

Schlussbericht

Re3dOx – Recycling und Ressourceneffizienz bei der RedOx-Flow-Batterie

Fördergeber	Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz
Förderkennzeichen	03ET6156
Projektlaufzeit	Laufzeit des Vorhabens: 01.09.2019 bis 31.08.2022

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des deutschen Bundestags gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt AutorInnen.



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

Clausthal-Zellerfeld, Duisburg, Osterode, Bietigheim-Bissingen

im Januar 2023.



TU Clausthal

fumatech

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
1 Kurze Darstellung des Projektes 03ET6156.....	3
1.1 Aufgabenstellung.....	3
1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens	6
1.3 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	7
1.3.1 Redox-Flow-Batterie	7
1.3.2 Bipolarplatte	8
1.3.3 Membran.....	9
1.3.4 Elektrolyt	9
1.3.5 Zusammenfassung Stand der Technik	10
1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	10
2 Eingehende Darstellung	11
2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	11
2.1.1 Eisenhuth.....	12
2.1.1.1 Recycling-Versuche aus Sekundär-Rohstoffen	12
2.1.1.2 Recycling-Versuche aus Compound- und Plattenresten	15
2.1.1.3 Charakterisierung von Rezyklat-Platten im Stack.....	18
2.1.1.4 Zerlegung der Stacks	20
2.1.1.5 Kontinuierliche Herstellung von Bipolarplatten (mit Rezyklat-Anteil) ..	22
2.1.2 TUC	24
2.1.2.1 AP 3.1 In-situ Charakterisierung neuer Materialien	24
2.1.2.2 AP 3.2 In-situ Charakterisierung recycelter und gebrauchter Materialien	30
2.1.2.3 AP3.3: Entwicklung eines Systemmodells über den gesamten Lebenszyklus einer VRFB.....	36
2.1.2.4 AP 3.4: Bewertung von Potentialen des closed-loop Recyclings....	45
2.1.2.5 AP 3.4: Bewertung von Potentialen des open-loop Recyclings	51
2.1.3 ZBT	52
2.1.3.1 AP1: Weiterentwicklung Compoundmaterial, Einsatz von Recycling-Material/Rohstoffen.....	52
2.1.3.2 AP2: Extrusionsversuche zur Herstellung von Platten mit rezykliertem Compoundmaterial	56
2.1.3.3 AP3: Charakterisierung Platten/Probekörper aus Recycling-Materialien	58
2.1.3.4 AP4: Proof of Concept: Ressourceneffiziente Plattenextrusion durch Platten mit Kammstrukturen.....	66
2.1.3.5 AP 5: Eignung des Recyclingmaterials für BPP in Brennstoffzellen	70
2.1.4 Fumatech.....	72
2.2 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	77

2.2.1	Eisenhuth	77
2.2.2	TUC	77
2.2.3	ZBT	77
2.2.4	Fumatech	78
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	78
2.3.1	Eisenhuth	78
2.3.2	TUC	78
2.3.3	ZBT	78
2.3.4	Fumatech	78
2.4	Voraussichtlicher Nutzen der Ergebnisse	79
2.4.1	Eisenhuth	79
2.4.2	TUC	79
2.4.3	ZBT	80
2.4.4	Fumatech	80
2.5	Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritte bei anderen Stellen	80
2.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	80
3	Literatur	83

1 Kurze Darstellung des Projektes 03ET6156

Verbundvorhaben: Re3dOx – Recycling und Ressourceneffizienz bei der RedOx-Flow-Batterie

Antragsteller:

Nr.	Partner	Kontakt	Kürzel
1	Eisenhuth GmbH & Co. KG Friedrich-Ebert-Str. 203 37520 Osterode am Harz	Dr. Thorsten Hickmann +49 5522 – 90 67 0 t.hickmann@eisenhuth.de Dr. Thorsten Derieth +49 5522 – 90 67 0 t.derieth@eisenhuth.de	Eisenhuth
2	Technische Universität Clausthal Adolph-Römer-Str. 2a D-38678 Clausthal-Zellerfeld Ausführende Stellen: Forschungszentrum Energiespeichertechnologien EST Am Stollen 19A 38640 Goslar Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik ICVT Leibnizstr. 17 38678 Clausthal-Zellerfeld	Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek +49 5323 72-2184 turek@icvt.tu-clausthal.de Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz +49 5323 72-2534 kunz@icvt.tu-clausthal.de	TUC
3	Zentrum für Brennstoffzellentechnik ZBT GmbH Carl-Benz-Str. 201 47057 Duisburg	Dr.-Ing. Marco Grundler + 49-203-7598-1175 m.grundler@zbt.de	ZBT
4	FUMATECH BWT GmbH Carl-Benz-Straße 4, 74321 Bietigheim-Bissingen	Dr. Tomas Klicpera +49-7142-3737-960 tomas.klicpera@fumatech.com	

1.1 Aufgabenstellung

Die fast vollständige Treibhausneutralität bis 2050 hat einen hohen Stellenwert im Klimaschutzplan Deutschlands [1]. Die Bereitstellung und Zwischenspeicherung von erneuerbaren Energien ist ein primäres Ziel, um so die CO₂-Emissionen signifikant und nachhaltig senken zu können. Die Problematik besteht in der effizienten und sicheren Speicherung der anfallenden, fluktuierenden und intermittierenden elektrischen Energien aus erneuerbaren Technologien. Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) kann dazu mit ihren einzigartigen Eigenschaften einen wertvollen Beitrag leisten und dadurch zur Verminderung der CO₂-Emissionen beitragen.

Ziel des Projektes war die Analyse des Recyclings und der Ressourceneffizienz bei Komponenten der VRFB. Der Fokus im Projekt wurde dabei auf die Membran sowie die Bipolarplatte (BPP) gelegt. Das technische Gesamtziel war die Verwendung von recycelten Komponenten oder eine potentielle Wiederverwendung der Materialien in anderen Produktsystemen. Für ersteres mussten die Komponenten in geringen Stückzahlen produziert werden. Anschließend mussten die Ursprungskomponenten sowie recycelten Komponenten charakterisiert werden. Dafür mussten die Rohstoffe wiedergewonnen werden und anschließend unter Berücksichtigung verschiedener mechanischer und leistungsabhängiger Faktoren mit unterschiedlichen Fertigungsverfahren erneut produziert werden. Bei den BPP wurde zusätzlich noch das direkte Einbringen eines Strömungsfelds auf der BPP analysiert, damit eine effizientere und materialschonende Produktfertigung möglich ist. Anschließend erfolgte eine ökologische und ökonomische Quantifizierung der untersuchten Recyclingpfade. In Abbildung 1 sind die einzelnen Tätigkeitsbereiche und Aufgaben der Projektpartner sowie der assoziierten Projektpartner dargestellt.

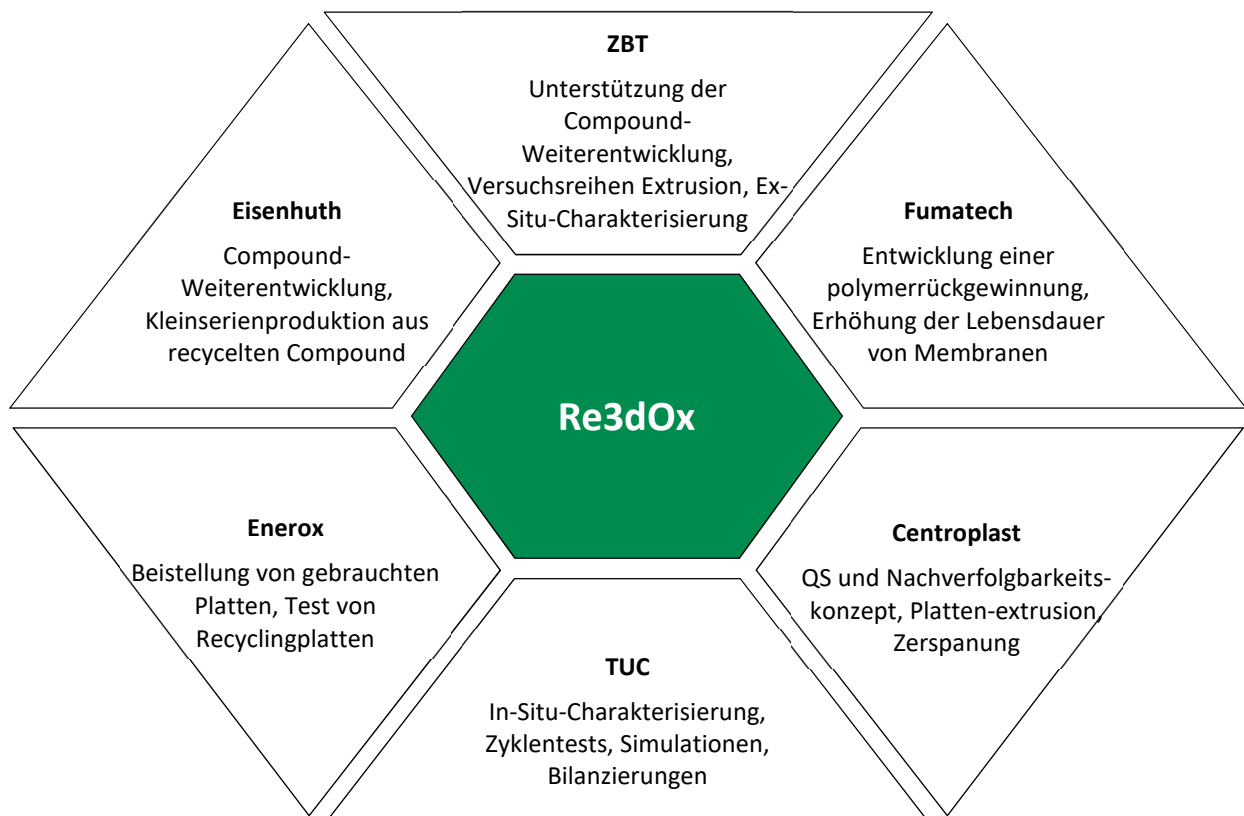


Abbildung 1: Übersicht der Aufgabenteilung im Konsortium

Eisenhuth ist seit 2006 ein etablierter Zulieferer für BPP und Dichtungen im Bereich der Brennstoffzellentechnik und hat seine Aktivitäten vor einigen Jahren auf die VRFB ausgeweitet. Dies umfasst sowohl die BPP als auch die Dichtungen. Im letzteren Bereich ist Eisenhuth Entwickler und Zulieferer von Flachdichtungen, strukturierten Dichtungen und auf BPP integrierten Dichtungen. An zwei Standorten in Osterode am Harz beschäftigt das Unternehmen derzeit etwa 60 Mitarbeiter und produziert Formen und Kunststoffteile für

verschiedene Sektoren, wie z. B. Automobilindustrie, Medizintechnik, Nahrungsmittel und Energietechnik. Eisenhuth beliefert europaweit Kunden mit BPP für Brennstoffzellen und Redox-Flow-Batterien (RFB). 2015 wurde ein Forschungsprojekt im Bereich der RFB abgeschlossen (Förderkennzeichen 03ET3050A), in dem BPP mit integriertem Kunststoffrahmen erfolgreich entwickelt und dargestellt werden konnten. Eisenhuth ist auch ein Innovationstreiber in puncto neuer Materialien, Prozesse und Produkte. Als Anerkennung für die erfolgreichen Beiträge zur Redox-Flow- und Brennstoffzellen-Technologie wurden dem Unternehmen mehrere Preise zuerkannt, u. a. der Kompetenzpreis der Wolfsburg AG, der VR-Innovationspreis (2005 und 2012), der Kooperationspreis des Landes Niedersachsen (2006) und der Prof. Adalbert Seifritz Preis (2008). Darüber hinaus hat Eisenhuth für die Mitwirkung bei der Erstellung einer Bio-Brennstoffzelle zusammen mit der TU Clausthal, der TU Braunschweig und dem KIT den Deutschen Nachhaltigkeitspreis 2018 erhalten. Das Unternehmen hat über 20 Patente angemeldet, sei es allein oder zusammen mit Forschungseinrichtungen wie der TU Clausthal oder Materialherstellern.

Das seitens Eisenhuth erfolgreich abgeschlossene Forschungsprojekt mit dem Akronym „Extrusionsplatte“ (Förderkennzeichen 03ET6050E) diente als Basisprojekt aus dem die Idee der Rezyklier-Fähigkeit von BPP für dieses Projekt hervorging.

Die im Jahre 1993 gegründete **FUMATECH BWT GmbH** als Teil der BWT Gruppe beschäftigt sich mit der Entwicklung und Produktion von Membranen für verschiedene elektrochemische Anwendungen inkl. RFB. Im Markt von VRB gehört Fumatech zu den am längstens etablierten Zulieferern weltweit. Bei Fumatech steht die komplette Ausrüstung, was die Polymerchemie, Membranproduktion und ausführliche Charakterisierung betrifft, zur Verfügung. Die typischen Produkte im VRFB-Segment der Firma Fumatech sind die Anionen-Tauscher-Membranen FAP-450 oder FAPQ-330 und die PFSA Kationen-Tauscher-Membran FS-930. Fumatech hat in der Vergangenheit an dem Projekt ReACT (033R044E) teilgenommen, in welchem die Rückgewinnung der Komponenten für Brennstoffzellen (inkl. Membran) auf der Labor-Ebene untersucht wurde. Seit August 2017 bis Ende 2020 war Fumatech an dem VRFB-Projekt Degrabat beteiligt, bei welchem die Alterung der VRFB-Komponenten untersucht und die Alterungsprotokolle entwickelt wurden.

Das **Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik (ICVT) der TU Clausthal** ist seit 2009 aktiv an Forschungsarbeiten für RFB am Clausthaler Forschungszentrum für Energiespeichertechnologien (EST ehemals EFZN) beteiligt. Vor dem Start des Re3dOx-Projektes waren bereits umfassende Kenntnisse im VRFB Bereich durch diverse Forschungsprojekte vorhanden, insbesondere die Charakterisierung von Membranen und BPP wurden in den letzten Jahren stärker fokussiert. In vorherigen Projekten (Förderkennzeichen 03ESP413, EFRE 2-221-2007-0010, EFRE W2-80118661, 03ET6050A-E, 16KN045255-57) wurden bereits wichtige Erkenntnisse über die BPP herausgearbeitet und publiziert. Auch an der Membran wird momentan in einem DFG-Projekt am EST aktiv geforscht (Projektnummer 411688235). Zur erfolgreichen Umsetzung des Vorhabens stehen verschiedene Batteriezellen sowie Testeinrichtungen im EST zur Verfügung. Weiterhin werden am EST verschiedene RFB aufgebaut sowie charakterisiert. Im Bereich der Wasserelektrolyse wird momentan im Rahmen der BMBF-Forschungsplattform H₂Giga an einem der größten

alkalischen Testfelder Deutschlands mit einer Anschlussleistung von 150 Kilowatt geforscht (Förderkennzeichen: 03HY102B).

Das **Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)** ist ein als gemeinnützig anerkanntes Forschungsinstitut mit dem Fokus auf anwendungsnaher Forschung und Entwicklung in den Bereichen Wasserstoff, Elektrolyse, Brennstoffzellen und Batterien. Es wurde 2001 als An-Institut der Universität Duisburg-Essen gegründet und hat sich seitdem als anerkannter Forschungs- und Entwicklungsdienstleister etabliert. Das Projektportfolio umfasst Vorhaben der industriellen Vorlaufforschung (z. B. über das Programm der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) des BMWK), der anwendungsnahen Forschung in wissenschaftlichen und industriellen Verbünden (bspw. gefördert durch BMBF, BMWK und BMVI) sowie der Forschung und Entwicklung für industrielle Auftraggeber. Zur Umsetzung dieser Vorhaben stehen dem ZBT hochtechnisierte Laboreinrichtungen zur Verfügung. Im Bereich der Material- und Prozessentwicklung zur Herstellung von hochgefüllten, leitfähigen Polymercompounds und BPP wird ein umfangreicher Maschinenpark sowie eine Vielzahl an Messgeräten zu deren Charakterisierung genutzt.

1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Gesamtvorhaben war auf die Projektlaufzeit von 3 Jahren ausgelegt und innerhalb dieses Zeitraums wurde das Projekt auch erfolgreich und vollumfänglich abgeschlossen.

Für das Gesamtziel einer ressourceneffizienten VRFB sind wichtige Grundvoraussetzungen zu schaffen, die in wissenschaftlichen und technischen Arbeitszielen festgehalten werden müssen. Für die Erreichung der Ziele waren verschiedene Aspekte essentiell. Zum einen wurden primäre, benutzte und recycelte Kernkomponenten des Stacks benötigt. Diese Werkstoffe wurden von Eisenhuth, Fumatech, ZBT, Enerox und Centroplast geliefert.

Bei der BPP lag der Fokus auf der Erforschung und Entwicklung des Compounds, um ein Extrudieren mit möglichst geringerem Materialaufwand zu realisieren und dennoch die technischen und mechanischen Zieleigenschaften zu erreichen. Zusätzliches Ziel war die Verwendung von verschiedenen prozentualen Anteilen an Rezyklat bei der Extrusion von BPP. Hierzu wurden u.a. die Extrusionsanlagen entsprechend modifiziert, um auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die BPP aus primären sowie sekundären Materialien wurden anschließend umfangreich ex-situ sowie in-situ charakterisiert. Diese Charakterisierung erfolgte mittels im Projekt festgelegter Messroutinen. Die so erhaltenen Ergebnisse wurden, soweit möglich, mit den zuvor erhaltenen Messergebnissen der ebenfalls getesteten Referenzmaterialien verglichen. Die eingesetzten Messmethoden sind: Bestimmung von elektrischer und thermischer Leitfähigkeit, 3-Punkt-Biegeversuche, thermogravimetrische Analyse (TGA), Differenzkalorimetrie (englisch differential scanning calorimetry (DSC)), Gelpermeationschromatographie (GPC), Elektrochemische Impedanzspektroskopie, Bestimmung des Nachladestroms und eine definiert eingesetzte Zyklisierung der Materialien in den Zellen.

Im Bereich der Membran wurden von FUMATECH drei technische Ziele angestrebt. Es sollte eine neuartige Charakterisierung der Membranen hinsichtlich der Lebensdauer entwickelt, eine Rückgewinnung der wertvollen Polymerkomponente ermöglicht und neuartige Materialien, die hohe Lebensdauern sowie Funktionalitäten sichern, entwickelt werden. Dazu hat Fumatech in den letzten Jahren sehr intensiv Alterungsprotokolle erarbeitet, wobei ein

wesentlicher Teil im parallellaufenden Projekt Degrabat (03ET6129F) entwickelt wurde. Die Synergieeffekte wurden genutzt und es wurden die Alterungsprotokolle im Re3dOx-Projekt weiterentwickelt. Im Projekt Degrabat wurden die Maßnahmen der beschleunigten Alterung als die erste Annäherung entworfen. Das Ziel des Projektvorhabens Re3Ox ist, aufgrund der Kenntnisse von Degrabat und Re3dOx, eine neue Membran von wesentlich erhöhter Lebensdauer zu erforschen.

Die Rückgewinnung der PFSA Materialien wurde bereits im Rahmen vom Projekt REACT (2009-2012; 033R044E) untersucht. Die wesentlichen Ergebnisse haben bestätigt, dass die Rückgewinnung grundsätzlich möglich ist. Die Arbeiten mit Membranen aus VRFBs stellen eine zusätzliche Herausforderung dar, da die vermutliche Anwesenheit von Vanadium-Ionen möglicherweise die Rückgewinnungs- sowie Wiederherstellungsarbeiten beeinflussen können. Im Projekt wurde daher die Reinigung der Polymere sowie die Spezifikation für die Polymerlösungsproduktion ausführlich betrachtet. Die Rückgewinnung von FAP Materialien ist grundsätzlich ganz neu und wurde bei den üblichen Rückgewinnungsbedingungen untersucht (bis ca. 180 °C, 10 bar).

Die erfassten Daten zu den verschiedenen Recyclingpfaden und Materialzusammensetzungen wurden anschließend in einem Life Cycle Assessment (LCA)-Modell integriert, um so die potentielle Reduzierung der Emissionen zu quantifizieren. Dafür wurden zwei vollständige Modelle verschiedener VRFB modelliert, welche sich auf kleine aber auch große Stacksysteme beziehen. Anschließend erfolgte anhand der Massen- und Energiebilanzen noch eine ökonomische Betrachtung der Recyclingstrategien.

Das Konsortium hat sich während des Vorhabens 8-mal getroffen. Die Treffen fanden, Corona bedingt, teilweise online statt. Des Weiteren wurden auch Präsenztermine an verschiedenen Standorten wahrgenommen. Bei den Treffen wurden von jedem Projektpartner der aktuelle Stand der Entwicklungen sowie die kurz- bzw. langfristigen Ziele vorgestellt und diskutiert. Die vom Konsortium gesteckten Ziele konnten durchweg erreicht werden.

1.3 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

1.3.1 Redox-Flow-Batterie

Die VRFB ist ein elektrochemisches Speichersystem, das Konzept dieses Batterietypen wurde in den 1970 Jahren entwickelt [2]. RFB bieten eine vielseitige Lösung zur Speicherung der elektrischen Energie, die durch die erneuerbaren Energien bereitgestellt werden. Dadurch können VRFB zur Energiewende beitragen und ebenfalls können die Treibhausgasemissionen reduziert werden. Die Batterie bietet im Vergleich zu anderen stationären Speichersystemen viele einzigartigen Eigenschaften. Insbesondere die hohe Zyklenzahl und die Nichtbrennbarkeit sind einige der Vorteile [3].

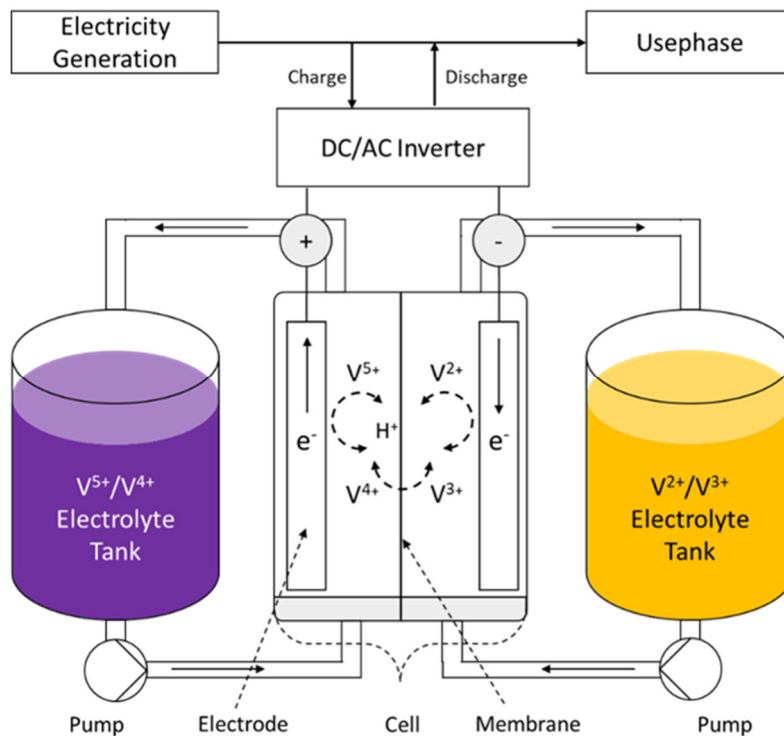


Abbildung 2: Schematische Struktur der Vanadium-Redox-Flow-Batterie [4]

Die Nichtbrennbarkeit des Systems bietet einen hohen sicherheitstechnischen Vorteil gegenüber anderen Speichersystemen. Ein weiterer Vorteil ist die unabhängige Skalierbarkeit von Leistung und Kapazität, dadurch kann die Batterie an die jeweilige Anforderungen optimal angepasst werden [5]. Die Kapazität wird über die Elektrolytmenge in den Tanks definiert und die Leistung wird über die Anzahl und Größe der aktiven Fläche der Stacks bestimmt. Beide Komponenten sind schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Der Aufbau von RFB ist mit Brennstoffzellen vergleichbar [6]. Die VRFB besteht aus zwei separaten Tanks, in diesen befindet sich der redoxaktive Elektrolyt. Darin wird die Energie in gelösten Vanadium-Ionen in wässriger Schwefelsäure gespeichert. Der positive Elektrolyt (PE) in Form von Ionen der Wertigkeit +4 und +5 und der negative Elektrolyt (NE) in Form der Oxidationsstufen +2 und +3 befinden sich getrennt vom eigentlichen Reaktionsort, dem Stack [7]. Der Ladevorgang wird durch die Oxidation von V^{IV} zu V^V und die Reduktion von V^{III} zu V^{II} umgesetzt [8]. Durch die Nutzung eines Elements auf Kathoden- und Anodenseite findet in der Batterie ein sehr geringer Cross-Over statt. Ebenso kann die Membran einen Übertritt des Vanadiums signifikant reduzieren.

1.3.2 Bipolarplatte

Sowohl in Polymerelektrolytmembran (PEM)-Brennstoffzellen als auch in RFB stellen die BPP neben den Polymermembranen die wichtigste Wiederholkomponente dar. BPP sind die elektrisch und thermisch leitfähigen Kontaktplatten zwischen den einzelnen Zellen eines Stacks. Ihnen obliegen die wichtigen Aufgaben der Zellseparierung, teils der Fixierung der anderen Komponente und, am wichtigsten, der elektrischen Kontaktierung der Elektroden und der Weiterleitung des Stromes zur benachbarten Zelle. Eine wichtige Anforderung an BPP ist ihre Korrosionsbeständigkeit unter den Zellbetriebsbedingungen, bei welchen zusätzlich zu

den Betriebstemperaturen und Umgebungsmedien ein elektrisches Potenzial von bis zu 1,8 V anliegt.

Eine Möglichkeit zur BPP-Herstellung ist die Verwendung von Compounds. Ein Compound stellt ein Gemisch aus einem Kunststoff mit einen oder mehreren Füll- oder Verstärkungsstoffen dar und weist veränderte Eigenschaften gegenüber dem ursprünglichen Kunststoff auf. Für BPP werden dazu elektrisch leitfähige kohlenstoffbasierte Füllstoffe möglichst homogen in einen Kunststoff eingearbeitet. Der Kunststoff fungiert gewissermaßen als Klebstoff, der die Füllstoffpartikel untereinander bindet. Das so hergestellte Compound weist dann eine elektrische Leitfähigkeit auf, die durch das Einbringen einer ausreichenden Menge an Füllstoffen erzielt wird. Der Kunststoffanteil im Compound bewirkt zudem eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und des Permeationswiderstandes gegenüber dem Elektrolyten im Vergleich zum Beispiel zu rein graphitischen Platten. Der Vorteil zu metallischen BPP besteht im Wesentlichen in der deutlich besseren Korrosionsbeständigkeit, wenngleich auch der Kunststoff den anspruchsvollen Umgebungsbedingungen der Batterie (Elektrolyt, Mineralsäuren, elektrochemisches Potential, Betriebstemperaturen etc.) ohne nennenswerten Materialabbau über die gesamte Lebensdauer widerstehen muss.

Da die BPP das massen- und volumenanteilig wichtigste Wiederholelement im Stack sind, ist eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung hinsichtlich des Einsparpotentials durch Recycling besonders sinnvoll. Allein durch die spanende Endkontur-Formgebung der BPP (Manifolds, evtl. Strömungsfeld, etc.) fallen ca. 20 Gew% bisher nicht wieder einsetzbarer Compoundabfall an. Weitere knapp 20 Gew% Compoundreste entstehen als Aufmaß, Fehlproduktion und Anfahr- sowie Abfahrmaterial bei der Compoundierung, Extrusion oder als Anguss beim Spritzgießen. Berechnungen basierend auf dem vorangegangenen Projekt belegen, dass dafür ca. 8.100 kg pro MW_{el} schon umgeformtes Compound entsorgt werden müssen.

1.3.3 Membran

Es finden zwei SoA (State-of-the-art) Membranen in der VRFB Verwendung: Anionen-Tauscher-Membranen (z.B. fumasep FAP-450) und verschiedene Kationen-Tauscher-Membranen auf Basis von PFSA (Perfluorsulfonsäuren), typischerweise in der Dicke 30 – 60 µm. Die Wahl der Membran hängt von der gesamten Auslegung des Energiespeichers ab. Die Anionen-Tauscher-Membranen weisen den Vorteil der höheren Selektivität und des vereinfachten Elektrolyt-Managements auf; als Nachteil ist die eingeschränkte Leistungsdichte zu sehen. Hinsichtlich der Lebensdauer stellen beide Membranen nicht den Engpass dar, da vor allem die Elektroden von einem schnelleren oxidativen Angriff beeinflusst werden.

1.3.4 Elektrolyt

Der Elektrolyt enthält Vanadium-Ionen in einer wässrigen Schwefelsäure. Dadurch kann das Vanadium in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Ein Vorteil des Elektrolyten ist, dass es dadurch zu sehr geringen Verunreinigungen im Laufe des Lebenszyklus kommt. Dies führt zwar zu einem Kapazitätsverlust, jedoch nicht zu einer Verunreinigung mit Fremdionen, die bei anderen Elektrolytzusammensetzungen auftritt [7]. Eine Elektrolytzusammensetzung mit einer Verunreinigung durch Fremdionen ist beispielsweise der Vanadiumbromid-Elektrolyt, welcher mit ca. 70 Wh L⁻¹ fast die dreifache Energiedichte eines reinen Vanadium-Elektrolyten

hat [9,10]. Die volumetrische sowie gravimetrische Energiedichte wird durch den Vanadiumanteil definiert. In der Literatur werden Werte zwischen 1,5 mol und 2 mol in 2 mol Schwefelsäure angegeben [11]. Ohne das Beimischen von Sulfaten und Chloriden ist der Elektrolyt auf eine Betriebstemperatur von 10 °C– 40 °C begrenzt [12]. Bei einem Durchtritt von Vanadiumspezies durch die Membran (Crossover) kommt es zu einem reversiblen Kapazitätsverlust [11], der durch periodisches oder partielles Vermischen des Elektrolyten verhindert bzw. minimiert werden kann [13]. In der Industrie existieren dafür verschiedene Konzepte und ein genereller Standard wurde bisher nicht festgelegt. Für die Lebensdauer des Elektrolyten müssen jedoch auch die Migrations- und Schleppmechanismen der Sulfationen und des Wassers durch die Membran berücksichtigt werden [11]. Eine mögliche Oxidation des positiven Elektrolyten (PE) führt ebenso zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust, wie die Wasserstoffbildung im negativen Elektrolyten (NE).

1.3.5 Zusammenfassung Stand der Technik

Die Grundlagen der RFB sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Nichtsdestotrotz fehlen in der Literatur fundierte Aussagen zu potentiellen Recyclingpfaden und Recyclinggouten der verwendeten Materialien. Den Komponenten wird in der Literatur [14] lediglich ein hohes Recyclingpotenzial zugesprochen, genauere Analysen wurden aber bisher nicht vorgenommen. Diese Problematik war Gegenstand des vorliegenden Forschungsprojektes. Es ist kein anderes Projekt bekannt, welches das Recycling der verschiedenen Komponenten in diesem Detailgrad analysiert hat, denn es werden die Fertigung, die Charakterisierung, die Nachhaltigkeitsbetrachtung und die Kosten der Ursprungsmaterialien mit den recycelten Materialien verglichen. Nur so ist die vollständige Analyse aller untersuchten Aspekte möglich und es lässt sich abschließend eine Bewertung des Recyclings treffen.

1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit und Aufgabenverteilung des Konsortiums wurden bereits in Abbildung 1 illustriert. Die Koordination des Projektes erfolgte durch Eisenhuth. Die Ergebnisse wurden in regelmäßigen Projekttreffen ausgetauscht, außerdem wurde das weitere Vorgehen im Projekt diskutiert. Des Weiteren wurden zusätzliche wichtige Ziele im Projekt beschlossen. In bilateralen Treffen einzelner Projektteilnehmer wurden weitere Schritte im und für das Projekt geplant.

2 Eingehende Darstellung

Die angestrebten Ergebnisse dieses Forschungsvorhabens waren

- Compoundentwicklung und Recycling von BPP
- Rückgewinnung von Polymermaterialien und Recycling
- Charakterisierung recycelter und gebrauchter Komponenten
- Entwicklung eines Systemmodells über den gesamten Lebenszyklus
- Bewertung von closed- und open-loop Recyclingpfaden

2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Nr.		Titel
TP	1	Projektmanagement (alle, Konsortialleitung Eisenhuth)
AP	1.1	Projektberichte
AP	1.2	Projekttreffen
TP	2	Teilprojekt Eisenhuth
AP	2.1	Compoundentwicklung mit Recycling Graphit
AP	2.2	Identifizieren von alternativen Nutzungsmöglichkeiten für Recycling-Platten/ Platten mit Recycling-Anteilen
AP	2.3	Plattenproduktion aus Fräsresten
AP	2.4	Eigenschaften, Strukturen und Aufbau der recycelten Platten
AP	2.5	Dichtungsrecycling bzw. Recycling Kunststoffkomponenten (z. B. Rahmen)
AP	2.6	Aufbau von Kleinsystemen
AP	2.7	Zusammenfassende Dokumentation des Recycling-Konzepts
TP	3	Teilprojekt TUC
AP	3.1	In-situ Charakterisierung neuer Materialien
AP	3.2	In-situ Charakterisierung recycelter und gebrauchter Materialien
AP	3.3	Entwicklung eines Systemmodells über den gesamten Lebenszyklus einer VRFB
AP	3.4	Bewertung von Potentialen des closed-loop Recyclings
AP	3.5	Bewertung von Potentialen des open-loop Recyclings
TP	4	Teilprojekt ZBT
AP	4.1	Weiterentwicklung Compoundmaterial, Einsatz von Recycling-Material/Rohstoffen
AP	4.2	Extrusionsversuche zur Herstellung von Platten mit rezykliertem Compoundmaterial
AP	4.3	Charakterisierung Platten/Probekörper aus Recycling-Material
AP	4.4	Proof of Concept: Ressourceneffiziente Plattenextrusion durch Platten mit Kammstrukturen
AP	4.5	Betrieb von elektrochemischen Energiewandlern mit Bipolarplatten aus Recycling-Material für Redox-Flow-Batterien
TP	5	Teilprojekt Fumatech
AP	5.1	Untersuchung von gebrauchten Membranen
AP	5.2	Vorreinigung von gebrauchten Membranen, Spezifikationen der Polymerreinheit aus dem Rezyklat
AP	5.3	Rückgewinnung gereinigter Polymermaterialien und Trennung funktionalisierten Polymere

AP	5.4	Charakterisierung von Membranen aus neuen Polymeren und aus dem Polymer-Rezyklat
AP	5.5	Entwicklung der von Membranen mit erhöhter Beständigkeit

2.1.1 Eisenhuth

2.1.1.1 Recycling-Versuche aus Sekundär-Rohstoffen

Zum Projektstart konzentrierte sich Eisenhuth auf Kombinationen von PP mit entsprechenden Graphit- und Ruß-Sorten, die aus Sekundärrohstoffquellen stammen. Ein gutes Beispiel dafür sind Kohlenstoffe, die aus dem Reifenrecycling stammen und hier als Sekundärrohstoffe evaluiert wurden.

Die folgende Abbildung 3 gibt den standardisierten Prozess wieder, der z.B. beim Reifen-Recycling angewendet wird, während Abbildung 4 die Nutzungsmöglichkeiten solcher Sekundärrohstoffe als BPP-Füllstoff darstellt.:

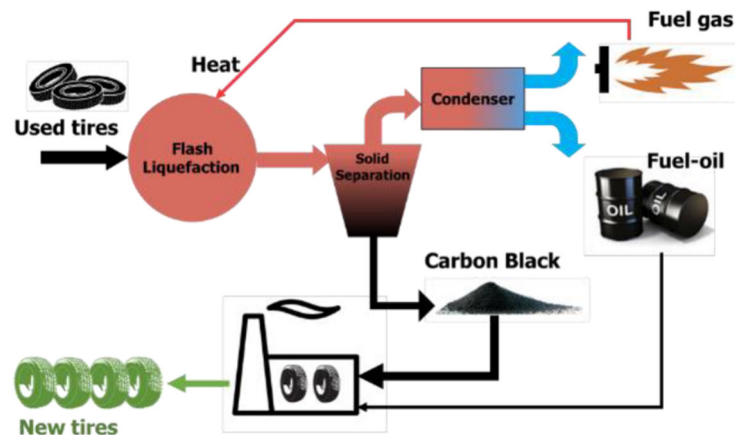


Abbildung 3: Separierung von Ruß aus Altreifen

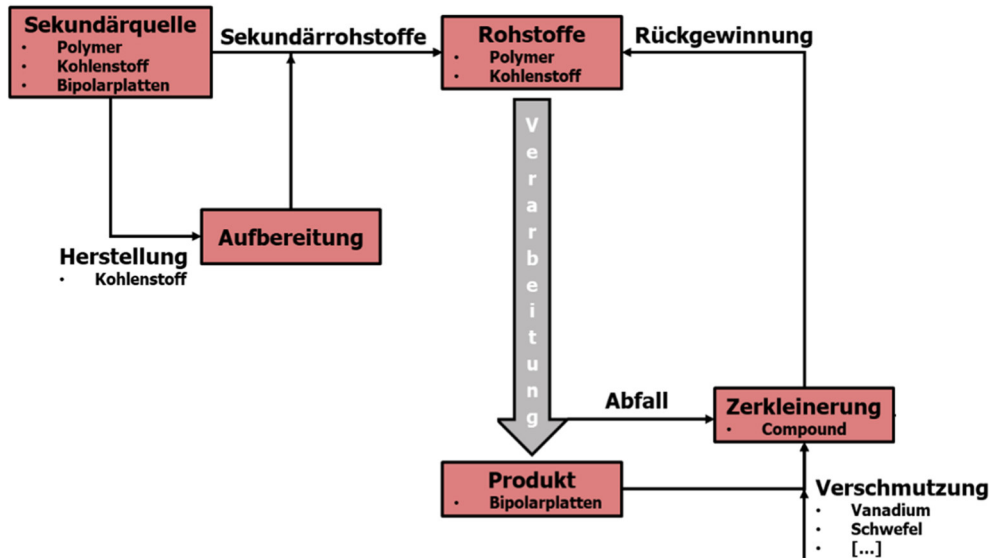


Abbildung 4: Mögliche Nutzungspfade von Sekundär-Rohstoffen für BPP

Der in Reifen verwendete Ruß ist im Gegensatz zu Hochleitfähigkeits-Rußen eher gering agglomeriert und aggregiert, sodass dieser vermutlich nicht die besten Leitfähigkeitseigenschaften aufweist. Die Hoffnung bei diesem Versuch war, dass durch den thermischen Prozess bei hohen Temperaturen (beim Reifen-Recycling) die Rußpartikel vermehrt agglomerieren und dadurch eine höhere spez. Oberfläche erzeugt wird, die wiederum mit einer besseren Leitfähigkeit im Compound einhergeht.

Die Ergebnisse sind folgender Tabelle 1 zu entnehmen:

Tabelle 1: Reifenruß-Recycling-Compounds vs. Referenzcompounds für BPP

PP FG 75%	Widerstand [mΩ·cm]	Fließspirale [cm]
PP1 / Rref	44	18
PP1 / R1	68	21,5
PP1 / R2	74	19
PP2 / Rref	54	21
PP2 / R1	113	21
PP2 / R2	112	21,5

Zur Interpretation der Ergebnisse muss zunächst ein Zusammenhang erläutert werden: Die Länge in cm in der Fließspirale beim Spritzgießen der Compounds ist erfahrungsgemäß größer, wenn die Widerstände höher sind (mehr Füllstoff verbessert die Widerstände aber verschlechtert die Fließfähigkeit).

Hier ist eindeutig zu identifizieren, dass die Referenz 1 und Referenz 2 das beste Verhältnis aus Fließweglänge zu Widerstand darstellen und die anderen Ergebnisse eher schlechter bis

deutlich schlechter ausfallen. Diese Untersuchungen wurden daher eingestellt, da auch die Abweichungen zu PP1/R1 (Polypropylen/Ruß1) für die Anwendung in RFB schon signifikant sind.

Weitere Prozesse, die als Sekundärrohstoffquellen dienen könnten, sind zum Beispiel das Methan-Cracken zur Herstellung von Wasserstoff, bei dem Kohlenstoffe anfallen, welche bisher nur abgefiltert und verbrannt werden, oder auch Frässtäube aus der Elektrodenherstellung. Da Eisenhuth aber schon bekannt ist, dass Elektrodengraphite eine hohe Eisenanteil-Verunreinigung aufweisen, schließt sich eine Verwendung ohne aufwendige Aufbereitung zunächst für RFB aus. Daher waren diese auch nicht mehr Gegenstand weiterer Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes.

Bei den Nutzungsmöglichkeiten von ausgemusterten Platten gibt es verschiedene Möglichkeiten: Zum einen die Wiederverwendung – eins zu eins – der Platten in der gleichen Anwendung (closed-loop), dass „klassische“ aus der Kunststoffwelt bekannte Recycling mit Teilbeimischungen (direkte Rohstoffverwertung), die rohstoffliche Verwertung (Trennung der Komponenten) oder letztlich auch das Downcycling (open-loop) also die Wiederverwendung der Platten in einer minderwertigen Anwendung (z.B. Wärmetauscher).

Bezüglich der rohstofflichen Verwertung sind duroplastische Compounds im Nachteil, da eine Teilbeimischung – wie bei thermoplastischen Compounds - nicht möglich ist (Siehe Abbildung 5, bei der zu erkennen ist, dass duroplastische Compounds im Gegensatz zu Thermoplasten keinen Schmelzpunkt aufweisen).

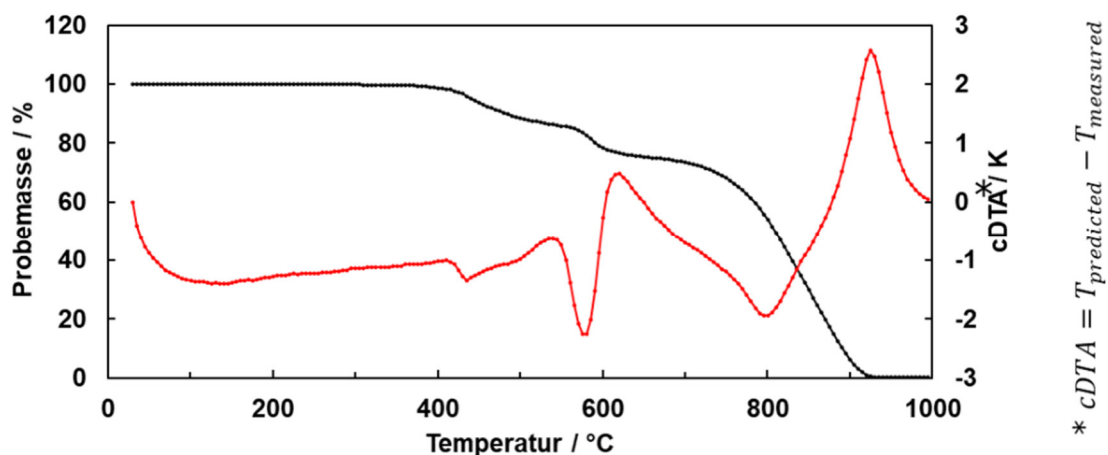


Abbildung 5: cDTA-Analyse eines duroplastischen Compounds

Dadurch, dass dem Kunststoff ein recht teurer Graphit beigelegt ist, könnte eine rohstoffliche Verwertung auch aus duroplastischen Compounds lukrativ sein. Eine Verbrennung des Kunststoffes ohne die Beeinflussung des Graphites ist prinzipiell möglich. Dazu wurden Versuche durchgeführt. In der Abbildung 6 sind diese Versuche der Graphit-„Extraktion“ aus Graphit-Compound dargestellt.

- a) Graphitpartikel unbehandelt
- b) Thermisch extrahierte Partikel
- c) Mit organischem Lösungsmittel behandelte Partikel
- d) Gemahlenes Compound

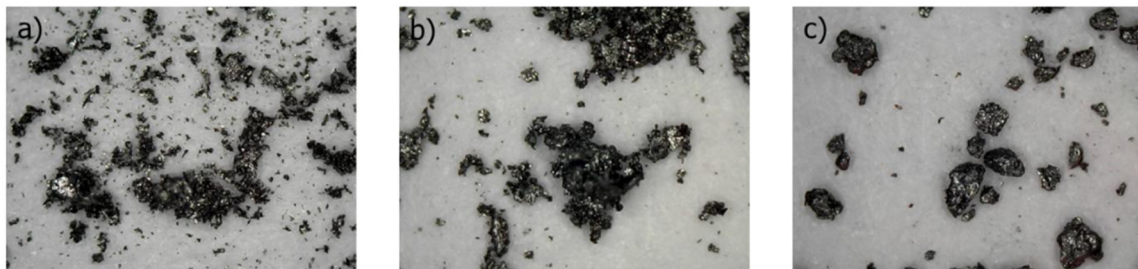


Abbildung 6: Mikroskopische Aufnahmen von unbehandelten und behandelten Graphit- und Graphit-Compound-Partikeln

Die Ähnlichkeit zwischen den unbehandelten Graphitpartikeln und den thermisch „extrahierten“ Partikeln ist deutlich sichtbar. Dabei nahm die Partikelgröße jedoch deutlich zu, was auf eine Art Sinterprozess hindeutet. Das Prinzip einer thermischen Verwertung duroplastischer Compounds zur Gewinnung von Sekundär-Graphit ist damit aufgezeigt worden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass zur Gewinnung größerer Mengen Graphit, bei der Verbrennung von Harzen verschiedene aggressive Stoffe freigesetzt werden. Diese Stoffe sind z.B. Phenole, Formaldehyde und Mineralsäuren. Es gilt also abzuwägen, ob eine rohstoffliche Wiederverwertung sowohl energetisch als auch expositionsseitig sinnvoll sein dürfte.

2.1.1.2 Recycling-Versuche aus Compound- und Plattenresten

Zunächst sollten „Abfälle“ aus der spannenden Bearbeitung für das Recycling untersucht werden. Es fiel jedoch auf, dass die Entfernung der Frässpäne über eine Absaugung und Filterung der Luft in den eingehausten CNC-Fräsen erfolgte. Dies bietet ein hohes Potential für eine Vermischung der verschiedenen Compounds die aus unterschiedlichen Kunststoffen und Graphitsorten bestehen, sodass eine Mittelserie bis eher Großserie in der Fertigung abgewartet werden musste, um diesen Faktor zu untersuchen. Um dies zu umgehen, wurden neue Compounds hergestellt, welche dann zu Prüfkörpern verspritzt wurden. Danach erfolgte die Charakterisierung an den Prüfkörpern, während mindestens immer ein Satz aus 10 Prüfkörpern erneut feingemahlen und wieder verspritzt wurde. Dies geschah insgesamt zu 10 Durchläufen. Mit jedem Durchlauf sollten sich erwartungsgemäß mechanische und elektrische Eigenschaften der BPP ändern. Dies wurde hier anhand von Prüfkörpern nachgestellt.

Einer der aussagekräftigsten Kennwerte von BPP sind die Festigkeitswerte in Korrelation zu den elektrischen Widerständen. Eisenhuth verfügt über eine Universalprüfmaschine zur Bestimmung der Festigkeit und verschiedene Messapparaturen zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt:



Abbildung 7: Prüfkörper-Werkzeug zur Erstellung der Alterungs-Durchläufe

Jeweils wurde eine Mustermenge entnommen und der Rest wieder gemahlen und dem erneuten Zyklus zugeführt. Der Ablauf ist der Abbildung 8 zu entnehmen.



Abbildung 8: Bis zu 10-fache Repetition des Produktions- bzw. Recycling-Durchlaufes

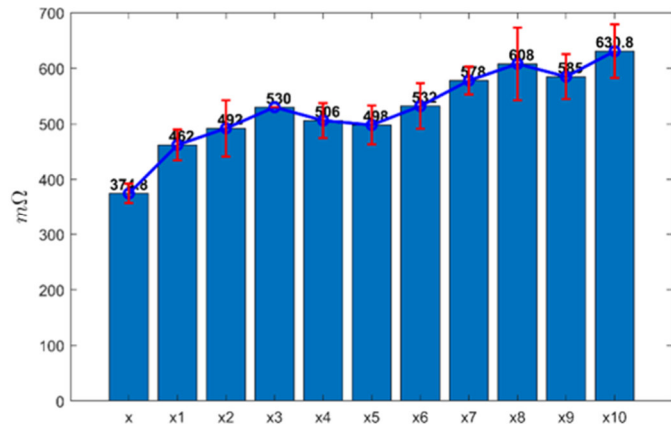
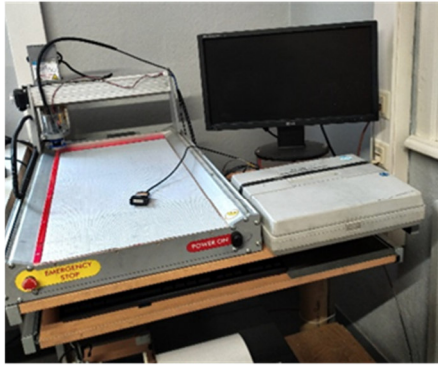


Abbildung 9: Vier-Pol-Messapparatur und die entsprechenden Messresultate

Die Ergebnisse zeigen eine signifikante Zunahme der Widerstände über die entsprechenden Durchläufe, die besonders im ersten Schritt auffällig ist und in einer Wiederholungsmessung bestätigt werden konnte. Dies entspricht nicht den Erwartungen, da sowohl ein Polymerketten-Abbau als auch eine vermehrte Vermahlung/Zerkleinerung der Graphit-Partikel die Widerstände erfahrungsgemäß reduzieren sollte.

Ein weiteres wichtiges Kriterium für BPP und ein guter Indikator für einen Polymerketten-Abbau sind die mechanischen Eigenschaften, welche hier anhand von Zugversuchen nach DIN ISO 572 ermittelt wurden und in den folgenden Abbildungen dargestellt sind:

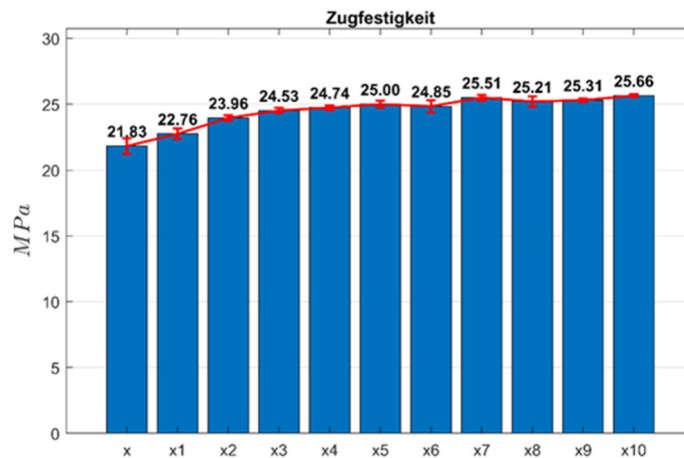


Abbildung 10: Zugfestigkeiten der Compounds (an Prüfstäben ermittelt)

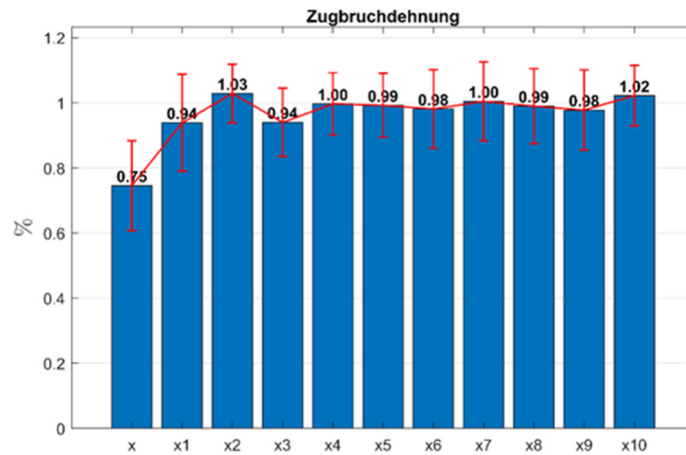


Abbildung 11: Zugbruch-Dehnungen der Compounds (an Prüfstäben ermittelt)

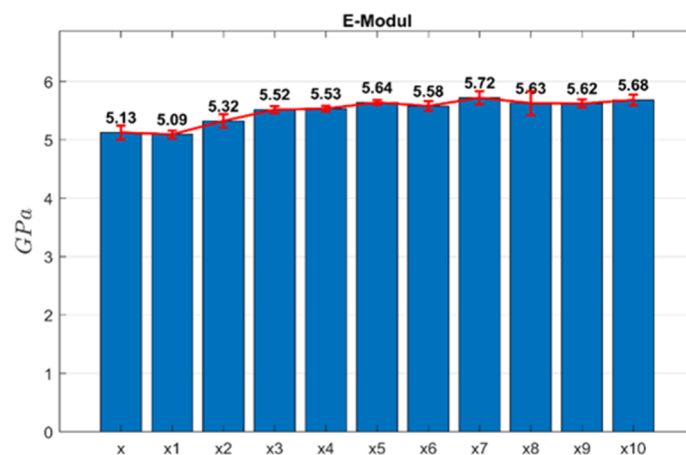


Abbildung 12: E-Module der Compounds (an Prüfstäben ermittelt)

Es fällt auf, dass analog zu den Widerständen auch eine Zunahme der Festigkeitswerte zu verzeichnen ist. Dies ist nicht erwartungsgemäß, da sowohl ein Polymerketten-Abbau als auch eine vermehrte Vermahlung/Zerkleinerung der Graphit-Partikel die mechanischen Kennwerte erfahrungsgemäß verschlechtern sollte.

2.1.1.3 Charakterisierung von Rezyklat-Platten im Stack

Zur Charakterisierung der Unterschiede zwischen einer Rezyklat-Platte und einer neu produzierten Standardplatte aus PPG 86 wurden im Rahmen einer Co-Betreuung einer Masterarbeit der TU Ilmenau die beiden Platten-Typen im Stackbetrieb charakterisiert.

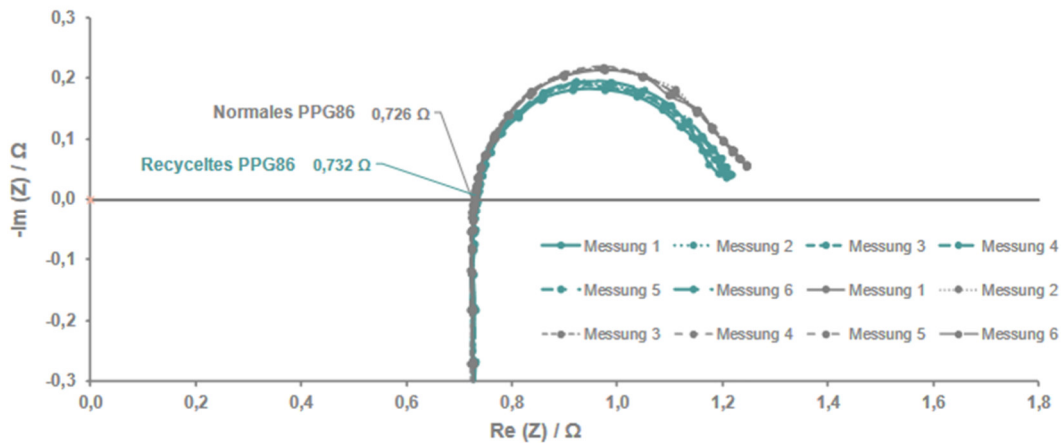


Abbildung 13: Elektrochemische Impedanzspektroskopie eines Vollzell-Aufbaus mit PPG 86 bzw. recyceltem PPG 86 als verwendete BPP

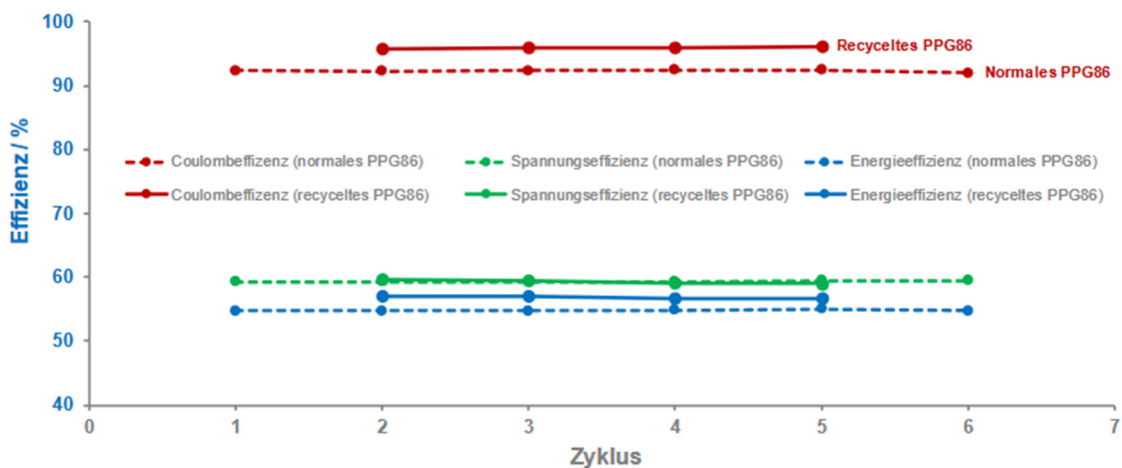


Abbildung 14: Vergleich der unterschiedlichen gemessenen bzw. berechneten Wirkungsgrade der getesteten Zellen mit PPG 86 und recyceltem PPG 86

Anhand der Diagramme ist zu erkennen, dass sich die ohmschen und kinetischen Widerstände des getesteten Systems bei der Verwendung von neuwertigem und recyceltem PPG 86 als BPP nicht stark unterscheiden. Wie in Abbildung 13 dargestellt ist, befinden sich die ohmschen Widerstände der Zellen mit beiden BPP dicht beieinander (ohmscher Widerstand der Zelle mit normalem PPG 86: 0,726 Ohm; recyceltes PPG 86: 0,732 Ohm). Dies legt die Vermutung nahe, dass sich der Widerstand der Platten beim Recyclingvorgang nicht stark verschlechtert und die Platten in dieser Hinsicht den normalen Platten ähneln. Diese Annahme spiegelt sich auch in Abbildung 14 wider. Wie dort dargestellt ist, verschlechtert sich keiner der berechneten Wirkungsgrade signifikant nach der Verwendung der recycelten Platten. Der Coulomb-Wirkungsgrad der Zelle mit recycelten Platten weist sogar auf eine erhöhte Effizienz im Vergleich zu den herkömmlichen Platten hin. Diese Messwerte sind zwar nur Stichproben, die ausschließlich eine qualitative Aussage über diese Zusammenhänge treffen, jedoch ist dort bereits die erste Tendenz der Performance von Recycling-Platten erkennbar und dass diese

mit herkömmlichen Platten in ihren elektrochemischen Eigenschaften als BPP durchaus vergleichbar sein können.

Es ist jedoch anzumerken, dass der Gesamtwiderstand der Messzelle sehr hoch ist und dadurch, der BPP-Anteil im Gesamtkontext deutlich geringer ausfällt und somit auch der Unterschied zwischen den Platten.

2.1.1.4 Zerlegung der Stacks

Im Laufe des Projektes, schon ziemlich am Anfang, schied der Projektpartner tkIS (thyssenkrupp Industrial Solutions) aus dem Projekt aus. Erfreulicherweise konnte die österreichische Firma Enerox als assoziierter Partner in diesem Projekt gewonnen werden, die auch von Anfang an das Projekt proaktiv unterstützt haben. So verschickte Enerox mehrere Stacks, die über Jahre hinweg betrieben wurden. Diese wurden seitens Eisenhuth disassembliert und unter Beachtung der sicherheitsrelevanten Fragestellungen Teil für Teil gereinigt und bezüglich einer Wiederverwertbarkeit überprüft.



Abbildung 15: Stack im Anlieferungs-Zustand

Dabei wurde analog zu den vorangegangenen Untersuchungen erneut der Einfluss mehrfacher thermomechanischer Schädigung, durch Wiederholen des Turnus aus Herstellung → Schreddern → erneuter Herstellung, aufgezeigt. Als weitere Untersuchung wurde an diesen Turnusprüfkörpern REM/EDX-sowie CT-Analysen durchgeführt, um eventuelle Rückstände von Vanadium oder Säure in den Prüfkörpern aus BPP-Rezyklat nachzuweisen.

Das Zerlegen und die einzelnen Komponenten können hier aus Vertraulichkeitsgründen nicht abgebildet werden. Für Eisenhuth ist das relevanteste Bauteil die BPP und an dieser wurden weitere Recycling-Versuche durchgeführt. Die Platten wurden analog zu den Versuchen mit Neucompound geschreddert, zu Prüfkörpern verspritzt, erneut vermahlen und wiederum verspritzt. Mit jedem Durchlauf sollten sich erwartungsgemäß mechanische und elektrische Eigenschaften der BPP ändern.

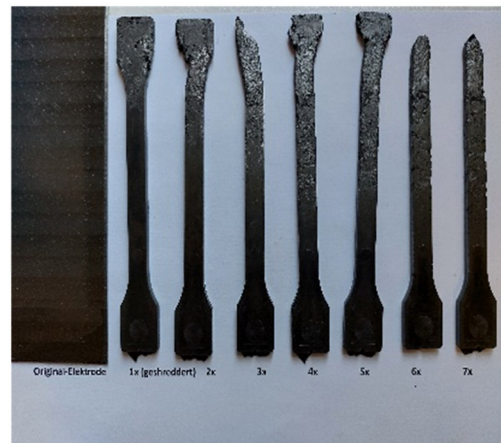
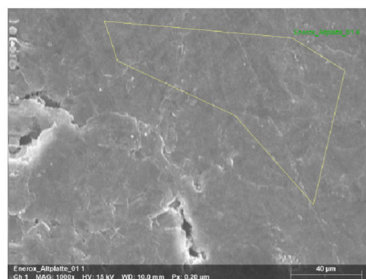


Abbildung 16: 7-fache Repetition der geschredderten BPP (links), BPP-Prüfkörper aus BPP-Reggranulat (rechts)

Es ist offensichtlich, dass der Betrieb im Stack einen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Compounds hat. Es konnte kein einziger Prüfkörper vollständig ausgeformt werden. Der Effekt wird umso deutlicher im Vergleich zur vorherigen Untersuchung, bei der nach 10 Prozessdurchläufen vollständig ausgeformte Prüfkörper gefertigt werden konnten.

Eine Aussage, was die Ursache dafür ist, kann nicht getroffen werden. Weiterer Aufschluss sollte durch REM/EDX-Aufnahmen erfolgen. Die folgende Abbildung zeigt zunächst eine REM-Aufnahme mit EDX-Auswertung einer im Betrieb befundenen und gesäuberten BPP.



Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Kohlenstoff	6	745428	98,84	98,84	99,17	10,37	10,49
Sauerstoff	8	1888	1,05	1,05	0,79	0,23	21,58
Vanadium	23	248	0,04	0,04	0,01	0,00	7,52
Schwefel	16	1119	0,06	0,06	0,02	0,03	43,78
		Sum	100,00	100,00	100,00		

Abbildung 17: REM- und EDX-Aufnahme an einer im Betrieb gefundenen BPP des Projektpartners Enerox

Den Werten kann entnommen werden, dass zwar Vanadium und auch Schwefelspuren gefunden wurden, jedoch nur in sehr geringen Anteilen. Einer Weiterverwendung in gleicher Umgebung dürfte demnach nichts im Wege stehen. Jedoch zeigten die Prüfkörper eine deutliche Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, die einer Weiterverarbeitung und einer Weiterverwendung widersprechen. Vielleicht bestünde ein Einsatz ja darin, gebrauchte BPP eins zu eins erneut zu verwenden. Vorausgesetzt, dass über die erste Betriebsdauer vieler Jahre sich das Stackkonzept nicht ändert, wäre das durchaus überlegenswert, jedoch fehlen hier sämtliche Erfahrungen und ein Ausblick ist an dieser Stelle nicht machbar.

2.1.1.5 Kontinuierliche Herstellung von Bipolarplatten (mit Rezyklat-Anteil)

Eisenhuth konzentrierte sich bis dato primär auf die Untersuchung der Einflüsse mehrfacher thermomechanischer Schädigungen durch das Wiederholen des Turnus aus Herstellung, Schreddern, erneuter Herstellung sowie der Verwendung von Sekundär-Rohstoffen.

Aufgrund des hohen wirtschaftlichen Potentials hat sich Eisenhuth im Projekt auch auf die kontinuierliche Herstellung von BPP fokussiert. Der Hintergrund ist folgender: Beim Spritzgießen von BPP wird zur Ermöglichung voll ausgeformter Platten mit so genannten Opferkavitäten gearbeitet. Die Opferkavität kann dabei bis zu 30% des Volumens bzw. des Plattengewichtes ausmachen. Im Einklang mit dem Grundgedanken dieses Projektes soll diese Materialverschwendung von Beginn an vermieden werden und es sollen für Eisenhuth neue kontinuierliche Prozesswege eingeschlagen werden. Hier im Besonderen die Extrusion von BPP, die als kontinuierliches Verfahren sehr wirtschaftlich ist und mit geringen "Compound-Opfern" einhergeht (z.B. keinen Anguss).

Die Extrusion von z.B. 2 mm dicken BPP stellt eine große Aufgabe dar, da die zunächst rheologisch optimierte verteilte Compoundschmelze in ein kühlendes und formgebendes Werkzeug gebracht und dort konsolidiert werden muss. Dies ist im Vergleich zu ungefüllten Schmelzen bei Graphitanteilen von mehr als 80 Gew% eine große Herausforderung. Erfahrungsgemäß muss die Extrusion von BPP in einem sehr engen Prozessfenster stattfinden und kleinste Materialabweichungen führen zu einem nicht mehr robusten Prozess. Dies gilt im Rahmen dieses Projektes umso mehr, wenn einem reinem Compound Rezyklat-Anteile zugeführt werden.

Die Firma Eisenhuth arbeitet schon seit Längerem mit der Fa. Weber Extrusionstechnik zusammen. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit wurden auch die Extrusionsversuche durchgeführt. Die Fa. Weber stellte den eigentlichen Extruder zu Verfügung, da dieser einen sehr hohen Druck von bis zu 800 bar am Austritt ermöglicht. Das weitere Downstream-Equipment stammte von Eisenhuth.

Zunächst musste das Spezial-Werkzeug gefertigt und die Extrusionslinie in Betrieb genommen werden. Die folgende Abbildung zeigt die rheologische Optimierung, die Fertigung und den Zusammenbau des formgebenden Werkzeuges in die Extrusionslinie:



Abbildung 18: Rheologische Optimierung, Fertigung und Zusammenbau in die Extrusionslinie

Bei der ersten Inbetriebnahme zeigte sich, dass das hohe Druckpotential auch in Anspruch genommen wurde und Drücke von bis zu 800 bar entstanden sind, welche zu Problemen an

der Hardware und dem gesamten Equipment führten, wie der folgenden Abbildung 19 zu entnehmen ist:



Abbildung 19: Compound welches an der Werkzeugseitenwand austritt und verjüngte 8.8 Schrauben

Die Schäden waren teils immens, was besonders deutlich an den gelängten 8.8-Schrauben zu erkennen ist. Die folgende Abbildung demonstriert deutlich, wie schwierig es ist, am Werkzeugende eine konsolidierte BPP zu erhalten, was dem schlechten Strömen der Compoundschmelze geschuldet ist. Es bedurfte mehrerer Überarbeitungsschritte des Werkzeuges und weiterer Prozessoptimierung, um letztlich erfolgreich BPP via Extrusion herzustellen.

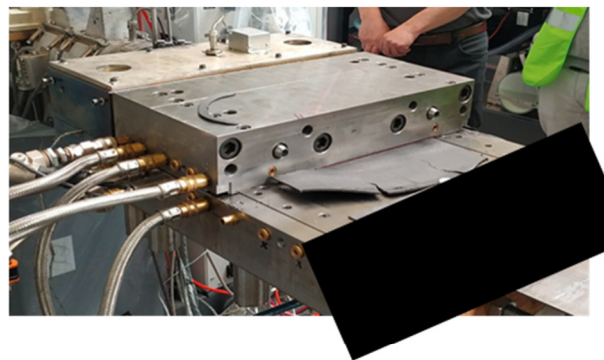


Abbildung 20: Prozess- und Werkzeugoptimierung führten zum Ziel einer extrudierten Platte

Die Versuche sind sehr zeit- und arbeitsintensiv. Daher beschränkte sich die für Eisenhuth erstmalige Extrusion zu Beginn auf die Produktion von BPP mit Neuware. Im weiteren Verlauf des Projektes wurde in einer der Versuchsreihen auch ein Compound mit 10 Gew% Rezyklat-Anteil extrudiert.

Fazit:

Eine generelle Machbarkeit des Recyclings konnte aufgezeigt werden. Das sicherlich Sinnvollste ist die in der Kunststoffindustrie gängige Methode einer Teilbeimischung aus Rezyklat und Neuware und sollte nach Ermessen von Eisenhuth zum Standard bei der BPP-Produktion werden. Angüsse sowie Übermaßproduktion (Besäumung) eignen sich gut für eine Wiederverwendung, wohingegen einmal mit Elektrolyten kontaminierte oder betriebene Platten nur thermisch recycelt werden sollten. Auch von einer Verwendung von Sekundär-Rohstoffen rät Eisenhuth ab. Der Aufwand steht nicht im Verhältnis zum Nutzen, zudem dadurch auch noch die Leistungscharakteristik schlechter wird.

Eine weitere große Stellschraube sieht Eisenhuth auch in der kontinuierlichen Fertigung, da dort mit geringem Personaleinsatz und sehr wenig Ausschuss die Platten sowohl ökonomisch als auch ökologisch attraktiv gefertigt werden können.

2.1.2 TUC

2.1.2.1 AP 3.1 In-situ Charakterisierung neuer Materialien

Um die Performance der einzelnen Zellbestandteile in den unterschiedlichen Stadien (neu, gebraucht, recycelt) zu bestimmen, werden eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt. Anhaltspunkte für die Leistungsfähigkeit der Zellbestandteile bzw. Indikatoren für deren Degradation sind beispielsweise der Widerstand dieser Bestandteile (Impedanz, also kinetischer und ohmscher Widerstand), der Crossover durch den Separator und das Lade- / Entladeverhalten der Zelle. Diese Eigenschaften werden mit den durchgeführten Experimenten untersucht. Um die Alterung der Zellbestandteile festzustellen, muss zunächst ein Referenz- oder Basiszustand etabliert werden. Diesem Zustand werden ungealterte Referenzmaterialien zugeordnet, die den Ausgangszustand darstellen sollen. Die Alterung und Eigenschaften folgender Zellbestandteile sollen untersucht werden: Separatoren, BPP und Elektroden. Als Referenzmaterialien werden Nafion 213 (Separator), PPG86 (BPP) und SGL GFD26 / SGL GFD46 mit und ohne Carbonpaper-Einlage verwendet. Es wird eine geeignete Messroutine bestehend aus Impedanzmessung, Zyklisierung und Grenzladestromversuchen entwickelt und deren Parameter in den Projekttreffen erörtert. Alle Materialtests werden in einer von der TU Clausthal eigens für die Bestimmung von Materialeigenschaften entwickelten 10 cm²-Zelle durchgeführt. Eine solche Zelle ist in Abbildung 21 dargestellt. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wird jede Testreihe jeweils zweimal durchgeführt. Sollten sich Differenzen zwischen den ersten und zweiten Testreihen ergeben, werden diese erneut durchgeführt, bis das Ergebnis einheitlich ist.

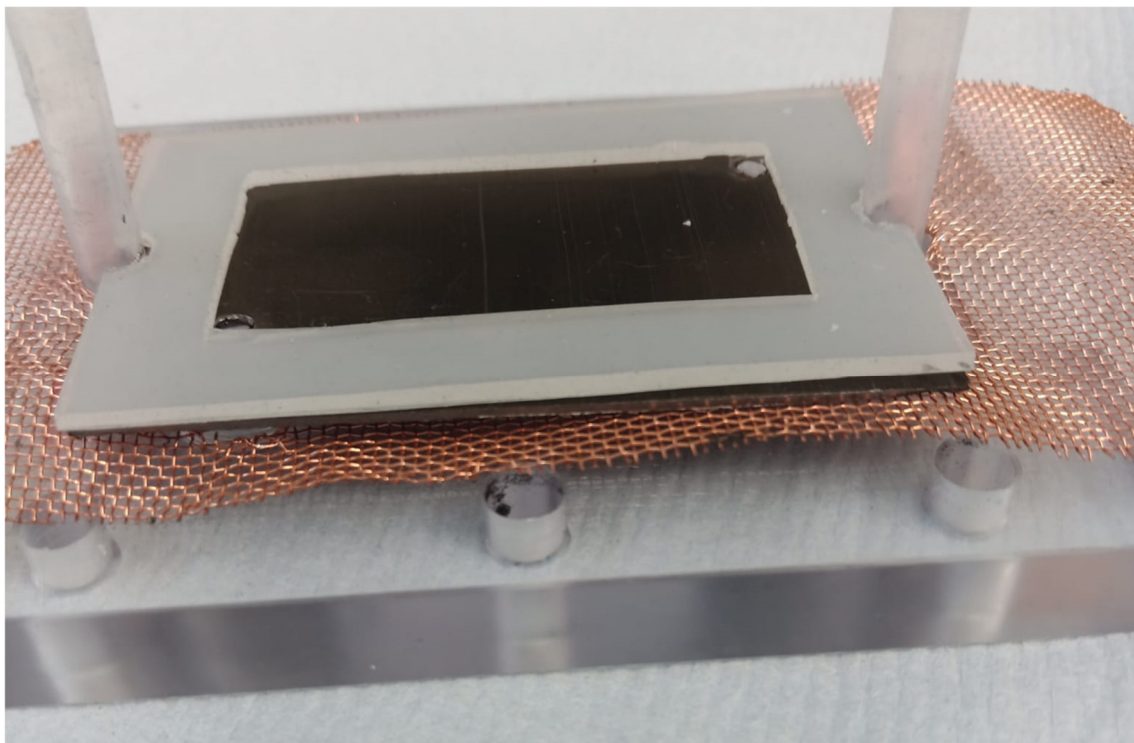


Abbildung 21: Beispielbild des verwendeten Zellaufbaus mit der entwickelten 10 cm²-Zelle. Diese besteht aus einem Polycarbonat-Rahmen, Stromabnehmern aus Kupfer und Silikondichtungen.

Impedanzmessung

Beim Ermitteln des Widerstandes wird auf die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zurückgegriffen. Bei dieser Messmethode wird die Zelle mit einem Wechselstrom- oder Wechselspannungssignal angeregt und die sich ergebende Systemantwort – in Form eines Spannungs- oder Stromsignals – analysiert [15]. Es kann zusätzlich ein Ladestrom aufgeprägt werden, um die Bedingungen während des Betriebs zu simulieren. Zur Anregung der Zelle wird eine Spannung von 10-20 mV_{rms} verwendet. Bei dieser Spannung erfolgt eine Anregung des Systems jedoch kein Verlassen des stationären Zustandes [15]. Zusätzlich wird bei einigen der Versuche ein Lade- / Entladestrom aufgeprägt, der 100 mA/cm² entspricht. Die Impedanzmessung ist somit hybrid (AC-Spannung und DC-Strom). Die Frequenz der Wechselspannung wird von 100 kHz logarithmisch auf 0,01 Hz abgesenkt. Dabei werden pro Dekade jeweils 10 Messungen vorgenommen. Bei der Messung wird – wie oben bereits erwähnt – die Stromantwort auf das Spannungssignal ermittelt und daraus wiederum die Impedanz der Zelle in Form von Real- und Imaginärteil bzw. Betrag und Phase der Impedanz berechnet. Im hohen Frequenzbereich ist es möglich, den ohmschen Anteil der Impedanz zu bestimmen, wohingegen im niedrigen Frequenzbereich die Höhe des kinetischen Widerstands bestimmt werden kann. Wird die Frequenz weiter abgesenkt, kann auch die Stofftransportlimitierung bzw. der Massentransportwiderstand gemessen werden. Es gilt dabei jedoch zu beachten, dass bei niedrigen Frequenzen, die Messungen über sehr große Zeiträume erfolgen, wodurch es leicht zur Signaldrift und deshalb zur Invalidierung der Messung kommen kann [15].

Eine Auswertung der Ergebnisse erfolgt durch ein sogenanntes Nyquist-Diagramm und ein geeignetes Ersatzschaltbild der Impedanz. Bei einer EIS-Messroutine werden die folgenden Messschritte durchlaufen:

1. EIS unter OCV (Open Cell Voltage) Bedingungen (kein aufgeprägter Strom)
2. EIS mit aufgeprägtem Ladestrom (100 mA/cm²)
3. EIS unter OCV-Bedingungen
4. EIS mit aufgeprägtem Entladestrom (-100 mA/cm²)
5. EIS unter OCV-Bedingungen

Um die Änderung des Massentransportwiderstandes genauer abbilden zu können, wird diese Messroutine jeweils bei einem konstanten Pumpvolumenstrom von 20 ml/min, 25 ml/min und 30 ml/min durchgeführt. Aus der gesamten Impedanzmessreihe resultieren für jeden getesteten Zellbestandteil somit 15 Einzelimpedanzmessungen. Zur Gewährleistung einer Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird jede Messreihe für jede Komponente zweifach durchgeführt. Für jede Wiederholung der Messreihe wird ein neues Exemplar desselben Zellbestandteils verwendet. Die Wiederholung des Membrantests beispielsweise erfolgt demnach mit einem neuen Stück Nafion derselben Ursprungsmembran. Bei der verkürzten Impedanzmessung, welche direkt nach Zyklisierung der Zelle durchgeführt wird, erfolgt eine Reduzierung der OCV-EIS auf lediglich eine Messung am Anfang. Der Ablauf lautet demnach wie folgt:

1. EIS unter OCV-Bedingungen
2. EIS mit aufgeprägtem Ladestrom (100 mA/cm²)
3. EIS mit abgeführtem Entladestrom (-100 mA/cm²)

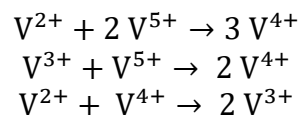
Zyklisierung

Um die neuwertigen Materialien in den optimalen Einsatzzustand zu versetzen (das sogenannte Einfahren der Zelle) und zusätzlich einen genau definierten aber kurzen Belastungszustand nachzubilden, folgt auf die Impedanzmessungen ein abwechselndes Laden und Entladen (Zyklisieren) des Elektrolyten mit der Testzelle. Der dabei verwendete Last-/Ladestrom beträgt – wie bei der Impedanzmessung – 100 mA/cm². Der eingestellte Pumpvolumenstrom beträgt 50 ml/min.

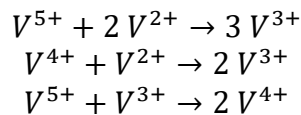
Bestimmung des Nachladestromes

Durch die Membran der Zelle findet ein ständiger, teils erwünschter, teils unerwünschter, Austausch von Ionen zwischen den beiden Kathodenräumen statt – das sogenannte Crossover. Ein Effekt des unerwünschten Crossovers ist die Selbstentladung des Elektrolyten. Beim Transport von Vanadiumionen von einer Zellseite zur anderen finden in dem jeweiligen Elektrolyten Entladungsreaktionen statt. Die ablaufenden Reaktionen sind in den folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt:

Positive Seite, Crossover zum NE [16]:



Negative Seite, Crossover zum PE [16]:



Der Crossover der Ionen durch die Membran kann aufgrund von Konzentrationsunterschieden (Diffusion), Potentialdifferenzen (Migration) oder auch durch elektroosmotische oder hydraulische Konvektion hervorgerufen werden [16,17]. Ist der Elektrolyt geladen und die Zelle in Ruhe, sinkt die offene Zellspannung aufgrund der Entladungsreaktionen, bis die Batterie vollständig entladen ist. In diesem Fall ist die Diffusion der den Crossover verursachende Stofftransport, da kein elektrischer Strom durch die Zelle fließt. Die Crossover-Massenströme treten jedoch auch während des Ladens bzw. Entladens auf [16,17]. Wie viel unerwünschter Crossover bei einer gegebenen Membran möglich ist, ist abhängig von der Eigenschaft des Materials dieser Membran. Diese Eigenschaften können sich jedoch bei Alterung einer Membran verändern. Um die Größe des Membran-Crossovers festzustellen, wird sich der Messung des sogenannten Nachladestromes bedient. Bei dieser Technik wird die Batterie mit einer konstanten Spannung – also potentiostatisch – geladen. Durch das potentiostatische Laden verringert sich der Ladestrom und damit die proportionale Umsetzung des Vanadiums in der Zelle. Bei einer idealen Zelle bzw. Membran erreicht der Ladestrom – welcher durch die Höhe der Spannung vorgegeben wird – nach vollständiger Stoffumwandlung den Wert null. Die Zelle ist somit makroskopisch im Gleichgewicht. Werden beispielsweise 1400 mV angelegt, wird die Zelle zu ca. 50% geladen. Durch den Crossover kann jedoch die eingestellte Spannung nicht erreicht werden, da eine permanente Entladung stattfindet. Die Entladung wird durch die anliegende Spannung wieder ausgeglichen (erneute Stoffumwandlung, Elektrolyt wird geladen). Nach dem Gesetz von Faraday kann der sich im Gleichgewicht zwischen Laden und Entladen des Elektrolyten einstellende Strom – der Nachladestrom oder englisch: Recharging Current (RC) – gemessen werden [18,19]. Ist dieser Strom klein, ist auch die Entladung und der damit verbundene Vanadium-Crossover gering. Bei Alterung der Membran kann sich deren Durchlässigkeit für Vanadium erhöhen, wodurch der RC ebenfalls ansteigt.

Zur Ermittlung des RC werden unter Berücksichtigung des Ladezustandes der Batterie jeweils drei unterschiedliche Ladespannungen angelegt. Die angelegten Spannungen sind: 1300 mV (ca. 10 % Ladung), 1400 mV (ca. 50 % Ladung) und 1500 mV (90 % - 95 % Ladung). Je geringer die Spannung, desto schneller stellt sich das Gleichgewicht der Batterie ein. Um sicherzustellen, dass sich das jeweilige Gleichgewicht bei allen Versuchen eingestellt hat, wird die Dauer jedes Einzelversuches auf 30 h angesetzt.

Ergebnisse

Die Messungen an den neuwertigen Materialien erfolgten wie erwartet ohne Probleme und so konnte eine umfassende Referenz der Materialien erstellt werden. Die folgenden in den Projekttreffen festgelegten Materialreihen konnten getestet werden:

- Messreihe A: Membran Nafion 213, BPP PPG86 und Elektrode GFD26
- Messreihe B: Membran Nafion 213, BPP PPG86 und Elektrode GFD46
- Messreihe C: Membran Nafion 213, BPP PPG86 und Elektrode GFD46 und Carbon Paper

Tabelle 2: Zusammenfassung der Impedanzwerte der Referenzmaterialien.

Widerstand	Reihe A	Reihe B	Reihe C
ohmscher Anteil / Ohm cm ²	0,988 - 0,996	1,09 – 1,13	1,3 – 1,35
Kinetischer Anteil / Ohm cm ²	0,36 – 0,52	0,35 – 0,56	0,078 – 0,09

Wie in Tabelle 2 dargestellt, liegen die Zellwiderstände jeder Messreihe dicht beieinander, da lediglich eine andere Elektrode eingesetzt wird, welche ähnlich geringe Widerstände aufweist. Der ohmsche Widerstand von Zellaufbau C weicht dabei etwas von den anderen beiden Zellaufbauten ab. Dies könnte daran liegen, dass in Reihe C sowohl GFD46 als auch Carbonpaper als Elektrode verwendet werden. Die Kombination der beiden Elektroden sorgt für einen zusätzlichen Kontaktwiderstand an der Stelle, an der diese aufeinanderliegen. Die Verwendung von Carbon Paper als Elektrode könnte durch deren erhöhte Aktivität für den geringen kinetischen Widerstand sorgen. Alle Filzelektroden wurden vor dem Einsatz in der Zelle thermisch aktiviert. Für diese Aktivierung werden die Elektroden bei 450 °C für 6 h im Ofen wärmebehandelt.

In Abbildung 22 ist der Verlauf einer wie im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Messung des Nachladestromes dargestellt. Zu Beginn der Messung befindet sich der Elektrolyt im Auslieferungszustand, das bedeutet es liegen in beiden Elektrolytkreisläufen Vanadium (III)- und Vanadium(IV)-Ionen in Mischung vor. In diesem Zustand muss dem System zunächst Energie zugeführt werden, um einen Ladungszustand von 0 % zu erreichen (Vanadium IV auf der PE-Seite und Vanadium III auf der NE-Seite). Diese initiale Energiezufuhr ist in der ersten Ladestromkurve mit enthalten (Gelber Graph, 1500 mV Konstantspannung). Durch die vorherige Ladung des Elektrolyten auf 0 % wird vom System mehr Zeit benötigt, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Ist dieser Gleichgewichtszustand erreicht, wird die Spannung auf die nächsttieferliegende Spannungsstufe (in diesem Fall 1400 mV) herabgesenkt und ebenfalls gehalten, bis sich ein konstanter Nachladestrom einstellt.

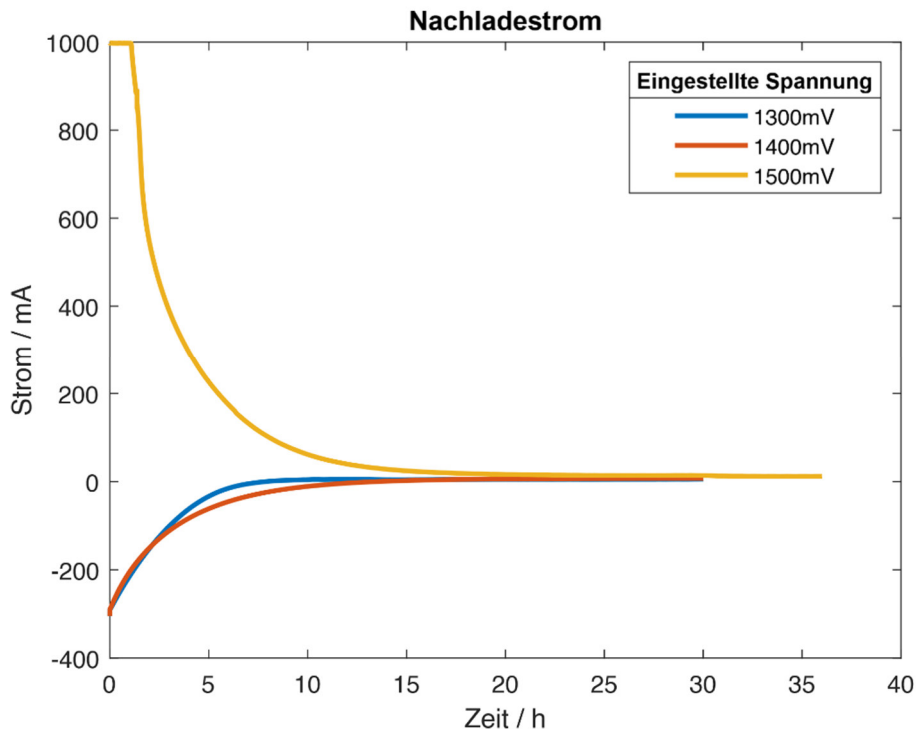


Abbildung 22: Typischer Verlauf einer Messung des Nachladestroms. Die Kurve, die einer Konstantspannung von 1500 mV entspricht, befindet sich im positiven Bereich, da der Elektrolyt hier geladen wird, die weiteren Messungen entstehen beim Entladen des Elektrolyten.

Aufgrund der Absenkung der Spannung wird die Batterie entladen, deshalb ist der Strom ab dem zweiten Versuch negativ. Dieses Prozedere wird ein weiteres Mal für die letzte Spannung wiederholt. Wie in Abbildung 22 zu erkennen, stellt sich nach Ablauf der 30 h bereits ein annähernd konstanter Strom ein. Die Endwerte der Strommessung sind in Tabelle 3 aufbereitet.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Bestimmung des Nachladestroms.

Zellspannung	Reihe A	Reihe B	Reihe C
1300 mV	3,60 mA – 5,80 mA	4,00 mA – 4,70 mA	4,50 mA – 5,40 mA
1400 mV	5,64 mA – 8,00 mA	6,20 mA – 6,60 mA	7,20 mA – 8,50 mA
1500 mV	9,60 mA – 12,40 mA	9,6 mA	11,5 mA – 12,1 mA

Da die Größe des Nachladestromes eine Eigenschaft der verwendeten Membran ist, sollten die Gleichgewichtsströme für alle Messreihen im gleichen Größenbereich liegen. Dies ist bei den Referenzmessungen auch der Fall. Wie Tabelle 3 zu entnehmen, vergrößert sich der Nachladestrom bei Vergrößerung der angelegten Zellspannung. Dieser Zusammenhang kann mit der Zunahme des Migrationstransportes bei ebenfalls zunehmender Potentialdifferenz zwischen den Polen erklärt werden. Die Stoffmenge, die mittels des migrativen

Massentransport durch die Membran gefördert wird, ist dabei direkt proportional zur Potentialdifferenz zwischen den Elektroden. Daraus folgt, dass eine größere Zellentladung stattfindet und demnach ein größerer Strom zur Erhaltung des Gleichgewichts fließen muss.

2.1.2.2 AP 3.2 In-situ Charakterisierung recycelter und gebrauchter Materialien

Zur Untersuchung der Degradation von eingesetzten Materialien in den Zell-Stacks wurden der TU Clausthal drei Stacks der Firma Enerox zur Verfügung gestellt, zwei dieser Stacks wurden zerlegt und deren Materialien getestet. Die untersuchten Stacks waren neun bzw. elf Jahre im Einsatz. Folgende Messreihen wurden durchgeführt:

- Messreihe DF1: Membran Nafion 213, BPP PPG86 und Filzelektrode aus Stack 1 (9 Jahre)
- Messreihe DF2: Membran Nafion 213, BPP PPG86 und Filzelektrode aus Stack 2 (11 Jahre)
- Messreihe DM1: Membran aus Stack 1, BPP PPG86 und Elektrode GFD26
- Messreihe DM2: Membran aus Stack 2, BPP PPG86 und Elektrode GFD26
- Messreihe E: Referenzmembran für Stack 1 & 2, BPP PPG86 und Elektrode GFD26

Da in den Stacks keine Nafion-Membranen verwendet wurden, sind Messungen mit einer Membran des gleichen Typs erfolgt, welcher auch in Stack 1 und 2 Verwendung fand. Da für die Messung an den BPP kein geeignetes Referenzmaterial mehr zur Verfügung stand, wurden diese Messungen ausgesetzt. Die Materialien wurden vor Gebrauch gereinigt und zurechtgeschnitten. Die Proben wurden zufällig aus den vorhandenen Stack-Materialien ausgewählt. Die sich aus den Messungen ergebenden Impedanzwerte sind in Abbildung 23 dargestellt. Die genauen Werte aus Abbildung 23 sind in Tabelle 4 zur Übersicht noch einmal aufgeführt. Wie in Abbildung 23 zu sehen, sind die ohmschen und kinetischen Widerstände von Materialien aus Stack 2 deutlich größer als bei der Referenz. Dies kann zum einen daran liegen, dass sich noch Elektrolytreste in Elektrode bzw. Membran befinden, die sich nicht durch Waschen entfernen ließen und zum anderen an der Degradation des Materials. Dies verdeutlicht auch die Breite des Wertebereichs in der sich die Messungen befinden. Einige Materialproben weisen weniger Alterungseffekte und eine bessere Performance auf. Anders als bei Stack 2 lässt sich bei Stack 1 keine große Abweichung von der Referenz feststellen. Diese Materialien könnten bei Wiederverwertung die gleiche Leistung erzielen wie neuwertige Materialien. Allerdings ist die Stichprobengröße im Vergleich zur Menge an zur Verfügung gestellten Material recht klein. So kann nicht mit Gewissheit gesagt werden, ob dies für alle Materialien des Stacks gilt oder dies nur eine zufällige Erscheinung ist. Eine quantitative Analyse der Materialproben der ausgemusterten Stacks war aufgrund von zeitlichen Limitierungen und den gesteckten Zielen weder möglich noch vorgesehen, könnte aber in weiterführenden Projekten fortgesetzt werden.

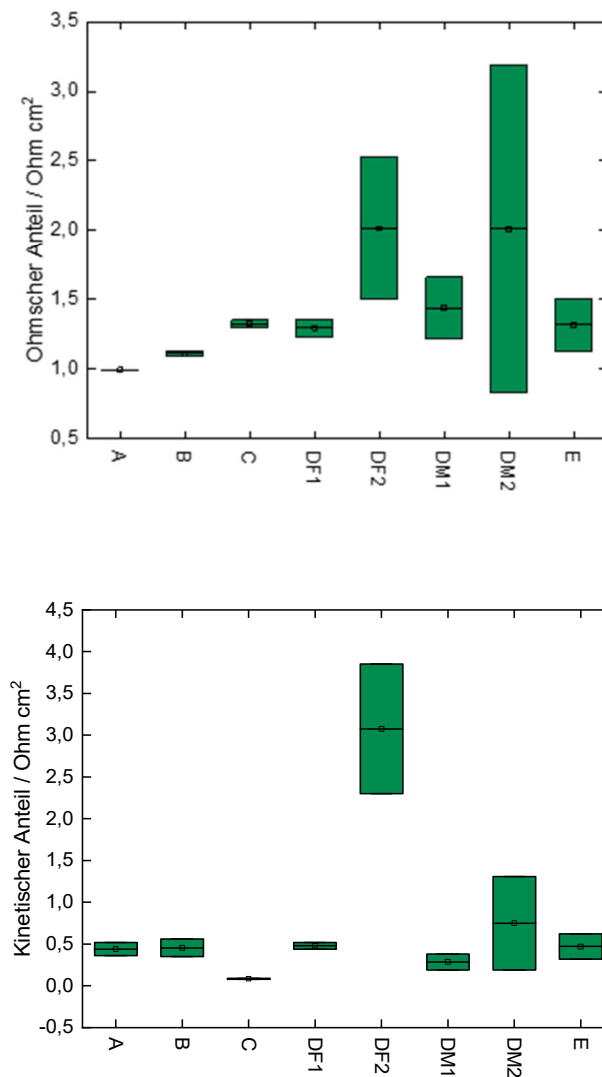


Abbildung 23: Grafische Darstellung der Impedanzwerte der Referenzmaterialien und der Stack-Materialien. Links der ohmsche Anteil der Impedanz und Rechts der kinetische Anteil.

Da Filzelektroden einen der geringsten Kostenanteile einer Zelle darstellen und eine gleichbleibende Leistung nach Gebrauch nicht garantiert werden kann, ist es fraglich, ob diese Materialien nicht erneuert oder recycelt werden sollten. Würden die Materialien aus Stack 2 ohne weitere Aufbereitung in eine neue Zelle/Stack eingesetzt werden, würde dieser Stack nicht an die Performance von neuwertigen Materialien heranreichen. Sollten diese gebrauchten Materialien miteinander kombiniert werden, führte dies zu einer zusätzlichen Erhöhung des Widerstandes. In Tabelle 5 sind die Nachladeströme der Membranen aus Stack 1 und Stack 2 aufgeführt, die analog zum Referenzmaterial aus AP 3.1 gemessen wurden.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Impedanzmessungen von gebrauchten Stack-Materialien.

Widerstand	Reihe DF1	Reihe DF2	Reihe DM1	Reihe DM2	Reihe E
ohmscher Anteil / Ohmcm ²	1,23 – 1,36	1,5 – 2,53	1,22 – 1,66	0,83 – 3,19	1,13 – 1,5
Kinetischer Anteil / Ohmcm ²	0,44 – 0,52	2,3 – 3,85	0,19 – 0,38	0,19 – 1,31	0,32 – 0,62

Tabelle 5: Zusammenfassung der gesammelten Ergebnisse der Nachladeströme.

Zellspannung	Reihe DM1	Reihe DM2	Reihe E
1300 mV	0,70 mA – 3,30 mA	0,70 mA	3,50 mA
1400 mV	4,00 mA – 5,5 mA	2,10 mA	5,9 mA
1500 mV	6,00 mA – 8,20 mA	2,8 mA	8,4 mA

Entgegen den Ergebnissen der Impedanzmessung weist die Membran bemessen am Nachladestrom einen geringeren Vanadium-Crossover auf als die Referenz. Dies ist zunächst kontrainduktiv, da der Eindruck entsteht, die Membran würde im Laufe der Lebenszeit eine bessere Durchschnitts-Performance erreichen. Da die Widerstände der Membran im Gegensatz zur Referenz aber bis zu doppelt so hoch waren, liegt der Schluss nahe, dass sich Ablagerungen in der Membran angesammelt haben (auskristallisiertes Vanadium o.Ä.) könnten, die zwar das Crossover der Membran verringern, dafür aber den Widerstand der Membran erhöhen. Dieser Schluss wird zusätzlich gestützt durch die Tatsache, dass der Nachladestrom für alle angelegten Spannungen ähnlich niedrig ist. Ist die Membran verstopft, kann nur noch wenig Stoff durch die Membran gelangen. Dieser Zustand muss nicht zwangsläufig beim Betrieb der ursprünglichen Zelle erfolgt sein, sondern könnte durchaus bei der Lagerung des Zell-Stacks eingetreten sein. Ein wiederholtes Auswaschen der Membran mit Schwefelsäure oder eine längere Lagerung in dieser könnte die Rückstände lösen – eine Wiederherstellung der Funktionalität bzw. Beibehaltung der Dichtigkeit kann so aber nicht garantiert werden.

Bipolarfolien

Eine Neuerung auf dem Gebiet der BPP (nicht nur für Vanadiumbatterien) sind die Bipolarfolien, also dünne BPP aus biegsamerem Material (vgl. Abbildung 24).

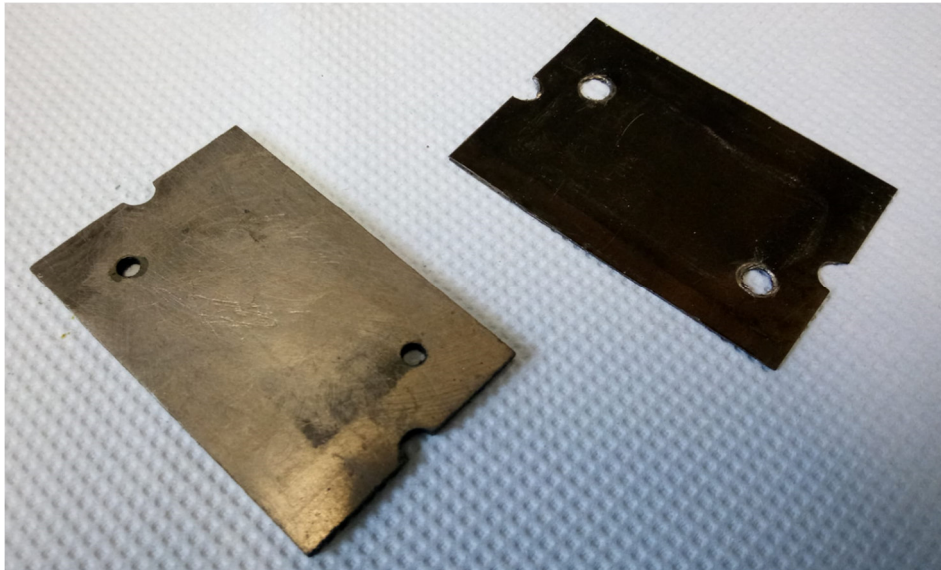


Abbildung 24: Die zwei Arten der BPP im Vergleich. Links PPG86, rechts eine Bipolarfolie.

Da bei dem Herstellungsprozess der Folien Materialreste anfallen und diese Folien vermehrt in Batteriezellen eingesetzt werden, ist es durchaus lohnend, ein mögliches Recycling des Materials zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden der TU Clausthal mehrere Exemplare dieser Bipolarfolien zur Charakterisierung zugesandt (siehe Abschnitt 2.1.3.2). Dabei dient das Basismaterial als Referenz. Unter den Exemplaren, die zur Untersuchung vorgesehen sind, befanden sich auch recycelte Folien (einfach bzw. zweifach recycelt). Diese Folien befanden sich nicht im Einsatz, sondern wurden direkt nach der Herstellung wieder zerkleinert und erneut extrudiert. Erste Tests der Folien haben gezeigt, dass diese sich beim Anlegen einer Spannung zersetzen (Siehe Abbildung 25).



Abbildung 25: Zersetzung der Bipolarfolie (zweifach recyceltes Material) nach der Aufprägung von 100 mA/cm².

Es konnten zwar Messungen durchgeführt werden, diese wiesen aber teilweise große ohmsche und kinetische Widerstände auf. Durch die Zersetzung der Folien wurden die Zellen schnell undicht und so war eine eindeutige und reproduzierbare Charakterisierung der Platten nicht möglich. Eine gelungene EIS-Messung der Folien ist in Abbildung 26 dargestellt.

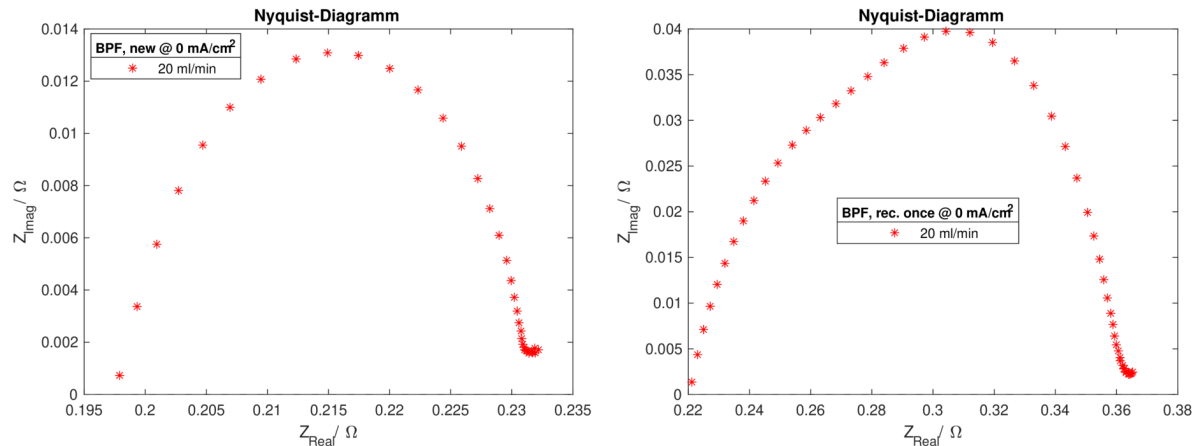


Abbildung 26: Nyquist-Diagramme von Bipolarfolien. Links die Referenz, rechts die einmal recycelte Folie.

Wie in dem rechten Diagramm zu sehen ist, ist der Nyquist-Halbkreis verschoben. Dies liegt daran, dass die Halbzellenreaktionen nicht gleichschnell ablaufen. Da dies bei der Referenz nicht der Fall ist, liegt die Vermutung nahe, dass beim Recyclingmaterial Nebenreaktionen auftreten.

Nach einigen Verbesserungen an der Zusammensetzung der recycelten Folien wurden der TU Clausthal erneut Proben zur Analyse zugesandt (siehe Abschnitt 2.1.3.2). Der Recyclinganteil betrug beim ersten Durchgang 100 % und die Folien wurden bis zu zweimal recycelt. Im zweiten Iterationsschritt wurde das Material nur einmal recycelt und ein Rezyklatanteil von 10 %, 20 % und 30 % angesetzt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 27 zusammengefasst.

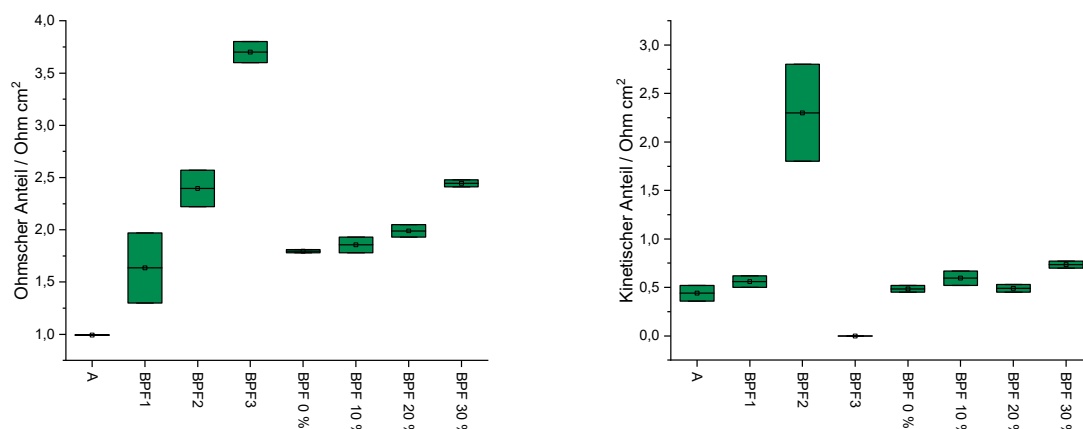


Abbildung 27: Grafische Darstellung der Impedanzwerte der Bipolarfolien von Iteration eins und zwei. Links der ohmsche Anteil der Impedanz und rechts der kinetische Anteil.

Die Folgenden Messreihen konnten durchgeführt werden:

- Messreihe BPF1: Membran Nafion 213, Bipolarfolie extrudiert (Referenz für Iteration 1) und Elektrode GFD26
- Messreihe BPF2: Membran Nafion 213, Bipolarfolie einfach recycelt (100 % Rezyklat) und Elektrode GFD26
- Messreihe BPF3: Membran Nafion 213, Bipolarfolie zweifach recycelt (100 % Rezyklat) und Elektrode GFD26
- Messreihe BPF0%: Membran Nafion 213, Bipolarfolie extrudiert (Referenz für Iteration 2) und Elektrode GFD26
- Messreihe BPF10%: Membran Nafion 213, Bipolarfolie einfach recycelt (10 % Rezyklat) und Elektrode GFD26
- Messreihe BPF20%: Membran Nafion 213, Bipolarfolie einfach recycelt (20 % Rezyklat) und Elektrode GFD26
- Messreihe BPF30%: Membran Nafion 213, Bipolarfolie einfach recycelt (30 % Rezyklat) und Elektrode GFD26

Wie in Abbildung 27 dargestellt, weichen die recycelten Materialien aus Iteration eins stark von der Referenz ab. Wie bereits zuvor erläutert, sind die Messungen mit diesem Material sehr instabil, wegen der Undichtigkeit der Platten. Die untersuchten Materialien aus Iteration zwei liegen deutlich dichter an der vorgegebenen Referenz. Die Bipolarfolien mit einem Rezyklatanteil von 10 % - 20 % befinden sich in der Größe ihres ohmschen/kinetischen Widerstandes sogar in einem vergleichbaren Bereich – also dicht an der Referenz – wobei zu erkennen ist, dass die Folien mit steigendem Rezyklatanteil immer weiter von der Referenz abdriften. Auch die Proben mit einem Rezyklatanteil von 30 % befinden sich in einem vergleichbaren Bereich, jedoch waren beim Vermessen dieser Proben bereits Zersetzungerscheinungen und Undichtigkeiten (analog zur vorherigen Iteration, jedoch schwächer) zu bemerken. Aus den Proben lässt sich schließen, dass bei einem Recycling der Folien auf bis zu 20 % Rezyklat zurückgegriffen werden kann, ohne dass große Performance Einbrüche in Form von erhöhtem Widerstand zu erwarten sind. Ab einem Anteil von über 20 % ist der Performance-Verlust ebenfalls klein, jedoch treten dort bereits erste Nebenreaktionen auf, die in Form von erhöhtem kinetischem Widerstand bei den Messungen sichtbar werden. Dabei ist zu beachten, dass die Folien zwar ähnliche Widerstände wie die Referenz aufweisen, die Referenz jedoch im Vergleich zur BPP PPG86 bereits einen höheren Widerstand besitzt. Ebenfalls ist zu beachten, dass die Folien ohne vorherigen Kontakt mit Vanadiumelektrolyt recycelt wurden. Reichern sich die Platten während eines aktiven Einsatzes in einer Zelle mit Vanadium oder Schwefelsäure an, könnte dies zu Komplikationen beim Recycling führen, die wiederum einen negativen Einfluss auf die resultierenden Materialien haben. Nichtsdestotrotz kann das Verfahren für die Wiederverwendung von Materialrückständen, die bei der Produktion (speziell der Extrusion) der Folien anfallen, angewandt werden, um somit effektiv Material und Rohstoffe einzusparen.

2.1.2.3 AP3.3: Entwicklung eines Systemmodells über den gesamten Lebenszyklus einer VRFB

Das Gesamtsystem der VRFB sollte hinsichtlich der Faktoren der Kosteneffizienz, Ressourceneffizienz und einer Lebenszyklusanalyse der potentiellen Umwelteinwirkungen analysiert werden. Um diese Faktoren analysieren zu können, musste zunächst ein vollständiges Systemmodell der VRFB über den kompletten Lebenszyklus erstellt werden. Der vollständige Lebenszyklus beinhaltet die Phasen Rohstoffabbau, Herstellung, Produktion, Nutzung und das Lebensende (EoL). Die verwendete Modellierungs-Software war Umberto LCA+ in Verbindung mit der Datenbank ecoinvent 3.6 [20]. Das Modell wurde auf Basis des cut-off Ansatzes modelliert. Alle erstellten Modelle wurden mit der CML-2001 Methode als Beurteilung der Auswirkungen des Lebenszyklus (LCIA) analysiert. Bei der Berechnung der Wirkungsindikatoren wurde der Fokus auf folgende zehn Kategorien gelegt:

- AP (Versauerungspotenzial)
- EP (Eutrophierungspotenzial)
- PO (photochemische Oxidation)
- ADP (Abiotischer Ressourcenverbrauch)
- GWP (Treibhauspotenzial)
- ODP (Ozonabbaupotenzial in der Stratosphäre),
- TAETP (terrestrisches Ökotoxizitätspotenzial)
- FAETP (Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial)
- HTP (Humantoxizitätspotenzial)
- MAETP (marines aquatisches Ökotoxizitätspotenzial)

Die zu untersuchende VRFB hat eine Nettokapazität von 8 MWh und 1 MW Nettoleistung. Diese Annahme bildete das Basismodell. Der Betrachtungszeitraum der Batterie bezog sich auf 20 Jahre und es wurden 160 GWh Entladekapazität angenommen [21,22]. Der Stack, die Pumpen und die Wechselrichter müssen in diesem Zeitraum ein Mal komplett ausgetauscht werden. Der Elektrolyt hingegen kann die 20'000 Zyklen bzw. 20 Jahre ohne einen Austausch verwendet werden. Für die Bilanzierung wurden in der Nutzungsphase nur die entstehenden Energieverluste bilanziert und nicht die gespeicherte Energie (160 GWh). Durch die Bilanzierung der gespeicherten Energie würde das Ergebnis aufgrund der Technologie der erneuerbaren Energien verzerrt werden. Die funktionelle Einheit (FU) ist definiert als die Bereitstellung von 1 kWh. Die Erstellung des Ökobilanz-Modells wurde zunächst auf Bilanzen von Weber et al. [14] erstellt. Aufgrund von verschiedenen Annahmen bei Weber et al. [14] wurde das Modell jedoch wieder verworfen. Es wurden anschließend vollständig neue Bilanzen für die VRFB berechnet, die auf eigenen Berechnungen, Primärdaten, aber auch Patenten basieren. Somit war eine der Hauptaufgaben des Projektes, erstmals ein valides Modell der VRFB zu bilanzieren und in Umberto zu integrieren. Durch die Unterstützung verschiedener europäischer Forschungsinstitute war es ebenfalls möglich, nach der Fertigstellung des Modells einen Standard [23] für RFB zu verfassen und zu publizieren.

Das Vanadiumpentoxid (VP) für den Elektrolyten wird in der Literatur [14,24,25] als besonders emissionsintensiv beschrieben, es gibt jedoch keinen validen Datensatz für das VP und in der Literatur wird dieser essentielle Baustein für eine Ökobilanz nur oberflächlich betrachtet. In der Literatur wurden Annahmen aus der Stahlherstellung verwendet, da VP hauptsächlich ein Nebenprodukt bei der Stahlherstellung ist. Generell wird 80 % des Vanadiums weltweit aus Magnetiten gewonnen [26]. Unser Ansatz [7] unterscheidet sich zu den bereits existierenden LCA durch den hohen Detailgrad der Bilanzierung, die Transparenz sowie durch die Verwendung von Primärdaten. Das untersuchte Erz für unseren Datensatz hat einen VP-Gehalt von 1,65 Gew% und stammt aus der Mapochs Mine in Südafrika [27,28]. Bei der Bilanzierung müssen insbesondere die Anteile des VPs beachtet werden, welche technisch und wirtschaftlich nicht extrahiert werden können. In Abbildung 28 sind die einzelnen Schritte für die Extrahierung des VPs schematisch dargestellt.

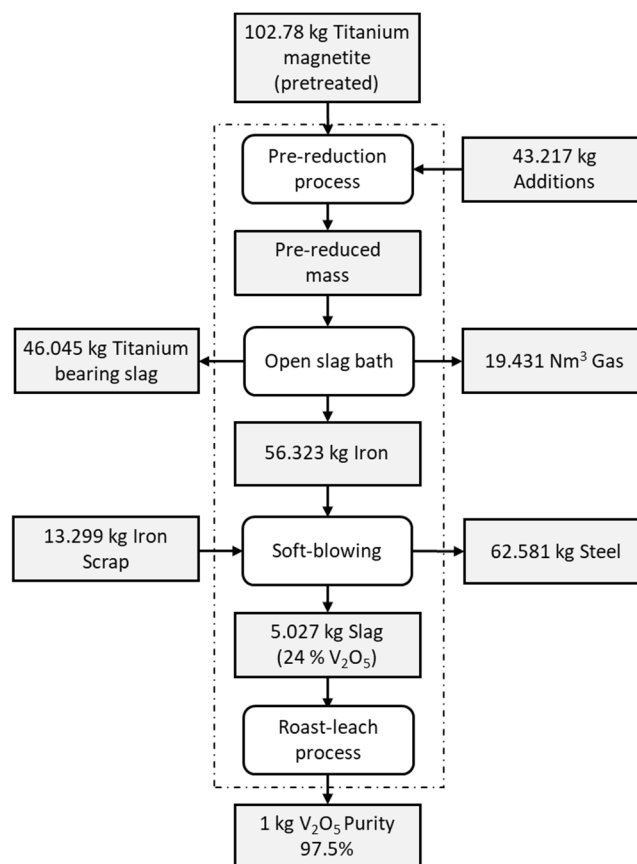


Abbildung 28: Schematische Darstellung für die Herstellung für 1 kg Vanadiumpentoxid [7]

Bevor das VP im Röst-Lauge Prozess mit einer Reinheit von 97,5 Gew% gewonnen werden kann, hat die Schlacke nach dem Frischungsprozess einen Anteil von 24 Gew% VP. Die genauen chemischen Zusammensetzungen sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der Vanadiumschlacke in Gew% [7,29]

MgO	Al₂O₃	SiO₂	CaO	TiO₂	V₂O₅	Cr₂O₃	MnO	FeO
4	5	15	5	9	24	5	3	29
Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
2,4	2,6	7	3,6	5,4	13,4	3,4	2,3	22,5

Anschließend wurden mittels Labordaten und der Reaktionsbedingungen der verschiedenen Röst-Lauge Prozesse die Energie- und Massenbilanzen bestimmt. Das VP hat abschließend eine Reinheit von 97,5 Gew% und die weiteren Fremdstoffe sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung des Vanadiumpentoxids in Gew% [7]

Al₂O₃	SiO₂	CaO	V₂O₅	Cr₂O₃
1	0,52	0,23	97,5	0,41

Die Reinheit von 97,5 Gew% entspricht nicht dem GfE-Standard und ist dementsprechend nicht ausreichend für die Verwendung im Elektrolyten [30,31]. Labordaten für die Reinheit eines entsprechend 99,6 Gew% reinen VPs konnten nicht erhoben werden [31]. Aufgrund der vorherigen Berechnungen kann davon ausgegangen werden, dass die zusätzlichen entstehenden Emissionen keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis haben. In der Literatur gibt es jedoch keine validen Daten für die Herstellung von hoch reinem VP, dieser Aspekt muss zukünftig noch genauer betrachtet werden. Allgemein sind die Auswirkungen von Unreinheiten im Elektrolyten noch nicht ausreichend erforscht [13]. Auf dem Markt gibt es keinen Standard für den Elektrolyten, wenn auch eine hohe Reinheit von den Kunden nachgefragt wird [32].

In Abbildung 29 sind die resultierenden CO₂-Äquivalente bei der Herstellung des Stahls und des VPs dargestellt. In der Abbildung sind alle entstehenden Emissionen für die jeweiligen Bearbeitungsschritte dargestellt, die für die Extraktion von 1 kg VP mit einer Reinheit von 97,5 Gew% verursacht werden.

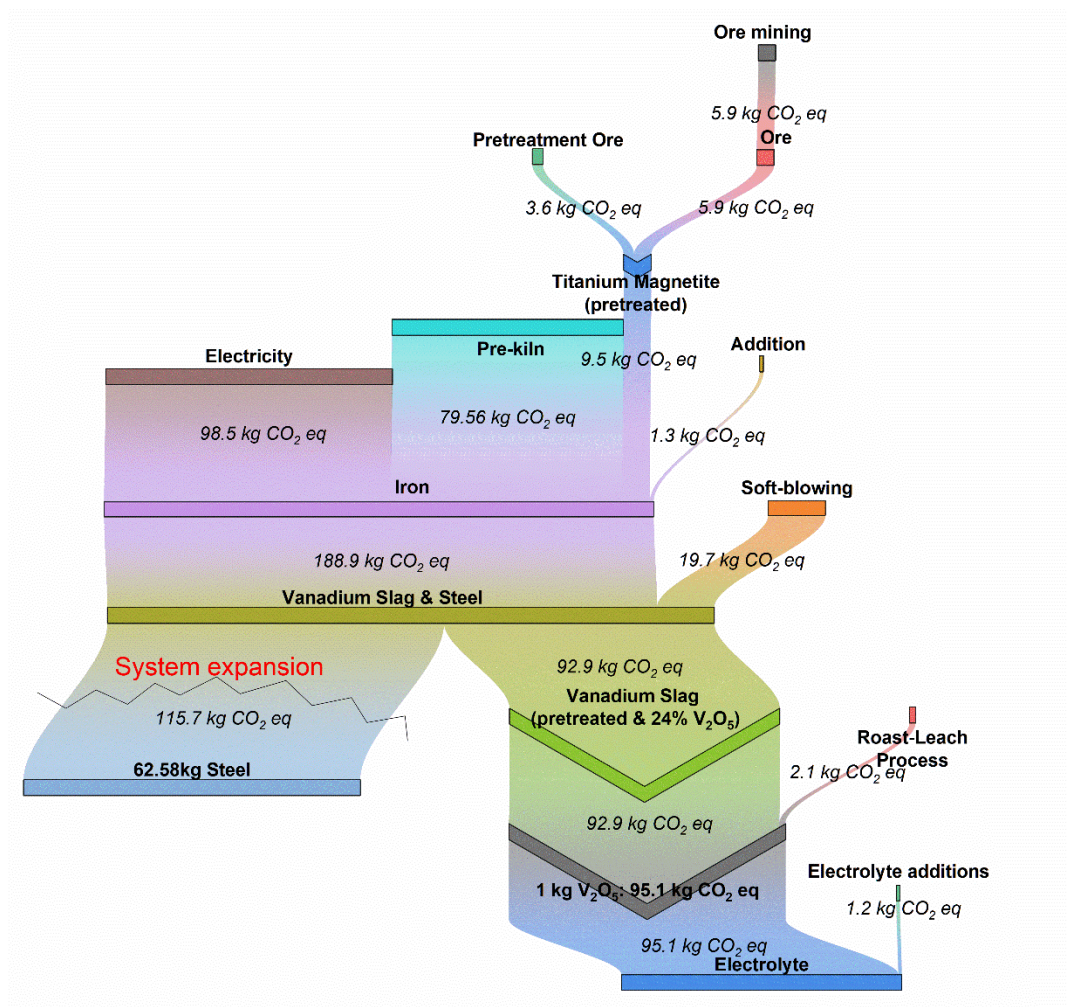


Abbildung 29: Resultierende CO₂-Äquivalente während des Herstellungsprozesses von Stahl und Vanadiumpentoxid [7]

Die Daten basieren auf den bereits vorgestellten Annahmen. Die Allokation der Emissionen wurde aufgrund des Multi-Output Verfahrens mittels einer Systemerweiterung gelöst. Dafür wurde ein Referenz-Modell eines durchschnittlichen Stahlprozesses modelliert und die Emissionen entsprechend der Emissionen des Stahls allokiert. Die Systemerweiterung stellt laut den ISO Standards 14040, 14044 und 20915 [33–35] die hochwertigste Lösung für den untersuchten Fall da. Die Daten wurden entsprechend im Modell integriert. Entsprechend wurden, für die bereits oben vorgestellten Wirkungsindikatoren, die Emissionen berechnet. Das Treibhauspotenzial für die FU beträgt 0,045 kg CO₂ (kWh)⁻¹, weitere FUs für weitere Wirkungsindikatoren sind in Abbildung 30 illustriert.

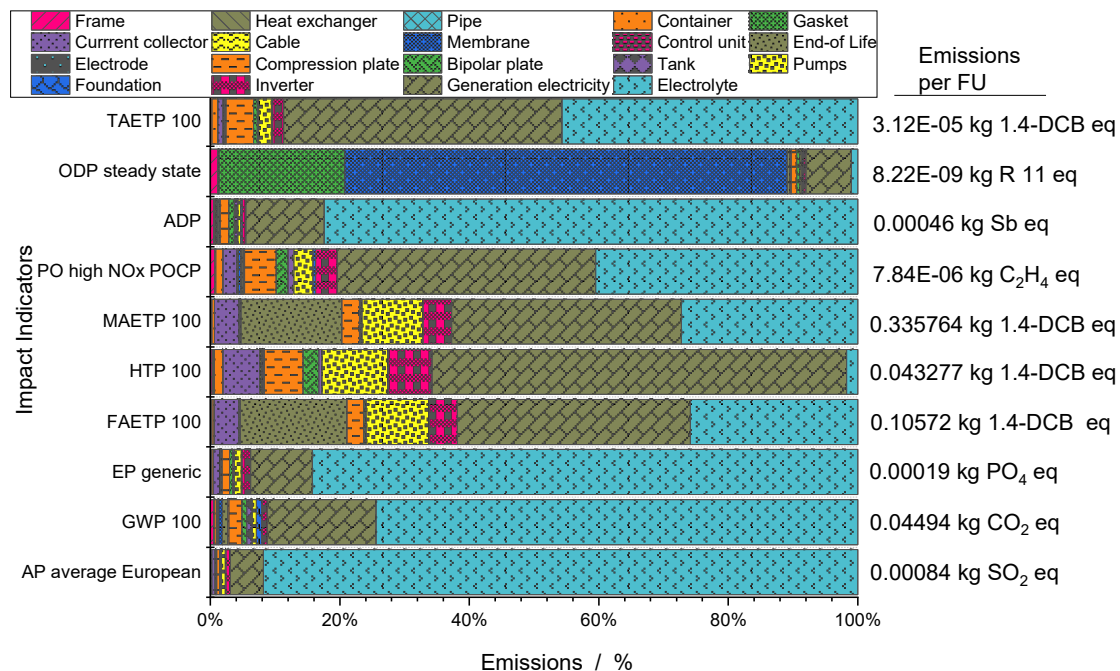


Abbildung 30: Prozentualer Anteil der VRFB Komponenten an den verschiedenen Wirkungsindikatoren. Folgende Wirkungsindikatoren wurden analysiert: AP (Versauerungspotenzial), EP (Eutrophierungspotenzial), PO (photochemische Oxidation), ADP (Abiotischer Ressourcenverbrauch), GWP (Treibhauspotenzial), ODP (Ozonabbaupotenzial in der Stratosphäre), TAETP (terrestrisches Ökotoxizitätspotenzial), FAETP (Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial), HTP (Humantoxizitätspotenzial), MAETP (marines aquatisches Ökotoxizitätspotenzial) [7]

Der Elektrolyt dominiert die CO₂ Äquivalente mit 74,4 %. Der zweitgrößte Faktor ist die Bereitstellung der erneuerbaren Energien mit 16,7 %. Die Energieverluste werden durch eine Windanlage (onshore) für den Standort Deutschland bereitgestellt. Die Modellierung mit einer Photovoltaikanlage hätte ein Vielfaches an Emissionen verursacht. Folglich sind die zwei größten Hebel zum einen die Aufbereitung des Elektrolyten und zum anderen auch eine Steigerung des Wirkungsgrads der Batterie. Die Kationen-Tauscher-Membran hat lediglich einen Anteil am GWP von 0,56 %, jedoch dominiert die perfluorierte Membran das ODP (Ozonabbaupotenzial in der Stratosphäre) mit 68,4 %. Trotz des geringen Gewichts von 169 kg, welches nur 0,000092 % des Gesamtsystems ausmacht, hat die Membran einen verhältnismäßig hohen Anteil. Die BPP verursacht 0,72 % der CO₂-Emissionen, jedoch ist ein verhältnismäßig großer Anteil von 2,4 % an dem HTP festzustellen. Aufgrund des hohen Elektrolytanteils und der Bereitstellung der Energie an den Emissionen sind in Abbildung 31 die prozentualen Anteile der Komponenten an den jeweiligen Wirkungsindikatoren ohne die Berücksichtigung dieser zwei Faktoren illustriert.

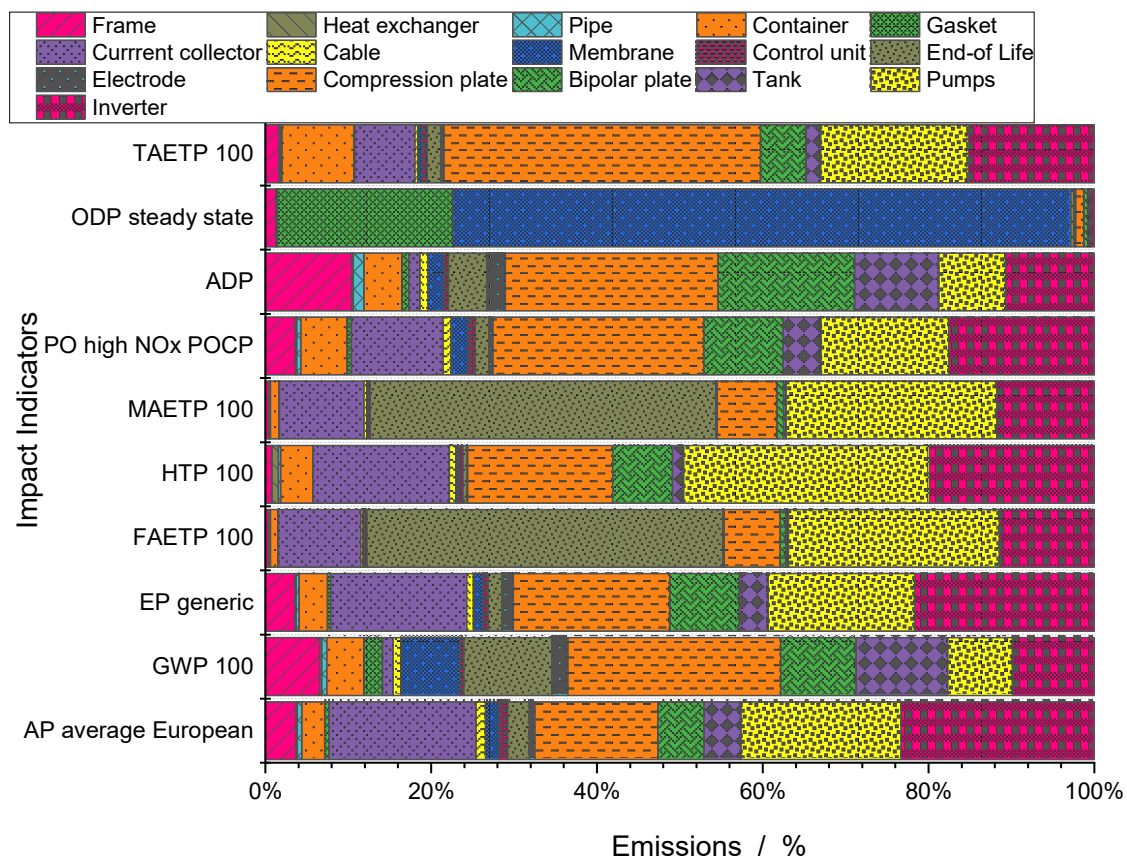


Abbildung 31: Prozentuale Emissionen der Vanadium-Flow-Batterie ohne die Bilanzierung des Elektrolyten sowie der Bereitstellung der Energie. Folgende Wirkungsindikatoren wurden analysiert: AP (Versauerungspotenzial), EP (Eutrophierungspotenzial), PO (photochemische Oxidation), ADP (Abiotischer Ressourcenverbrauch), GWP (Treibhauspotenzial), ODP (Ozonabbaupotenzial in der Stratosphäre), TAETP (terrestrisches Ökotoxizitätspotenzial), FAETP (Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial), HTP (Humantoxizitätspotenzial), MAETP (marines aquatisches Ökotoxizitätspotenzial)

Dadurch werden die Emissionen der einzelnen Komponenten für die jeweiligen Wirkungsindikatoren deutlich.

Nach einer Validierung und Publikation der Bilanzen und des Modells wurde anhand von Primärdaten das System CellCube FB500-2000 von Enerox nachgebaut. Die FB500-2000 hat eine Leistung von 500 kW und 2000 kWh und ist das aktuelle Modell der Firma Enerox. Die größten Unterschiede sind in der Zellgeometrie, aber auch im generellen Aufbau des Systems zu finden, denn Enerox verbaut alle Komponenten ausschließlich in Containern. Des Weiteren wurden verschiedene Standorte, erneuerbare Energien und Wirkungsgrade der Batterie überprüft. Die Standorte beziehen sich auf tatsächliche oder geplante Projekte von Enerox, damit möglichst realistische Szenarien untersucht werden können. Für die Berechnung wurden 19 unabhängige Modelle bilanziert und erstellt. Für jedes Modell wurden die Transportdaten, Wirkungsgrad, Elektrolytmenge, erneuerbare Energie, Energieverluste sowie die standortspezifischen Faktoren angepasst. In der Literatur [36] wurde bei einer Veränderung des Wirkungsgrads nur die Verluste bei der Energiebereitstellung untersucht,

jedoch muss dafür auch die Veränderung bei der Menge des Elektrolyten beachtet werden. Es wurden 70 %, 75 % und 80 % Systemeffizienz der Batterie angenommen. Die Auswirkungen der Veränderung des Wirkungsgrads sind durch die Fehlerbalken dargestellt. Diese Faktoren wurden in Abbildung 32 dargestellt. Generell wird deutlich, wie relevant die Verbesserung des Systemwirkungsgrads der Batterie ist. Folglich müssen neue Konzepte, Fertigungsverfahren sowie Materialien weiterhin in der Batterie getestet und angepasst werden. Die nächste Generation der BPP bilden die Bipolarfolien, diese wurden ebenso in diesem Projekt analysiert. Es wurden dafür vom ZBT eine neue Folien-Extrusionslinie konstruiert und entsprechend Versuche gefahren. Das ZBT hat entsprechend Folien mit einem Rezyklatanteil von 10 %-30 % bereitgestellt, welche anschließend charakterisiert wurden. Ebenso müssen weitere zukünftige Fertigungsverfahren wie das 3D-Drucken analysiert werden [37].

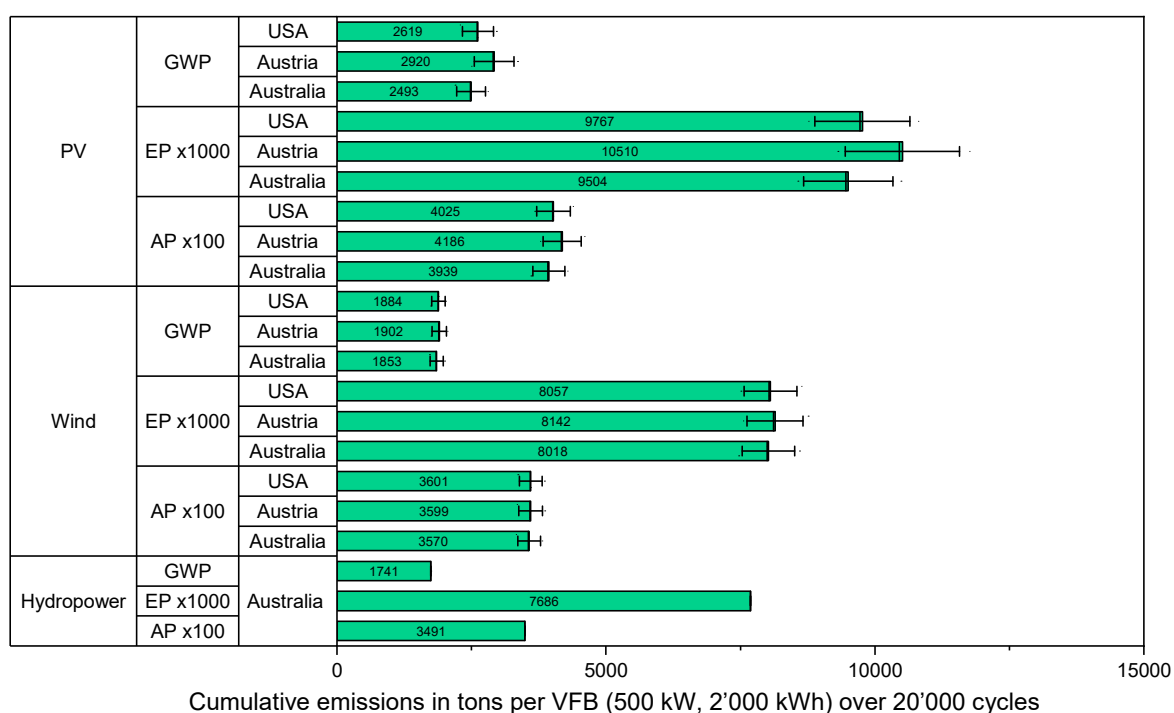


Abbildung 32: Resultierende Emissionen der VRFB über den Lebenszyklus. Folgende Wirkungsindikatoren wurden analysiert: AP (Versauerungspotenzial), EP (Eutrophierungspotenzial), GWP (Treibhauspotenzial)

Das geringste CO₂-Äquivalent tritt in den untersuchten Szenarien (Windenergie und Photovoltaik) bei dem Standort Australien auf. In diesem Fall wird die Energie durch Windkraft bereitgestellt und der Wirkungsgrad der Batterie beträgt 80 %. Es werden in diesem Fall (0,043 kg CO₂ eq (kWh)⁻¹) verursacht. Dieses Ergebnis entspricht und bestätigt die Annahmen und Ergebnisse aus dem Modell der großen Stacks. Das schlechteste Ergebnis wird mit dem geringsten Wirkungsgrad, der Bereitstellung des Stroms durch Photovoltaikanlagen und mit dem Standort Österreich erzielt. Generell können für den Standort Österreich durch die Wahl der erneuerbaren Energie die Emissionen um 35 % gesenkt werden. Die Annahme von Windenergie bei verschiedenen Standorten hat keinen wesentlichen Einfluss auf Emissionen. Die Annahme von Wasserkraft bildet die geplante Kopplung eines Wasserkraftwerkes und

einer VRFB in Australien ab. Dieser potentielle Standort in Verbindung mit der erneuerbaren Technologie wird bei Enerox zum jetzigen Zeitpunkt geplant.

In Abbildung 32 wird ebenfalls die Bedeutung der erneuerbaren Technologie deutlich. Abhängig von der erneuerbaren Energie sind auch die Standorte der Batterie relevant. Inwiefern der Transport der Batterie einen Einfluss auf die Gesamtemissionen hat, wird in Abbildung 32 nicht deutlich, deswegen wurden für Szenario „Australien“ in Abbildung 33 die verschiedenen Faktoren zu sechs Kategorien zusammengefasst.

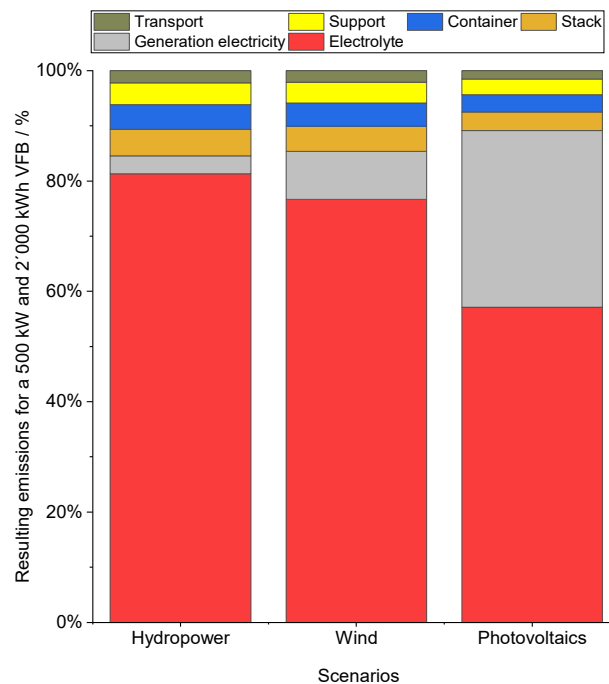


Abbildung 33: Aufschlüsselung der gruppierten Treibhauspotenziale für das Szenario der Energieeffizienz 75 % mit dem Standort Australien.

Der Elektrolyt dominiert mit 57 % bis 81 % alle drei Szenarien. Die Bereitstellung der Energie verursacht ebenfalls einen erheblichen Teil der CO₂-Äquivalente. Der geringste prozentuale Anteil von 3,2 % wird im Szenario der Wasserkraft verursacht, wohingegen der größte Anteil von 32 % durch die Photovoltaikanlagen verursacht wird. Im Windszenario hingegen sind es lediglich 8,6 %. In diesem Szenario hat der Stack einen Anteil von 4,6 %. Die BPP hat in diesem Szenario einen Anteil von 0,24 % am GWP.

Eine der Kategorien bildet der Transport aller Komponenten, denn in der Literatur [38,39] wurde insbesondere der Transport des Elektrolyten als besonders emissionsintensiv beschrieben. Diese Aussage konnte, wie in Abbildung 33 zu sehen ist, durch die Berechnungen widerlegt werden. Dies gilt ebenso für das worst-case Szenario bezüglich des Transports, welches aufgrund der langen Transportstrecke das Szenario mit den USA bildet. In diesem hat der Transport des Elektrolyten aus China nur einen Anteil von 3 % am GWP (Szenario Wirkungsgrad von 75 %), obwohl der Elektrolyt 70 % des Gesamtgewichtes (~135 t) der VRFB darstellt. Es resultieren jedoch 57 % der verursachten CO₂-Äquivalente durch den Transport des Elektrolyten mittels LKW nach Chicago. Die Transportstrecke des LKWs beträgt vom Hafen in Baltimore bis nach Chicago ~1100 km. Die restlichen Emissionen entstehen

durch die Seestrecke, welche ~20'000 km beträgt. Folglich ist die Wahl des Transportmittels für den Anteil an den Gesamtemissionen entscheidend.

Das Kostenmodell wurde anhand der VRFB mit den großen Stacks berechnet. Aufgrund stark schwankender Preise bei den verwendeten Materialien wurden einzelne Komponenten gesondert berechnet. Die Kosten von $493,48 \text{ € (kWh)}^{-1}$ wurden mit Daten aus der Literatur [40] validiert, welche in dem aktuellsten Kostenmodell von Tarroja et al. $473,32 \text{ € (kWh)}^{-1}$ betragen. Die Rechnung basiert auf einem Zins von 2 %. Die Komponenten wurden in der Literatur teilweise nicht ausreichend beschrieben, dementsprechend wurde die Kostendaten erneut berechnet und bilanziert. In Abbildung 34 sind die Systemkosten des Modells für 1 MW und 8 MWh illustriert.

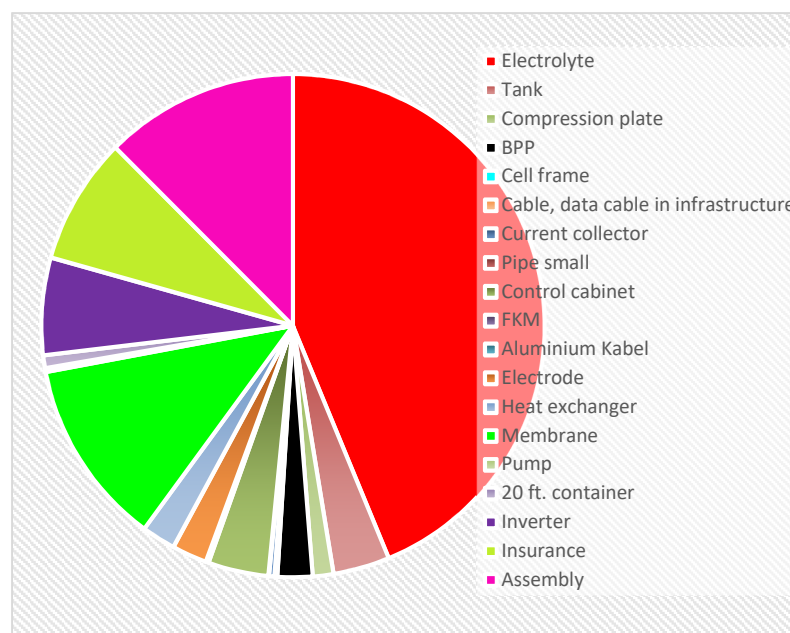


Abbildung 34: Aufschlüsselung der Systemkosten der VRFB bei 1 MW Leistung und 8 MWh Kapazität.

Der Elektrolyt dominiert, wie auch bei den Emissionen, die Kostenstruktur der VRFB mit einem Anteil von 43,7 %. Der zweitgrößte Teil von 12,5 % der Kosten resultiert aus dem Zusammenbau der einzelnen Komponenten, da diese Arbeit bis jetzt wenig automatisiert ist. Der Stackzusammenbau bietet dementsprechend noch ein großes Kostenreduzierungspotential, wohingegen sich die weiteren Arbeitsschritte wenig bis gar nicht automatisieren lassen. Ein ebenso erheblicher Teil der Kosten resultiert durch die Nafion-Membran, dieser Anteil ist mit 12 %, in Abhängigkeit von der Menge, signifikant hoch. In Abbildung 35 werden die einzelnen Kostenpositionen im Stack genauer aufgeschlüsselt.

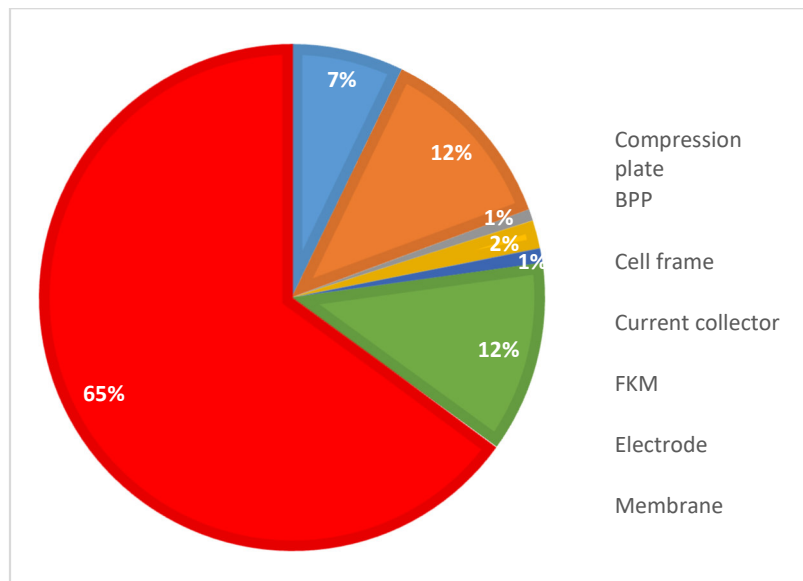


Abbildung 35: Aufschlüsselung der prozentualen Kosten des Stacks

Bei diesem Stackaufbau hat die BPP einen prozentualen Kostenanteil des Stacks von 12 Gew%, wohingegen die Membran einen Kostenanteil des Stacks von 65 Gew% hat.

Das Fazit für dieses Arbeitspaket ist, dass der Elektrolyt für einen Großteil der Emissionen in verschiedenen Wirkungsindikatoren sowie für die Kosten verantwortlich ist. Folglich wurde ebenfalls, unabhängig von den Projektzielen, die Aufbereitung des Elektrolyten untersucht.

2.1.2.4 AP 3.4: Bewertung von Potentialen des closed-loop Recyclings

Basierend auf den Ergebnissen und Recyclingpfaden wurden die Daten der Projektteilnehmer im Systemmodell eingefügt. Das Recycling von BPP ist grundsätzlich möglich, jedoch sind die Leistungsparameter und insbesondere die elektrische Leitfähigkeit abhängig von dem Anteil des Rezyklats. Dazu wurden vom ZBT, TUC sowie Eisenhuth ausreichend Tests durchgeführt.

Für die BPP wurde als Ursprungsmaterial das PPG86 von Eisenhuth angenommen. Dieses beinhaltet 86 Gew% Graphit sowie 14 Gew% Polypropylen (PP). In mehreren Modellen wurden verschiedene Anteile an Rezyklat angenommen. Generell ist zu den Materialien zu sagen, dass diese erheblichen Unterschiede bezüglich der CO₂-Emissionen aufweisen, denn der Graphit ist nur auf Grund des hohen prozentualen Anteils am Gewicht für einen Großteil der Emissionen verantwortlich. Mit 2,2 kg CO₂ eq (kg)⁻¹ hat das PP 46,3 % mehr CO₂-Emissionen als der Graphit. Wie in Abbildung 36 zu sehen ist, muss diese Aussage jedoch relativiert werden.

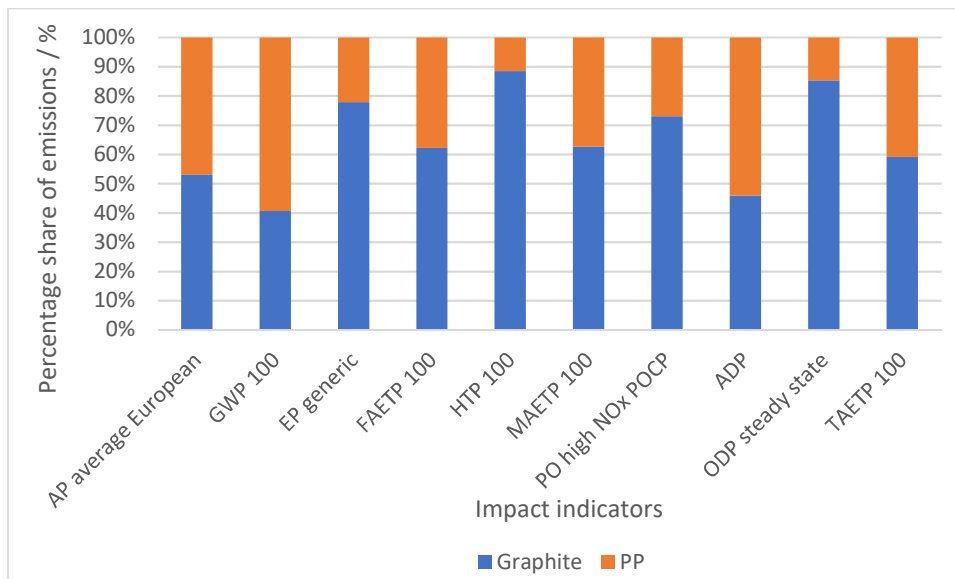


Abbildung 36: Entstehende Emissionen von PP und Batterie-Graphit bei gleichem Massenanteil. Folgende Wirkungsindikatoren wurden analysiert: AP (Versauerungspotenzial), EP (Eutrophierungspotenzial), PO (photochemische Oxidation), ADP (Abiotischer Ressourcenverbrauch), GWP (Treibhauspotenzial), ODP (Ozonabbau­potenzial in der Stratosphäre), TAETP (terrestrisches Ökotoxizitätspotenzial), FAETP (Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial), HTP (Humantoxizitätspotenzial), MAETP (marines aquatisches Ökotoxizitätspotenzial)

Das GWP sowie das ADP sind die einzigen der untersuchten Wirkungsindikatoren, bei welchem das Graphit weniger emissionsintensiv ist. Ein Recycling wäre hier auch auf Grund der EU Kritikalität des Graphits essentiell [41]. Vanadium ist ebenfalls ein EU kritisches Material. Sowohl Vanadium (39 %), als auch der natürliche Graphit (69 %) werden hauptsächlich aus China importiert. Um langfristig, insbesondere von China, unabhängig zu werden ist die Kreislaufwirtschaft essentiell [41]. Dazu sind gesonderte Studien notwendig. Nichtsdestotrotz kann für die VRFB ein Vorteil gegenüber anderen Batterien vermutet werden, da andere Speichertechnologien in höherer Abhängigkeit zu seltenen Erden stehen.

Für eine isolierte Betrachtung wurden unter anderem zwei modifizierte Modelle für die BPP erstellt. Das erste Modell wurde ohne Rezyklat modelliert und bei dem zweiten Prozess wurden 20 % Rezyklat angenommen. Die 20 % Rezyklat sind definiert als Fertigungsverluste, aber explizit, aufgrund der zu hohen Verunreinigungen, nicht als Fräs- und Staubreste. Die damit zusammenhängenden Schredderprozesse wurden hinzugefügt und entsprechend angepasst. Das zu schreddernde Material wurde entsprechend des cut-off Ansatzes als emissionsfrei bilanziert und es wurden nur die zusätzlichen Folgeprozesse berechnet. Die Ergebnisse der beiden Modelle sind in Abbildung 37 illustriert. In diesem Modell wird deutlich, dass ein potientiell­es Recycling in fünf der zehn Kategorien ökologisch nicht sinnvoll wäre. Die Aussage muss jedoch ebenfalls relativiert werden, da für eine allgemeingültige Aussage ein standardisierter, valider und geprüfter Datensatz verwendet wurde.

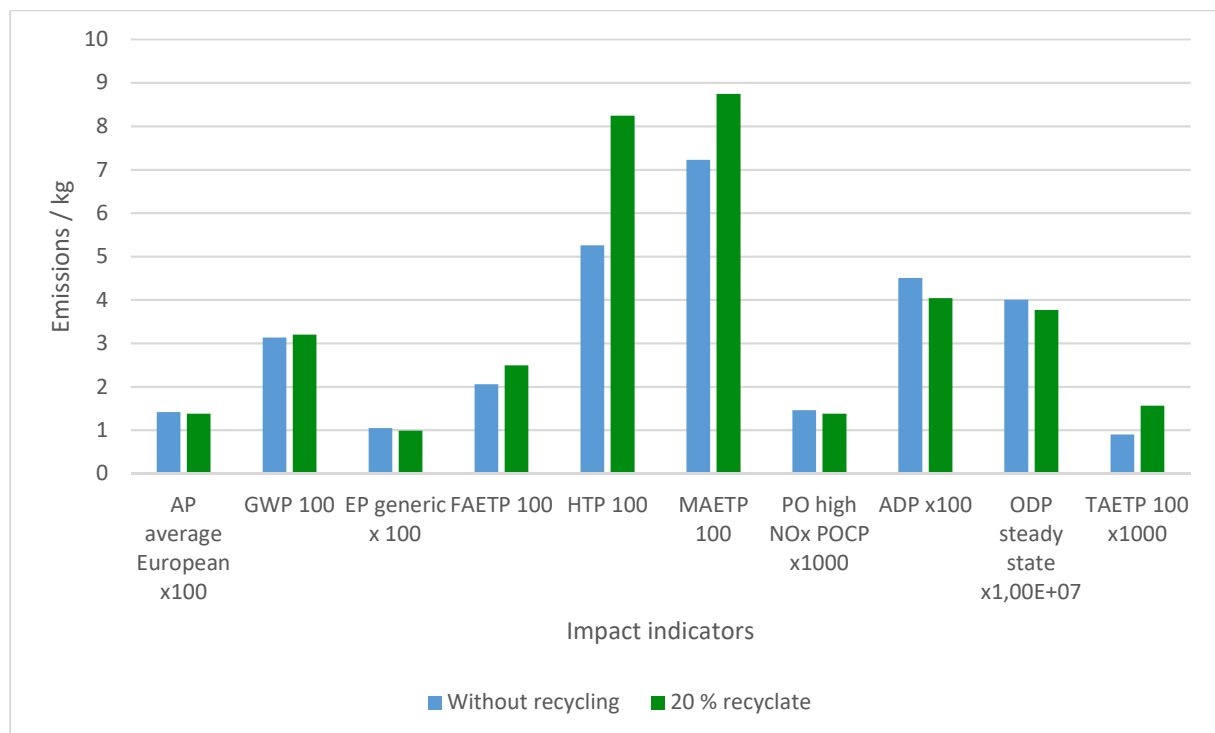


Abbildung 37: Emissionen der BPP für die Fertigung ohne einen Rezyklatanteil und mit einem Rezyklatanteil von 20%. Die Modellierung erfolgte ohne die Anpassung der Datensätze. Folgende Wirkungsindikatoren wurden analysiert: AP (Versauerungspotenzial), EP (Eutrophierungspotenzial), PO (photochemische Oxidation), ADP (Abiotischer Ressourcenverbrauch), GWP (Treibhauspotenzial), ODP (Ozonabbaupotenzial in der Stratosphäre), TAETP (terrestrisches Ökotoxizitätspotenzial), FAETP (Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial), HTP (Humantoxizitätspotenzial), MAETP (marines aquatisches Ökotoxizitätspotenzial)

Der Datensatz wurde anschließend für die befindliche Ausgangssituation auf Konsistenz geprüft und entsprechend der Gegebenheiten modifiziert. In Abbildung 38 sind die neuen Erkenntnisse abgebildet. Es wird nun deutlich, dass ein Recycling in allen untersuchten Wirkungsindikatoren ökologisch sinnvoll ist. Für die Bilanzierung wurde der durchschnittliche Strommix angenommen. Bei einer Bereitstellung der Energie durch erneuerbare Energien wären die Emissionsreduzierungen deutlich höher, da die zusätzlichen Fertigungsschritte insbesondere durch einen zusätzlichen Energiebedarf bilanziert werden.

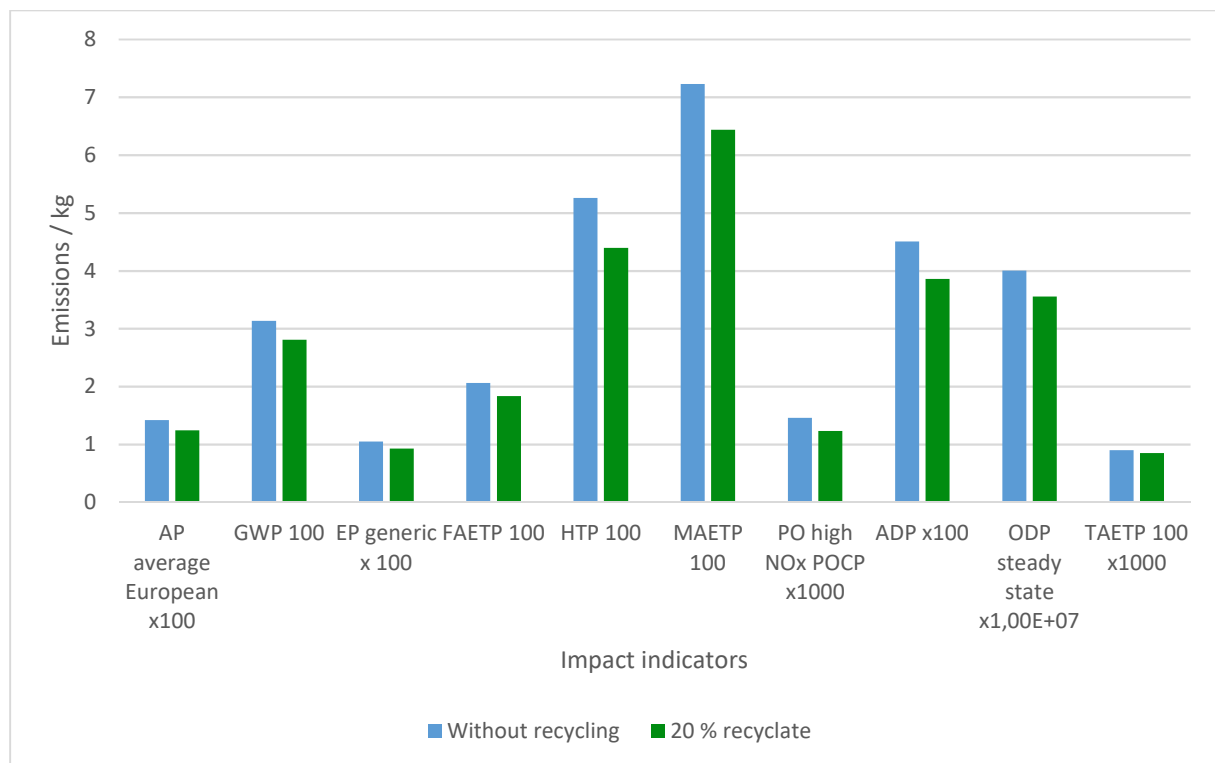


Abbildung 38: Emissionen der BPP für die Fertigung ohne einen Rezyklatanteil und mit einem Rezyklatanteil von 20 %. Die Modellierung erfolgte mit der Anpassung der Datensätze an die Produktionsbedingungen. Folgende Wirkungsindikatoren wurden analysiert: AP (Versauerungspotenzial), EP (Eutrophierungspotenzial), PO (photochemische Oxidation), ADP (Abiotischer Ressourcenverbrauch), GWP (Treibhauspotenzial), ODP (Ozonabbau­potenzial in der Stratosphäre), TAETP (terrestrisches Ökotoxizitätspotenzial), FAETP (Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial), HTP (Humantoxizitätspotenzial), MAETP (marines aquatisches Ökotoxizitätspotenzial)

Somit ist die Aussage zu dem Recycling nun allgemeingültig und die Datenlage wurde verbessert. Die in diesem Projekt untersuchten Folien sind aufgrund des geringeren Materialaufwandes zu bevorzugen. Die Emissionen sinken nahezu linear mit dem reduzierten Materialaufwand. In dem Projekt wurden verschiedene Dicken der Platten oder Folien vom ZBT und Eisenhuth erfolgreich produziert. Diese Aussage, aber auch die oben getroffenen Aussagen sind jedoch nur valide, wenn langfristig die Performance und die Lebensdauer der BPP gleichbleibt. Ebenso müssen die Fertigungsverluste minimiert werden, denn sollten die Fertigungsverluste signifikant steigen, muss das Verfahren erneut analysiert werden. Ebenso konnte durch das direkte Prägen des einseitigen Strömungsfelds 1,5 % an Material eingespart werden. Dies scheint zunächst nicht viel zu sein, jedoch ist für die Betrachtung wichtig, dass die dadurch entstehenden Stäube und Fräsreste nicht recycelbar sind. Die Berechnungen für die Materialersparnis bezieht sich auf ein interdigitales, Breite und Tiefe wechselseitig ab-/ und zunehmendes Strömungsfeld. Die Verluste durch das Fräsen von Strömungsfelds sind jedoch stark abhängig von verschiedenen Faktoren der BPP. Des Weiteren ist ein Fortschritt die Nutzung eines kontinuierlichen Extrusionsprozesses, dieser verursacht im Mittel, abhängig von dem Extruder, mit $0,53 \text{ kWh (kg)}^{-1}$ nur rund 56% des Energiebedarfs eines Spritzgußverfahrens. Diese Daten beziehen sich auf Mittelwerte und sind stark abhängig von dem Betrieb der Produktionslinien. Insbesondere die Zieldicke hat einen Einfluss auf den

Energiebedarf des Extrudierens, da bei einem dünneren Endprodukt mit deutlich höherem Druck gearbeitet werden muss. Außerdem können beim Extrudieren ebenfalls geringere Materialdicken erzielt werden, womit PP und Graphit eingespart werden können. Es hat sich jedoch auch gezeigt, dass bei einem Spritzguß tendenziell prozentual mehr Rezyklat verwendet werden kann, nichtsdestotrotz ist im Normalfall aufgrund des geringeren Materialaufwands ein Extrudieren zu bevorzugen. Insbesondere die Opferkavitäten sind im Spritzguß ausschlaggebend, da durch diese der Materialaufwand deutlich steigt.

Es wurden auch weitere Recyclingpfade untersucht, wie bspw. die Pyrolyse. Aus ökologischer Sicht ist dieses Verfahren für BPP nicht sinnvoll, des Weiteren sind die Veränderungen auf das Graphit unklar. Dies hat erneut die von den Projektpartnern gewählten Recyclingpfade bekräftigt.

Durch ein potientiell Recycling können die Kosten des BPP-Materials um ~50 % gesenkt werden. Bei einem Rezyklatanteil von 20 Gew% entspricht dies einer Kostenreduzierung von ~10 Gew%. Bei der Berechnung ist eine Reinigung des Materials bzw. ein erhöhter Verschleiß der Maschinen nicht berücksichtigt. Durch die Verunreinigung des Materials mit Vanadium bzw. Schwefelsäure kann es zu einem erhöhten Verschleiß, insbesondere des Extruders, kommen. Der Grad der benötigten Reinigung des Materials bzw. des tolerierbaren Verunreinigungsgrads ist nicht bekannt.

In Abbildung 30 wurde bereits gezeigt, dass die meisten Emissionen durch den Elektrolyten verursacht werden. Dementsprechend wurden verschiedene Verunreinigungen im Elektrolyten analysiert und entsprechende Aufbereitungsschritte für die Massen- und Energiebilanzen berechnet. Die Auswirkungen einer potentiellen Aufbereitung des Elektrolyten führt zu einer signifikanten Emissionsreduzierung. In Abbildung 39 sind die Auswirkungen durch die Aufbereitung des Elektrolyten illustriert. Die Abbildung zeigt einen potentiellen Verlauf der Emissionen nach der Aufbereitung des Elektrolyten. Der tatsächliche Verlauf ist insbesondere abhängig von der Art der Verunreinigung sowie dem notwendigen Konzentrationsausgleich mit VP. In der linken Grafik wird gezeigt, wie viel prozentuale Emissionen bei einem „Reuse“ nach der der Aufbereitung des Elektrolyten für die VFB bei dem jeweiligen Wirkungsindikator im zweiten Lebenszyklus anfallen würden. In der rechten Grafik werden 5 Zyklen bzw. 100 Jahre betrachtet und die Gesamtemissionen der VFB inklusive der Aufbereitung des Elektrolyten werden über die Lebensphasen verteilt. Dadurch resultieren pro Lebenszyklus signifikant weniger CO₂-Äquivalente und die Reduzierung der entstehenden Emissionen werden, abhängig vom Betrachtungszeitraum, im Vergleich zur Betrachtung nur eines Lebenszyklus visualisiert.

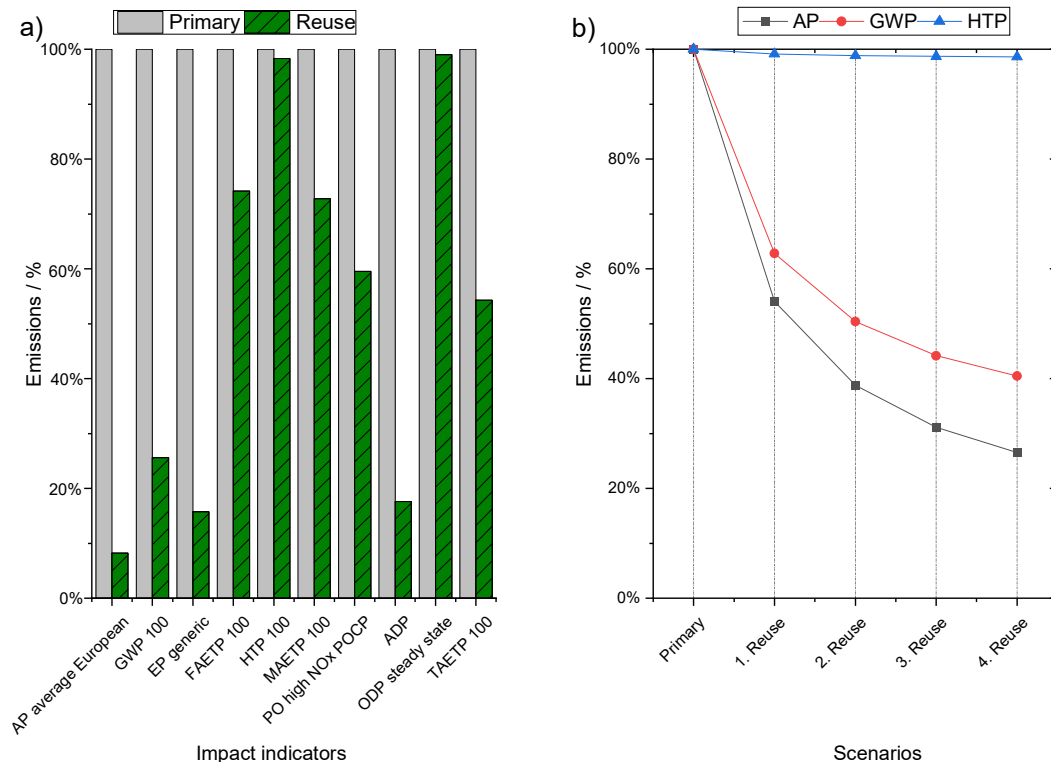


Abbildung 39: (a) Vergleich der potentiellen Umweltauswirkungen einer 1MW/8MWh-Vanadium-redox-Flow-Batterie (VRFB) mit primärem Vanadium Elektrolyt und der Wiederverwendung des Elektrolyten (Null-Emissionen im zweiten Lebenszyklus des Elektrolyten). (b) Entwicklung der potentiellen Umweltauswirkungen der VRFB für bis zu vier Wiederverwendungszyklen des Elektrolyten in einer neuen VRFB (Die Emissionen des Primärelektrolyten wurden gleichmäßig auf die Lebenszyklen verteilt). Folgende Wirkungsindikatoren wurden analysiert: AP (Versauerungspotenzial), EP (Eutrophierungspotenzial), PO (photochemische Oxidation), ADP (Abiotischer Ressourcenverbrauch), GWP (Treibhauspotenzial), ODP (Ozonabbau-potenzial in der Stratosphäre), TAETP (terrestrisches Ökotoxizitätspotenzial), FAETP (Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial), HTP (Humantoxizitätspotenzial), MAETP (marines aquatisches Ökotoxizitätspotenzial)

Die Emissionen der Aufbereitung sind jedoch stark abhängig von der Art der Verunreinigung sowie von dem Konzentrationsverlust. Bei einem Konzentrationsverlust muss Primär-VP hinzugefügt werden. Das VP macht bei den meisten Wirkungsindikatoren einen Großteil der Emissionen aus. Die genauen Berechnungen werden im Erfolgskontrollbericht näher ausgeführt, da aktuell an der Publikation der gesammelten Daten gearbeitet wird. Die Idee der Aufbereitung des Elektrolyten ist während der Durchführung des Projekts entstanden und war kein Bestandteil der zu erreichenden Ziele des Projekts.

Das Recycling der VRFB Komponenten bietet ein hohes Potential zur Reduktion der Emissionen. Um ein abschließendes valides Ergebnis für die vollständige VRFB zu erhalten, fehlen jedoch noch weitere Tests. Insbesondere die Lebensdauer der verschiedenen Komponenten muss weiterhin analysiert werden. Für eine umfassende Analyse müssen die Fehlerwahrscheinlichkeiten der Stackkomponenten vorhanden sein, dazu finden sich jedoch keine Statistiken. Empirische Häufigkeiten für Ausfallraten sind ebenso entscheidend bei der

Bewertung der Membran. Die Kationen-Austauscher-Membran konnte in dem Projekt erfolgreich recycelt werden, die Anionen-Austauscher-Membran jedoch nicht. Diese Membran hat jedoch den Vorteil, dass die Lebensdauer tendenziell höher ausfallen kann. Ebenso lässt sich dadurch keine Aussage zu der optimalen Größe der aktiven Fläche der Stacks treffen. Bei großen aktiven Stacks lohnt sich der Austausch einzelner Komponenten eher als bei kleineren Stacks. Für eine ökonomische und ökologische Aussage werden daher noch weitere Studien benötigt.

2.1.2.5 AP 3.4: Bewertung von Potentialen des open-loop Recyclings

Die Bewertung eines open-loop Recycling intendiert zwar ein Recycling der Komponente, jedoch wird das Material für ein anderes Produktsystem verwendet. Außerdem ist bei einem open-loop Ansatz der Grundgedanke, dass das Rezyklat eine geringere Qualität aufweist und dementsprechend einem anderen Produktsystem zugeführt werden muss, in welchem die schlechteren Eigenschaften keinen oder einen geringen Einfluss auf die Performance des Endprodukts haben.

Für die Membran kann keine der anfallenden Zwischen- oder Endprodukte für ein open-loop Ansatz berücksichtigt werden. In Abbildung 40 ist schematisch die Herstellung des Materials der Kationen-Tauscher-Membran beschrieben. Bei den verschiedenen Synthesen sowie der Polymerisation ergeben sich bei der Herstellung für 1 kg Membran Material ~7 kg Abfall, welches als gefährlicher Sonderabfall anfällt und gesondert verbrannt werden muss. Die Polymerisationsreaktion von Tetrafluorethylen (TFE) und dem Co-Monomer PSEPVE (Perfluorsulfonylfluorid-Ethyl-Propyl-Vinyl-Ether) bildet den letzten Schritt zum fertigen Ausgangsmaterial der Membran [7,42]. Bei der Polymerisation liegt eine Ausbeute von 90,09 Gew% vor [43].

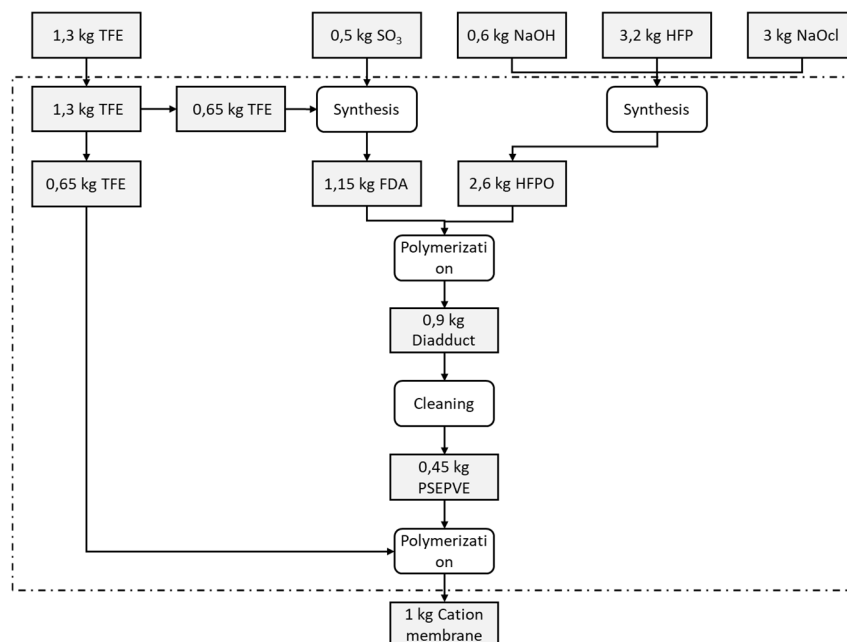


Abbildung 40: Schematische Abbildung für die Herstellung der Kationen-Tauscher-Membran

Für die Polymerlösung der Membranen gibt es keine open-loop Recyclingpfade, da das Material nur als Membran eingesetzt werden kann. Dementsprechend muss die Membran aufgrund des Fluoranteils aufwendig verbrannt werden. Dadurch entstehen jedoch nur 2,6 kg CO₂-eq (1 kg Membran)⁻¹, was im Gegensatz zur Herstellung nur 1,08 % entspricht.

Die BPP hingegen kann dem open-loop Recycling hinzugefügt werden, wenn die geschredderten und anschließenden gefertigten Materialien im Endprodukt nicht mehr die geforderten Eigenschaften erfüllen. Ein alternatives Produktsystem ist der Plattenwärmetauscher, der ebenfalls aus Graphit und Polypropylen besteht. Wärmetauscher in aggressiven Medienumgebungen werden häufig aus Kunststoffen hergestellt. Sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch der Wärmedurchgangskoeffizient nehmen bei einem Graphitanteil von 80% signifikant zu [44]. Nichtsdestotrotz sollte generell der closed-loop Ansatz verfolgt werden und der Anteil des Rezyklats sollte entsprechend hoch sein. Bei der Verwendung des Graphits im open-loop Ansatz ist durch den Qualitätsverlust des Rezyklats nur eine Reduzierung von 4,2 % CO₂-Äquivalenten möglich.

2.1.3 ZBT

2.1.3.1 AP1: Weiterentwicklung Compoundmaterial, Einsatz von Recycling-Material/Rohstoffen

Im vorausgegangenen Projekt 03ET6050E konnte gezeigt werden, dass die Eigenschaften der verwendeten Bipolarplattenrohstoffe (Füllstoffe & Binderpolymer) einen unmittelbaren Einfluss auf die Lebensdauer, die Leistung und den Wirkungsgrad der VRFB haben. Ziel dieses Arbeitspaketes war daher die Entwicklung eines spezifischen Materialkonzepts auf Basis von rezyklierten Rohstoffen für die Fertigung der extrudierten Bipolarplatten (BPP). Dabei wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

1. Einsatz von Produktionsausschuss der BPP-Herstellung bspw. Randbeschnitt der extrudierten Platten (Beistellung durch Fa. Centroplast)
2. Verwendung von Fräsabfällen der BPP-Herstellung (Beistellung durch Fa. Centroplast)
3. Einsatz von bereits in VRFB eingesetzten Bipolarplatten (Beistellung durch Fa. Enerox)
4. „Sekundärgraphit“/Ausschuss aus Graphitproduktion (z.B. Siebausschuss)
5. Fräsabfälle bei der Herstellung von Graphit-Elektroden

Der einfachste Weg der Nutzung rezyklierter Rohstoffe ist die Materialbeimischung bei der Produktion von BPP. Dazu wurde zur Zerkleinerung von Plattenrandbeschnitt bzw. fehlerhaften BPP eine neue Mühle beschafft, die mittels verschiedener Siebe eine Vermahlung auf unterschiedliche Feinheiten ermöglicht. Neben Ausschuss aus der BPP-Produktion (bspw. Verzug, Haarrisse, etc.) der Projektpartner Eisenhuth und Centroplast wurden auch mehrere vom Partner Enerox beigestellte VRFB am ZBT zerlegt, die BPP gereinigt und anschließend eingemahlen.

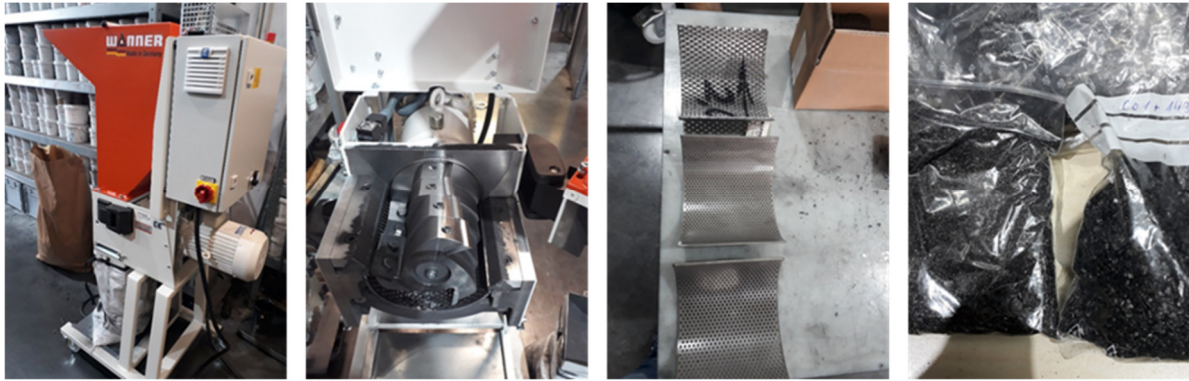


Abbildung 41: Beschaffte Mühle mit verschiedenen Siebeinsätzen und Mahlgut



Abbildung 42: Gebrauchter Redox-Flow-Stack (20 Zeller), Ausschuss-BPP, Demontierter Stack

Die Demontage der RFB-Stacks ist grundsätzlich möglich, jedoch relativ zeitintensiv und aufgrund der im Stack noch vorhandenen Restmengen an Vanadium-Elektrolyt nur unter Verwendung von Schutzausrüstung und geschultem Personal möglich. Auch dieser Punkt muss bei der Betrachtung des Recyclingansatzes der RFB-Stacks betrachtet werden.

Nach der Demontage eines RFB-Stacks wurden die Einzelkomponenten gewogen (Tabelle 8). Es wird deutlich, dass ein Recycling der verschiedenen gut trennbaren Einzelkomponenten grundsätzlich möglich ist. Es fällt aber auch auf, dass die im 20-Zeller verbauten BPP nur ca. 11 % des Gewichts der Batterie ausmachen und auch vom Volumenanteil der Komponenten nur einen untergeordneten Anteil darstellen. Aufgrund des deutlich kleineren Aufbaus und Designs der RFB von Enerox im Vergleich zur im vorausgegangenen Projekt verwendeten RFB von tkIS fallen die BPP entsprechend kleiner und dünner aus und damit weniger ins Gewicht.

Tabelle 8: Gewichte der demontierten Einzelkomponenten eines RFB-Stacks

Endplatten+Einhausung	15,2 kg
Verschraubungen	3,4 kg
Stromabnehmer	0,5 kg
Rahmen (40 Stk. + 2 Stk. Stromabnehmer)	6,0 kg
Bipolarplatten (21 Stk.)	4,1 kg
Fließ (nass)	9,1 kg
Membran (nass)	0,1 kg
Gesamtgewicht	Ca. 38 kg

Zur Prüfung der Eignung von recycelten Rohstoffen bzw. alternativen Materialien als Füllstoff für die Produktion von Bipolarplatten wurden verschiedene Muster beschafft. Dabei handelt es sich um einen gereinigten Naturgraphit, der mit einem synthetisch hergestellten Graphit verglichen werden soll. Des Weiteren wurde ein Sekundärgraphit auf Basis eines Naturgraphits beschafft, welcher als Ausschuss aus der Graphitproduktion für Li-Ionen-Batterien (z.B. Siebausschuss) anfällt. Zuletzt noch ein Sekundärgraphit, der als Fräsabfall bei der Herstellung von Graphit-Elektroden gesammelt wird. Alle vier Graphite wurden im Doppelschneckenextruder zu einem Compound mit 85 Gew% in PP verarbeitet, anschließend zu Probekörpern spritzgegossen und charakterisiert.

Die in nachfolgender Abbildung dargestellten Widerstände zeigen, dass der synthetische Graphit zu den geringsten Widerständen der Probekörper führt. Überraschenderweise zeigen die Proben mit dem gereinigten Naturgraphit (C-Gehalt = 99,98 %) die höchsten Widerstände auf und liegen über denen des Sekundärgraphit Li-Ionen (Ausschuss aus Graphitsiebung) bzw. des Sekundärgraphits aus der Elektrodenherstellung. Hinsichtlich der mechanischen Kennwerte sind die Unterschiede nicht so stark ausgeprägt.

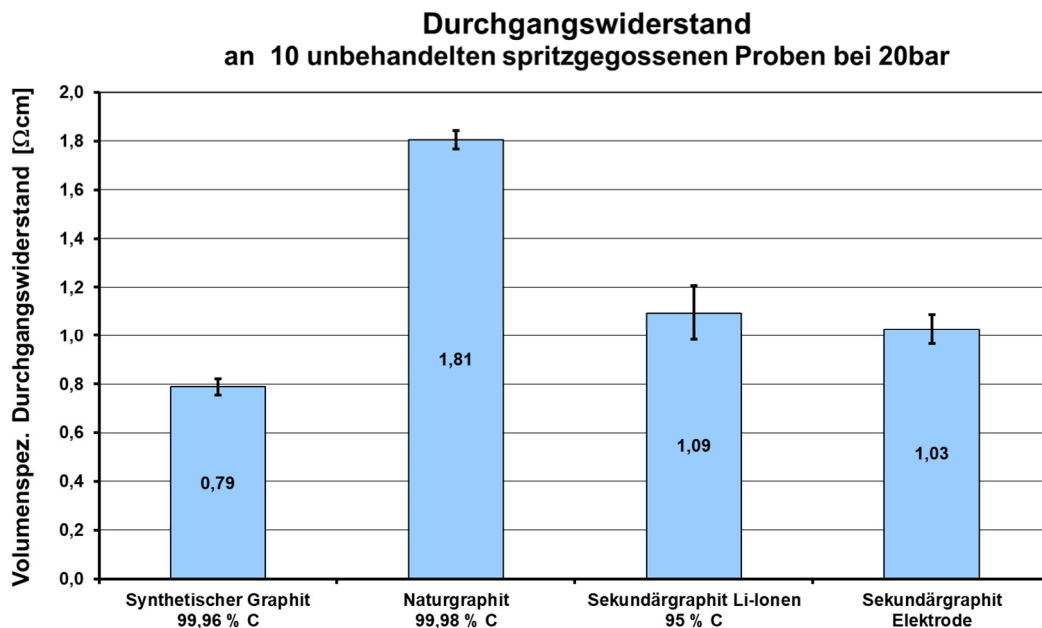


Abbildung 43: Durchgangswiderstand in Abhängigkeit vom verwendeten Graphit bei einem Füllstoffanteil von 85 Gew% in PP

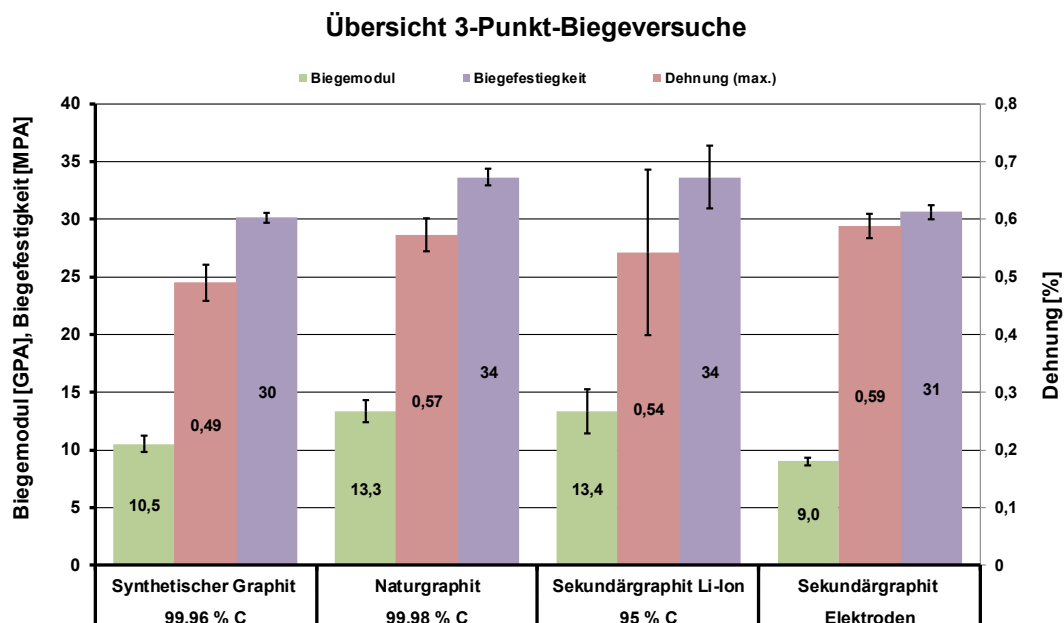


Abbildung 44: Mechanische Kennwerte in Abhängigkeit vom verwendeten Graphit bei einem Füllstoffanteil von 85 Gew% in PP

Neben dem synthetisch hergestellten Graphit scheint also auch der Sekundärgraphit aus der Li-Ionenherstellung für die Anwendung in der RFB geeignet, wohingegen der Sekundärgraphit aus der Elektrodenherstellung auf Grund der hohen Anteile an metallischen Verunreinigungen nicht weiter betrachtet werden kann.

Die vom assoziierten Projektpartner Centropplast beigestellten Schleif- und Frässtäube, welche bei der Produktion von Bipolarplatten durch die Oberflächennachbehandlung bzw. das

Einbringen von Strömungsfeldstrukturen anfallen, konnten auf Grund der hohen Verunreinigungen (Fasern aus dem Schleifprozess sowie metallische Partikel aus dem Fräsprozess) nicht verwendet werden.

2.1.3.2 AP2: Extrusionsversuche zur Herstellung von Platten mit rezykliertem Compoundmaterial

Für den Betrieb des in AP4 neu entwickelten Plattenextrusionswerkzeugs zur direkten Einbringung von Strukturen in die Platten wurde ein leistungsstarker Einschneckenextruder beschafft. Auf Grund der im Vergleich zu einer nicht strukturierten Platte deutlich größeren Plattenoberfläche treten im Extrusionsprozess erhöhte Reibkräfte und somit ein höherer Druckverbrauch im Extrusionswerkzeug auf, sodass nur mit Hilfe des Einschneckenextruders die hochgefüllte Schmelze durch das Extrusionswerkzeug gedrückt werden kann (s. AP4). Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch die geplante Plattenextrusionslinie inkl. dem neu beschafften Einschneckenextruder sowie neuem Extrusionswerkzeug.

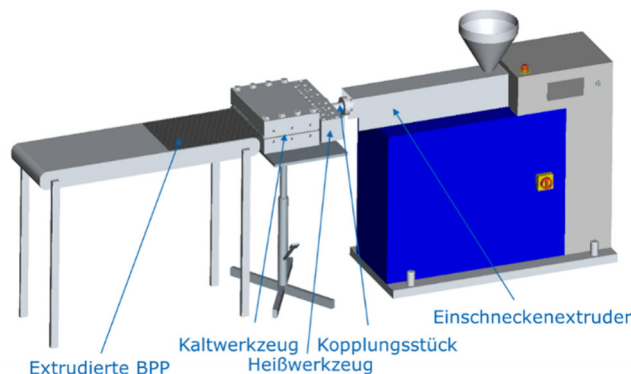


Abbildung 45: Schematische Darstellung der geplanten Plattenextrusionslinie

Bis zur Fertigstellung des neuen Extrusionswerkzeugs für die Plattenextrusion wurde am ZBT zunächst das Extrusionswerkzeug aus dem vorausgegangenen Projekt verwendet, welches bei der Reduktion der Plattendicke von 7 mm auf 3 mm durch die hohen Drücke jedoch beschädigt wurde. Es wurde daher zunächst der neu beschaffte Einschneckenextruder mit verschiedenen kleinen Extrusionsdüsen in Betrieb genommen und Extrusionsversuche zum Einsatz von Rezyklat-Material durchgeführt.



Abbildung 46: Inbetriebnahme Einschneckenextruder mit Strangdüse (20x2 mm²)

Nach dem Ausscheiden der Firma tkIS aus dem Projektkonsortium und dem Eintritt vom assoziierten Partner Enerox wurde im Projektkonsortium beschlossen, die Zieldicke der extrudierten Bipolarplatten deutlich zu reduzieren. Für die RFB bei tkIS war eine Plattenstärke von 7 mm gefordert, bei Enerox jedoch max. 1,5 mm. Es wurde daher beschlossen, den Einsatz von Recyclingmaterialien direkt an möglichst dünnen sogenannten Bipolarfolien zu erforschen. Die geringere Wandstärke der Folien hat neben der Materialersparnis außerdem den Vorteil, dass die Stackgröße reduziert werden kann. Für die Extrusionsversuche zur Herstellung von Bipolarfolien wurde am ZBT ein anderer Aufbau der Extrusionslinie verwendet, wobei eine Breitschlitzdüse (250 mm bzw. 350 mm) und ein Walzwerk vor dem Einschneckenextruder Verwendung fanden.

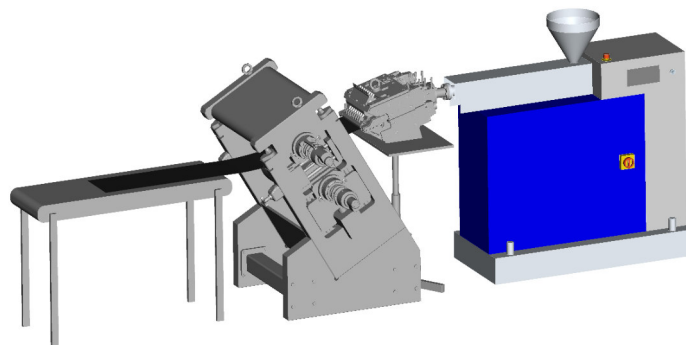


Abbildung 47: Verwendeter Versuchsaufbau mit Einschneckenextruder und Breitschlitzdüse und Walzwerk

Durch die Verwendung einer Schlitzdüse mit 350 mm Breite und der Anpassung des Düsenspalts auf eine Dicke von 3 mm konnten erstmals Platten aus Rezyklatmaterialien hergestellt werden. Dazu erfolgte eine umfangreiche Variation der Extrusionsparameter wie bspw. den Temperaturen in den verschiedenen Zonen der Extrusionslinie und insb. der Schlitzdüse. Wie die nachfolgende Abbildung zeigt, konnten bspw. die eingemahlenen aus dem RFB-Stack von Enerox stammenden Bipolarplatten (nach einigen Fehlversuchen, bei denen nur Bruchstücke aus der Düse austraten), schlussendlich kontinuierlich zu 350 mm breiten und 3 mm dicken BPP extrudiert werden.

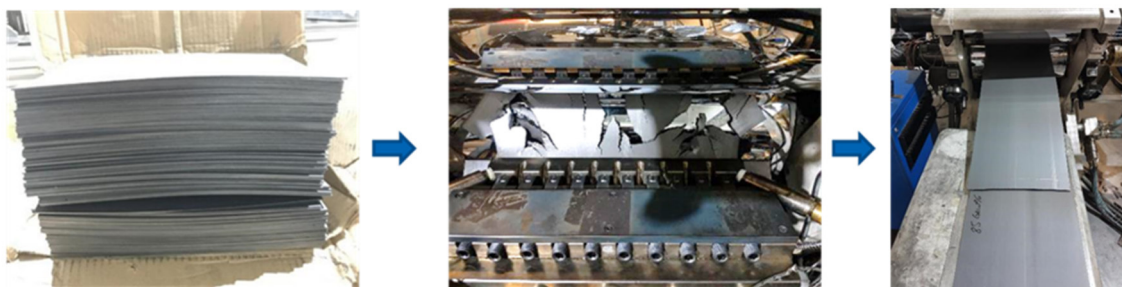


Abbildung 48: Plattenextrusion über Breitschlitzdüse mit Bipolarplatten-Rezyklat

Zur Herstellung von dünnen (< 1 mm) Bipolarfolien musste das eingesetzte Polymer variiert und der Füllstoffanteil auf 70 Gew% reduziert werden. Es wurden bspw. Bipolarfolien aus einem PP mit tiefem E-Modul (flexibel) und hohem E-Modul (unflexibel) hergestellt. Zur Erprobung des Einflusses der Rezyklierung wurden einzelne Stücke der Folie entnommen und der Rest mittels einer Mühle eingemahlen und erneut dem Einschneckenextruder zugeführt.

Dieser Schritt wurde 2-mal durchgeführt. Während des Recyclings von Bipolarfolien wird u.a. durch den Einmahlprozess der im Compound befindliche Graphit zerkleinert, sowie durch die erneute Plastifizierung eine thermische Schädigung des Polymeranteils sowie weitere Zerkleinerung der Füllstoffpartikel begünstigt. Der Einfluss der Rezyklierung wurde anhand der dem Prozess entnommenen Probeplatten untersucht (s. AP3). Die hergestellten Folien wurden sowohl unbehandelt als auch behandelt elektrisch am ZBT charakterisiert. Für die Oberflächenbehandlung wurde die polymerreiche Oberflächenschicht mittels Laser abgetragen.

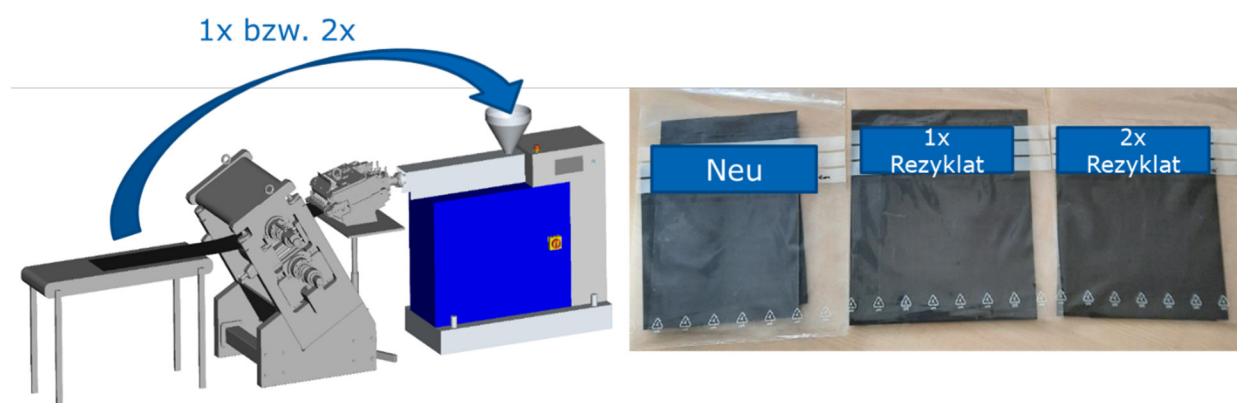


Abbildung 49: Schematischer Versuchsaufbau „Folienextrusion“ (links) und entnommene Folienstücke (rechts)

Während der Projektlaufzeit wurden verschiedene extrudierte Bipolarplatten/-folien mit unterschiedlichen Anteilen an Rezyklat (zw. 10 % und 100 %) an den Projektpartner TUC für die Erprobung der Eignung in der RFB übergeben. Die beigestellten Bipolarfolien, mit einer Dicke von 0,6 mm und einer Größe von ca. DIN A4, erhielten dazu vorab mittels Strahlverfahren eine Nachbehandlung der Oberflächen zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit. Es stellte sich heraus, dass Rezyklatanteile von 10 % bzw. 20 % gute Ergebnisse im Batterietest liefern. Somit konnte im AP die Extrusion von Bipolarplatten/-folien über zwei unterschiedliche Aufbauten der Extrusionslinie erfolgreich entwickelt werden.

2.1.3.3 AP3: Charakterisierung Platten/Probekörper aus Recycling-Materialien

Im Projekt wurden zwei neue Messgeräte beschafft und umfangreich zur Charakterisierung von Compounds und Rezyklat genutzt. Eines der Messgeräte ist eine dynamische Differenzkalorimetrie (englisch differential scanning calorimetry, DSC). Hiermit lassen sich die Schmelzenthalpie, die Wärmekapazität und die Kristallinität der Materialien untersuchen. Im Vergleich zwischen recycelten Proben und neuwertigen Compounds konnte so der Polymerabbau durch das Recycling untersucht werden. Bei dem zweiten Messgerät handelt es sich um eine thermogravimetrische Analyse (TGA), mit der sich Masseveränderungen über die Temperatur beobachten lassen. Dies geschieht unter Stickstoff- oder Sauerstoffatmosphäre. Die Analyse von Compoundproben gibt Aufschluss über den Füllstoffanteil und eine qualitative Aussage über die Veränderung der Füllstoffpartikelgröße.



Abbildung 50: Beschaffte Messgeräte DSC, TGA zur Untersuchung hochgefüllter Compounds

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Schmelz- sowie Kristallisationspeaks von einer BPP aus einem betriebenen Thyssenkrupp-RFB-Stack aus dem vorausgegangenen Projekt, einer von Centroplast zur Verfügung gestellten neuen extrudierten BPP sowie des basierenden Compounds. Durch eine Degradation der BPP würde es zu einem Abweichen der einzelnen Kurvenverläufe untereinander kommen. Da alle Kurven jedoch nahezu identisch verlaufen, lässt sich vermuten, dass weder durch den Plattenextrusionsprozess noch durch die langfristige Einwirkung von Vanadiumelektrolyten Degradationsprozesse innerhalb des Polymers PP der BPP ausgelöst werden. Somit lässt sich darauf schließen, dass ein Recycling der verwendeten BPP von Seiten des Polymers möglich ist.

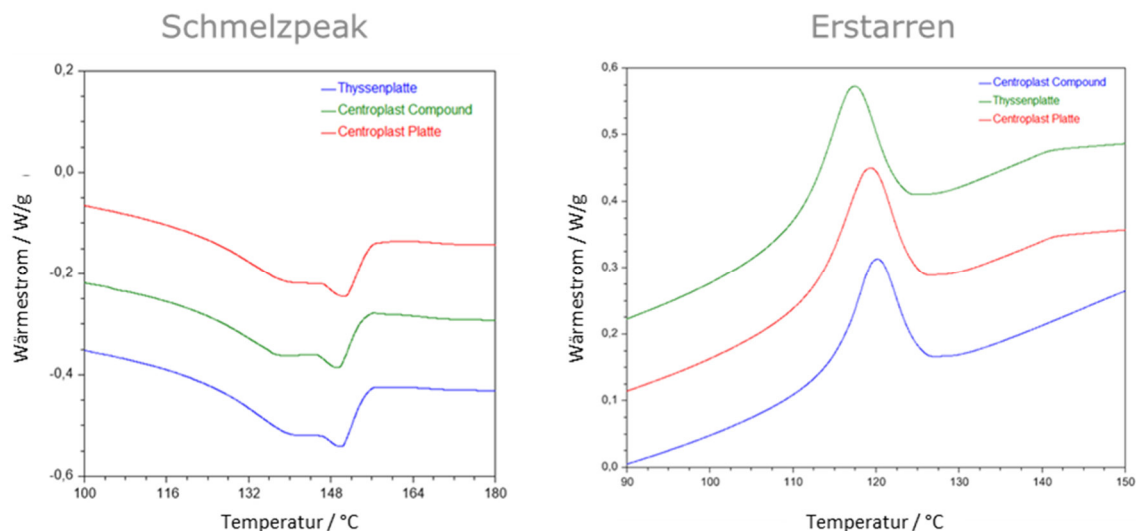


Abbildung 51: Kristallisation und Erstarren verschiedener extrudierter Bipolarplatten und Compound

Wie die nachfolgende Abbildung am Beispiel einer innerhalb des tkIS-RFB-Stacks verwendete BPP zeigt, konnte mittels TGA-Analyse nachgewiesen werden, dass es zu keiner Ablagerung von Elektrolyten innerhalb der Platte kommt. Der Füllstoffanteil entspricht dem der Bipolarplatte vor der Verwendung innerhalb des VRFB-Stacks und es sind keine anorganischen Verunreinigungen festzustellen, was grundsätzlich für die Recyclingfähigkeit spricht.

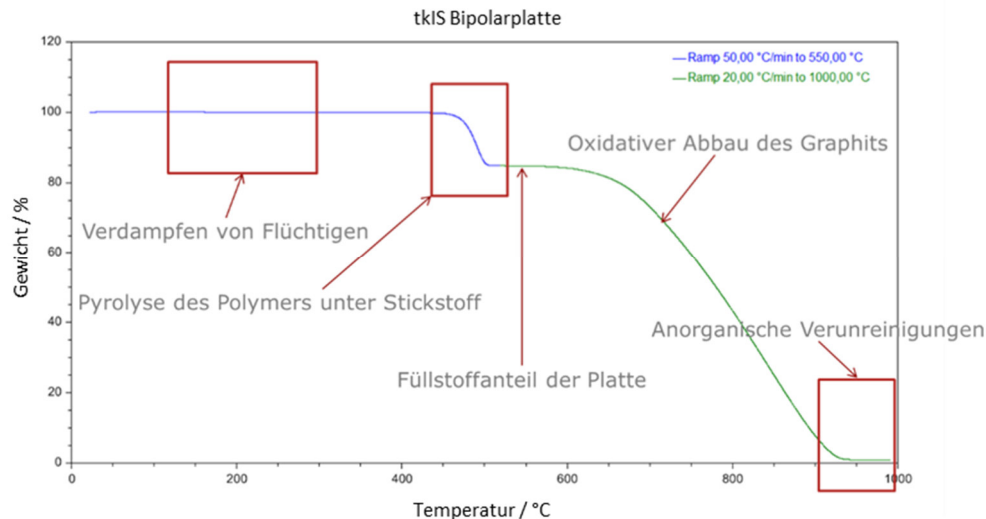


Abbildung 52: TGA Untersuchung einer eingesetzten BPP aus dem tkIS-RFB-Stack

Neben der Untersuchung der Recyclingfähigkeit von im RFB-Stack verwendeten BPP wurden Untersuchungen zur Auswirkung des Compoundier- und Plattenextrusionsprozesses auf die Partikelgröße der Füllstoffe (primär des Graphits) durchgeführt. Mittels der TGA-Analyse kann anhand des Verlaufs des oxidativen Abbaus von Graphit qualitativ bewertet werden, welche Größenverteilung vorliegt. Für die Untersuchung wurden ein purer Graphit und zwei Compounds, die mit dem gleichen Graphit in ein PP einmal schonend sowie einmal scherintensiv eingearbeitet wurden, miteinander verglichen. Zur besseren Darstellbarkeit wurde in der folgenden Abbildung die Änderung der Masse über die Temperatur gegen die Temperatur aufgetragen.

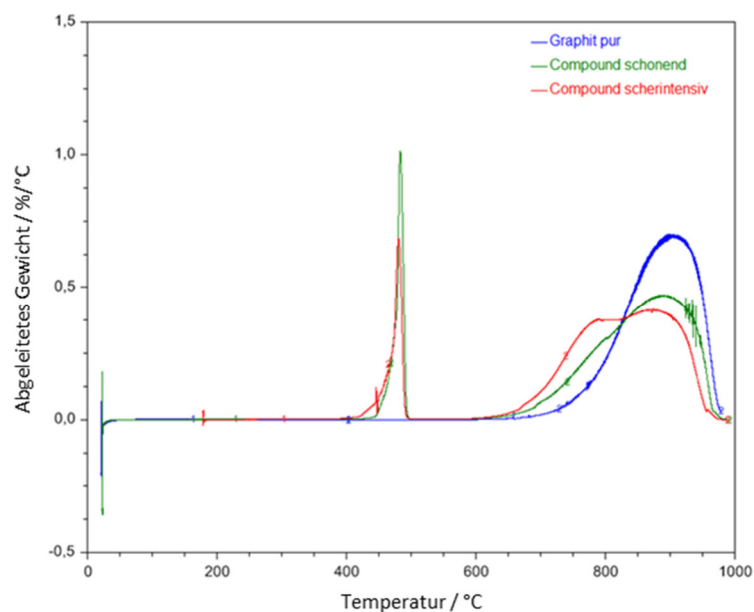


Abbildung 53: TGA Vergleich von Graphit und unterschiedlich hergestellten Compounds

Bei den beiden untersuchten Compounds zeigt sich eine nahezu identische Polymerzersetzungstemperatur bei etwa 450 °C, was zu erwarten war. Die Kurven unterscheiden sich dann aber ab ca. 600 °C. Während der pure Graphit erst bei höheren Temperaturen eine

Masseänderung zeigt, kommt es bei den beiden Compounds bereits ab ca. 600 °C zu einer Abnahme der Probemasse. Das Maximum der Masseänderung nimmt hierbei vom reinen Graphit über das schonend hergestellte Compound zu dem scherintensiv hergestellten Compound ab. Dies deutet daraufhin, dass es während des Compoundierprozesses zu einer Verkleinerung der durchschnittlichen Partikelgröße des Graphits kommt, welche bei scherintensiver Verarbeitung noch höher ausfällt.

Für die Recyclingfähigkeit der Bipolarplatten wurde daher überprüft, ob ein wiederholtes Recycling zu einer fortschreitenden Graphitzerkleinerung führt, oder ob sich nach einer bestimmten Anzahl an Recyclingvorgängen eine beständige Partikelgrößenverteilung einstellt. Weiterhin wurden die Auswirkungen auf die elektrischen Leitwerte und mechanischen Kennwerte überprüft. Dies erfolgte innerhalb einer umfangreichen Studie, welche auch im Tagungsband (als 8-Seiten-Paper) und in einem Vortrag auf der internationalen Tagung ECCM20 publiziert wurden. Hier erfolgt daher nur eine kurze Zusammenfassung. Es wurde zunächst ein hochgefülltes Compoundmaterial (85 Gew% Graphit in PP) am Ringextruder des ZBT hergestellt, welches dann zu Bipolarplatten im Spritzgießverfahren verarbeitet wurde. Die Bipolarplatten wurden anschließend wieder eingemahlen und erneut zu BPP verarbeitet. Dieses 100% Recycling wurde 6-mal wiederholt, um durch dieses extreme Recycling deutliche Änderungen im Material nachweisen zu können.

Die Auswertung der an den Platten bestimmten Materialwiderstände zeigte eine deutliche Reduktion des Plattenwiderstands mit steigender Anzahl an Rezyklierungsschritten. Auch die ermittelten mechanischen Kennwerte im 3-Punkt-Biegeversuch zeigten einen deutlichen Anstieg der Biegefestigkeit, begleitet durch eine signifikante Reduktion der Dehnung durch die Recyclingschritte. Um die somit vorliegenden Veränderungen am Polymer bzw. dem als Füllstoff verwendeten Graphit genauer untersuchen zu können, folgten Analysen mittels DSC, TGA und Gelpermeationschromatographie (GPC). Mittels TGA-Analyse konnte gezeigt werden, dass es keine signifikanten Änderungen des Füllstoffgehalts durch das Mahlen und das weitere Spritzgießen gab, also kein Materialverlust vorliegt. Wie die nachfolgende Abbildung zeigt, gibt es ein Plateau aller Kurven bei ca. 500 °C bei einem Füllstoffgehalt von 85 Gew.-%. Dies bedeutet, dass kein Füllstoffverlust, z.B. durch Staubbildung während des Mahlprozesses, auftritt. Im Temperaturbereich >650 °C weist die Probe aus Neumaterial die langsamste Verbrennungsrate auf, während die rezyklierten Materialien höhere Massenverluste aufweisen. Da die Verbrennung der Probe abhängig von der verfügbaren Oberfläche des Graphits und somit, bei gleicher Morphologie, proportional der Partikelgröße ist, wird deutlich, dass der Recyclingprozess zu einer Zerkleinerung der Füllstoffpartikel und damit zu einer Verschiebung der Kurven in Richtung niedrigerer Temperaturen mit jedem Schritt des Recyclings führt. Es wird auch deutlich, dass diese Zerkleinerung bereits während des ersten Recyclingschrittes stattfindet und sich mit zunehmender Anzahl fortsetzt.

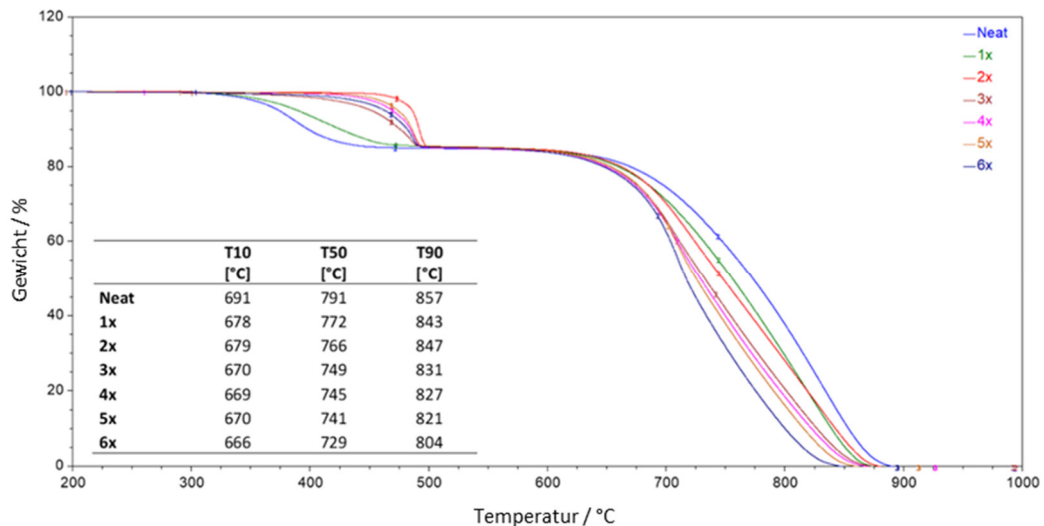


Abbildung 54: TGA-Analyse des neuen Compounds und nach jedem Recyclingschritt

Die nachfolgenden DSC-Untersuchungen zeigten keine eindeutigen Ergebnisse hinsichtlich der Schädigung des Polymers durch die Recyclingschritte. Es wurden daher GPC-Analysen bei einem externen Messdienstleister beauftragt. Dabei wurde zunächst das reine Polymer, dann das Compound und schließlich die Recyclingmaterialien bei jedem Spritzgießschritt betrachtet. Ausgehend vom reinen Polymer führt die Verarbeitung im Extruder zur Herstellung des Compounds bereits zu einer Verschiebung der Molmassenverteilung zu kleineren Molekülen. Dies bedeutet, dass das Polymer bereits in diesem ersten Verarbeitungsschritt geschädigt wird. Das erneute Recycling des Materials nach jedem Spritzgießzyklus verstärkt diesen Trend. Mit jedem weiteren Verarbeitungsschritt wird das Material weiter geschädigt, was sich in einer Verschiebung der Molmassenverteilung hin zu kleineren Molekulargewichten mit jedem Recyclingschritt zeigt. Auch hier ist eine Konvergenz während des Recyclingprozesses festzustellen, bei der der Unterschied zwischen dem reinen Material und dem Compound am größten ist und dann zwischen den einzelnen Recyclingschritten abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass es eine untere Grenze des Polymerabbaus gibt, bei der weiteres Recycling nur noch zu marginalen Unterschieden in der Produktqualität führt.

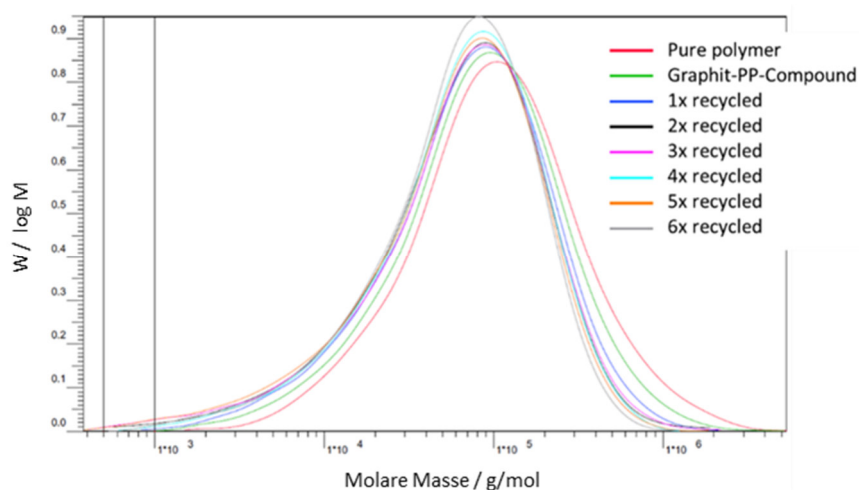


Abbildung 55: GPC-Analyse von reinem Polymer, Compound und den Recyclingmaterialien

Das in der Untersuchung betrachtete 100%ige Recycling von Bipolarplatten stellt eine besonders hohe Herausforderung an das Material dar, dient aber der Beschleunigung der Untersuchung. So lassen sich bereits nach dem ersten Recyclingschritt deutliche Veränderungen der Materialeigenschaften feststellen und bereits nach wenigen Recyclingschritten klare Trends erkennen. Mittels TGA und GPC wurde gezeigt, dass jeder Verarbeitungsschritt (Compoundierung + Spritzgießschritte) dieser hochgefüllten Compounds zu einer Zerkleinerung der Füllstoffpartikel und zu einem Abbau des Polymers führt. Da beide Effekte (Füllstoffzerkleinerung & Polymerabbau) parallel ablaufen, wirken sie sich auch gemeinsam auf die Materialeigenschaften aus. Grundsätzlich hat die Studie gezeigt, dass auch diese extrem hochgefüllten Compounds recycelt werden können. Je nach Anwendung (Design, Struktur, Anforderungsprofil der VRFB) muss jedoch abgeschätzt werden, welcher Effekt für die Anwendung akzeptabel ist oder vermieden werden sollte. Dementsprechend sollte der Rezyklatanteil, wie in der Kunststoffindustrie üblich, geprüft und auf das jeweilige Produkt angepasst werden. Daher wurden die zum Abschluss des Projekts beim Partner TUC in der VRFB getesteten Bipolarplatten nur mit geringeren Rezyklatanteilen von 10 – 30 % hergestellt.

Die in AP2 hergestellten Bipolarfolien aus Neuware und 1-mal bzw. 2-mal eingemahlenem und wieder extrudiertem Material wurden hinsichtlich der Durchgangswiderstände vermessen. Es wurden dabei immer Proben am Beginn, der Mitte und am Ende des jeweiligen Produktionsprozesses untersucht, sodass je Material auch eine Aussage über mehrere Meter an hergestellter Bipolarfolie getroffen werden kann. Es zeigte sich, dass bei einer 100 %-Rezyklierung von extrudierten Bipolarfolien ein deutlicher Anstieg der Widerstände resultiert, welcher mit einem zusätzlichen Recyclingsschritt weiter ansteigt. Positiv kann aus den Messwerten abgelesen werden, dass es keine signifikanten Unterschiede in den Widerständen einer Materialtype über mehrere Meter an produzierter Folie gibt.

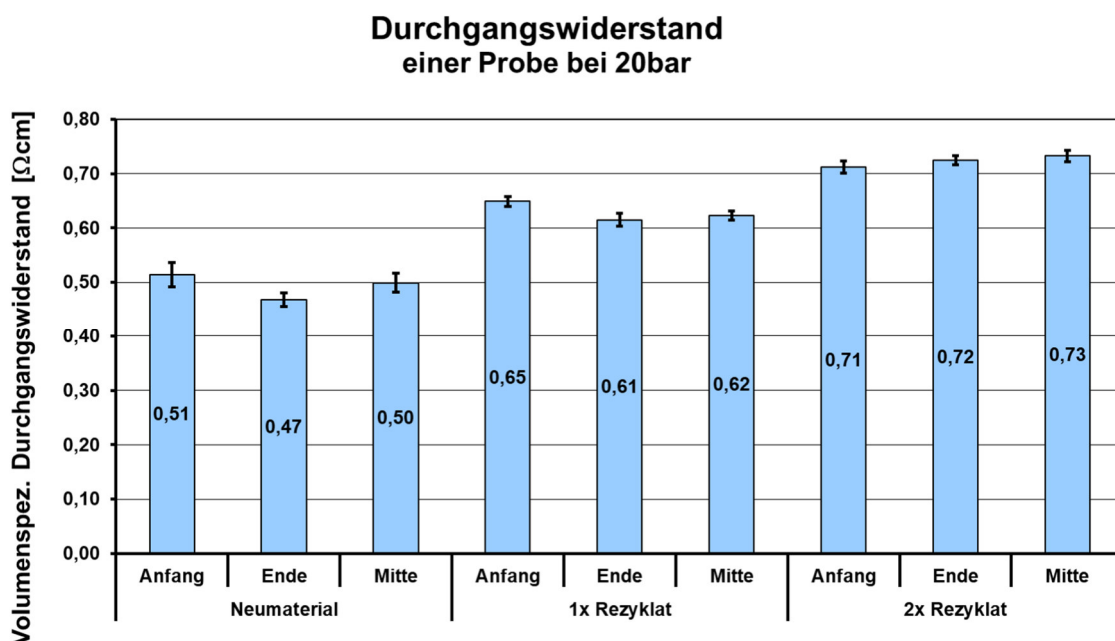


Abbildung 56: Widerstände von extrudierten Bipolarfolien aus Neumaterial und Rezyklat

Mittels TGA-Analyse konnte nachgewiesen werden, dass es durch das Einmahlen und die erneute Extrusion nicht zu signifikanten Änderungen des Füllstoffgehalts kommt. Analog zu den Ergebnissen von spritzgegossenen Proben liegt jedoch eine Zerkleinerung der Füllstoffpartikel (Verschiebung der Kurven hin zu niedrigeren Verbrennungstemperaturen) durch den Extrusionsprozess vor. Es wird auch deutlich, dass diese Zerkleinerung bereits beim ersten Rezyklierungsschritt erfolgt und beim zweiten Schritt nicht noch weitergeht.

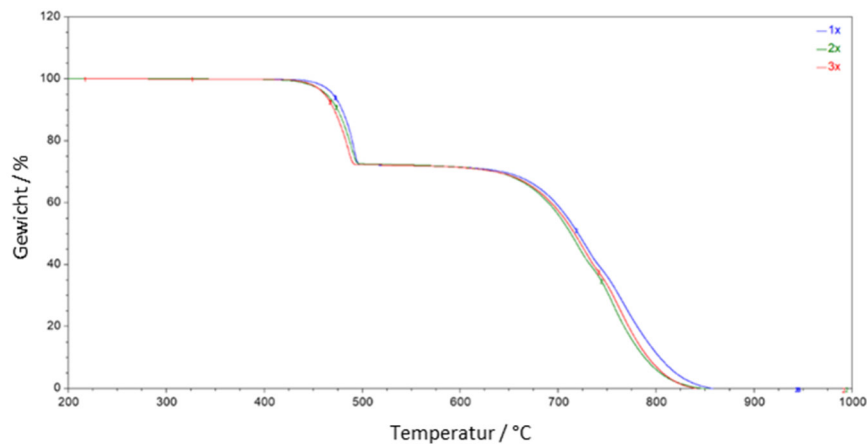


Abbildung 57: Vergleich der TGA-Analyse aller drei Bipolarfolien

An zwei weiteren Bipolarfolien mit Füllstoffanteilen von 75 Gew%, die sich im eingesetzten Matrixpolymer unterscheiden, wurde der positive Einfluss einer Laserbehandlung der Folienoberfläche aufgezeigt. Wie die nachfolgende Abbildung zeigt, konnten die Durchgangswiderstände durch die Laserbehandlung deutlich reduziert werden.

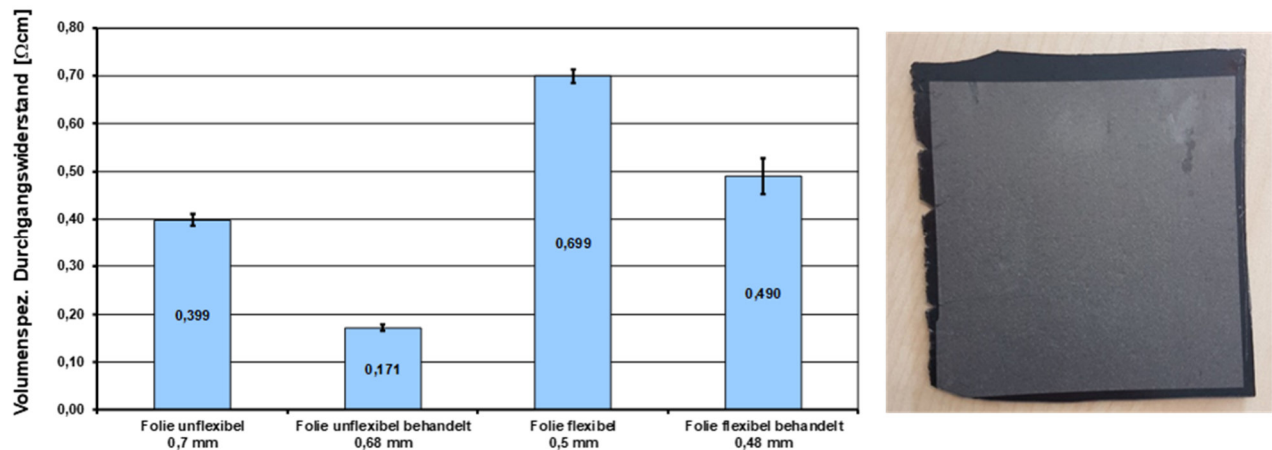


Abbildung 58: Volumenspezifische Durchgangswiderstände an Bipolarfolien (unbehandelt vs. behandelt), sowie Foto der gelaserten Bipolarfolie

Prozessbedingt kann der Füllstoffgehalt in den Folien nicht wesentlich höher eingestellt werden, denn durch das Kalandrieren wird die aus der Breitschlitzdüse austretende Schmelze auf die finale Dicke gebracht. Für diesen Prozessschritt muss ausreichend Polymer mit entsprechender Dehnfähigkeit vorhanden sein. Um sicherzustellen, dass die kalandrierten Folien gegenüber dem Vanadium-Elektrolyten dicht sind, wurden Permeationsmessungen mit

Wasserstoff an den verschiedenen Bipolarfolien auch in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung durchgeführt. Grundsätzlich ist ersichtlich, dass sich eine Oberflächenbehandlung der Bipolarfolien negativ auf den Permeationskoeffizienten auswirkt. Dennoch liegen die Permeationskoeffizienten mit $< 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ in einem sehr niedrigen Bereich, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Folien gegenüber dem Elektrolyten dicht bzw. impermeabel sind.

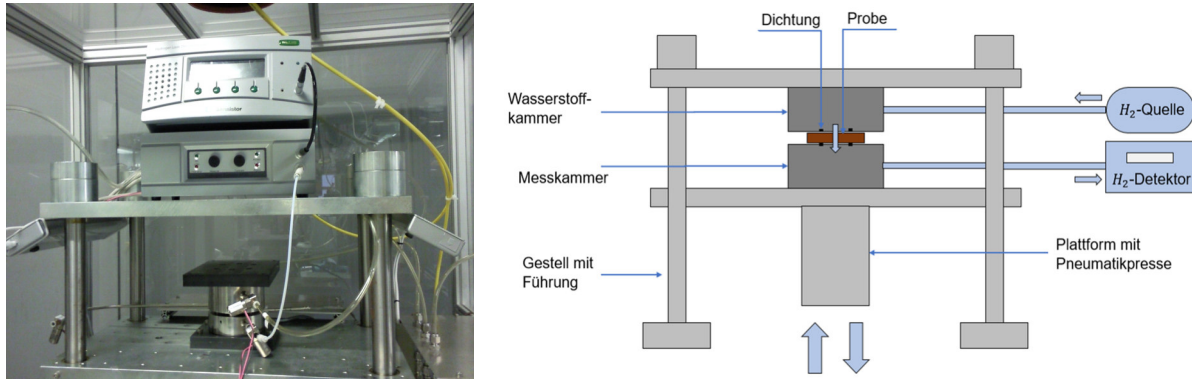


Abbildung 59: Links: H₂-Permeationsteststand, rechts: schematischer Aufbau

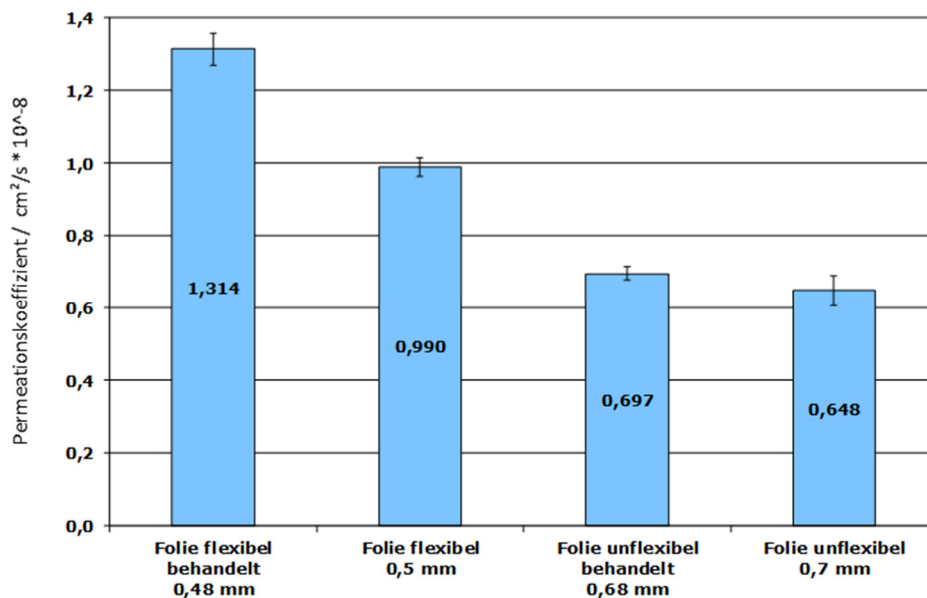


Abbildung 60: Permeationskoeffizienten an unbehandelten und behandelten Folien

Die zum Abschluss des Projekts beim Partner TUC in der RFB getesteten und am ZBT extrudierten Bipolarfolien wiesen nur geringere Rezyklatanteile von 10 % – 30 % auf. Die an den Bipolarfolien ermittelten Widerstände zeigten daher auch keine signifikanten Unterschiede durch die Beimischung des Rezyklatanteils auf, wie die nachfolgende Abbildung zeigt.

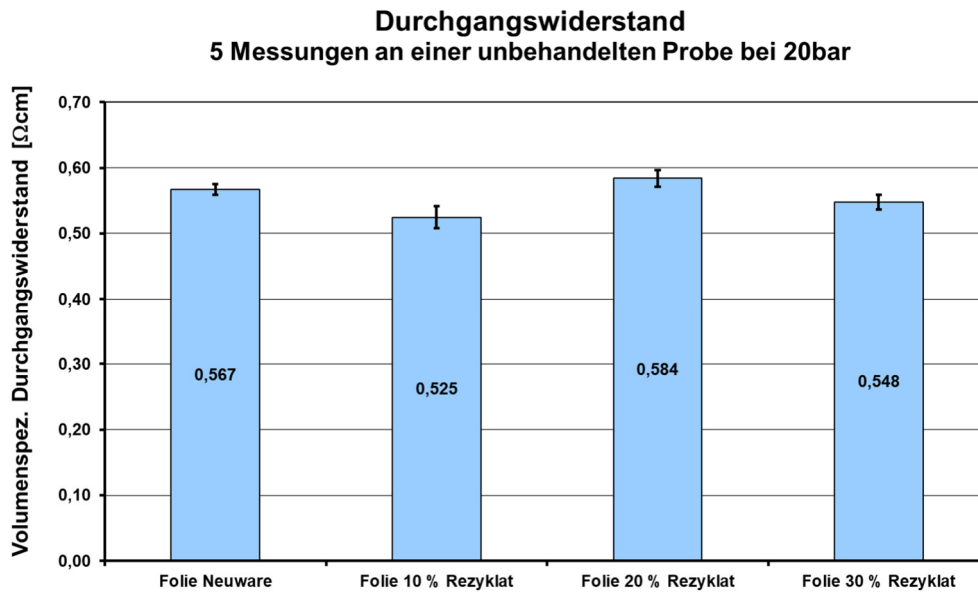


Abbildung 61: Volumenspezifische Durchgangswiderstände an Bipolarfolien mit 10 % – 30 % Rezyklatanteil

2.1.3.4 AP4: Proof of Concept: Ressourceneffiziente Plattenextrusion durch Platten mit Kammstrukturen

Das im vorausgegangenen Projekt 03ET6050E entwickelte Plattenextrusionsverfahren sieht nach der Extrusion der glatten Platten einen Fräsprozess zur Einbringung des Strömungsfelds vor. Das direkte Einbringen dieser Strukturen während des Extrusionsprozesses birgt daher das Potential einen kompletten Fertigungsschritt (Fräsen) einzusparen. Dadurch ließe sich unnötiger Materialverschnitt vermeiden und eine ressourcenschonendere Produktion der Platten durch eine Reduktion des für den Fräsprozess benötigten Strom- & Fräserverbrauchs realisieren. Es wurde daher die Modellierung und Konstruktion eines neuen Plattenextrusionswerkzeug mit Kamm-Profil-Einsätzen durchgeführt, welches anschließend gefertigt und erprobt wurde. Nachfolgende Abbildung zeigt die skizzierte Plattenextrusionslinie mit dem neuen modularen Extrusionswerkzeug sowie die gefertigten Komponenten des neuen Werkzeugs.

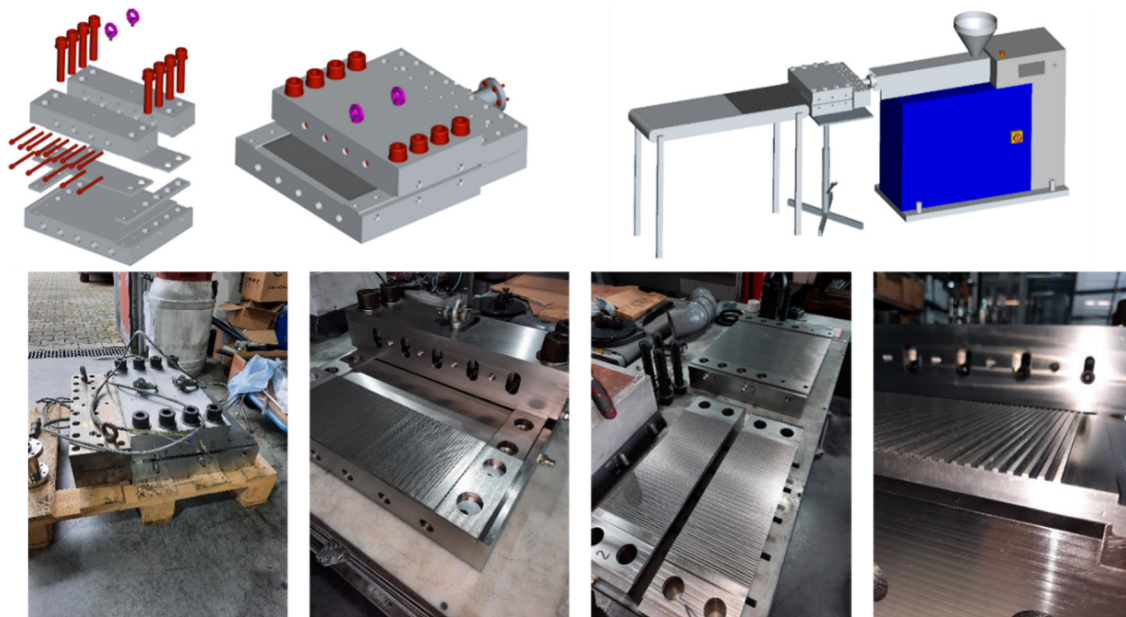


Abbildung 62: 3D-Modell und neues Kaltwerkzeug bei Anlieferung und Montage

Das neue Werkzeugkonzept sieht unterschiedliche Einleger mit verschiedenartigen Strömungsfeldstrukturen vor, die in das Werkzeugoberteil des Kaltwerkzeugs eingelegt und einfach ausgetauscht werden können. Auch durch diesen Ansatz können vorhandene Ressourcen geschont werden, da der Grundkörper des Plattenextrusionswerkzeugs nur einmal angefertigt werden muss und für verschiedene Plattendesigns flexibel genutzt werden kann. Das im vorausgegangenen Projekt eingesetzte Werkzeug wurde bei sehr hohen Schmelzedrücken im Werkzeug mehrfach aufgebogen, sodass die Neukonstruktion mit verschiedenen Festigkeits-Simulationsrechnungen ergänzt wurde. Auf Basis der durchgeführten Simulationsrechnungen werden im neuen Werkzeug keine Verrippungen mehr vorgesehen, sondern ein massives Stahlwerkzeug angefertigt, was eine Aufbiegung verhindern soll. Es zeigte sich jedoch, dass bei der Extrusion von höchstgefüllten Compounds mit 85 Gew% Graphit in PP eine weitere, zusätzliche Verstärkung des Heißwerkzeugs notwendig war, um Leckagen durch die hohen auftretenden Drücke (bedingt durch den hohen Füllstoffanteil = hohe Schmelzeviskosität) zu verhindern.

Die erfolgreiche Inbetriebnahme des neuen Plattenextrusionswerkzeugs erfolgte zunächst ohne Kammstruktur-Einsatz mit einem Compoundmaterial mit 80 Gew% Graphit in PP. Damit konnten Bipolarplatten aus 100 % Neumaterial, aus einem 50/50-Blend mit Rezyklat und abschließend aus 100 % Rezyklat in den Dicken 3; 2 und 1,5 mm hergestellt werden.

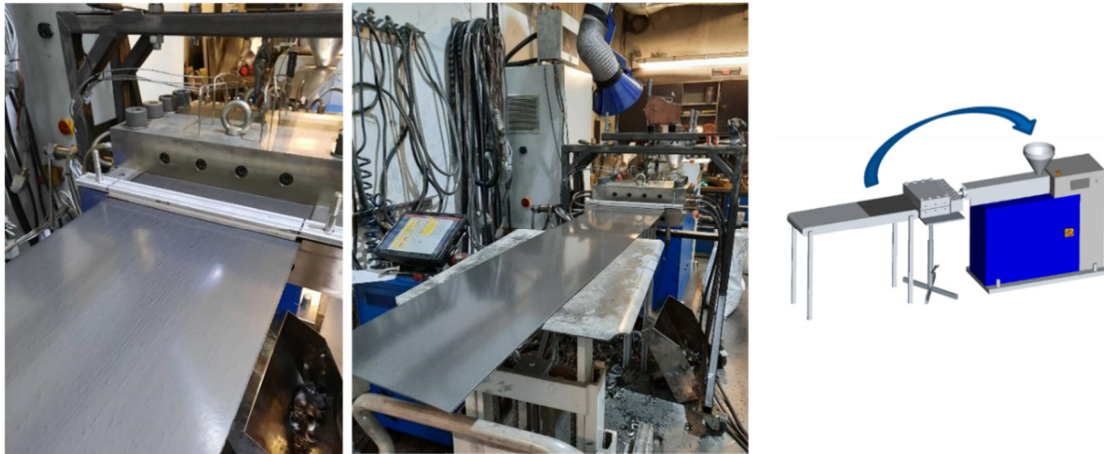


Abbildung 63: Extrusion von 350 mm breiten Bipolarplatten (1,5 mm Dicke)

Die elektrische Charakterisierung der hergestellten Bipolarplatten zeigt analog zu den Extrusionsversuchen an der Folien-Extrusionslinie einen Anstieg der Widerstände durch die Beimischung von Rezyklat. Deutlich wird aber auch, dass ein Anschleifen der Plattenoberfläche eine signifikante Reduktion der Widerstände bewirkt.

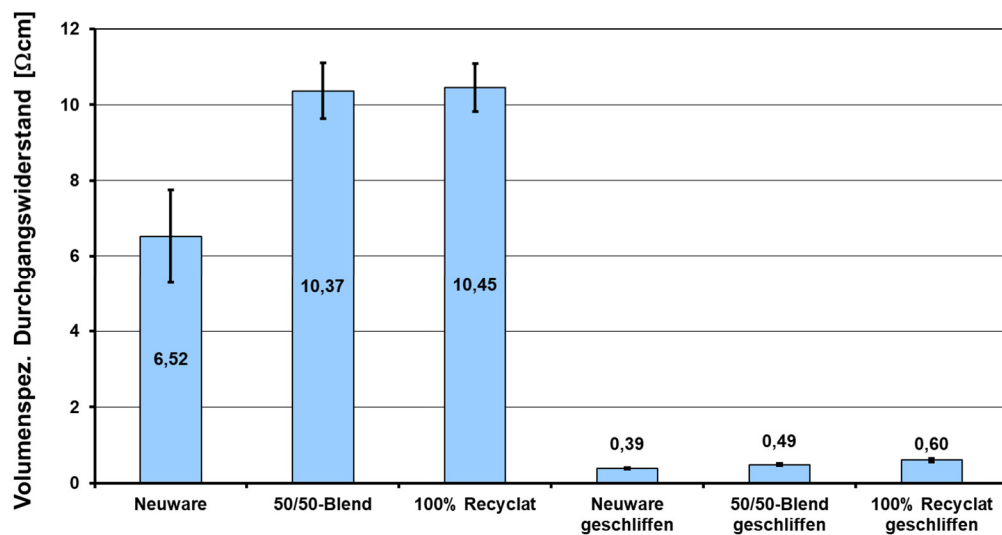


Abbildung 64: Widerstände von extrudierten Bipolarplatten

Die mechanische Charakterisierung zeigt keine negativen Auswirkungen durch das Beimischen von Rezyklat.

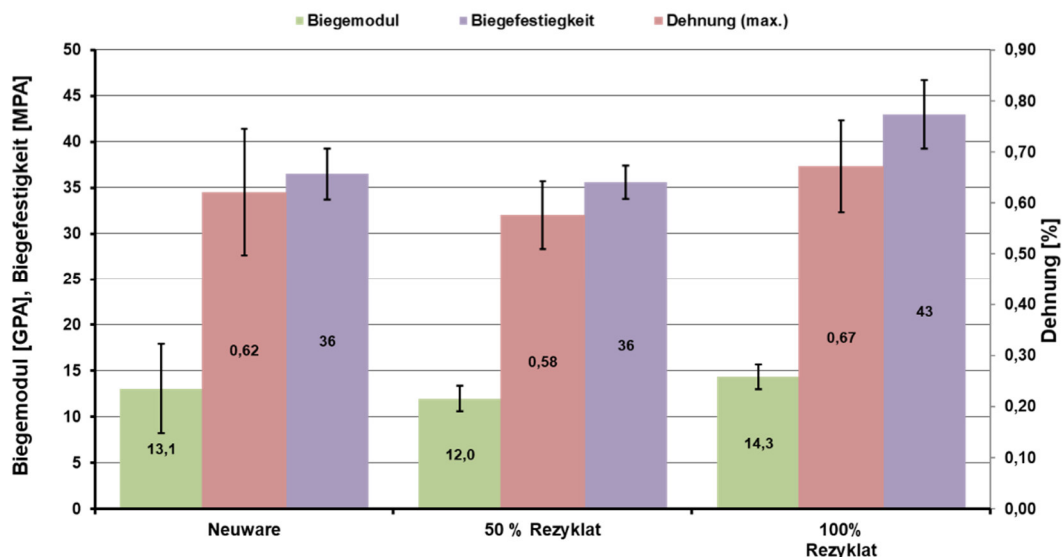


Abbildung 65: Mechanische Kennwerte der extrudierten Platten

Auch das direkte Einbringen von Kanalstrukturen während der Extrusion von Platten konnte erfolgreich realisiert werden. Das als Stahleinleger ausgelegte und angefertigte Werkzeug-oberteil zeigt dabei eine Kanalstruktur, die gemäß der Thyssen-Bipolarplatte aus dem Vorgängerprojekt designt wurde. Die Abbildegengenauigkeit mit einem Compoundmaterial mit 80 Gew% Graphit in PP war sehr gut. In einem nächsten Schritt wurde der Füllstoffanteil des Compoundmaterials auf 85 Gew% Graphit in PP erhöht, um die angestrebte Leitfähigkeit der Bipolarplatte zu erreichen. Dazu wurde ein neues Compound am Ringextruder des ZBT hergestellt, was der Materialzusammensetzung des assoziierten Projektpartners Centroplast entsprach. Daher konnte zunächst dieses Neumaterial auf der Extrusionslinie gefahren werden, anschließend eine Mischung aus Neumaterial und Rezyklat aus der Plattenextrusion bei Fa. Centroplast und zuletzt nur Rezyklat der Firma Centroplast.

Mittels des verstärkten Werkzeugs war die Extrusion von Platten mit und ohne Struktur auch bei 85 Gew% Füllstoffanteilen möglich. Die Dicke der Platten konnte dabei von 3 mm auf 2 mm und schließlich auf 1,5 mm reduziert werden. Das direkte Einbringen von Strukturen während des Extrusionsprozesses ist demnach möglich und bietet viel Potenzial den aufwendigen und energieintensiven Schritt der nachträglichen Fräsung zu vermeiden.

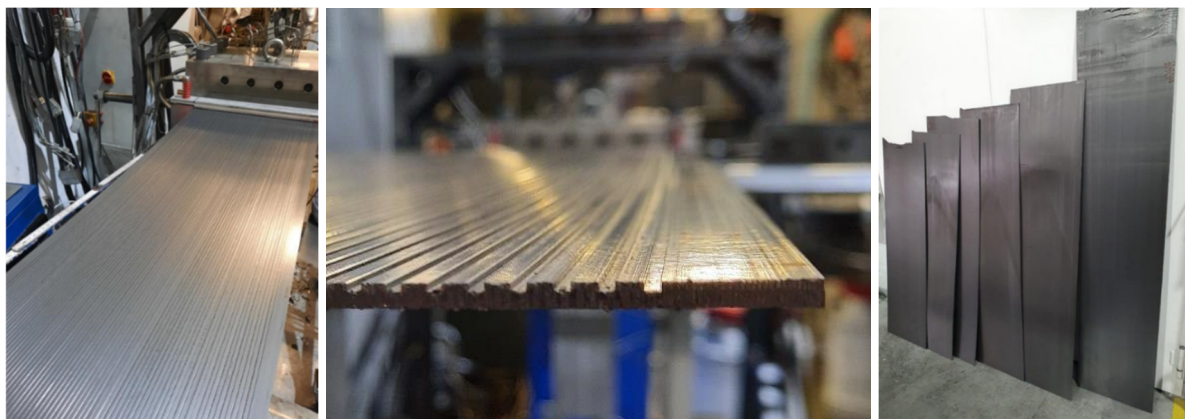


Abbildung 66: Erfolgreiche Plattenextrusion mit direkter Einbringung von Kanalstrukturen

2.1.3.5 AP 5: Eignung des Recyclingmaterials für BPP in Brennstoffzellen

Zur Prüfung einer Second-life-Verwendung von RFB-Bipolarplattenmaterial bzw. Ausschuss aus der Bipolarplatten-Produktion in der Brennstoffzelle wurde der am ZBT in den Versuchen angefallene Ausschuss aus der RFB-Bipolarplattenextrusion zu einem Granulat eingemahlen. Dieses Granulat und als Referenz auch ein neues Compoundmaterial (gleicher Zusammensetzung) wurden anschließend zur Herstellung von spritzgegossenen BPP für den Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle (Nutzung von ZBT 50 cm² Spritzgieß-Design) verwendet. Somit wurden aus zwei Materialien BPP spritzgegossen. Die BPP erhielten eine Nachbearbeitung der Oberfläche, Dichtungen wurden appliziert und zwei Brennstoffzellenstacks aufgebaut. Im Folgenden wird der durchgeführte Stackaufbau erläutert. Den beidseitigen Abschluss des Stacks bilden sogenannte Endplattenmodule, die als Baugruppe aus den Komponenten Endplatte, Isolationsplatte, Stromabnehmer, Gaseinlasshülsen- und stopfen, sowie O-Ringen bestehen.

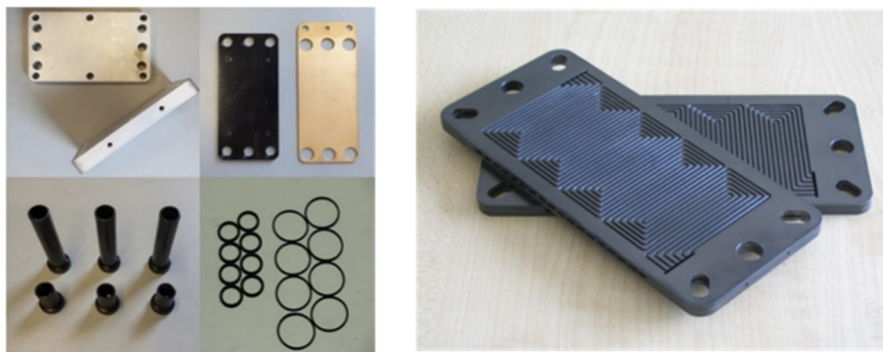


Abbildung 67: Brennstoffzellenstack-Endplattenmodule und spritzgegossene Bipolarplatten

Zur Montage der Endplattenbaugruppe und zum Aufbau des Brennstoffzellenstacks wird eine Positionierhilfe verwendet, die das Stapeln der Zellen erleichtert. Zur Assemblierung der Komponenten zu einem Stack wird dabei je eine Bipolarplatte gefolgt von der Membrane electrode assembly (MEA) alternierend aufeinandergestapelt. Hierbei ist sicherzustellen, dass das Gasdiffusionsfilz sicher innerhalb der Dichtung des Strömungsfelds sitzt. Eine Zelle bildet sich somit aus zwei spritzgegossenen Bipolarhalbplatten und einer MEA. Die Verspannung des Stacks erfolgt über isolierte Gewindestangen. Die Verwendung von zusätzlichen Tellerfedern ermöglicht die Kompensierung der thermischen Ausdehnung des Stacks im Betrieb.

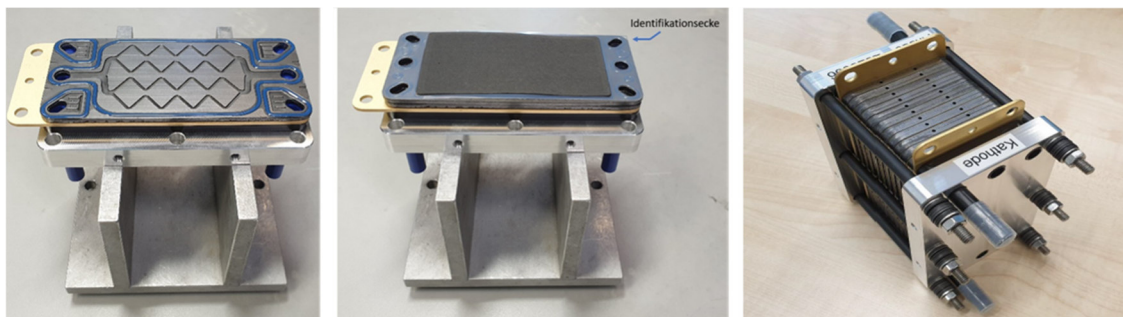


Abbildung 68: Assemblierung eines Brennstoffzellenstacks mit BPP aus Recycling-Compound

Nach dem Zusammenbau des Stacks erfolgte die abschließende Dichtheitsprüfung. Beide Brennstoffzellenstacks (BPP mit Recycling-Compound und Neuware) wurden anschließend in Betrieb genommen und unter identischen Betriebsbedingungen im Teststand für 500 h betrieben. Für die Charakterisierung wurden die UI-Kennlinien der BZ-Stacks aufgezeichnet und verglichen, um die Leistungsdichten der BZ-Stacks zu identifizieren.

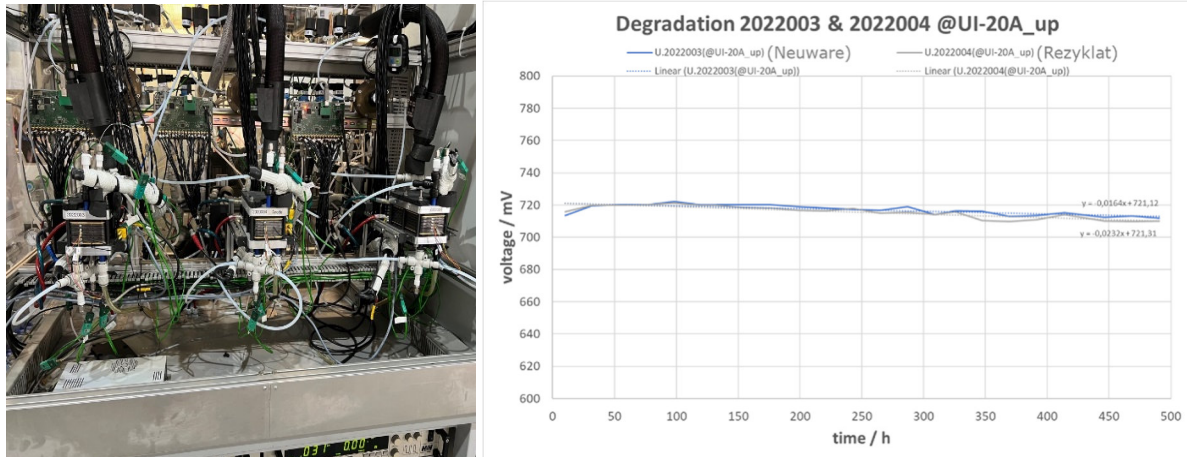


Abbildung 69: Brennstoffzellenstacks im Teststand, sowie aufgezeichnete Degradation

Zur Bestimmung der Degradation erfolgte die Auswertung der Spannung beim 20 A Betriebspunkt im Hinweg der UI-Kennlinien über den gesamten Betriebszeitraum. Es zeigte sich über die 500 h Testphase nur ein geringer Unterschied im Degradationsverhalten der beiden Stacks. Die Degradation betrug nach der Einlaufphase von ~ 100 h beim Stack mit Bipolarplatten aus Neuware 0,0164 mV/h, beim Stack aus Rezyklat-Bipolarplatten 0,0232 mV/h.

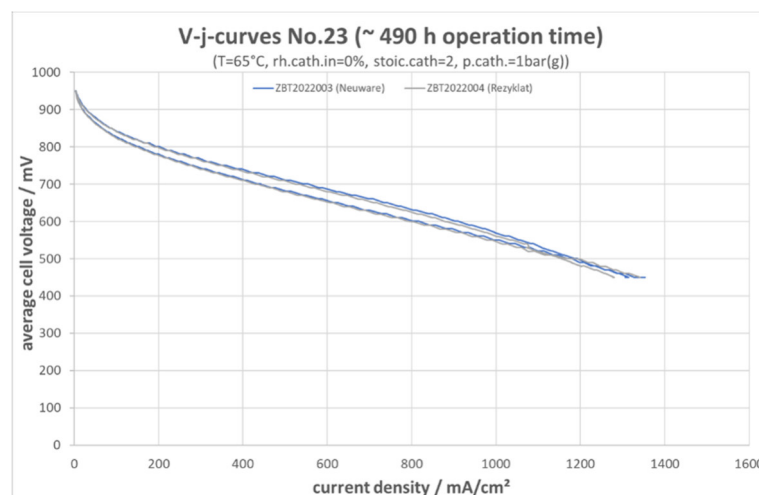


Abbildung 70: UI-Kennlinien der Brennstoffzellenstacks mit Bipolarplatten aus Neuware und Rezyklat

Die UI-Kennlinien nach der Einlaufphase (~ 98 h), zur Mitte (~ 242 h) und zum Ende (~ 490 h) des Teststandbetriebs liegen sehr nah beieinander. Der Stack mit Bipolarplatten aus Neuware weist über den Betriebszeitraum eine geringfügig bessere Leistung auf. Die second-life-Verwendung von recycelten Bipolarplattenmaterialien aus der RFB-Anwendung in einer

Brennstoffzelle ist demnach grundsätzlich möglich. Besonderes Augenmerk ist jedoch auf die deutlich höhere Betriebstemperatur einer Brennstoffzelle zu legen, die z.T. zu hoch für die in Bipolarfolien für RFB eingesetzten Polymere ist.

2.1.4 Fumatech

Die wichtigsten Ergebnisse für die Stackkomponente Membran innerhalb des Re3Ox Projekts ergeben sich zu:

- Die PFSA-Membranen müssen mehrfach gewaschen werden, um die angestrebte Reinheit des Polymers zu erreichen.
- Die elektro-chemischen Eigenschaften der PFSA-Membranen aus dem Rezyklat entsprechen den Eigenschaften aus neuem Polymer.
- Die gebrauchten FAP-Membranen lassen sich unter üblichen Bedingungen nicht zur Rückgewinnung einsetzen.
- Die FAP-Membranen können chemisch modifiziert werden; die neuen FAPQ-Membranen weisen dann eine erhöhte Beständigkeit auf.
- Es wurden die Charakterisierungsbedingungen angepasst und der Selbstentladungsstrom wurde als neues Qualitätsmerkmal der Degradation umgesetzt.

In der ersten Phase des Projekts wurden die Bedingungen der Rückgewinnung von PFSA optimiert. Als Ansatz wurden gebrauchte LSC(Long-Side-Chain)-PFSA(Perfluorsulfonsäure) Membran (Quelle: ICT Fraunhofer) und eine gebrauchte SSC (Short-side-chain)-Membran (Quelle: Kunde von der Fa. Fumatech) verwendet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Behandlung der Membran in der Anwesenheit von K_2SO_4 (Kaliumsulfat) vorteilhaft ist (s. Tabelle 9)

Tabelle 9: Konzentration der Elemente in den gewaschenen Membranen (ICT 2: Behandlung mit K₂SO₄)

Metall	ICT 1 (in ppm)	ICT 2 (in ppm)	FS-950 (in ppm)
V	3200	160	97
Ni+Cr	kein	0,58	0,25
Na	0,91	0,52	0,2
K	1,4	230	165
Fe	2,6	0,18	0,33
Ca	0,17	kein	kein
Mg	0,23	0,26	kein

Es wurde festgestellt, dass die Lösungen aus Alkohol mit Wasser problematische mechanische Filmbildung aufweisen. Die Verarbeitung der Membranen wurde schrittweise optimiert und es zeigte sich, dass eine Zugabe von nicht-alkoholischen Lösemitteln die Verarbeitung verbessert (s. Tabelle 10)

Tabelle 10: Lösungseigenschaften in Gemisch von Alkohol-Wasser-NMP

Lösung (urspr. Membran)	Festmasse / %	Visko / mPa.s
ICT I.	9,6	ca 4500
ICT II.	8,8	ca 3200
FS-950	10,1	ca 4000

Von den finalen Lösungen haben sich die Lösungen RP 021 und RP 022 als die erfolgreichsten Kombinationen herausgestellt (s. Tabelle 11).

Tabelle 11: Übersicht der Zusammensetzungen von Lösemittel für PFSA-Rückgewinnung

Ansatz	NMP / %	Alkohol / %	Wasser / %	PFSA Soll-Konz / %	PFSA Ist-Konz / %	Anmerkung
RP 017	100	0	0	12	2,3	Gelartige Partikeln
RP 018	50	25	25	12	1	Schwache Auflösung
RP 019	25	40	35	12	4,7	Methanol
RP 020	10	40	50	10	5,5	Methanol
RP 021	5	55	40	10	8,9	MeOH-EtOH, KIT-Mem.
RP 022	5	55	40	10	8,6	MeOH-EtOH, Fuma-Mem.

Die Eigenschaften der Lösungen sowie Proben aus dem Labor-Coater sind in der Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Charakterisierung des Zwischenprodukts (Lösung) und der experimentellen Proben

Ansatz	Lösung-Visko / mPa.s	Dicke / um	E-Modulus / MPa	Leitfähigkeit / mS/cm
RP 021	1560	18-35	290-310	106
RP 022	1890	25-38	330-380	125

Die finalen Versionen wurden dann als RP 025 und RP 026 bezeichnet (Tabelle 13 & Tabelle 14).

Tabelle 13: Der optimierte Ansatz für LSC- sowie SSC-Proben

Ansatz	NMP / %	Alkohol / %	Wasser / %	PFSA Soll-Konz / %	PFSA Ist-Konz / %	Anmerkung
RP 025	5	55	40	10	9,5	ICT Membran 1,2 L, Lösung Leicht gelblich
RP 026	5	55	40	10	9,3	Fuma Membran 5L, Lösung nahezu farblos

Tabelle 14: Eigenschaften der Membranen aus der Pilotfertigungen

Ansatz	Lösung-Visko / mPa.s	Dicke / um	E-Modulus / MPa	Leitfähigkeit / mS/cm
RP 025 (ICT)	1250	73-85	340	89
RP 026 (Fuma)	2300	68-75	390	127

Während der Projektarbeiten hat sich gezeigt, dass die Charakterisierung der Membranen deutlich mehr Zeit benötigt als ursprünglich geplant. Die Charakterisierungseigenschaften der Membranen entwickeln sich in den ersten 300 h und erst ab diesem Punkt man kann die Eigenschaften der Membranen entsprechend beschreiben. Um diese Periode zu verkürzen, wurden beschleunigte Alterungsverfahren als wertvolles Nebenprodukt des Projekts entwickelt:

Die Membranen wurden bei 65 °C in verdünnter V (5+) Lösung über verschiedene Zeiträume eingelegt und charakterisiert. Die ex-situ sowie in-situ Charakterisierung weisen sehr systematisch daraufhin, dass die Alterung durch die Einlagerung in heißer V (5+) Lösung wesentlich beschleunigt werden kann. Der Betriebspunkt der VRFB-Anlage liegt normalerweise um ca. 30 °C – 35 °C tiefer. Wenn man den Arrhenius-Plot umsetzt, wird durch diese Behandlung die Beschleunigung der Alterung mit dem Faktor ca. 8 - 10 erreicht (s. Abbildung 71 & Abbildung 72)

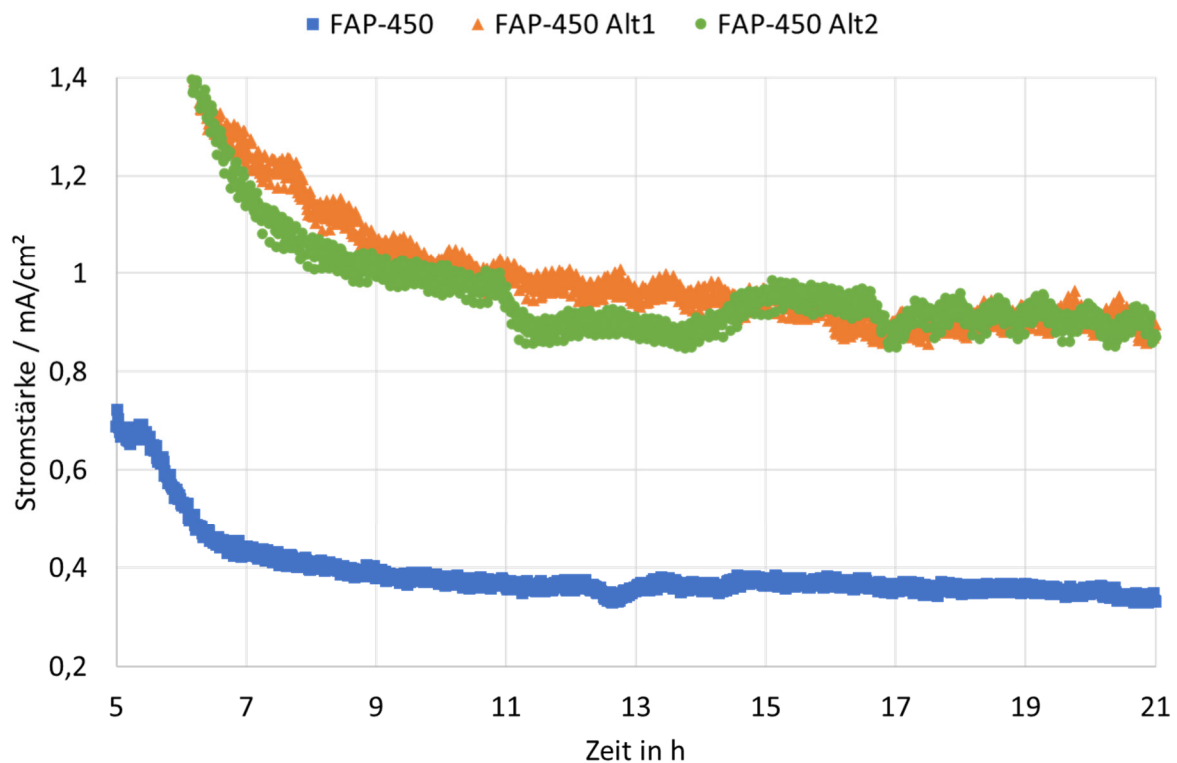


Abbildung 71: Selbstentladung der behandelten FAP-450 Membranen. Alt 1 = H₂SO₄, Alt 2 = V (5+). Anstieg des Selbstentladungsstroms +150 %.

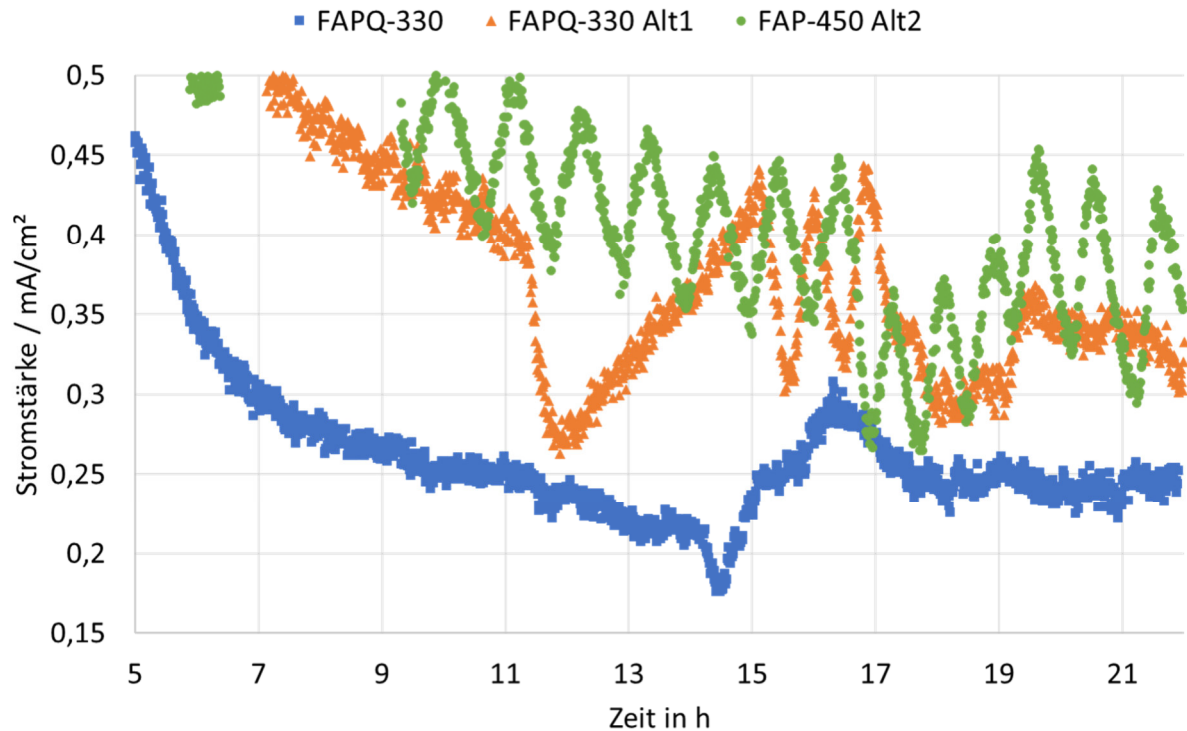


Abbildung 72: Selbstentladung der behandelten FAPQ Membranen. Nur leichter Anstieg der Selbstentladung (+ 40%) wurde beobachtet.

Als eine der aussagekräftigsten Änderungen wurde die Entwicklung der Coulomb-Effizienz betrachtet. Die Lebensdauer der Membranen wurde dadurch abgeschätzt (s. Abbildung 73).

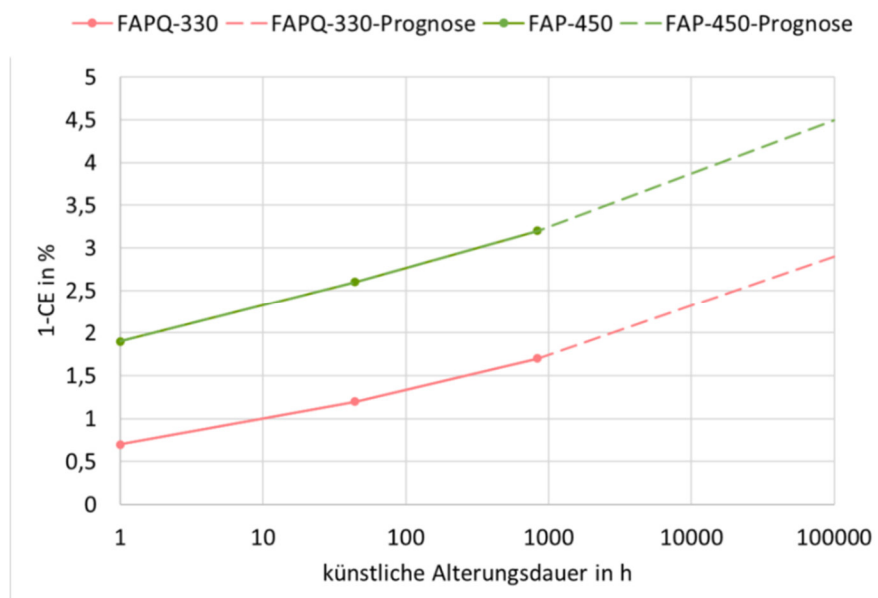


Abbildung 73: Lebensdauerprognose der FAP, bzw. der FAPQ Membranen. Ein Betrieb bis ca. 100.000 h (ca. 12 Jahre) ist realistisch zu erwarten.

2.2 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

2.2.1 Eisenhuth

Die Gegenüberstellung der Kostenplanung mit den realen Kosten zeigt, dass die realen Hauptkostenpositionen Material und Personal nahezu auf dem Planniveau liegen. Der Kostensatz für AFA wurde nahezu erfüllt, hier liegen die realen Kosten ca. 10 % unter dem Planansatz. Hinsichtlich der Terminplanung ergaben sich seitens Eisenhuth keine Verzögerungen. Alle Arbeitspakete wurden, teils vor der eigentlichen Planung, bearbeitet und mit Inhalt gefüllt. Das Projekt konnte planmäßig beendet werden.

2.2.2 TUC

Wesentliche Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind die Personalkosten sowie die notwendigen Mittel und Materialien für den Prüfstand. Die Personalkosten umfassen eine studentische Hilfskraft, welche bei den Messungen und Experimenten zur Materialcharakterisierung aktive Unterstützung leistete. Aufgrund der großen Anzahl an Messungen wurde ein Messstand entwickelt und aufgebaut, welcher es ermöglicht Experimente zu parallelisieren. Einen Großteil der Materialkosten wurden für den Aufbau des Prüfstandes aufgebracht.

Die Kostenposition der Software Lizenz Umberto in Verbindung mit der Datenbankecoinvent ist ebenfalls eine wesentliche Position. Für das Vorhaben der VRFB LCA wird diese Lizenz aber zwingend benötigt. Die vollständigen Nachhaltigkeitsbetrachtungen der Arbeitspakete wurden mit dieser Software bearbeitet.

2.2.3 ZBT

Wesentliche Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind die Personalmittel sowie die für die Entwicklung eines Plattenextrusionswerkzeugs mit direkter Einbringung von Strukturen notwendigen Mittel. Der Personalaufwand zur Durchführung des Vorhabens war insbesondere durch die herausfordernde Erweiterung der Plattenextrusionslinie bestehend aus Einschneckenextruder, neuentwickeltem, modularen Extrusionswerkzeug sowie den lang andauernden Extrusionsversuchen zur Herstellung von großflächigen Bipolarplatten gekennzeichnet. Durch den Wechsel der Zieldicke der Bipolarplatten zu Beginn des Vorhabens mit dem Einstieg der Fa. Enerox in das Projektkonsortium wurden umfangreiche Arbeiten zur Entwicklung eines Bipolar-Folien-Extrusionsprozesses getätigt. Die Entwicklung geeigneter Materialformulierungen und der Platten- bzw. Folien-Extrusionsprozesse hat hierbei einen wesentlichen Anteil. Diese Arbeiten bestimmen auch die wesentlichen Kostenanteile in den Positionen Materialkosten und Investitionen. Alle Fördermittel wurden sparsam und gemäß den Förderbedingungen verwendet und dienten ausschließlich der Erreichung der Ziele in diesem Vorhaben. Die aus teilweise bereits vorhandenen sowie neu beschafften Komponenten aufgebaute Platten- bzw. Folien-Extrusionslinien stehen nach Abschluss des Projektes für weitere öffentlich geförderte Vorhaben zur Verfügung.

2.2.4 Fumatech

Die wesentlichen Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind die Material- und Personalkosten. Die Materialkosten wurden gemäß dem Arbeitsplan und der Planung für das Fördervorhaben eingesetzt. Die unter dem Punkt sonstige unmittelbare Kosten geplanten Messungen und Analysen konnten, anders als ursprünglich geplant, bei der FUMATECH durchgeführt werden. Dadurch gibt es eine Verschiebung der tatsächlichen Kosten im Vergleich zu den geplanten Kosten von den sonstigen unmittelbaren Vorhabenkosten zu den Personalkosten. Alle Fördermittel wurden sparsam und gemäß den Förderbedingungen verwendet und dienten ausschließlich der Erreichung der Ziele in diesem Vorhaben.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

2.3.1 Eisenhuth

Alle im Projektantrag vorgesehenen Arbeiten seitens Eisenhuth wurden mit den beantragten Mitteln im Rahmen des Projektes erfolgreich durchgeführt. Die Realisierung der kontinuierlichen Fertigung von BPP brauchte hingegen deutlich länger und war in Summe sehr arbeitsintensiv. Letztlich konnten jedoch Platten mit und ohne Rezyklat-Anteil auf polyolefinischer Basis hergestellt werden.

2.3.2 TUC

Alle im Projektantrag vorgesehenen Arbeiten der TUC wurden mit den beantragten Mitteln im Rahmen des Projektes erfolgreich durchgeführt. Jede der durchgeführten Messungen wurde in den angesetzten Projekttreffen diskutiert und entsprechend der Aufgabenstellung festgelegt. Die Fertigstellung des AP 3.3 hat jedoch deutlich mehr Zeit in Anspruch genommen als geplant, da es für das Vanadiumpentoxid keinen Datensatz gibt. Des Weiteren mussten neue Massen- und Energiebilanzen für das LCA-Modell generiert werden, da die Daten aus der Literatur nicht ausreichend waren. Die längere Bearbeitung des AP 3.3 ist jedoch notwendig gewesen, da alle Ergebnisse unmittelbar mit dem Grundmodell in Relation stehen. Die isolierte Betrachtung einzelner Recyclingpfade wäre nicht sinnvoll gewesen.

2.3.3 ZBT

Die beschriebenen Arbeiten waren umfänglich notwendig, um die avisierten Ziele des ZBT im Projektkontext realisieren zu können. Insbesondere die Entwicklung eines stabilen Plattenextrusionsprozesses mit direkter Einbringung von Strukturen inkl. geeigneter Materialformulierung war sehr aufwändig aber zur Durchführung des Vorhabens notwendig. Der damit verbundene Personalaufwand war angemessen.

2.3.4 Fumatech

Alle im Projektantrag geplanten Arbeiten wurden mit den beantragten Mitteln im Rahmen des Projektes durchgeführt. Teil der Rückgewinnungsarbeiten wurde erfolgreich (PFSA Recycling) abgeschlossen, der zweite Teil nicht (FAP-Recycling), da die Löslichkeit von FAP Polymer

durch Vernetzung stark reduziert ist. Als zusätzlicher Wert wurden die künstliche Alterung und sehr ausführliche Charakterisierung erarbeitet.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen der Ergebnisse

Die gewonnenen Daten und Resultate lieferten für alle Projektpartner wertvolle neue Erkenntnisse hinsichtlich des Recyclings, der verwendeten Materialien, der Fertigungsverfahren, der Charakterisierung sowie der Nachhaltigkeitsbetrachtung. In allen Teilbereichen konnten signifikante Fortschritte erzielt werden. Über die Projektziele hinaus wurden weitere Meilensteine im Projekt vereinbart, bearbeitet und erreicht. Die gewonnenen Erkenntnisse sowie Ergebnisse aus allen Bereichen können für weitere Projekte genutzt werden.

2.4.1 Eisenhuth

Eisenhuth wird die gewonnenen Erkenntnisse in den vorhandenen Netzwerken, in öffentlichen Veranstaltungen sowie in der allgemeinen Öffentlichkeitsarbeit darzustellen. Dazu verfügt Eisenhuth über Zugänge zu Industrie-Arbeitskreisen und Industrienetzwerken, über die die Möglichkeit besteht, aktuelle Ergebnisse bereits während der Projektlaufzeit als auch langfristig darüber hinaus in der Industrie publik zu machen. Dazu zählt vor allem der VDMA (Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbau) allgemein und für RFB der Dechema Arbeitskreis. Des Weiteren erfolgten bereits und sollen auch zukünftig Messe- und Konferenzauftritte für die Veröffentlichung der Ergebnisse genutzt werden, sowie in zielgruppenspezifischen, praxisnahen Fachzeitschriften (z. B. Kunststoffe, Stahlformenbauer) Veröffentlichungen durchgeführt werden. Eine aktuelle wissenschaftliche Veröffentlichung erfolgte z.B. im November 2022 in der Applied Science. Im Bereich RFB beabsichtigt Eisenhuth, das Thema der Rezykling-Möglichkeiten an seine vorhandenen Kunden zu adressieren. Zu den in der Zukunft geplanten Messeauftritten, wo die Ergebnisse präsentiert werden sollen, gehören insbesondere die Hannover Messe, die Moulding Expo sowie die Veranstaltungen auf Tagungen der Brennstoffzellen-Community.

Bezüglich der wirtschaftlichen Verwertung wird Eisenhuth die gewonnenen Erkenntnisse auch bei sich in den Produktionsabläufen einfließen lassen und somit einen Beitrag zum ressourcenschonenden Umgang mit BPP-Rohmaterialien liefern.

2.4.2 TUC

Insbesondere die vollständige Bilanzierung und Modellierung der VRFB für die LCA hat einen signifikanten Mehrwert. Die Daten wurden mit ausführlichen „Supporting information“ publiziert und somit kann das Modell mit überschaubarem Aufwand nachgestellt werden. Somit ist dies der neue Benchmark für die kommenden LCAs der VRFB. Die zu beachtenden Aspekte für eine LCA von RFB werden zukünftig aber auch durch den von uns mit verschiedenen europäischen Forschungsinstituten geschriebenen Standard für RFBs [23] erläutert. Die intensiven Arbeiten im Arbeitspaket 3.3 waren notwendig, da die Bestimmung der Gesamtemissionen des Systems das Fundament für weitere Analysen bildet. Des weiteren ist die Aufbereitung des Elektrolyten besonders interessant, da dies zu deutlichen ökologischen

Vorteilen führt. Ebenso kann die Aufbereitung des Elektrolyten die VRFB deutlich wirtschaftlicher machen, dieser ökonomische Faktor muss jedoch noch validiert werden.

2.4.3 ZBT

Das ZBT konnte die notwendige Hardware als auch das notwendige Know-how zur Extrusion von BPP im Projekt deutlich ausbauen, sodass gegenüber einem großen Nutzerkreis (Entwickler von Brennstoffzellen & Batterien, Materialherstellern, Endanwender, etc.) die Möglichkeit besteht weiterführende Entwicklungsdienstleistungen anzubieten.

2.4.4 Fumatech

Die Rückgewinnung der Polymere wird auch für andere Anwendungen umgesetzt. Die Charakterisierung und Alterung der Membranen wird voraussichtlich in 2023 publiziert.

2.5 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritte bei anderen Stellen

Das Konsortium hat die wissenschaftlich-technische Situation zum Einsatz von Recyclingmaterialien für Redox-Flow-Batterien und deren LCA durch Beobachtung wissenschaftlicher Publikationen regelmäßig beobachtet. Die meist zitierte LCA von VRFBs ist die von Weber et al. [14], anschließend wurden zwar neue LCAs oder LCAs ähnliche Berichte [24,25,38–40,45–49] der VRFB veröffentlicht, diese waren jedoch nicht transparent oder basierten auf den Daten von Weber et al.. Dementsprechend gab es während des Projektes keine qualitativen Fortschritte für das Systemmodell. Für das Recycling der Stackkomponenten gab es ebenfalls keine Untersuchungen, welche ökonomische und ökologische Aspekte berücksichtigten.

Bezüglich des Recyclings der Membran oder der BPP gab es ebenfalls keine nennenswerten Fortschritte bei anderen Stellen.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Die Ergebnisse des Vorhabens wurden im gesamten Projektzeitraum in einer Vielzahl von Veröffentlichungen in Fachzeitschriften oder in Form von Präsentationen auf Fachkonferenzen sowie auf Messeauftritten veröffentlicht. Nachfolgende Liste stellt die erfolgten Veröffentlichungen gegenüber.

Berichte:

TU Clausthal (Hg.): Recycling und Ressourceneffizienz bei der RedOx-Flow-Batterie, Homepage EST, September 2019

ZBT (Hg.): Mitteilung auf Homepage: "Projektstart: Re3dOx - Recycling und Ressourceneffizienz bei der RedOx-Flow-Batterie", November 2019

Homepage enargus: Verbundvorhaben: Re3dOx - Recycling und Ressourceneffizienz bei der RedOx-Flow-Batterie; Teilvorhaben: Rückgewinnung des Polymermaterials aus gebrauchten

VRB Membranen und Entwicklung neuer Generation der VRB-Membran mit erhöhter Lebensdauer.

<https://www.enargus.de/pub/bscw.cgi/?op=enargus.eps2&s=3&q=FUMATECH%20BWT%20GmbH&v=10&m=1&id=1190998>, Zeitpunkt unbekannt

Zusammenarbeit:

Collaborative Project: Re3dox - Recycling and Resource Efficiency in the Redox Flow Battery;
Subproject: graphitic bipolar plates, <https://app.dimensions.ai/details/grant/grant.8551046>

Vorstellung der Arbeiten auf der gemeinsamen Web-Ex-Konferenz mit Degradat

Messe:

Messe: Ausstellung von extrudierten Bipolarplatten mit Rezyklatanteil auf der K Messe, 19-26.10.2022, Düsseldorf

Poster:

Blume, N.; Becker, M.; Turek, T.; Minke, C. (2020): "Integrated environmental and economic life cycle assessment of vanadium redox flow batteries." In: SETAC Europe 30th Annual Meeting 2020 SciCon, 3–7 Mai 2020

Veranstaltung Ressourcen-Effizienz, Clausthal, Oktober 2021

Blume, N.; Turek, T.; Minke, C. (2022): "Life cycle assessment of an industrial vanadium flow battery – identification of environmental potentials." In: SETAC Europe 32th Annual Meeting 2022 Kopenhagen, 15–19 Mai 2022

Grundler, M.; P. Stannek, P.; A. Kubicka, A.; T. Turek, T.: „Recycling of graphitic bipolar plates for vanadium redox batteries“, Electrochemical Cell Concepts Colloquium – E3C 2022, 19.05.2022, Oberhausen

Vorträge:

Zielinski O., Hickmann T.: Vorstellung des Vorhabens bei der Abschlussveranstaltung der BMBF-Fördermaßnahme, Goslar, 04.09.2019

Hickmann T.: Vorstellung des Vorhabens (als aktuelles Thema) bei der niedersächsischen Summerschool für Batterien und Brennstoffzellen, Hannover 23.09.2019

Hickmann T., Zielinski O.: Bipolar plates: Different materials and Recycling in Redox Flow Batteries, ICRET Konferenz, Jan 2020

Blume N.; Becker M.; Turek T.; Minke C. (2021): "Life cycle assessment of flow batteries" In: International Flow Battery Forum 2021, 7-9 Juli 2021

Grundler, M.: „Recycling of graphitic bipolar plates for vanadium redox batteries“, ECCM 2022 The 20th European Conference on Composite Materials, 26-30.06.2022, Lausanne, Schweiz

Blume N.; Becker M.; Turek T.; Minke C. (2022): "Environmental modelling of a MW scale Vanadium Flow Battery Scenarios up to 2050" In: International Flow Battery Forum 2022 Brüssel, 28-29 Juni 2022

Blume N. (2022): Prospektive LCA einer Vanadium-Flow-Batterie. " In: Ökobilanzwerkstatt Darmstadt, 21-23 September 2022

Rohstoffsicherung und Ressourceneffizienz bei stationären Batteriesystemen - Beispiel Vanadium-Flow-Batterie. " In: Science Days TU Clausthal, 29 September 2022

Publikationen:

Hickmann, T.: Recycling Graphite for Vanadium Redox Flow Batteries: Options for Usage and Critical Integredients, in: Research and Development of Materials, Vol. 13, Mai 2020, S. 1381-1387

Hickmann, T.: Test of Surface Roughness for Bipolar plates for Vanadium Redox Flow Batteries and Biological Fuel cells, in Research and Development of Materials, September 2020, S. 1502-1507

Adamek, T.; Derieth, T.; Hickmann, T.; Zielinski, O.: Graphite plates and gaskets for Redox Flow batteries in: Haider, S.: Energy Storage Battery Systems - Fundamentals and Applications, London, Februar 2021

Grundler, M.: „Recycling of graphitic bipolar plates for vanadium redox batteries“, Tagungsband der ECCM 2022 - The 20th European Conference on Composite Materials, 26-30.06.2022, Lausanne, Schweiz

Dieterle, M.; Fischer, P.; Pons, M.-N.; Blume, N.; Minke, C.; Bischi, A. : "Life cycle assessment (LCA) for flow batteries: A review of methodological decisions." In: Sustainable Energy Technologies and Assessments, Volume 53, Part A, Oktober 2022, 102457, ISSN 2213-1388, <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102457>

Blume N.; Becker M.; Turek T.; Minke C.: "Life cycle assessment of an industrial-scale vanadium flow battery." In: Journal of Industrial Ecology, September 2022, DOI: 10.1111/jiec.13328

Blume N., Neidhart, M., Mardilovich, P., Minke C. (eingereicht): "Life cycle assessment of a vanadium flow battery based on manufacturer data" In: Procedia CIRP 30, 2023

Emmel D., Kunz S., Blume N., Kwon Y. Turek, T., Minke C., Schröder D. (im internen Review): " Benchmarking organic active materials for redox flow batteries in terms of lifetime and cost" In: Nature Communication

3 Literatur

- [1] N. Mengis, A. Kalhori, S. Simon, C. Harpprecht, L. Baetcke, E. Prats-Salvado, C. Schmidt-Hattenberger, A. Stevenson, C. Dold, J. Zohbi, M. Borchers, D. Thrän, K. Korte, E. Gawel, T. Dolch, D. Heß, C. Yeates, T. Thoni, T. Markus, E. Schill, M. Xiao, F. Köhnke, A. Oschlies, J. Förster, K. Görl, M. Dornheim, T. Brinkmann, S. Beck, D. Bruhn, Z. Li, B. Steuri, M. Herbst, T. Sachs, N. Monnerie, T. Pregger, D. Jacob, R. Dittmeyer, Net-Zero CO₂ Germany—A Retrospect From the Year 2050, *Earth's Future* 10 (2022). <https://doi.org/10.1029/2021EF002324>.
- [2] R. Chen, S. Kim, Z. Chang, Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications, in: M.A.A. Khalid (Ed.), *Redox - Principles and Advanced Applications*, InTech, 2017.
- [3] C.J. Rydh, Environmental assessment of battery systems: Critical issues for established and emerging technologies. Zugl.: Göteborg, Univ., Diss., 2004, Chalmers Univ. of Technology, Göteborg, 2003.
- [4] N. Blume, Neidhart, Magdalena, Mardilovich, Pavel, C. Minke, *Procedia CIRP* 30.
- [5] C. Minke, U. Kunz, T. Turek, Techno-economic assessment of novel vanadium redox flow batteries with large-area cells, *Journal of Power Sources* 361 (2017) 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.066>.
- [6] D. W. Sauer, Optionen zur Speicherungelektrischer Energie in Energieversorgungssystemen mit regenerativer Stromerzeugung. Solarzeitalter Politik, Kultur und Ökonomie erneuerbarer Energien, Aachen.
- [7] N. Blume, M. Becker, T. Turek, C. Minke, 2022. Life cycle assessment of an industrial-scale vanadium flow battery. *Journal of Industrial Ecology*, jiec.13328. <https://doi.org/10.1111/jiec.13328>.
- [8] H. Prifti, A. Parasuraman, S. Winardi, T.M. Lim, M. Skyllas-Kazacos, Membranes for redox flow battery applications, *Membranes (Basel)* 2 (2012) 275–306. <https://doi.org/10.3390/membranes2020275>.
- [9] P. Fischer, J. Tübke, K. Pinkwart, Entwicklungen auf dem Gebiet der Redox-Flow Batterie, 2013.
- [10] I.P. S. Schmitz, Valuation as an element of life cycle assessments: German Federal Environmental Agency method for impact indicatorstandardization, impact category grouping (ranking), and interpretation in accordance with ISO 14042 and 14043, 1999.
- [11] J. Langner, Kohlenstoffbasierte Faser-Elektroden für Vanadium Redoxflow Batterien: Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit von PAN-basierten Faserelektroden im Fokus von Graphitierungsgrad, Sauerstoffanteil und 3D-Struktur auf das elektrochemische Verhalten. Dissertation, Karlsruhe, 2016.
- [12] L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, J. Liu, Z. Yang, A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 394–400. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100008>.
- [13] M. Skyllas-Kazacos, L. Cao, M. Kazacos, N. Kausar, A. Mousa, Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox Battery-A Review, *ChemSusChem* 9 (2016) 1521–1543. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600102>.
- [14] S. Weber, J.F. Peters, M. Baumann, M. Weil, Life Cycle Assessment of a Vanadium Redox Flow Battery, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 10864–10873. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02073>.

- [15] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley, Hoboken, N.J., 2008.
- [16] J. Sun, D. Shi, H. Zhong, X. Li, H. Zhang, Investigations on the self-discharge process in vanadium flow battery, *Journal of Power Sources* 294 (2015) 562–568. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.123>.
- [17] Q. Luo, L. Li, Z. Nie, W. Wang, X. Wei, B. Li, B. Chen, Z. Yang, In-situ investigation of vanadium ion transport in redox flow battery, *Journal of Power Sources* 218 (2012) 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.066>.
- [18] V. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*, WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- [19] K.J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Softcover reprint of the original firstst ed. nineteenthsixthfirst, Springer Berlin, Berlin, 2014.
- [20] Ecoinvent Centre, Ecoinvent database (Version 3.6), Retrieved from Umberto Software Version 10.0, 2019.
- [21] H.R. Jiang, J. Sun, L. Wei, M.C. Wu, W. Shyy, T.S. Zhao, A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery, *Energy Storage Materials* 24 (2020) 529–540. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.005>.
- [22] E. Sánchez-Díez, E. Ventosa, M. Guarnieri, A. Trovò, C. Flox, R. Marcilla, F. Soavi, P. Mazur, E. Aranzabe, R. Ferret, Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage, *Journal of Power Sources* 481 (2021) 228804. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228804>.
- [23] M. Dieterle, P. Fischer, M.-N. Pons, N. Blume, C. Minke, A. Bisch, Life cycle assessment (LCA) for flow batteries: A review of methodological decisions, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 53 (2022) 102457. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102457>.
- [24] L. Da Silva Lima, M. Quartier, A. Buchmayr, D. Sanjuan-Delmás, H. Laget, D. Corbisier, J. Mertens, J. Dewulf, Life cycle assessment of lithium-ion batteries and vanadium redox flow batteries-based renewable energy storage systems, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 46 (2021) 101286. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101286>.
- [25] H. He, S. Tian, B. Tarroja, O.A. Ogunseitán, S. Samuelsen, J.M. Schoenung, Flow battery production: Materials selection and environmental impact, *Journal of Cleaner Production* 269 (2020) 121740. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121740>.
- [26] W. Song, K. Li, Q. Zheng, H Li, New process of extracting Vanadium from molten Vanadium Slag, in: 3. International Slag Valorisation Symposium.
- [27] S. Nkosi, P. Dire, Nyambeni N., Goso X.C., A comparative study of vanadium recovery from titaniferous magnetite using salt, sulphate, and soda ash roast-leach processes, Randburg, 2017.
- [28] W.S. Steinberg, P.C. Pistorius, Control of open slag bath furnaces at Highveld Steel and Vanadium Ltd: development of operator guidance tables, *Ironmaking & Steelmaking* 36 (2009) 500–504. <https://doi.org/10.1179/174328109X443356>.
- [29] X.C. Goso, H. Lagendijk, M. Erwee, G. Khosa, Indicative Vanadium Department in the Processing of Titaniferous Magnetite by the Roast–Leach and Electric Furnace Smelting Processes. Contribution conference, Randburg, 2016.
- [30] GfE Metalle und Materialien GmbH. Vanadium Electrolyte Solution 1.6 M., Vanadium electrolyt of the company GfE.

- [31] J. Martin, K. Schafner, T. Turek, Preparation of Electrolyte for Vanadium Redox-Flow Batteries Based on Vanadium Pentoxide, *Energy Technol.* 8 (2020) 2000522. <https://doi.org/10.1002/ente.202000522>.
- [32] L. Cao, M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, J. Noack, A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries, *Journal of Energy Chemistry* 27 (2018) 1269–1291. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.04.007>.
- [33] Environmental management — Life cycle assessment: Principles and framework, 2006.
- [34] Environmental management — Life cycle assessment: Requirements and guidelines, 2006.
- [35] Life cycle inventory calculation methodology for steel products, 2018. <https://www.iso.org/standard/69447.html>.
- [36] C. Jones, P. Gilbert, L. Stamford, Assessing the Climate Change Mitigation Potential of Stationary Energy Storage for Electricity Grid Services, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 67–75. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06231>.
- [37] L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Redox flow batteries for energy storage: their promise, achievements and challenges, *Current Opinion in Electrochemistry* 16 (2019) 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.05.007>.
- [38] J. Gouveia, A. Mendes, R. Monteiro, T.M. Mata, N.S. Caetano, A.A. Martins, Life cycle assessment of a vanadium flow battery, *Energy Reports* 6 (2020) 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.08.025>.
- [39] C.M. Fernandez-Marchante, M. Millán, J.I. Medina-Santos, J. Lobato, Environmental and Preliminary Cost Assessments of Redox Flow Batteries for Renewable Energy Storage, *Energy Technol.* 8 (2020) 1900914. <https://doi.org/10.1002/ente.201900914>.
- [40] B. Tarroja, H. He, S. Tian, O. Ogunseitan, Schoenung, Julie, S. Samuelsen, Life Cycle Assessment of Environmental and Human Health Impacts of Flow Battery Energy Storage Production and Use, 2021.
- [41] European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials: Final Report, 2020.
- [42] C. Minke, Techno-ökonomische Modellierung und Bewertung von stationären Vanadium-Redox-Flow-Batterien im industriellen Maßstab, first. Auflage, Cuvillier Verlag, Göttingen, 2016.
- [43] M. Gebert, Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 2004.
- [44] B. Krause, P. Pötschke, T. Hickmann, Improvement of electrical resistivity of highly filled graphite/PP composite based bipolar plates for fuel cells by addition of carbon black, in: PROCEEDINGS OF PPS-33 The 33rd International Conference of the Polymer Processing Society – Conference Papers, Cancun, Mexico, AIP Publishing, 2019, p. 110006.
- [45] P. L'Abbate, M. Dassisti, A.G. Olabi, Small-Size Vanadium Redox Flow Batteries: An Environmental Sustainability Analysis via LCA, in: R. Basosi, M. Cellura, S. Longo, M.L. Parisi (Eds.), *Life Cycle Assessment of Energy Systems and Sustainable Energy Technologies*, Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 61–78.
- [46] J.R. Gouveia, E. Silva, T.M. Mata, A. Mendes, N.S. Caetano, A.A. Martins, Life cycle assessment of a renewable energy generation system with a vanadium

- redox flow battery in a NZEB household, *Energy Reports* 6 (2020) 87–94.
<https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.08.024>.
- [47] M.C. Díaz-Ramírez, V.J. Ferreira, T. García-Armingol, A.M. López-Sabirón, G. Ferreira, Battery Manufacturing Resource Assessment to Minimise Component Production Environmental Impacts, *Sustainability* 12 (2020) 6840.
<https://doi.org/10.3390/su12176840>.
- [48] F. Rossi, M.L. Parisi, S. Greven, R. Basosi, A. Sinicropi, Life Cycle Assessment of Classic and Innovative Batteries for Solar Home Systems in Europe, *Energies* 13 (2020) 3454. <https://doi.org/10.3390/en13133454>.
- [49] M.A. Morales-Mora, J.J. Pijpers, A.C. Antonio, J.d.C. La Soto, A.M.A. Calderón, Life cycle assessment of a novel bipolar electrodialysis-based flow battery concept and its potential use to mitigate the intermittency of renewable energy generation, *Journal of Energy Storage* 35 (2021) 102339.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102339>.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel Re3dOx – Recycling und Ressourceneffizienz bei der RedOx-Flow-Batterie		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Turek, Thomas; Kunz, Ulrich; Minke, Christine; Kubicka, Alexander; Blume, Nick; Grundler, Marco; Hickmann, Thorsten; Derieth, Thorsten; Klicpera, Tomas.	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.08.2022	
	6. Veröffentlichungsdatum	
	7. Form der Publikation Sonstiges	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) 8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Technische Universität Clausthal, Adolph-Römer-Str. 2a, 38678 Clausthal-Zellerfeld Ausführende Stellen: Forschungszentrum Energiespeichertechnologien EST, Am Stollen 19A, 38640 Goslar Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik ICVT, Leibnizstr. 17, 38678 Clausthal-Zellerfeld Zentrum für Brennstoffzellentechnik ZBT GmbH, Carl-Benz-Str. 201, 47057 Duisburg Eisenhuth GmbH & Co. KG, Friedrich-Ebert-Str. 203, 37520 Osterode am Harz FUMATECH BWT GmbH, Carl-Benz-Straße 4, 74321 Bietigheim-Bissingen	9. Ber.-Nr. Durchführende Institution	
	10. Förderkennzeichen 03ET6156A	
	11. Seitenzahl 86	
	13. Literaturangaben 43	
	14. Tabellen 14	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53107 Bonn	15. Abbildungen 73	
	16. DOI (Digital Object Identifier)	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung 18. Kurzfassung Für die Herstellung von Redox-Flow-Batterien sind viele Bauteile aus verschiedenen technischen Bereichen erforderlich. Das Ziel des Projektes Re3dOx war die Demonstration eines Redox-Flow-Stacks mit einem signifikanten Anteil entweder bereits rezyklierter Komponenten oder Komponenten, bei denen die Wiederverwendung nach Gebrauch im Stack sichergestellt ist. Im Fokus der Aktivitäten standen die Hauptkomponenten des Stacks: Bipolarplatten, Membranen, Filz-Elektroden, Dichtungen, sowie der Elektrolyt. Es konnte gezeigt werden, dass viele dieser Komponenten zumindest partiell recyclebar sind, wodurch primäre Ressourcen, wie Graphit, fluoridierte Polymere oder Vanadium geschont werden. Ferner wurde aufgezeigt, dass durch die Anwendung hocheffizienter Fertigungsverfahren, z.B. der Extrusion von Bipolarplatten, schon von Beginn an, wertvolle Ressourcen eingespart werden konnten und zukünftig eingespart werden können. Die dargestellten Ergebnisse liefern wichtige neue Erkenntnisse hinsichtlich der grundsätzlichen Recycling-Eignung der eingesetzten Materialien sowie der Anwendung moderner kontinuierlicher Fertigungsverfahren. In allen Projektbereichen, angefangen bei der Compoundmaterialentwicklung mit Rezyklat, über die partnerschaftliche Entwicklung eines kontinuierlichen Fertigungsprozesses bis hin zu Aufbau und Testung der neuen Bipolarplatten mit Rezyklat-Anteil in Redox-Flow Batterie-Testzellen, konnten signifikante Fortschritte erzielt werden. Anschließend wurden die Bilanzen der Recyclingpfade für die Modellierung in einem Life Cycle Assessment (LCA)-Modell verwendet, dadurch konnten die Potenziale zur Emissionsminderung durch die jeweilige Recyclingstrategie quantifiziert werden.		
19. Schlagwörter Redox-Flow-Batterie, Bipolarplatten, Membran, Filz, Vanadium Elektrolyt, Ökobilanz		
20. Verlag	21. Preis	

Nicht änderbare Endfassung mit der Kennung 1828408-3

Document control sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. type of document (e.g. report, publication) Veröffentlichung (Publikation)	
3. title Re3dOx – Recycling and resource efficiency in the RedOx flow battery		
4. author(s) (family name, first name(s)) 4. author(s) (family name, first name(s)) Turek, Thomas; Kunz, Ulrich; Minke, Christine; Kubicka, Alexander; Blume, Nick; Grundler, Marco; Hickmann, Thorsten; Derieth, Thorsten; Klicpera, Tomas.	5. end of project 31.08.2022	
	6. publication date	
	7. form of publication Document Control Sheet	
8. performing organization(s) name, address Technische Universität Clausthal, Adolph-Römer-Str. 2a, 38678 Clausthal-Zellerfeld Ausführende Stellen: Forschungszentrum Energiespeichertechnologien EST, Am Stollen 19A, 38640 Goslar Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik ICVT, Leibnizstr. 17, 38678 Clausthal-Zellerfeld Zentrum für Brennstoffzellentechnik ZBT GmbH, Carl-Benz-Str. 201, 47057 Duisburg Eisenhuth GmbH & Co. KG, Friedrich-Ebert-Str. 203, 37520 Osterode am Harz FUMATECH BWT GmbH, Carl-Benz-Straße 4, 74321 Bietigheim-Bissingen	9. originators report no.	
	10. reference no. 03ET6156A	
	11. no. of pages 86	
	13. no. of references 49	
	14. no. of tables 14	
12. sponsoring agency (name, address) Federal Ministry for Economic Affairs and Climate Action (BMWK) 53107 Bonn	15. no. of figures 73	
16. DOI (Digital Object Identifier)		
17. presented at (title, place, date)		
18. abstract Many components from different technical fields are required for the production of a redox flow battery. The project Re3dOx aimed at demonstrating a redox flow stack with a significant proportion of either already recycled components or components where reuse after use in the stack is ensured. The focus of the activities was on the main components of the stack: bipolar plates, membranes, felts, gaskets, and the electrolyte. It was shown that many of these components are at least partially recyclable, thus saving primary resources such as graphite, fluorinated polymers or vanadium. Furthermore, it was shown that by using highly efficient manufacturing processes, e.g. the extrusion of bipolar plates, valuable resources could be saved right from the start and can be saved in the future. The findings reported important new insights into the fundamental recycling suitability of the materials used and the application of modern continuous manufacturing processes. Significant progress was made in all project areas, starting with compound material development with recyclate, through the partnership-based development of a continuous manufacturing process, to the construction and testing of the new bipolar plates with recyclate content in redox flow battery test cells. The balances of the recycling paths were used for simulation in a life cycle assessment (LCA) model, thereby quantifying the potential emission reductions from each recycling strategy.		
19. keywords Redox flow battery, bipolar plates, membrane, felt, vanadium electrolyte, life cycle assessment		
20. publisher	21. price	

Nicht änderbare Endfassung mit der Kennung 1828409-3