembran wurde bei Experimenten mit Haloaluminaten eine CMI-7000S Membran von Membranes International Inc. verwendet. Es wurden jedoch für das all-Mn-System weitere Membrantests durchgeführt (s. **AP 2.1.1**), um die am besten geeignete Membran für das System zu finden.

Elektrodenmaterial:

Metallelektroden wie Ni, Cu und Al wurden mit Schleifpapier abgeschliffen, mit Ethylacetat gereinigt und anschließend bei 60 °C getrocknet.

TF-6-Elektroden wurden mit einem in Ethylacetat getränktem Papiertuch abgerieben und über Nacht bei 60 °C getrocknet.

Manganelektroden wurden abgeschliffen, mit einem Papiertuch abgewischt und anschließend in eine Ar-Glovebox gebracht.

AP 2.2: Membranfreie Hybrid-RFB^[3]

AP 2.2.1: Elektrodenscreening

Im membranfreien Sn-System wurde auf Kathodenseite ausschließlich mit Elektroden aus expandiertem Graphit (TF-6, BMA5 (beide SGL Carbon) gearbeitet. Als Anodenmaterial wurde zum einen TF-6, aber auch elementares Zinn verwendet.

AP 2.2.2: Elektrolytmischungen

Es wurden Mischungen aus SnBr_4 und $[\text{HMIM}]\text{Br}$ in den Verhältnissen 2:1, 1,5:1, 1:1 und 1:2 hergestellt, der Schmelzpunkt bestimmt und die Produkte per Schwingungsspektroskopie untersucht. Der Schmelzpunkt stieg dabei mit zunehmendem Anteil $[\text{HMIM}]\text{Br}$ von 48 °C (2:1) über 52 °C (1,5:1) und 85 °C (1:1) auf bis zu 185 °C an. Die Ramanspektren der Elektrolytmischungen sind in Abbildung 1 abgebildet. Die dazugehörigen Ramanbanden wurden in Tabelle 2 zusammengefasst.

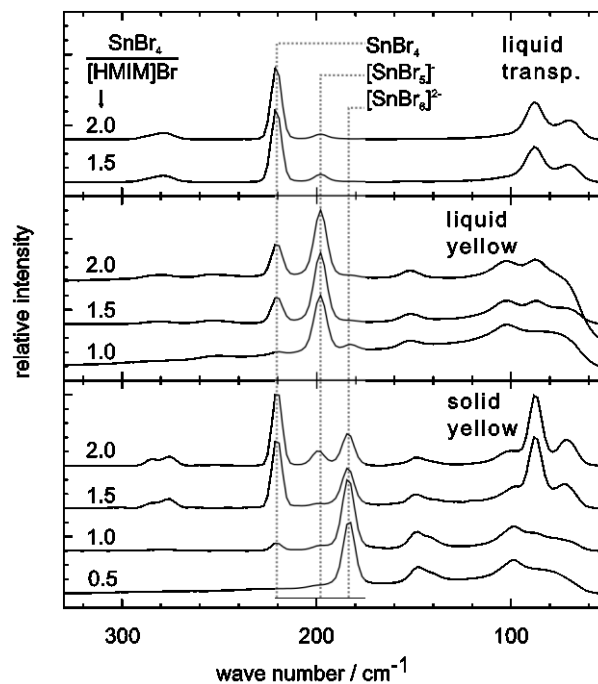


Abbildung 1: Ramanbanden der hergestellten Mischungen aus SnBr_4 und $[\text{HMIM}]\text{Br}$

Tabelle 2: Ramanbanden der hergestellten Mischungen von [HMIM]Br und SnBr₄ mit 0,5, 1,0, 1,5 und 2 Äquivalenten SnBr₄. Banden des SnBr₄, [SnBr₅]⁻ und [SnBr₆]²⁻ wurden mithilfe der Literatur^[4] zugeordnet. Banden bei 140 cm⁻¹ and 285 cm⁻¹ konnten nicht zugeordnet werden.

[HMIM] ₂ [SnBr ₆]	[HMIM]Br + 1 SnBr ₄		[HMIM]Br + 1.5 SnBr ₄			[HMIM]Br + 2 SnBr ₄		
	fest	flüssig (gelb)	fest	flüssig (gelb)	flüssig (transp.)	fest	flüssig (gelb)	flüssig (transp.)
	88 (w, sh)		87 (vs)	87 (w)	88 (m)	87 (vs)	87 (w)	88 (m)
<u>99 (w)</u>	<u>98 (w)</u>		<u>98 (vw, sh)</u>			<u>100 (w)</u>		
		102 (w)		102 (w)			102 (w)	
140 (vw, sh)	142 (w, sh)		140 (vw, sh)		135 (vw)			
<u>148 (w)</u>	<u>148 (w)</u>		<u>149 (vw)</u>			<u>149 (vw)</u>		
		152 (vw)		152 (vw)	152 (vw)		152 (vw)	
<u>184 (vs)</u>	<u>184 (vs)</u>	<u>183 (vw)</u>	<u>184 (m)</u>	<u>183 (vw, sh)</u>		<u>184 (m)</u>	<u>183 (vw, sh)</u>	
200 (vw, sh)	198 (vw, sh)	198 (vs)	200 (vw)	198 (vs)	198 (vw)	199 (w)	198 (vs)	198 (vw)
	221 (vw)	220 (vw)	220 (vs)	220 (w)	221 (vs)	220 (vs)	220 (m)	221 (vs)
		253 (vw)		253 (vw)		251 (vw)	254 (vw)	
			276 (vw)	280 (vw)	279 (vw)	276 (vw)	281 (vw)	278 (vw)
			285 (vw)		287 (vw, sh)	285 (vw)		287 (vw, sh)

Bei der Umsetzung von SnBr₄ mit zwei Äquivalenten [HMIM]Br wurde wie erwartet, nur die Entstehung von [HMIM]₂[SnBr₆] im Ramanspektrum beobachtet.

Werden [HMIM]Br und SnBr₄ im Verhältnis 1:1 umgesetzt sollte formell [HMIM][SnBr₅] entstehen. Dies wird jedoch nur in flüssiger Form im Ramanspektrum beobachtet. Lässt man die IL erkalten, beobachtet man im Ramanspektrum kaum noch Banden des [SnBr₅]⁻-Anions, sondern Signale von SnBr₄ und [SnBr₆]²⁻.

Analoge Beobachtungen können getroffen werden, wenn [HMIM]Br und SnBr₄ im Verhältnis 2:1 und 1,5:1 umgesetzt werden. Jedoch kann hier beim Aufschmelzen der Probe neben einer gelben IL eine weitere, klare Flüssigkeit auf der IL beobachtet werden. Diese konnte als SnBr₄ identifiziert werden.

AP 2.2.3: Deckschicht

Eine Deckschicht wird im membranfreien Aufbau zwingend benötigt, da durch Diffusion der Spezies eine chemische Selbstentladung der Batterie stattfinden kann, wenn die geladenen Spezies aufeinandertreffen. Während der Experimente wurde die Ausbildung einer gelben Schicht an der Elektrode beobachtet. Dabei handelt es sich um [HMIM]₂[SnBr₆]. Die Deckschicht bildet sich jedoch direkt auf der Graphitelektrode und nicht auf abgeschiedenem Zinn.

AP 3: IL-RFB und Hybrid-RFB^[5]

AP 3.1: Synthese und Charakterisierung geeigneter ILs:^[6,7]

Es wurden im Rahmen des Projekts verschiedene Haloaluminat-ILs synthetisiert und auf ihre Eignung als Elektrolyt getestet. Dabei wurde festgestellt, dass durch die Mischung von AlX_3 (X= Cl, Br) mit Pyridinderivaten keine RTILs entstehen. Butylimidazol lieferte, jedoch in Verbindung mit AlBr_3 in bestimmten Verhältnissen drei RTILs. Analog synthetisierte ILs mit Bulm und AlCl_3 konnten nicht als RTIL klassifiziert werden, da T_m bei mindestens 55 °C lag. Der Aggregatzustand und der Schmelzpunkt T_m der hergestellten ILs in Abhängigkeit des AlX_3 -Anteils sind in *Tabelle 3* zusammengefasst.

Tabelle 3: Hergestellte Mischungen aus Bulm mit Haloaluminaten sowie Aggregatzustände bei RT und Schmelzpunkte der entstandenen Reaktionsprodukte

$$n \text{ AlX}_3 + m \text{ L} \longrightarrow \text{product} \quad x(\text{AlX}_3) = \frac{n}{n+m}$$

$x(\text{AlX}_3)$	physical state		$T_m / ^\circ\text{C}$		$x(\text{AlX}_3)$	physical state		$T_m / ^\circ\text{C}$	
	X = Cl	X = Br	X = Cl	X = Br		X = Cl	X = Br	X = Cl	X = Br
0.75		L + S		–	0.33	S	S	63	62
0.67		L		< 6	0.25		S		109
0.60	L + S	L		< 6	0.22		S		107
0.56		S		46	0.20	S	S	117	130
0.50	S	S	55	55	0.18		S		180
0.44		L		< 25	0.17		S		182
0.40		G		–	0.15		S		177
0.37		S		53	0.14	S	S	85	184

T_m = melting point, L = liquid, S = solid, G = gel

Die kinematische (ν) und dynamische Viskosität (η), die Dichte (ρ) und die Leitfähigkeit (σ) der drei RTILs sind in *Tabelle 4* zusammengefasst und werden mit literaturbekannten AlBr_3 -ILs verglichen.

Tabelle 4: Molare Masse, kinematische -, dynamische Viskosität, Dichte und Leitfähigkeit der hergestellten RTILs auf Bulm und AlBr_3 im Vergleich zu bekannten Bromoaluminat ILs

compound	$x(\text{AlBr}_3)$	$M^{[a]} / \text{g mol}^{-1}$	$\nu^{[b]} / \text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	$\eta^{[c]} / \text{mPa s}$	$\rho^{[d]} / \text{g cm}^{-3}$	$\sigma^{[e]} / \text{mS cm}^{-1}$
$\text{AlBr}_3 / \text{Bulm}$	0.67	657.57	143	316	2.21	0.15
$\text{AlBr}_3 / \text{Bulm}$	0.60	524.23	117	230	1.97	0.20
$\text{AlBr}_3 / \text{Bulm}$	0.44	421.93	>800 ^[f]	>1440	1.80	0.03
$\text{AlBr}_3 / [\text{C}_2\text{MIm}]\text{Br}^{[8]}$	0.66	724.45	–	32	2.219	5.8
$\text{AlBr}_3 / [\text{N}_{1123}]\text{Br}^{[6]}$	0.67	729.51	42	86	2.04	1.55

Es kann festgestellt werden, dass die Dichte der hergestellten ILs in einem vergleichbaren Bereich mit den bekannten ILs ist. Die Viskosität der hergestellten ILs ist jedoch zwei bis zehnmal so hoch. Dies hat natürlich Folgen für die Leitfähigkeit, die dadurch zum Teil weit unter $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bleiben.

Weitere ILs unter Verwendung bekannter IL-Kationen (Ammonium-, Phosphonium- und Imidazoliumkationen) wurden hergestellt und die physikochemischen Eigenschaften wie Schmelzpunkte, dynamische und kinematische Viskositäten, Dichten und Leitfähigkeiten sind in *Tabelle 5* zusammengefasst. Dabei scheinen vor allem die Länge der Alkylkette, sowie das Anion einen starken Einfluss auf die Eigenschaften zu nehmen.

Tabelle 5: Molare Massen, Schmelzpunkte, dynamische und kinematische Viskosität, Dichte und Leitfähigkeit verschiedener synthetisierter neutraler und Lewis-saurer Bromoaluminat-ILs

Ionic Liquids	$M^{[a]}$ / g mol⁻¹	$T_m^{[c]}$ / °C	$\nu^{[d]}$ / mm² s⁻¹	$\eta^{[e]}$ / mPa s	$\rho^{[f]}$ / g cm⁻³	$\sigma^{[g]}$ / mS cm⁻¹
[N ₁₁₂₃][AlBr ₄]	462.82	117	–	–	–	–
[N ₁₁₃₄][AlBr ₄]	490.88	65	–	–	–	–
[N ₁₂₂₄][AlBr ₄]	490.88	91	–	–	–	–
[N ₂₂₂₅][AlBr ₄]	518.93	47	–	–	–	–
[P ₂₂₂₅][AlBr ₄]	535.90	35	–	–	–	–
[C ₆ MIm][AlBr ₄]	513.87	< 25	31	51	1.62	3.53
[N ₁₁₂₃][Al ₂ Br ₇]	729.51	< 25	42	86	2.04	1.55
[N ₁₁₃₄][Al ₂ Br ₇]	757.57	< 25	48	95	1.96	1.28
[N ₁₂₂₄][Al ₂ Br ₇]	757.57	< 25	56	111	1.98	1.10
[N ₂₂₂₅][Al ₂ Br ₇]	785.62	< 25	70	139	1.93	0.76
[P ₂₂₂₅][Al ₂ Br ₇]	802.59	< 25	51	93	1.82	1.05
[C ₆ MIm][Al ₂ Br ₇]	780.56	< 25	25	49	1.94	2.09

Es ist direkt zu erkennen, dass außer [C₆MIm][AlBr₄] alle Tetrabromoaluminat-ILs bei RT fest sind. Es kann jedoch festgestellt werden, dass durch Verlängerung der Alkylketten von [N₁₁₂₃] < [N₁₂₂₄] < [N₁₁₃₄] < [N₂₂₂₅] eine Verringerung des Schmelzpunktes erfolgt. Dies liegt an der geringeren Symmetrie des Moleküls, sowie der höheren Anzahl an Freiheitsgraden durch längere Alkylketten. Der Austausch von N durch P erhöht die Größe des Kations und setzt bei gleichen Alkylketten T_m weiter herab. Die einzige RTIL enthält statt eines einfachen Ammoniumions ein Imidazoliumion. Eine durch Verwendung von Imidazoliumkationen beobachtete Schmelzpunkterniedrigung am Beispiel von [BF₄]-ILs ist bereits literaturbekannt ([N₁₂₂₄][BF₄] T_m = 165 °C,^[9] [C₂MIm][BF₄] T_m = 15 °C^[10]).

Eine Verringerung der Dichte in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge kann bei den [Al₂Br₇]-ILs festgestellt werden. Hierbei nimmt mit zunehmender Alkylkettenlänge die Dichte ab. Eine Zunahme mit der Alkylkettenlänge wird dagegen bei der Viskosität beobachtet. Dies kann durch die vermehrten van der Waals Wechselwirkungen der Alkylketten erklärt werden. Eine erhöhte Viskosität wirkt sich nachteilig auf die Leitfähigkeit aus, da die Ionenbeweglichkeit verringert ist. Auch dies kann hier beobachtet werden.

Ein Wechsel von Ammoniumkationen zu Phosphoniumkationen senkt die Viskosität, da durch die verlängerte P-C-Bindung, im Vergleich zur N-C-Bindung, die Annahme der Freiheitsgrade

einfacher vorstättengeht. Die am besten geeignete IL scheint, jedoch auch hier $[C_6Mim]^+$ zu enthalten.

AP 3.2: Membran- und Elektrodenscreening

Während eines Projekttreffens wurde beschlossen, dass hauptsächlich mit Aluminiumanoden und Nickel- oder TF6-Kathoden gearbeitet wird. Auch bei den Membranen wurde für Experimente mit Kationentauschermembran nur CMI-7000S (Membranes International Inc.) Membranen verwendet. Als Anionentauschermembran wurden fünf Membranen der Fumatech BWT Inc. auf Stabilität in Haloaluminat-ILs untersucht. Jedoch kam es nur zur Verwendung der FAPQ-375-PP in der Batterie.

AP 3.3: Detaillierte Untersuchungen der Leitfähigkeitsmechanismen in der IL^[6]

Um die Prozesse während der Lade- und Entladevorgänge innerhalb der IL zu untersuchen, wurden mittels Cyclovoltammetrie verschiedene Haloaluminat-ILs getestet. Dabei wurden Lewis-basische, neutrale und Lewis-saure ILs hergestellt und verglichen.

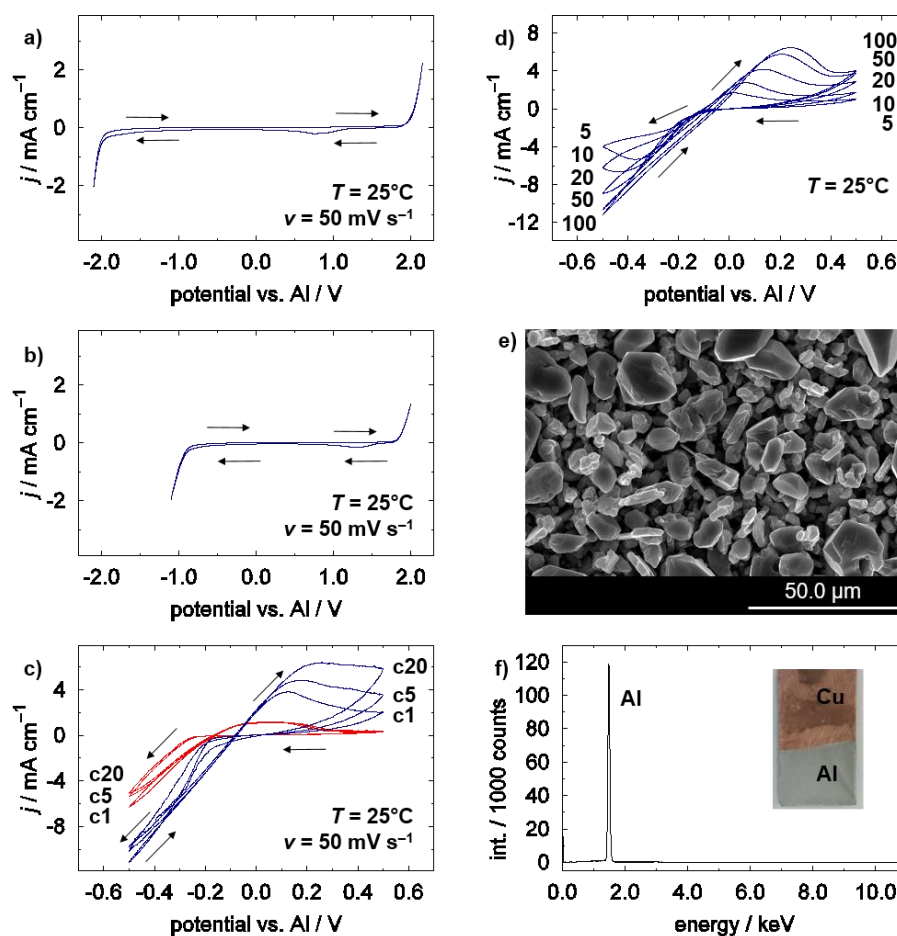


Abbildung 2: CVs einer Lewis-neutralen (a)), Lewis-basischen (b)) und Lewis-sauren (c)) IL an glassy carbon-Elektrode mit einer Scanrate von $50 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1}$. d) zeigt den Einfluss der Scanrate durch die Variation der selbigen. e) zeigt das SEM-Bild nach Abscheidung einer Aluminiumabscheidung bei -400 mV für 17 h. Das dazugehörige EDX und ein Foto der Elektrode ist in f) gezeigt.

a) zeigt das CV der Lewis-neutralen Mischung aus $[\text{C}_6\text{Mim}]\text{Br}$ und AlBr_3 . Es kann jeweils nur eine Reduktion und eine Oxidation beobachtet werden. Bei der Reduktion handelt es sich um die irreversible Reduktion des Kations, während bei der Oxidation wahrscheinlich das Anion oxidiert wird.

In b) zu sehen ist das CV der Lewis-basischen Mischung mit $x(\text{AlBr}_3) = 0,4$. Bei der Reduktion handelt es sich wie bei a) um die Reduktion des Kations. Während der Oxidation wird in diesem Fall das Anion Br^- zu Brom oxidiert.

c) zeigt ausgewählte Zyklen des CV einer Lewis-sauren Mischung mit $x(\text{AlBr}_3) = 0,67$, während d) das CV einer Mischung mit $x(\text{AlBr}_3) = 0,6$ bei verschiedenen Raten darstellt. Es ist zu erkennen, dass es zu einer reversiblen Abscheidung und Auflösung von Aluminium kommt. Die Abscheidung des Aluminiums hat eine geringe Überspannung von -250 mV ($x(\text{AlBr}_3) = 0,67$) und -200 mV ($x(\text{AlBr}_3) = 0,6$). Die Auflösung findet bei einer Mischung mit $x(\text{AlBr}_3) = 0,67$ bei $0,4 \text{ V}$ statt. Die Überspannung bei einer Mischung mit $x(\text{AlBr}_3) = 0,6$ ist für die Auflösung von Aluminium mit 175 mV um über die Hälfte geringer.

Die Coulombeffizienz der beiden Mischungen kann mithilfe des CV verglichen werden. Durch Verwendung von weniger AlBr_3 kann die Effizienz von $24\text{-}38 \%$ ($x(\text{AlBr}_3) = 0,67$) auf $40\text{-}85 \%$ ($x(\text{AlBr}_3) = 0,6$) erhöht werden. Die kann durch die vorliegenden Anionen in den jeweiligen ILs erklärt werden. Bei einer Mischung von $x(\text{AlBr}_3) = 0,67$ liegt ausschließlich $[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$ als Anion vor, während bei $x(\text{AlBr}_3) = 0,6$ $[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$ und $[\text{AlCl}_4]^-$ im Verhältnis $1:1$ vorliegen. Das zusätzliche $[\text{AlBr}_4]^-$ sollte bei der Auflösung von Al vorteilhaft sein.

Um die Al-abscheidung weiter zu untersuchen wurde Al auf Kupfer für 17 h bei -400 mV abgeschieden und per SEM und EDX untersucht. Das SEM zeigt, dass ein mikrokristalliner Feststoff abgeschieden werden konnte. Wird von dieser Abscheidung ein EDX (f) gemessen, kann gezeigt werden, dass es sich um Aluminium handelt. Das Kupfer im EDX wird dem Kupfer auf dem abgeschieden wurde zugeordnet werden.

AP 4: Statischer Betrieb

AP 4.1: Messprotokolle und experimenteller Aufbau

Der statische Betrieb wurde fast ausschließlich in den eigens entwickelten „Teflonschraubzellen“ (*Abbildung 3*) durchgeführt. Teflon ist äußerst resistent gegenüber korrosiven Chemikalien und somit konnte ohne Bedenken mit Lewis-sauren oder chloridhaltigen Verbindungen darin gearbeitet werden.

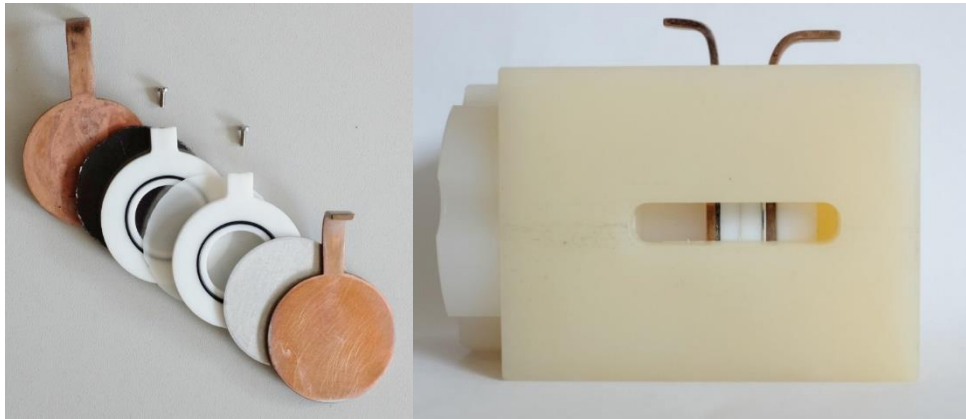


Abbildung 3: Stromabnehmerplatten, Elektroden, Tefloneinsätze und Membran einer Teflonschraubzelle (links) und zusammengesetzte Zelle im Gehäuse mit Schraube (rechts)^[3]

Die Abbildung links zeigt den symmetrischen Vollzellaufbau einer Schraubzelle. Dabei befinden sich die Abnehmerplatten aus Kupfer oder Aluminium außen. An diese werden beliebige Elektroden angelegt oder mit einer Leitpaste aufgeklebt und das Elektrolytreservoir in Form eines Tefloneinsatzes aufgelegt. Die Tefloneinsätze und somit die Halbzellen können durch eine Membran oder einen Separator getrennt werden. Sobald alle Teile ins Gehäuse (rechts) gelegt wurden, kann dieses mit einer PTFE-Schraube verschlossen werden. Die Anpresskraft kann bei Bedarf zur Reproduzierbarkeit mittels Druckmessgerät kontrolliert werden (nicht abgebildet). Durch die Schraubengewinde der Tefloneinsätze kann die Zelle befüllt werden.

Dieser Aufbau erwies sich als äußerst variabel, da die Möglichkeit besteht Membranen und Elektrodenmaterialien nach Bedarf auszuwählen. Durch die Gewinde an denen die Tefloneinsätze verschlossen werden (Metallschrauben in Abbildung links) können Proben für NMR oder Schwingungsspektroskopie entnommen werden und somit während der Messung bereits Erkenntnisse über das Batterieexperiment gewonnen werden. Weitere Tefloneinsätze konnten in der Werkstatt der Universität Freiburg angefordert und nach den Anforderungen angepasst werden. Somit wurden im Laufe des Projekts verschiedene Einsätze getestet und für Batteriezellen verwendet. Auch die Verwendung von Dichtringen wurde eingestellt. Stattdessen wurde Dichtmaterial (*Icecube sealing*) verwendet, da die Dichteigenschaften durch die große Abdichtfläche wesentlich besser sind. Durch diese Modifikation wurden Leckagen reduziert.

Es wurden zusätzlich diverse Glaszellen gebaut, die ermöglichen sollten während des Zyklierens zu Rühren. Ein solcher Aufbau wäre näher an den realen Bedingungen in der Flow-Zelle dran. Es wurden jedoch über 10 mL Elektrolyt pro Messung benötigt. Dies war aufgrund

der hohen Kapazität nicht praktikabel, da bereits für Zyklierexperimente in kleinen SOC-Bereichen Stunden benötigt wurden. Es wurden jedoch Metallabscheidungsexperimente und Membrantests darin durchgeführt.

Batterieexperimente in Knopfzellen sollten das benötigte Elektrolytvolumen reduzieren und so schneller zu Erkenntnissen führen. Erste Experimente in Knopfzellen zeigten, dass diese nur mit Filzen zyklierbar sind. Die Zyklisierung mit Knopfzellen lieferte real keine Zeitersparnis und da die Knopfzellen nicht durchgängig reproduzierbare Ergebnisse lieferten, wurde entschieden weiter mit Schraubzellen zu arbeiten.

Die Messprotokolle der statischen Zellen wurden in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ISE erstellt und nach Absprache und neuer Erkenntnisse variiert.

Zu Beginn des Projekts wurde zunächst vor jeder Batteriemessung der ASR durch Pulsexperimente bestimmt und anschließend die Batterie potentiostatisch zwischen geringen SoCs zyklert. Dabei wurde die Zeit als Abbruchkriterium gewählt. Dies ist ein für unbekannte Systeme sinnvoller Vorgang, da so das chemische System kennengelernt werden kann und das Potential angepasst werden kann, bis eine Stromantwort in der gewünschten Größenordnung beobachtet wird.

Während der Untersuchung der Mn-Hybrid-RFB wurde versucht, um den SoC50 zu zyklieren. Dazu wurde zunächst potentiostatisch geladen bis SoC50 erreicht wurde. Anschließend wurde galvanostatisch mit einem Zeitlimit zyklert.

Um einen weiten SoC Bereich zu untersuchen, wurde ein Protokoll festgelegt, dass dies ermöglicht. Zunächst sollte galvanostatisch zwischen SoC0 und SoC5 für zehn Zyklen zyklert werden. Dies erlaubt eine Formierung einer Mn-Oberfläche und eventuell schon das Erkennen von Problemen beim Zyklieren. Sobald diese zehn Zyklen erfolgreich durchlaufen wurden, wurde für zwischen SoC0 und SoC80 zyklert.

AP 4.2: Durchführung der Messungen

Im Folgenden werden Batteriemessungen der drei untersuchten Batteriesysteme exemplarisch dargestellt und diskutiert.

Sn/Br₂ Hyb-IL-RFB^[3]

Die Batterieexperimente der membranfreien Sn/Br₂ Hyb-IL-RFB aus einem vollgeladenem Zustand erfolgten unter Verwendung einer Sn und einer TF6-Elektrode. Als Elektrolyt wurde [HMIM]Br mit 2, 3 und 3,5 Äquivalenten Br₂ (im Folgenden Batterie 1, 2 und 3 genannt) verwendet. Die durchgeführten Batteriemessungen sind in *Abbildung 4* dargestellt.

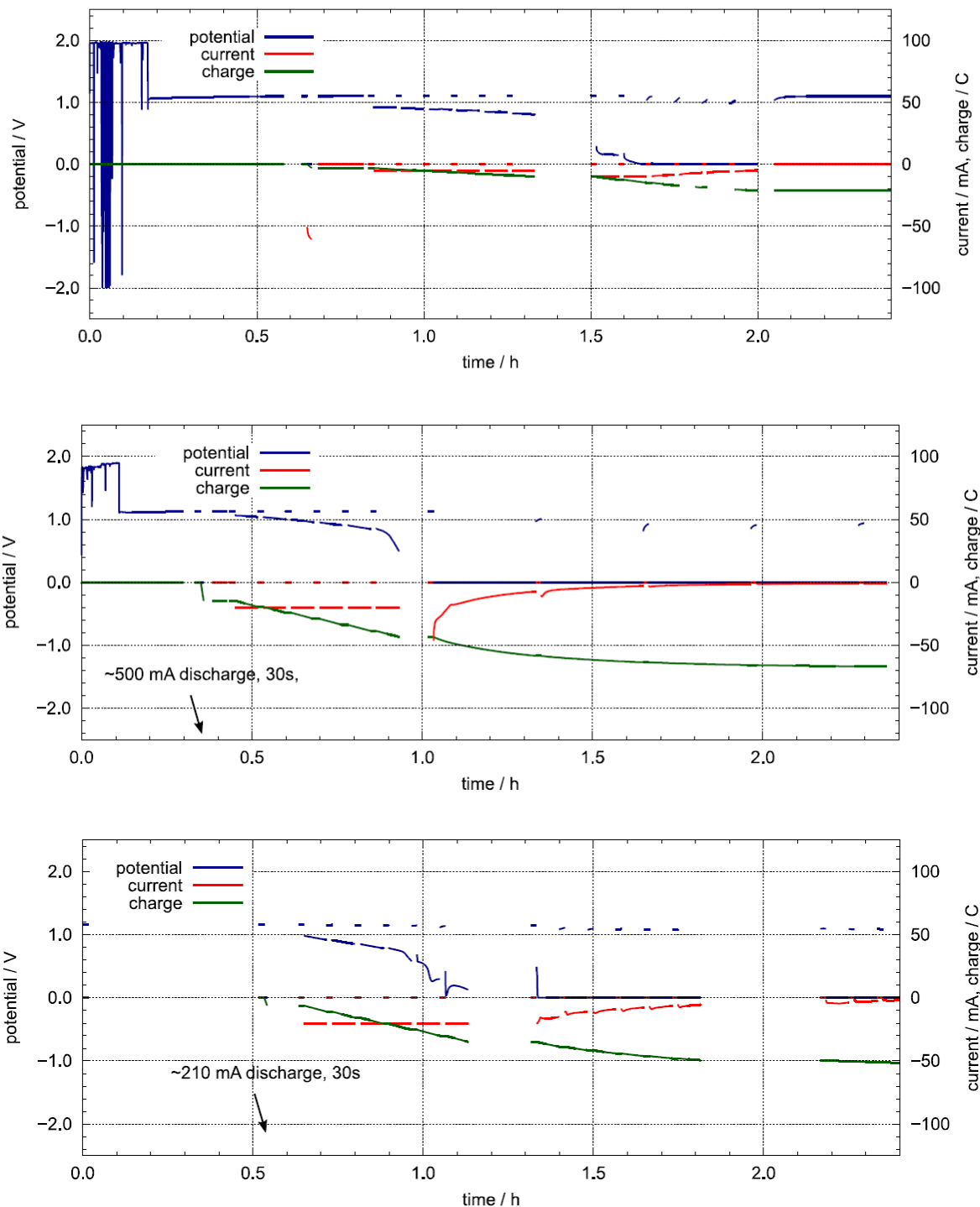


Abbildung 4: Batterieexperimente mit einem [HMIM]Br Br₂ Elektrolyt mit 2 Äq (oben), 3 Äq (mitte) und 3,5 Äq (unten) Br₂.

Zu Beginn jeder Messung wurde die OCV gemessen, während die Zelle befüllt wurde. Dies sorgt für die Schwankungen des Potentials bei der am Anfang der Batterieexperimente. Bei Batterie 3 kann dies nicht beobachtet werden, da aufgrund einer Leckage die Zelle geputzt und neu befüllt werden musste. Die Leerlaufspannung pendelte sich bei den Messungen zwischen 1,10 und 1,16 V ein. Anschließend sollte der maximale Entladestrom bestimmt

werden, indem die Zelle für 1 min kurzgeschlossen wurde. Dieser betrug jeweils 61 mA, 499 mA und 214 mA und ist somit erstaunlich hoch.

Batterie 1 wurde mit 5 mA für 30 min entladen. Anschließend wurde der Entladestrom für 10 min auf 10 mA erhöht, da danach eine Spannung von 0 V erreicht wurde, was als Abbruchkriterium gesetzt wurde. Die OCV lag anschließend wieder bei 1,1 V und wurde für 65 h gehalten. Ein anschließender Versuch die Zelle bei 2,5 V zu laden erreichte gerade einen Ladestrom von 1 mA.

Batterie 2 wurde nach dem zuvor beschriebenen Test mit für 30 min mit 20 mA entladen, wonach die OCV stabil bei 1,13 V verblieb. Weiteres Entladen bei 0 V sorgte für einen Strom von 46 mA, der innerhalb von 10 min auf 10 mA sank. Das Laden bei 2,5 V dieser Batterie war wie bei Batterie 1 nicht möglich.

Batterie 3 zeigte ein analoges Verhalten.

Der Zellraum (oben), sowie die Zinnelektroden (unten) der zerlegten Schraubzellen sind in *Abbildung 5* zu sehen. Die dazugehörigen Ramanspektren der farbigen Stoffe aus Batterie 3 sind in *Abbildung 6* abgebildet.

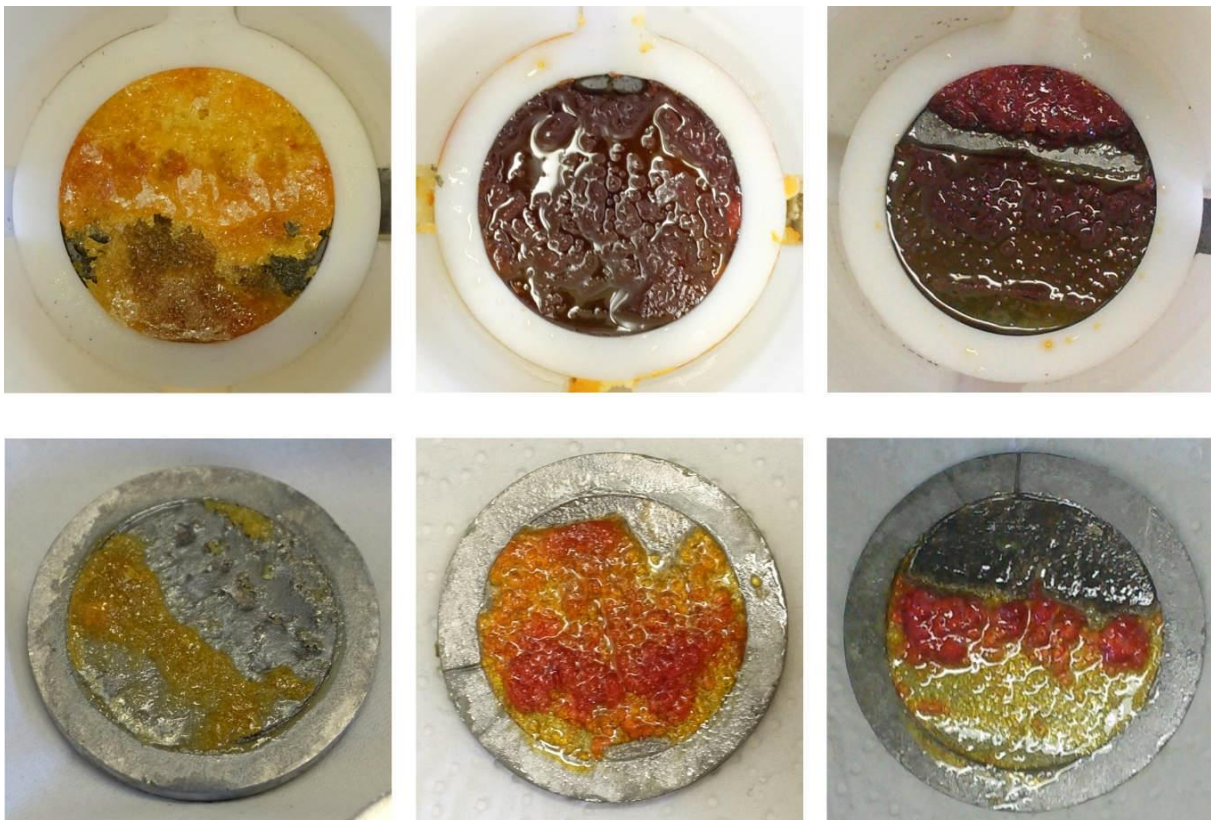


Abbildung 5: Batterie 1 (links), 2 (mitte) und 3 (rechts) nach Auseinanderbau der Schraubzellen

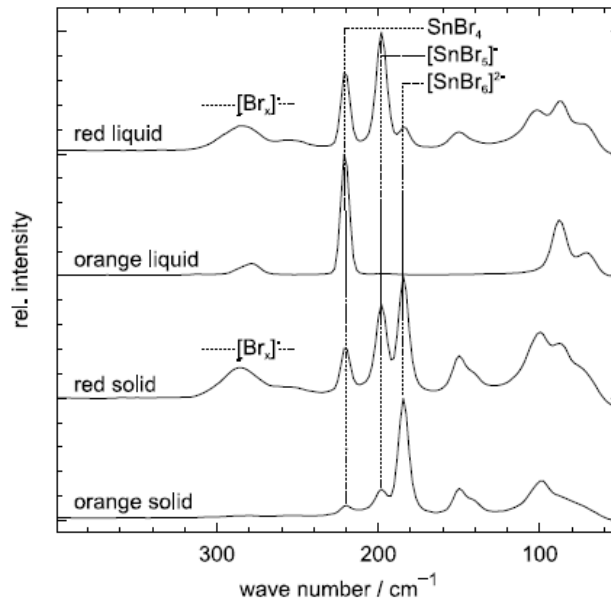


Abbildung 6: Ramanspektren der auf den Elektroden vorgefundenen Flüssigkeiten und Feststoffe aus Batterie 3

Der gelbe Feststoff aus Batterie 1 zeigt vor allem Banden von $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ und Banden von SnBr_4 und $[\text{SnBr}_5]^-$ (nicht abgebildet). Proben aus Batterie 2 zeigten ein analoges Spektrum. Die rote Flüssigkeit aus Batterie 3 zeigt vor allem Banden des $[\text{SnBr}_5]^-$ -Anions und SnBr_4 , jedoch konnte eine Ramanbande, die einem Polybromid zugeordnet werden kann beobachtet, welches vermutlich für die Rotfärbung sorgt. Der rote Feststoff zeigt ein analoges Spektrum, jedoch mit stark ausgeprägter $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ Ramanbande. Die orangene Flüssigkeit, die von der roten Flüssigkeit in getrennter Phase vorliegt, besteht hauptsächlich aus SnBr_4 und einem Polybromid, während der orangene Feststoff hauptsächlich aus $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ besteht.

Alle Batterieexperimente dieses Systems zeigten, dass es nicht möglich ist dieses System aufzuladen.

Haloaluminat-Hybrid-IL-RFB^[11]

Die gezeigten Batterieexperimente dienen dazu herauszufinden, ob das Kation oder das Anion für den Ladungsausgleich der Haloaluminat-RFB verantwortlich ist. Dazu wurden Batterieexperimente durchgeführt und währenddessen Proben entnommen. Ein Ausschnitt des Batterieexperiments zur Untersuchung des Ladungsausgleichs ist in *Abbildung 7* dargestellt.

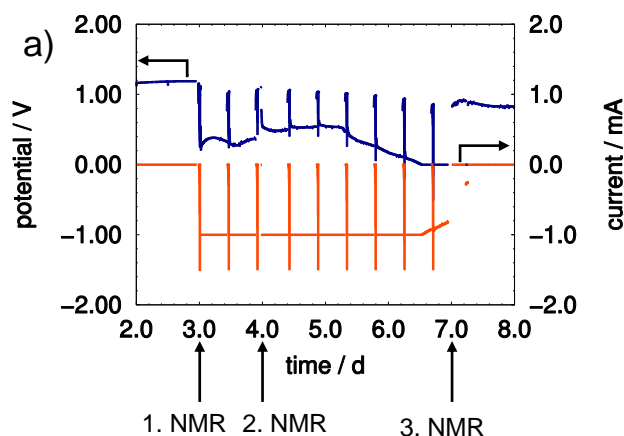


Abbildung 7: Überblick über ein Batterieexperiment (Anolyt: 2,4 mL $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{AlBr}_4]$, Membran: FAPQ-375-PP, Katholyt: 2,4 mL $[\text{N}_{2225}][\text{Br}_9]$.

Für das Experiment wurden $[\text{N}_{2225}]^+$ und $[\text{C}_6\text{MIm}]^+$ als Kationen gewählt, da sie ähnliche molare Massen und molare Kationenvolumina haben. Die verwendete Anionentauschermembran sollte den Ladungsausgleich durch Anionen bevorzugt ablaufen lassen.

Während der initialen OCV-Messung lag das Potential bei 1,1 V und sank nach 8 Tagen auf 0,83 V ab. Durch Entladen konnten 85 mAh, was einer volumetrischen Kapazität des Anolyten von $35 \text{ mAh}\cdot\text{L}^{-1}$ entspricht. Dies entspricht etwa der volumetrischen Kapazität bei Vorliegen eines Kationenaustauschmechanismus ($36 \text{ mAh}\cdot\text{L}^{-1}$). Die volumetrische Kapazität bei Vorliegen eines Anionentauschmechanismus läge bei $253 \text{ mAh}\cdot\text{L}^{-1}$.

Mithilfe von NMR-Spektroskopie sollte weiter untersucht werden, ob es wirklich zur Wanderung der Kationen kommt (Abbildung 8).

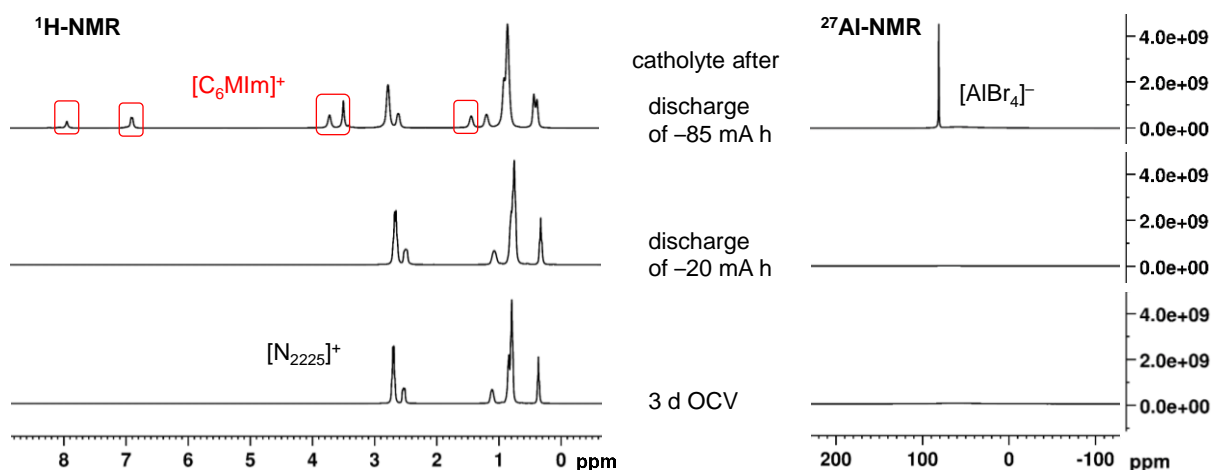


Abbildung 8: $^1\text{H-NMR}$ (330,18 oder 400,17 MHz, 298 K, links) und $^{27}\text{Al-NMR}$ (78,11 or 104,27 MHz, 298 K, rechts) Spektren der reinen Katholyten und zu zwei weiteren Zeitpunkten während des Entladens

Es ist klar zu sehen, dass zu Beginn der Messung einzig $[\text{N}_{2225}]^+$ -Kationen in der Halbzelle zu finden sind. Während des Entladens bei -20 mAh konnte keine Veränderung des Elektrolyten

festgestellt werden. Bei der Probe die nach -85 mAh entnommen wurde, konnten eindeutig Signale des $[\text{C}_6\text{MIm}]^+$ -Kations beobachtet werden, was auf einen Kationenmechanismus hindeutet. Es ist im ^{27}Al -NMR jedoch auch zu beobachten, dass neben $[\text{C}_6\text{MIm}]^+$ auch $[\text{AlBr}_4]^-$ zum Katholyten diffundiert sein muss.

AP 5: Einfacher Flow-Betrieb

In einem Projektmeeting wurde beschlossen, dass der Flow-Betrieb ausschließlich am ISE stattfinden soll, da eine zusätzliche Pumpe und der Demonstrator dort benötigt wurden. Die erworbene Hardware der Uni Freiburg wurde deshalb ans ISE übergeben. Die Bearbeitung von AP 5.2 und 5.3 wurde daher hinfällig.

AP 6: Optimierung der Batterie

Da durch die Meilensteinentscheidung 5 beschlossen wurde aus den vier System nur eine Optimierung der all-Mn-Hybrid-RFB vorzunehmen, wird im Folgenden nur auf Diese Bezug genommen. Die beiden anderen Systeme wurden ausfolgenden Gründen nicht weiterbearbeitet.

Während der Diffusionsmessungen des Haloaluminat-IL-Systems konnte gezeigt werden, dass der Ladungsausgleich über einen Kationenmechanismus stattfindet. Die dadurch verringerte Kapazität von $166 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ beim Anionenmechanismus auf $33 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ bei einem Kationenmechanismus sorgte für das Ausscheiden des Systems. Auch die asymmetrische Spaltung der Metallsalze wurde einzig für das Al-System durchgeführt und in **AP 3.1** beschrieben.

Die membranfreie Sn-Hybrid IL-RFB konnte zu keinem Zeitpunkt während Batterie- oder cyclovoltammetrischen Messungen geladen werden.

AP 6.4: Einweisung in Diffusionsmessungen

Es sollten NMR-Diffusionsmessungen durchgeführt werden, um die Diffusionskonstanten der Ionen der aktiven Massen zu bestimmen. Da dies für die Mn-Spezies aufgrund des Paramagnetismus nicht möglich ist, konnte dies für die Mn-Hybrid-RFB nicht durchgeführt werden.

Diffusionsmessungen der Haloaluminat ILs führten zur Beendigung der Arbeit am Aluminiumsystem. Die Befunde wurden ausführlich in *ChemElectroChem* **2017**, 2934-2942 publiziert.

AP 6.7: Asymmetrische Spaltung von Metallsalzen

Die asymmetrische Spaltung von Metallsalzen wurde in der all-Mn-Hybrid-RFB nicht untersucht. Die Ergebnisse zur asymmetrischen Spaltung von Haloaluminaten ist zu Teilen in **AP 3.1** beschrieben und ausführlich in *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 11054–11066 publiziert.

II.2. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der mit Abstand größte Posten sind die Personalmittel. Diese Mittel sind notwendig, da nur durch den Einsatz von Mitarbeitern (hauptsächlich Doktoranden) die erforderlichen Forschungsarbeiten innerhalb des Projekts durchgeführt werden konnten. Außerdem wurden beantragte Mittel für Großgeräte benötigt. Zwei *Source-Measure-Units* wurden angeschafft, um mittels eigens programmiertem Messprogramm Batterien zu messen. Um dies bei konstanten Temperaturen durchzuführen wurden zwei Kryostaten erworben. Für den Aufbau eines Flow-Betriebs wurden zwei Peristaltikpumpen gekauft und Batteriezellen angefertigt. Auch statische Batteriezellen wurden speziell für dieses Projekt entwickelt und angefertigt. Acht weitere Messkanäle, um Messdaten zu sammeln, wurden durch einen Batterietester (*Cycler*) erworben. Damit dies unter Sauerstoffausschluss geschehen konnte, wurden Kabeldurchführungen für eine Ar-Glovebox gekauft. Um Knopfzellen zu bauen, wurde ein *Crimper* angeschafft. Auch ein Server für quantenchemische Rechnungen wurde von diesem Posten bezogen.

Aus dem Posten für sonstige allgem. Ver.-Ausgaben wurden Chemikalien, Glasgeräte, Elektroden und Werkstattaufträge bezahlt. Außerdem wurden einmalige Anschaffungen wie Raspberry Pis und Viskosimeter aus diesem Posten bezahlt. Ein weiterer Posten des zahlenmäßigen Nachweises sind Dienstreisen. Dieser Posten diente dazu hochangesehene Konferenzen im In- und Ausland zu besuchen, Ergebnisse vor Fachpublikum zu präsentieren oder durch den Austausch mit anderen Wissenschaftlern und Fachleuten aus der Industrie wichtige Informationen für das Vorankommen des Projekts zu gewinnen. Außerdem wurden durch diesen Posten die Reisen zu Projekttreffen in Berlin (mind. einmal jährlich) finanziert.

Die abgerufenen Positionen sind in *Tabelle 6* zusammengefasst.

Tabelle 6: Abgerufene Positionsnummer und abgerufene Positionsmittel der Universität Freiburg

Name	Positionsnummer	Abgerufene Mittel
Beschäftigte E12-E15	0812	307.404,36 €
Gegenstände bis 410 €	0831	694,00 €
Sonst. Allg. ver.-Ausg.	0843	52.702,16 €
Dienstreisen	0846	10.840,76 €
Gegenstände bis 410€	0850	33.056,87 €

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Durch den Anstieg des globalen Energiebedarfs, sowie der verringerten Energiegewinnung aus Kohle- und Kernkraft, gewinnen erneuerbare Energien vermehrt an Bedeutung. Da diese jedoch inhärent von äußeren Einflüssen wie Wind, Tageszeit und den Gezeiten abhängig sind, also diskontinuierlich Energie liefern, gewinnt auch die Energiespeicherung an Bedeutung. Da Redox-Flow Batterien eine der vielversprechendsten Lösungen für stationäre Energiespeicher darstellen,^[12] es jedoch aus Gründen von Energiedichte und Preis nie zum „Durchbruch“ schafften, ist das im Antrag „Redox-Flow-Batterien auf Basis von Metal-Polyhalogenid-Ionischen Flüssigkeiten (IL-RFB)“ weiterhin aktuell. Im Verlauf des Projekts konnten Erkenntnisse zum elektrochemischen Verhalten von Polyhalogenidverbindungen, Zinnbromid-ILs und dem Ladungsausgleich in Haloaluminatverbindungen gewonnen werden. Es wurden zahlreiche neue ILs synthetisiert und charakterisiert. Es kristallisierte sich heraus, dass die all-Mn-Hybrid-RFB das vielversprechendste der Systeme ist, daher wurden hier Elektroden, Membranen und auch die Elektrochemie genau untersucht. In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ISE konnte so ein stabiles System erhalten werden, welches über zwei Monate zyklisiert werden konnte.

Aufbauend auf diesen grundlegenden wissenschaftlichen Erkenntnissen, sowie der Erkenntnisse im Bezug aufs Zelldesign, wäre es möglich, dass dieses System durch seine Energiedichte und Einfachheit eine alternative zur bisher prävalenten Vanadium-RFB werden könnte.

Die innerhalb des Projekts durchgeführten Forschungsarbeiten sind hinsichtlich der erzielten Ergebnisse, Abschlussarbeiten und Publikationen als gut zu bewerten. Die Erforschung der vier Grundsysteme und die vertiefte Untersuchung der All-Mn-Hybrid-RFB bis hin zu einem Langzeitversuch, der über mehrere Monate getestet wurde, wäre aus Mitteln der Grundfinanzierung nicht möglich gewesen. Somit ist es der Beitrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, der es ermöglichte eine Basis für eine vielversprechende und gründlich geprüfte Technologie zu legen.

II.4. Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Verwertbarkeit der Projektergebnisse ist als sehr gut zu bewerten. Aus den Arbeiten an dem Projekt ist eine Vielzahl von wissenschaftlichen Erkenntnissen und Ergebnissen hervorgegangen.

Diese resultierten in zwei Dissertationen (zwei weitere in Planung), vier begutachteten Fachartikeln (ein weiterer geplant), sechs Konferenzbeiträgen, sowie einem Patent, welche bereits veröffentlicht wurden oder zu Veröffentlichung vorbereitet werden (s. Abschnitt II.5). Weiterhin wurden mehrere Auszubildende und Studenten innerhalb des IL-RFB-Projekts betreut, die durch ihre Berichte und Abschlussarbeiten zum Projekt beitragen konnten.

II.5. Bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Nach unserem Wissensstand sind keine von dritter Stelle veröffentlichten, direkt relevanten Fortschritte bezüglich der projektbezogenen Forschung bekannt.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts

Veröffentlichte Publikationen in Fachjournalen

1. M. Hog, M. Schneider, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 9821–9830.
2. M. Hog, M. Schneider, G. Studer, M. Bauerle, S. A. Fohrenbacher, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 11054–11066.
3. M. Hog, B. Burgenmeister, K. Bromberger, M. Schuster, S. Riedel, I. Krossing, *ChemElectroChem* **2017**, 2934-2942.
4. B. Burgenmeister, K. Sonnenberg, S. Riedel, I. Krossing: *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 11312.
5. M. Schmucker, A. Schmidt, B. Burgenmeister, T. A. Gully, B. Schmidt, Kolja Bromberger, Joey Disch, S. Riedel, I. Krossing: *Investigations Towards a Non-Aqueous Hybrid Redox-Flow Battery with Manganese Based Anolyte and Catholyte*, in preparation.

Dissertationen

1. Simeon Benedikt Burgenmeister, *Investigations of Ionic Liquids Based on Chloroiodates, Bromostannates, and Chloromanganates: Towards Their Application in Redox Flow Batteries*, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg, **2017**
2. Michael Stephan Hog, *Liquid Mixtures Based on AlBr₃: Synthesis, Characterization and First Applications in Al/Br₂-Batteries*, Dissertation, , Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg, **2017**

3. Maximilian Schmucker, geplante Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg, **2020**
4. Alexei Schmidt, geplante Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg, **2021**

Bachelor-, Zulassungs-, Masterarbeiten sowie Forschungsberichte:

M. Schmucker, *Untersuchung von manganbasierten ionischen Flüssigkeiten bezüglich ihrer Anwendung in Redox-Flow-Batterien*, Masterarbeit, Universität Freiburg, Freiburg, **2016**

A. Schmidt, *Manganese Based Battery with Propylene Carbonate as a Solvent*, Praktikumsbericht, Universität Freiburg, Freiburg, **2017**

A. Schmidt, *Investigation of Tin Deposition from Bromostannate Ionic Liquids for Application in Redox-Flow-Batteries; Investigation of Alkali Chloromanganates for Application in Redox-Flow-Batteries*, Masterarbeit, Universität Freiburg, Freiburg, **2017**

Z. Fu, *Synthese und Analyse quartärer asymmetrischer Ammoniumchloromanganate*, Masterarbeit, Universität Freiburg, Freiburg, **2017**

J. Lehmann, *Synthesis and characterization of asymmetric ammonium chlorides for battery application*, Praktikumsbericht, Universität Freiburg, **2017**

M. Schmitt, *Synthesis of quaternary ammonium salts and their application in battery experiments*, Praktikumsbericht, Universität Freiburg, Freiburg, **2018**

J. Meierl, *Beiträge zur All-Mangan-Redox-Flow-Batterie*, Bachelorarbeit, Universität Freiburg, Freiburg, **2019**

B.N. Ewald, *Bericht zum Vertiefungspraktikum*, Universität Freiburg, Freiburg, **2019**

M. Ohler, *Untersuchung von verschiedenen Membranen und Elektrodenmaterialien zur Anwendung in einer manganbasierten Redox-Flow-Batterie*, Zulassungsarbeit, Universität Freiburg, Freiburg, **2019**

P. Uebele, *Untersuchung verschiedener Elektrolyte in der manganbasierten Hybrid-Redox-Flow-Batterie*, Zulassungsarbeit, Universität Freiburg, Freiburg, **2020**

Konferenzbeiträge

1. M. Hog, Posterbeitrag, *7. Innovationskongress Chemie und Biotechnologie*, Berlin, **2016**
2. M. Hog, Posterbeitrag, *EUCHEM 2016*, Wien, **2016**

3. S. B. Burgenmeister, Posterbeitrag, *EUCHEM 2016*, Wien, **2016**
4. A. Schmidt, M. Schmucker, K. Bromberger, Posterbeitrag, *1st Freiburg Inorganic Days*, Freiburg, **2019**
5. M. Schmucker, Vortrag, *DECHEMA-Infotag-Redox-Flow-Batterien*, Frankfurt am Main, **2019**
6. A. Schmidt, M. Schmucker, K. Bromberger, Posterbeitrag, *DECHEMA-Infotag-Redox-Flow-Batterien*, Frankfurt am Main, **2019**

Zudem stellten die Doktoranden am jährlichen „Tag der Forschung“ an der chemischen Fakultät Freiburg ihre Ergebnisse in Form eines Posters vor. Auch wurde das Projekt am „FMF-Kolloquium“ des Freiburger Materialforschungszentrums vorgestellt.

Patente

Es wurde ein Patent für die all-Mn-Hybrid-RFB mit dem Titel „Flussbatterie“ eingereicht und angenommen.

“*Redox Flow Battery*”. (*Hybrid redox flow battery based on chloromanganate ionic liquids*). **I. Krossing**, B. Burgenmeister, M. Schmucker, Published as WO2020007763A1 **2020**.

IV. Literaturverzeichnis:

- [1] J. Noack, J. Tübke, K. Pinkwart, WO/2010/094657, **2010**.
- [2] a) Y. Katayama, I. Konishiike, T. Miura, T. Kishi, *Journal of Power Sources* **2002**, *109*, 327; b) M. H. Chakrabarti, F. S. Mjalli, I. M. AlNashef, M. A. Hashim, M. A. Hussain, L. Bahadori, C. T. J. Low, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *30*, 254; c) M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 3317; d) Yan-li Zhu, Yasushi Katayama, Takashi Miura, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, D699.
- [3] Simeon Benedikt Burgenmeister, *Dissertation*, Universität Freiburg, Freiburg, **2017**.
- [4] a) J. A. Creighton, J. H. S. Green, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 808; b) R. J. H. Clark, L. Maresca, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1603.
- [5] Michael Stehphan Hog, *Dissertation*, Universität Freiburg, Freiburg, **2017**.
- [6] M. Hog, M. Schneider, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9821.
- [7] M. Hog, M. Schneider, G. Studer, M. Bäuerle, S. A. Föhrenbacher, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11054.
- [8] John R. Sanders, Edmund H. Ward, Charles L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *133*, 325.
- [9] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 752.
- [10] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6581.
- [11] M. Hog, B. Burgenmeister, K. Bromberger, M. Schuster, S. Riedel, I. Krossing, *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 2934.
- [12] a) J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 702; b) B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science* **2011**, *334*, 928; c) Adam Z. Weber, Matthew M. Mench, Jeremy P. Meyers, Philip N. Ross, Jeffrey T. Gostick, Qinghua Liu, *J Appl Electrochem* **2011**, *41*, 1137.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Schlussbericht zum Teilprojekt: Erforschung von Ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz als Aktivmassen in neuartigen Redox-Flow-Batterien – Membranfreie Hybrid- und All-Mangan-RFB	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Prof. Dr. Krossing, Ingo Schmidt, Alexei Schmucker, Maximilian Dr. Burgenmeister, Simeon Benedikt Dr. Hog, Michael	5. Abschlussdatum des Vorhabens 02.2020
	6. Veröffentlichungsdatum 08.2020
	7. Form der Publikation Bericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Albert-Ludwigs-Universität Freiburg Institut für Anorganische und Analytische Chemie Albertstraße 21 79104 Freiburg	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03SF0526A
	11. Seitenzahl 33
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 18
	14. Tabellen 6
	15. Abbildungen 8
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Jülich, Jülich, 31.08.2020 BMBF Bibliothek Forschung und Technologie	
18. Kurzfassung Während des Projekts „(Membranlose) Redox-Flow-Batterien auf Basis von Metall-Polyhalogenid-Ionischen Flüssigkeiten (IL-RFB)“ sollten (Hybrid)-Redox-Flow-Batterien (RFB) basierend auf ionischen Flüssigkeiten (IL) als aktive Materialien untersucht werden. Es sollte sich bei den verwendeten ILs um Halometallat-ILs handeln, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Stand unseres Wissens existiert bisher kein Wissen zu ILs als aktive Materialien in Batterien, geschweige denn in RFBs. Da RFBs geeignete Kandidaten für stationäre Speicher darstellen, jedoch aus Gründen der Energiedichte und des Preises der Elektrolyte noch nicht den Übergang zur etablierten Technik erreicht haben, wurde beschlossen im Verbund vier interessante Systeme zu untersuchen, nach zwei Jahren eines auszuwählen und dieses zu optimieren. Dabei bearbeiteten die Universität Freiburg und FU Berlin die grundlegenden chemischen Fragestellungen, während das Fraunhofer ISE einen Demonstrator entwickelte, der für die Untersuchung des Flow-Betriebs in Langzeitexperimenten geeignet sein sollte. In eigens konzipierten Teflonzellen erfolgte die Untersuchung der chemischen Systeme in Zyklereperimenten in statischen Zellen. Ergänzend dazu wurde die Elektrochemie der Halometallat-Elektrolyte in cyclovoltammetrischen Experimenten und in Metallabscheidungsexperimenten untersucht. Durch die erhaltenen Erkenntnisse wurde das am besten geeignete System ausgewählt und optimiert. Das optimierte System zeigte eine hohe Energiedichte und konnte von cyclovoltammetrischen Experimenten bis hin zum Demonstrator untersucht und verstanden werden. Die Ergebnisse der statischen Zellen und des Demonstrators waren vergleichbar und zeigten stabiles System, welches sich durch weitere Untersuchungen und Verbesserungen durchaus zu einem zuverlässigen Batteriesystem entwickeln könnte.	
19. Schlagwörter Ionische Flüssigkeiten, Redox-Flow-Batterien, Halometallate, Energiespeicher, Elektrochemie, Solvent-in-salt, Batteriezellen	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Report
3. title Final Report Concerning the Project: Research on Ionic Liquids as Active Materials for Application in Redox-Flow-Batteries – Membrane free Hybrid- and All-Manganese-RFB	
4. author(s) (family name, first name(s)) Prof. Dr. Krossing, Ingo Schmidt, Alexei Schmucker, Maximilian Dr. Burgenmeister, Simeon Benedikt Dr. Hog, Michael	5. end of project 02.2020
	6. publication date 08.2020
	7. form of publication Report
8. performing organization(s) (name, address) Albert-Ludwigs-Universität Freiburg Institut für Anorganische und Analytische Chemie Albertstraße 21 79104 Freiburg Germany	9. originator's report no.
	10. reference no. 03SF0526A
	11. no. of pages 33
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 18
	14. no. of tables 6
	15. no. of figures 8
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) Projektträger Jülich, Jülich, 31.08.2020 BMBF Bibliothek Forschung und Technologie	
18. abstract The goal of the project „(Membrane free) Redox-Flow-Batteries Based on Metal-Polyhalide-Ionic Liquids (IL-RFB)“ was the investigation of (hybrid)-redox-flow-batteries (RFB) based on ionic liquids (IL) as active material. The ILs used ought to be liquid at room-temperature and based on halo metallates. To the best of our knowledge there have not been investigations regarding ILs as active materials in batteries, not to mention RFBs. Since RFBs are suitable candidates as stationary batteries but have not yet reached the status of an established technology due to their low energy density and the high price of electrolytes. The IL-RFB network decided to investigate four interesting systems of which after a period of two years the most promising system was to be optimised. To achieve this the University of Freiburg and the Free University of Berlin examined the basic chemical questions, while the Fraunhofer ISE developed a demonstrator for flow operation in long-term experiments. The investigation of the chemical systems occurred in cycling experiments in specially designed Teflon cells. Supplementary cyclic voltammetry and metal deposition experiments were conducted to further enhance the comprehension of the electrochemical systems. Through these experiments the most promising system was chosen and optimised. The optimised system showed a high energy density was tested and understood from cyclic voltammetric scale up to a long term demonstrator. The findings of the static cells and the flow demonstrators were comparable and showed a stable system, which, through further research and improvement, could develop into a reliable battery system.	
19. keywords Ionic Liquids, redox-flow-batteries, halo metallate, energy storage, solvent-in-salt, electrochemistry, battery cells	
20. publisher	21. price